

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



DETECCIÓN DE MERCURIO (II) EN MEDIO ACUOSO POR  
VOLTAMPEROMETRÍA CON ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO  
MODIFICADO CON NANOTUBOS DE CARBONO DE CAPA  
MÚLTIPLE

POR

DULCE CORAL MONARREZ PÉREZ

TESIS

LICENCIATURA EN QUÍMICA

CD.JUÁREZ, CHIH.

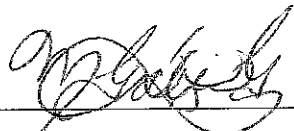
MAYO, 2020.

DETECCIÓN DE MERCURIO (II) EN MEDIO ACUOSO POR  
VOLTAMPEROMETRÍA CON ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO  
MODIFICADO CON NANOTUBOS DE CARBONO DE CAPA MÚLTIPLE

POR

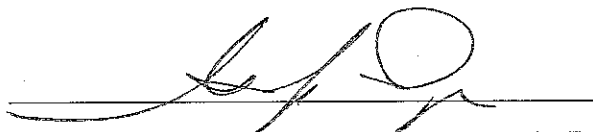
DULCE CORAL MONARREZ PEREZ

TESIS



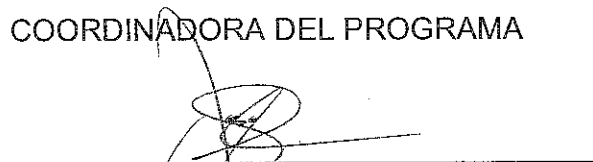
---

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**

Este trabajo se lo dedico especialmente a mi papá por darme la oportunidad de seguir estudiando y que día con día siempre ha estado y ha sido parte de mi formación académica. A mi hermana Corina por estar en cada uno de mis desvelos entre el trabajo y la escuela siempre ha sido parte fundamental en cada uno de mis logros.

Quiero agradecer a toda mi familia por creer en mí y por ayudarme a ser mejor persona.

También quiero darle las gracias a mi abuela por ser mi fuerte y mi más grande orgullo e inspiración.

A todos mis amigos que si bien, estuvieron en momentos difíciles y me apoyaron en cada momento a Alejandra, Jorge, Nelly, Jacobo, Kathya, Nubia, Ariadna y Cristina.

Y sobre todo quiero darle gracias a la Dra. Mónica Galicia apoyarme en todo momento, por su paciencia, dedicación y tiempo. Por darme la oportunidad de ser parte de su equipo.

Quiero darle gracias a Dios y a la vida por darme la oportunidad de terminar este proyecto y permitirme llegar a donde estoy ahora.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez por brindarme sus instalaciones y permitirme realizar mis actividades para la elaboración de este proyecto.

Agradezco a la Dra. Mónica Galicia García por darme la asesoría y tutoría durante la realización de mi proyecto además de financiar cada uno de los reactivos utilizados.

Agradezco al alumno Jonathan Calvillo por darme las bases para la elaboración del proyecto.

Agradezco al alumno Jacobo Recio por apoyarme a la interpretación de resultados analíticos del proyecto.

## RESUMEN

Debido a la alta toxicidad del ion mercurio  $Hg^{+2}$ , es necesario para las industrias y entidades gubernamentales disponer de técnicas analíticas con gran sensibilidad, especificidad y el manejo simple para la cuantificación de iones tóxicos y cancerígenos, sobre todo a bajas concentraciones en sistemas acuosos. En este proyecto se detectó y cuantificó ion  $Hg^{+2}$  en medio acuoso por la técnica de voltamperometría de onda cuadrada, utilizando como electrolito soporte HCl 0.1 M en una celda electroquímica de tres electrodos. Se fabricó un sensor electroquímico modificando superficialmente un electrodo de grafito vítreo con nanotubos de carbono de capa múltiple y como aditivo un biopolímero, quitosano. La caracterización del electrodo modificado se efectuó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Este sistema permitió incrementar el área efectiva superficial para la transferencia electrónica y, por lo tanto, la respuesta del sistema en forma de concentración de iones mercurio se amplificó y fue posible un límite de detección y cuantificación de 0.4930 y 1.6422 mg/L respectivamente. El índice de correlación fue de 0.9967. En conclusión, la voltamperometría de onda cuadrada resultó una técnica analítica versátil para la identificación y cuantificación de mercurio a niveles aproximados a nivel traza ofreciendo LOD y LOC inferiores a los establecidos por las normas mexicanas NOM-201-SSA1-2015.

## ABSTRACT

Due to the high toxicity of the Hg +2 mercury ion, it is necessary for industries and government entities to have analytical techniques with great sensitivity, specificity and simple handling for the quantification of toxic and carcinogenic ions, especially at low concentrations in aqueous systems. In this project, Hg +2 ion was detected and quantified in aqueous medium by the square wave voltammetry technique, using 0.1 M HCl support as an electrolyte in a three electrode electrochemical cell. An electrochemical sensor was manufactured by superficially modifying a glassy graphite electrode with multilayer carbon nanotubes and as an additive a biopolymer, chitosan. The characterization of the modified electrode was carried out by means of scanning electron microscopy (SEM). This system allowed to increase the effective surface area for electronic transfer and, therefore, the response of the system in the form of mercury ion concentration was amplified and a detection and quantification limit of 0.4930 and 1.6422 mg / L respectively was possible. The correlation index was 0.9967. In conclusion, square wave voltammetry was a versatile analytical technique for the identification and quantification of mercury at approximate levels at the trace level, offering LOD and LOC lower than those established by the Mexican standards NOM-201-SSA1-2015.

## CONTENIDO

HOJA DE FIRMAS.....	ii
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
RESUMEN.....	v
ABSTRACT.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE CUADROS.....	xiii
ABREVIATURAS.....	xiv
INTRODUCCIÓN.....	1
1. Antecedentes.....	2
1.1 Metales pesados en el ambiente.....	2
1.1.1 Mercurio.....	3
1.2 Métodos de detección.....	7
1.2.1 Métodos electroquímicos.....	8
1.2.2 Reacciones oxido-reducción.....	10
1.2.3 Características fundamentales de la reacción redox electroquímica.....	11
1.2.4 Celdas electroquímicas.....	12
1.2.5 Doble capa eléctrica.....	16
1.2.6 Curva I/E.....	18

1.2.7 Aportes en la medición de potencial y corriente.....	19
1.2.8 Consideraciones sobre la cinética de transferencia de masa.....	21
1.2.9 Reversibilidad e irreversibilidad.....	24
1.3 Técnicas electroquímicas.....	26
1.3.1 Voltamperometría cíclica.....	28
1.4 Ecuación de Randles-Sevcik.....	32
1.4.1 Voltamperometría.....	34
1.4.2 Voltamperometría de onda cuadrada (VOC).....	35
1.4.3 Voltamperogramas.....	38
1.5 Electroodos.....	39
1.5.1 Electrodo de trabajo.....	39
1.5.2 Electrodo de referencia.....	40
1.5.3 Electrodo auxiliar.....	40
1.5.4 Corriente capacitiva.....	41
1.5.5 Caída óhmica.....	43
1.5.6 Influencia del solvente (intervalo de electro actividad) .....	44
1.5.7 Elección de parámetros de trabajo de la VOC.....	45
1.6 Aplicaciones.....	46
1.6.1 Voltamperometría sobre electrodos modificados.....	47



1.6.2 Nanotubos de carbono.....	48
1.7 Quitosano.....	50
1.8 Hipótesis.....	52
1.9 Objetivos.....	52
1.9.1 Objetivo general.....	52
1.9.2 Objetivos específicos.....	52
2. Materiales y Métodos.....	53
2.1 Preparación de la muestra estándar en medio acuoso.....	53
2.2 Funcionalización y purificación de nanotubos de carbono.....	53
2.3 Modificación del electrodo de carbón vítreo.....	53
2.4 Instrumentación.....	54
2.5 Procedimiento analítico.....	54
3. Resultados y Discusión.....	55
3.1 Detección de ion Hg (II) por voltamperometría cíclica.....	55
3.2 Parámetros instrumentales de Hg (II) por voltamperometría de onda cuadrada.....	57
3.3 Estudios voltamperométricos.....	59
3.4 Modificación del electrodo de grafito vidriado y verificación de transferencia electrónica.....	60

3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM) de MWCNT-Chit.....	63
3.6 Curva de calibración de mercurio.....	66
3.7 Conclusiones.....	70
LITERATURA CITADA.....	71

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Mercurio en el medio ambiente.....	4
2	Celda electroquímica galvánica.....	13
3	Electro reducción y oxidación.....	14
4	Procesos de reacción.....	15
5	Doble capa eléctrica.....	17
6	Electrodo de ion polarizado.....	20
7	Mecanismos de transporte de masa.....	22
8	Reacción de I/E.....	25
9	Proceso reversible.....	26
10	Clasificación de técnicas electroquímicas.....	27
11	Diagramas de perturbación y patrones de respuesta típica....	29
12	Programa de perturbación para voltamperometría.....	30
13	Magnitudes de un voltamperograma cíclico.....	31
14	Voltamperograma cíclico de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{-4}$ .....	32
15	Perturbación de voltamperometría de onda cuadrada.....	37
16	Voltamperograma de onda cuadrada.....	38
17	Voltamperograma de Hg (II).....	54
18	Voltamperometría cuadrada de Hg (II) sin modificar.....	56

19	Voltamperometría cuadrada de Hg (II) modificado.....	57
20	Voltamperometría de ferrocianuro con electrodo sin modificar.....	58
21	Voltamperometría de ferrocianuro con electrodo modificado.....	59
22	Relación entre la corriente pico anódica.....	60
23	Micrografías de electrodo modificado (A1, A2 y A3).....	62
24	Curva de calibración de mercurio.....	64

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
I	Potenciales de electrodos de referencia.....	41
II	Medición de blanco HCl 0.1 M.....	66
III	Parámetros de blanco (HCl) 0.1 M.....	67
IV	Parámetros para la determinación de error típico.....	67
V	Límite de detección y cuantificación de mercurio.....	67

## ABREVIATURAS

<i>E</i>	Potencial
F	Corriente de Faraday
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura
HCl	Ácido clorhídrico
<i>I</i>	Corriente
MWCNTs	Nanotubos de capa múltiple
NaOH	Hidróxido de sodio
NTC	Nanotubos de carbono
OMS	Organización Mundial de la Salud
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
SWCNTs	Nanotubos de capa simple
VOC	Voltamperometría de onda cuadrada

## INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental con metales pesados es uno de los problemas más preocupantes, el mercurio es uno de ellos, debido a que se bioacumula y genera alteraciones fisiológicas, provocando efectos adversos en el sistema nervioso e inmunitario (Bates,2005). Su amplia utilización en la elaboración de amalgamas, lixiviación, purificación y extracción de oro y plata en la industria minera provoca que las descargas industriales y odontológicas sean la principal fuente de contaminación y exposición para los seres vivos (Bates,2006).

Debido a la importancia de la detección y cuantificación de este metal, se utilizan métodos como espectroscopía de absorción atómica, fluorescencia atómica, entre otros (Arbab *et al.*,2005). Sin embargo, la mayoría de los métodos se limitan a su baja selectividad y poca sensibilidad hacia otros metales, costos elevados y complejidad en la preparación de muestras (Gholivand y Karimian,2015) y personal altamente capacitado (Xie *et al.*,2018). No obstante, el desarrollo y la aplicación de métodos electroquímicos ofrecen una alternativa para el análisis de trazas de mercurio en disolución (Tursynbolat *et al.*, 2018; Mhammedi *et al.*, 2009). A diferencia de otras técnicas la voltamperometría de onda cuadrada es una técnica electro analítica basada en la aplicación de un potencial en forma de escalón (Mhammedi *et al.*, 2009), donde se registra la corriente del potencial más alto (oxidación) y más bajo (reducción) a diferencia de las técnicas convencionales, esta técnica es más sensible y selectiva (Chen *et al.*, 2017).

Es posible mejorar el límite de detección, cuantificación, reproducibilidad y precisión del método, al emplear un electrodo de carbón vítreo modificado (Mayumi *et al.*, 2013). Por lo que abre paso a una nueva perspectiva analítica, bioelectroquímica y al tratamiento de aguas residuales (Khalpour y Tahernabsouri, 2018). En este trabajo se propone la modificación de un electrodo de carbón vítreo con nanotubos de carbono de pared múltiple para la detección de trazas de mercurio (II) mediante voltamperometría de onda cuadrada.

## **1. Antecedentes**

### **1.1 Metales pesados en el ambiente**

La contaminación ambiental ha sido uno de los principales problemas a nivel mundial ya que diversas actividades antropogénicas han contribuido a las emisiones de diversos contaminantes en suelos, aire y cuerpos acuáticos. Asimismo, la presencia de metales pesados es una de las principales problemáticas actualmente, ya que repercuten en la cadena trófica alterando diversos organismos. Sin embargo, algunos están de forma natural en el medio ambiente, otros son aportados a los suelos y al ciclo hidrológico durante la erosión de rocas ígneas y metamórficas por la acción atmosférica física y química (Garrett, 2000; Jerez *et al.*, 2010).

Algunos metales son naturalmente abundantes y tienen altas concentraciones de fondo (Al, Fe), y otros son más escasos, presentando bajas concentraciones naturales (Hg, Cd, Ag y Se).

Los metales pesados se definen como aquellos cuya densidad es por lo menos cinco veces mayor a la del agua ( $\geq 5 \text{ g/cm}^3$ ) (Flexner, 1987; Lozet y Mathieu, 1991; Fu y Wang, 2011). Dichos elementos se encuentran de forma natural en la corteza terrestre a diferentes concentraciones (PNUMA, 1980).

En ocasiones también se les denomina metales traza, debido a su presencia en pequeñas concentraciones (Burrell, 1974). Esta definición incluye a los metales que en la tabla periódica se encuentran en el rectángulo definido por Ti, Hf, As y Bi, y, además dos elementos no metálicos: Se y Te. Los metales pesados, pueden considerarse como tal dependiendo a veces de su densidad, peso, o número atómico, pero también se relaciona con su toxicidad. Los más importantes derivan a sus efectos tóxicos y porque son fácilmente medibles en muestras marinas entre ellos se encuentran el mercurio, plomo, cadmio, arsénico, níquel,

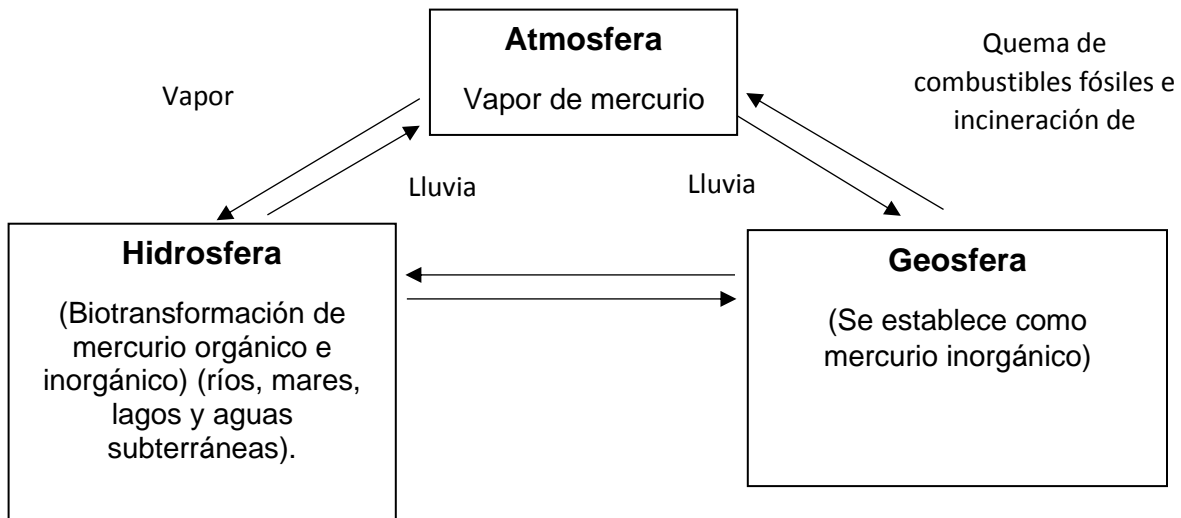


estaño y talio, entre otros. Agregando también por su baja toxicidad, (Ansari *et al.*, 2004) bario, cinc, cobre, hierro y manganeso.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) reconocen la vulnerabilidad del recurso hídrico en lugares donde persiste la contaminación por metales pesados, así como el impacto negativo de las actividades antropogénicas (OMS, 2008). Una de las causas que contribuyen a la polución de las fuentes hídricas por metales pesados es el material particulado y la descarga de lixiviados industriales, siendo estos un riesgo para el medio ambiente y actividades agropecuarias y seguridad alimentaria de las regiones y/o sitios aledaños. Los metales pesados son especies químicas no degradables, por tanto, se consideran contaminantes estables y persistentes al ser depositados al medio ambiente. Esto ocasiona alteraciones en los diferentes ecosistemas e incrementa su solubilidad llegando a reducir la calidad de vida de los seres vivos (Del Toro, González, Bravo y Mollineda, 2010; Madero y Marrugo, 2011).

### **1.1.1 Mercurio**

El mercurio es un metal noble de color plateado que a temperatura ambiente se encuentra en estado líquido (Kao, 2004) es soluble únicamente en soluciones oxidantes. Este metal puede formar soluciones llamadas amalgamas con otros elementos como oro, plata, platino, uranio, cobre, plomo, sodio y potasio (Kao, 2004; Wolfe, 1998). Como elemento natural, el mercurio es ubicuo en el medio ambiente como aparece en la Figura 1, se originan aproximadamente 10,000 toneladas desde la desgasificación de la corteza terrestre, a esta cantidad se agrega aproximadamente 20,000 toneladas / año por la actividad antropogénica (Hansen y Dasher, 1997).



**Figura 1.** Mercurio en el medio ambiente (Hansen y Dasher, 1997).

Así mismo, el mercurio en forma líquida no es peligroso para la salud, sin embargo, el vapor es muy perjudicial (Igwe y Abia, 2006). La inhalación de vapor es la principal vía de entrada de mercurio metálico al organismo; también puede ser absorbido a través del aparato digestivo o por penetración subcutánea. Su efecto toxicológico más perjudicial es la irritación pulmonar, que puede derivar en edema pulmonar agudo. Casi siempre la intoxicación aguda se debe a la ingestión de sales de mercurio, lo que produce una grave inflamación del tracto gastrointestinal (Ministerio de Trabajo e Inmigración, 1998).

El mercurio no es un elemento traza esencial para el metabolismo de los organismos vivos y puede ser tóxico a concentraciones elevadas para la vida acuática. Los efectos biológicos adversos incluyen letalidad, disminución de la fertilización y alteraciones en el desarrollo de los primeros tiempos de vida de los

organismos bentónicos. Entre otros efectos se incluye tos, dermatitis por contacto, dolor torácico, náuseas, vómitos, diarrea, aumento de la tensión arterial o la frecuencia cardiaca, sabor metálico en la boca, irritación ocular y cefaleas (Hightower, 2003).

Las formas orgánicas del mercurio son más tóxicas que las inorgánicas (Campbell *et al.*, 2003). Por lo tanto, el mercurio metálico depositado en los fondos de ríos, lagos y mares se transforma en compuestos organometálicos por acción de la bacteria anaeróbica *Metanobacterium amelanskis* (Brack y Mendiola, 2000). Asimismo, de las sustancias formadas, el metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) es la especie más peligrosa formando varios derivados extremadamente móviles (volátiles) y tóxicos. Estas bacterias que contienen metilmercurio pueden ser rápidamente adsorbidas por el fitoplancton y de ahí pasar a organismos superiores. Por lo que respecta a su comportamiento como agente cancerígeno, los compuestos de metilmercurio se encuentran clasificados por la IARC (Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer) en el grupo de metales posiblemente cancerígenos para el hombre. Mientras que el mercurio elemental y los compuestos de mercurio inorgánico están clasificados en el grupo de los metales no clasificables en cuanto a su actividad cancerígena, siendo escasa la evidencia disponible tanto en lo referente a personas como a animales de ensayo (IARC, 1993; Moreno, 2003).

El mercurio ha sido utilizado desde siglos atrás en aplicaciones como medicina y odontología por lo que, existe la conjetura de que ciertas enfermedades son ocasionadas por la exposición indiscriminada a ciertos contaminantes que provocan aumento de los niveles de mercurio. De este modo, se ha propagado la inquietud e incertidumbre pública sobre los posibles efectos indeseables asociados con las altas dosis de mercurio (Kao, 2004).

Existe una gran variedad de fuentes ambientales de mercurio, a las cuales se está expuesto, incluidos desechos de minas, efluentes industriales, agua de drenaje agrícola, embalses y la deposición atmosférica de generación de energía eléctrica (Wolfe, 1998). Otra fuente de exposición es la dieta, tras consumir peces contaminados por metil-mercurio (McDowel, 2004) o por exposición al mercurio inorgánico de manera bucal gracias a la presencia de restauraciones de uso odontológico (Bates, 2006).

El mecanismo de transporte del mercurio va directamente a los seres vivos por medio del aire que eventualmente pasa a ríos, lagos y océanos, después de viajar largas distancias junto con el viento contaminado va a la lluvia (Domagalski *et al.*, 2004; Levine, 2004), agua subterránea y de mar (Beldowski y Pempkowiak, 2003).

En lo que respecta a exposición al mercurio por consumo de alimentos contaminados, existe gran preocupación por monitorear la exposición. Algunas instituciones como la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos y la Academia Nacional de Ciencias han establecido algunos valores de referencia permitidos, dentro de los cuales es posible mencionar que el mercurio en sangre y cabello no debe exceder 5,0 mg/L y 1,0 mg/g, respectivamente. En consideración a esto, sugiere que el valor no sea superior a 0,1 mg de Hg/kg de peso corporal por día (Hightower, 2003). Además, otra fuente de exposición al mercurio son las restauraciones de uso en odontología conocidas como amalgamas dentales, ya que su contenido incluye un 50% de mercurio. Por esta razón, algunos organismos han reconocido que existe la posibilidad de que se libere vapor mercurial a partir de estas restauraciones, aunque a muy bajos niveles, por lo que actualmente en el mundo se están desarrollando e

implementando otras alternativas restauradoras en odontología para lograr reducir el uso de amalgamas dentales (Homme *et al.*,2014).

## **1.2 Métodos de detección**

Debido a la gran importancia de cuantificación y monitoreo de este metal a nivel de traza, se han propuesto diversos métodos analíticos como espectroscopía de absorción atómica, fluorescencia, plasma acoplado inductivamente y cromatografía en capa fina entre otros. Sin embargo, estos métodos se limitan a su inaplicabilidad en el sitio de muestra, alto costo de equipo y mantenimiento, requieren personal operativo altamente capacitado y preparaciones tediosas de la muestra (Kim, 2011).

Por lo tanto, existe una demanda cada vez mayor para la detección sensible y selectiva de este contaminante en el ambiente e industria alimentaria. Se han identificado sensores de varios sistemas para la detección específica de iones de mercurio, basados en fluoróforos orgánicos (Guo *et al.*, 2004; Caballero *et al.*, 2005) o cromóforos (Coronado *et al.*, 2005; Nazeeruddin *et al.*, 2006; Palomares *et al.*, 2004).

Sin embargo, la mayoría de estos sensores, tienen algunas limitaciones por su baja sensibilidad (límite de detección de corriente 100 nM), pobre selectividad con severa interferencia de otros iones metálicos e incompatible con ambientes acuosos. Por lo que, es esencial desarrollar un sistema de detección que no solo sea sensible y confiable, sino que también sea simple, selectivo y amigable con el medio ambiente (Palomares *et al.*, 2004).

### **1.2.1 Métodos electroquímicos**

La electroquímica es una rama de la química que está relacionada con la electricidad y un efecto químico. Por lo que, gran parte de este campo se ocupa del estudio de productos químicos y cambios causados por el paso de una corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica mediante reacciones químicas. El campo de la electroquímica abarca diferentes fenómenos (p. ej., electroforesis y corrosión), dispositivos (pantallas electrocrómico, sensores electroanalíticos, baterías y pilas de combustible), tecnologías como (la galvanoplastia de metales y la producción a gran escala de aluminio y cloro). Si bien, los principios básicos de la electroquímica se aplican a métodos analíticos, detección de metales, biorremediación, sensores electroquímicos, etc. Por lo que, cada uno de ellos hace énfasis en el estudio de los sistemas químicos (Castellan,1998).

Por lo tanto, los métodos electroquímicos son adecuados para la detección a bajas concentraciones de mercurio, debido a su capacidad de concentrar rápidamente los metales en la superficie del electrodo utilizando métodos como la voltametría. También, presentan otras características muy interesantes, como la posibilidad de utilizar electrodos modificados y realizar las mediciones con instrumentación práctica y asequible.

La detección electroquímica de mercurio es un tema recurrente y ampliamente estudiado por lo que se han publicado varias revisiones relacionadas en los últimos años. Asimismo, Martín-Yerga, Gao y colaboradores publicaron casi simultáneamente dos revisiones sobre la determinación electroquímica voltamétrica de mercurio en el 2013; Zaib y colaboradores revisaron la detección electroquímica de mercurio y arsénico en el 2015; Li y colaboradores publicaron una revisión sobre la detección biosensible de mercurio con algunos ejemplos de

detección electroquímica y también se han publicado otras revisiones más generales (Yerga , González, Costa, 2013; Gao, Huang, 2013; Zaib, Athar, Saeed y Farooq, 2015; Li *et al.*, 2016; Gumpu, Sethuraman, Krishnan y Rayappan, 2015; Huber, 2015).

En efecto, el desarrollo y aplicación de métodos electroquímicos ofrecen una alternativa para el análisis de trazas de mercurio y otros metales en disolución. La detección electroanalítica de metales pesados encuentra mayores aplicaciones en el campo del análisis químico, ofreciendo límites de detección más bajos y de mayor sensibilidad. La demanda de realizar análisis en el menor tiempo y bajo costo, ha llevado las investigaciones a métodos analíticos que se adecúen y sean afines a la constante demanda.

Existen tres grandes grupos de transductores electroquímicos clasificados según la técnica electroquímica utilizada para obtener la información de la muestra: conductimétricos, potenciométricos y amperométricos. Los transductores conductimétricos se basan en la medida de cambios de conductividad (o alguna propiedad asociada a ésta) provocados por el analito, ya sea en la solución de medida o en la membrana selectiva. En algunos casos, se pueden llegar a medir incluso cambios de conductividad del propio analito (Janata *et al.*, 1998). Después tenemos los transductores potenciométricos que consisten en la determinación de una diferencia de potencial entre un electrodo de trabajo y uno de referencia. Este tipo de transductores son el grupo de dispositivos electroquímicos más desarrollados y estudiados entre 1985 y 1997.

Históricamente, el origen de los sensores químicos se remonta a principios del siglo XX con el desarrollo del electrodo de vidrio (Ferraris *et al.*, 1973), uno de los electrodos potenciométricos más utilizados. De manera más reciente han

aparecido un tipo de sensores selectivos de iones denominados sensores voltamperométricos. Las curvas de intensidad potencial generadas proporcionan analíticamente más información que las curvas de potencial de equilibrio obtenidas bajo condiciones potenciométricas además, el potencial reversible puede calcularse a partir de datos obtenidos bajo condiciones dinámicas.

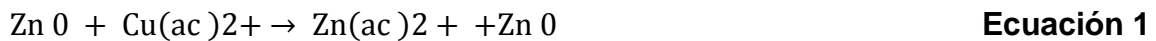
Del mismo modo, se requiere preparar un electrodo por ion a determinar y basado en la ecuación de Nernst, adaptada por Bond y otros autores (Wooster y Bond, 2003), que establecen una relación directa entre el potencial reversible y el logaritmo de la concentración del ion en el electrolito. Por último, tenemos a los transductores amperométricos; los cuales, se basan en la aplicación de un potencial fijo sobre un electrodo de trabajo, generalmente de platino, oro o grafito, respecto a un electrodo de referencia. Un tercer electrodo, denominado auxiliar, es necesario en la mayoría de los casos para completar la celda electroquímica (Thévenot *et al.*, 2001).

También es posible realizar análisis basados en técnicas voltamperométricas, variando el potencial de trabajo de forma controlada. Los transductores amperométricos se fundamentan en la proporcionalidad existente entre la concentración de una determinada especie electroactiva y la corriente eléctrica registrada al oxidarse o reducirse sobre la superficie de un electrodo polarizado. Esta relación intensidad-concentración se comporta según la Ley de Fick, de forma que, en un sistema electroquímico donde ocurre una determinada reacción (Wang, 2001).



### 1.2.2 Reacciones oxido-reducción

Una reacción de óxido-reducción se puede dividir en dos partes o semirreacciones: una donde la especie reactiva se oxida, y otra en la cual la especie reactiva se reduce. Se tiene el siguiente caso de la Ecuación 1:



En donde el  $\text{Zn}^0$  se oxida y el  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce de acuerdo con las siguientes semirreacciones de la Ecuación 2:



El desplazamiento neto del equilibrio dependerá de la posición relativa de los  $pK_r$  de los pares redox involucrados y la imposición o no, de un estímulo externo. Se hablará de un sistema homogéneo cuando las especies reactivas se encuentran en la misma fase, por ejemplo, en solución acuosa; sin embargo, en los sistemas heterogéneos existen dos o más fases. En la electroquímica se manejan sistemas heterogéneos donde la primera fase puede estar constituida por un electrolito, como una solución líquida, una sal fundida o bien, un líquido iónico. La segunda fase puede ser otro electrolito, un conductor sólido o bien una membrana semipermeable. Los conductores pueden ser metales o, semiconductores y el analito, por lo que la especie química en estudio puede estar presente tanto en la solución líquida, en la sal fundida o formar parte de los conductores o las membranas semipermeables (Harris, 2001).

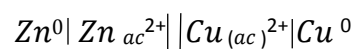
### 1.2.3 Características fundamentales de la reacción redox electroquímica

Las reacciones electroquímicas redox son reacciones de transferencia de carga interfacial, particularmente de electrones de un par redox en una interfase a otra, mediante el empleo de conductores eléctricos, las cuales poseen las siguientes características: a) Son reacciones en sistemas heterogéneos ya que ocurren en una interfase conductor sólido-disolución, donde esta puede tener naturaleza acuosa o no, ser una membrana o un LI, b) Están fuera del equilibrio ya que dependen del tiempo de las concentraciones de las especies de participan cambian con éste en las cercanías de la interfase, c) Son unidireccionales, el intercambio de electrones va de una especie hacia la otra, por medio de conductores, y fluye del ánodo donde una especie cede electrones (se oxida por consecuencia) al cátodo donde otra especie los recibe y por tanto se reduce y d) La interfase conductora sólido-disolución donde ocurre la reacción de interés, donde debe estar separada de la otra para evitar interferencias. Esto se logra utilizando membranas de vidrio poroso, geles iónicos (puentes salinos), o membranas de polímero semipermeable. También se pueden utilizar microelectrodos con una gran separación entre ellos utilizando volúmenes de disolución grandes (Skoog, Holler y Nieman, 2001)

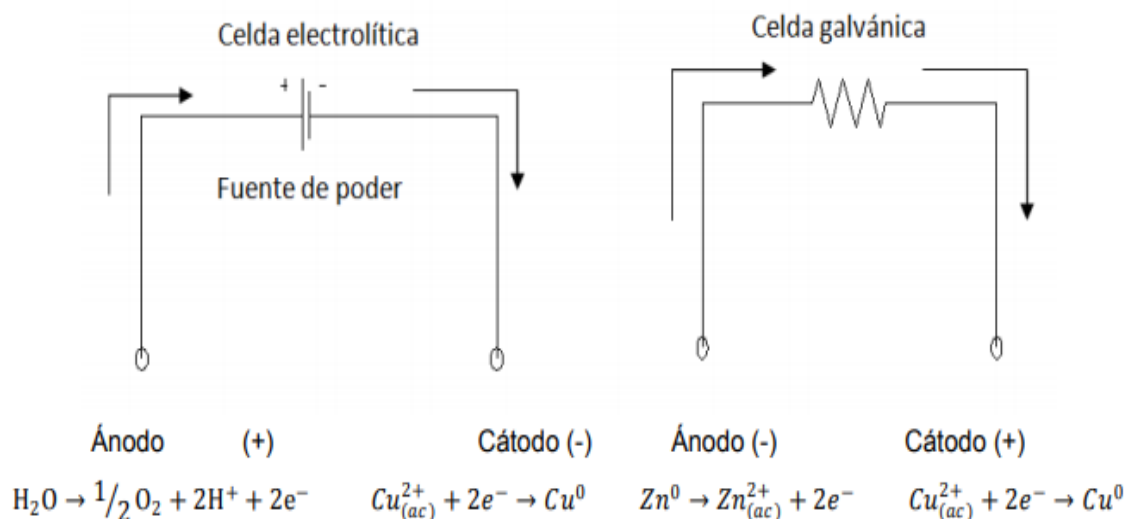
### 1.2.4 Celdas electroquímicas

De manera experimental se trabaja con una colección de interfase llamada celda electroquímica, que de manera general se define como dos electrodos separados por al menos una fase electrolítica.

Así, la reacción de  $Zn^0$  con  $Cu^{2+}$  se puede esquematizar de la siguiente manera:



Donde en la siguiente ecuación, la línea vertical representa una interfase sea liquido-liquido, solido-solido o solido-liquido como se ilustra en el ejemplo; la doble línea vertical indica una barrera denotada por un puente salino que cierra el circuito eléctrico sin que se pongan en contacto ambas soluciones. Algunas membranas selectivas y materiales como el vidrio poroso pueden actuar como agentes separadores de semiceldas electroquímicas. Para indicar que dos o más componentes se encuentran en la misma fase se utiliza una coma como separador entre ellos. Algunos aspectos como la concentración del disolvente en el que se encuentran inmersos, el estado de agregación de los componentes o la presión de los gases suele indicarse en esta notación. Las celdas electroquímicas redox en las que interviene una corriente de electrólisis se pueden clasificar como galvánicas o electrolíticas como se ilustra en la Figura 2.

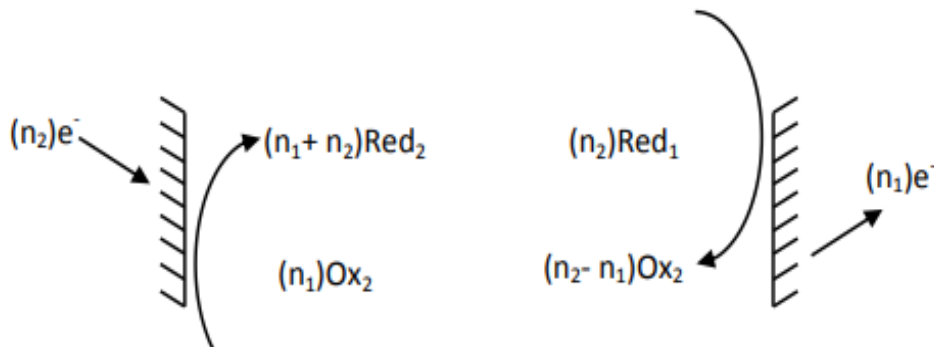


**Figura 2.** Diagrama esquemático de una celda electroquímica (izquierda) y una galvánica (derecha).

Asimismo, en una celda galvánica, la reacción electroquímica acontece de manera espontánea y la energía química se transforma en energía eléctrica. Esto se debe a que uno de los analitos es un reductor (un donador redox) con un  $pK_r$  menor al que tendrá el otro analito que es un oxidante (un aceptor redox) con un  $pK_r$  mayor comparativamente, sobre una escala de pe. Por lo que, en una celda electroquímica la reacción se lleva a cabo por imposición externa de un voltaje mayor al del potencial reversible de celda. También es posible la imposición de una corriente de electrolisis que permita la transformación electroquímica de los analitos en el medio. Este tipo de celdas se utilizan en la electrosíntesis de diversos compuestos, en el análisis de parámetros fisicoquímicos o bien, en la dilucidación de mecanismos de reacción (Skoog, Holler y Nieman, 2001).

En ambas celdas, el electrodo en el que ocurre la reducción se llama cátodo; mientras que en el que ocurre la oxidación se llama ánodo. Por tanto, para que se lleve a cabo la reacción química se debe provocar una perturbación de carácter eléctrico y como consecuencia se obtiene respuesta de tipo eléctrico, de donde se obtiene información del compuesto analizado y los procesos de reacción de la interfase conductor sólido-disolución que acompañan a la reacción (Harris, 2001).

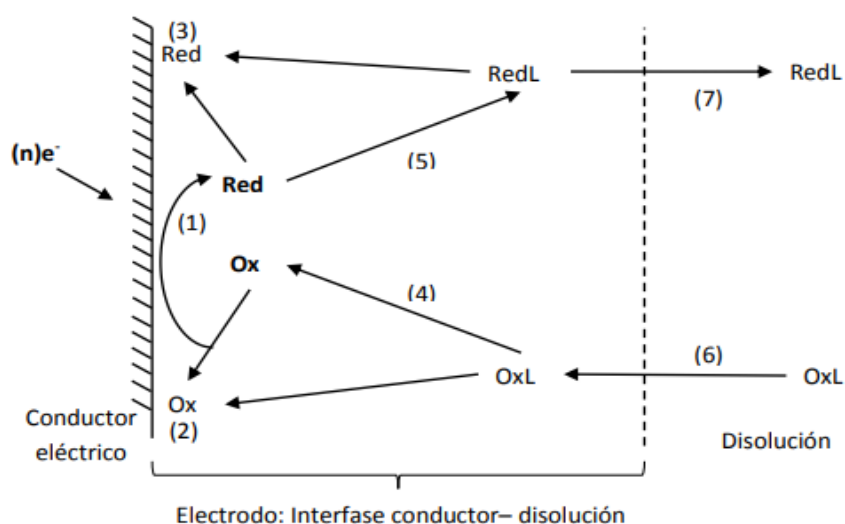
En un sistema electroquímico se forma un arreglo de dos interfases conductor sólido – disolución, que están compartimentalizadas. Las reacciones electroquímicas redox de cada semicelda se llevan a cabo en las inmediaciones de cada electrodo, donde se indica en la Figura 3 las reacciones que ocurren en la superficie del electrodo.



**Figura 3.** Representación esquemática de las reacciones que acontecen al electrodo. Del lado izquierdo una electroreducción en el cátodo cargado negativamente. Del lado derecho, una electrooxidación en el ánodo, cargado positivamente.

En estos sistemas electroquímicos se utilizan tres electrodos para controlar y monitorear la reacción electroquímica: a) Electrodo de trabajo (ET) sirve para la caracterización de las reacciones electroquímicas de interés. Sobre éste electrodo se realiza la imposición de potencial o corriente, b) Electrodo auxiliar (EA) sirve para cerrar el circuito eléctrico de la celda. Sobre este electrodo acontece el proceso electroquímico contrario al que pasa sobre el ET y c) electrodo de referencia (ER) 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 ser constante y conocida. El potencial del electrodo de referencia es fijo, por lo que cualquier cambio en la celda es atribuible al electrodo de trabajo. De esta manera, decimos que observamos o controlamos el potencial del electrodo de trabajo con respecto a la referencia. Muchos autores describen al ER como un amortiguador redox controlado (Skoog, Holler y Nieman, 2001; Harris, 2001; Castellán, 1998).

Los procesos de reacción son el conjunto de eventos que ocurren antes, durante y después de imponer una perturbación del tipo eléctrico. Estos procesos pueden englobarse en el esquema de la Figura 4 donde se indica situaciones comunes. De todos los procesos de reacción, la principal es la reacción electroquímica y la magnitud de su respuesta dependerá de los demás eventos que la acompañen. Éstos transcurren durante la imposición de la perturbación y dependen del tiempo y la manera en que ésta se mantiene. Al alcanzar la perturbación se alcanzará un nuevo estado de equilibrio.



**Figura 4.** Procesos de reacción que ocurre en el electrodo al imponer una diferencia de potencial al potencial de equilibrio.

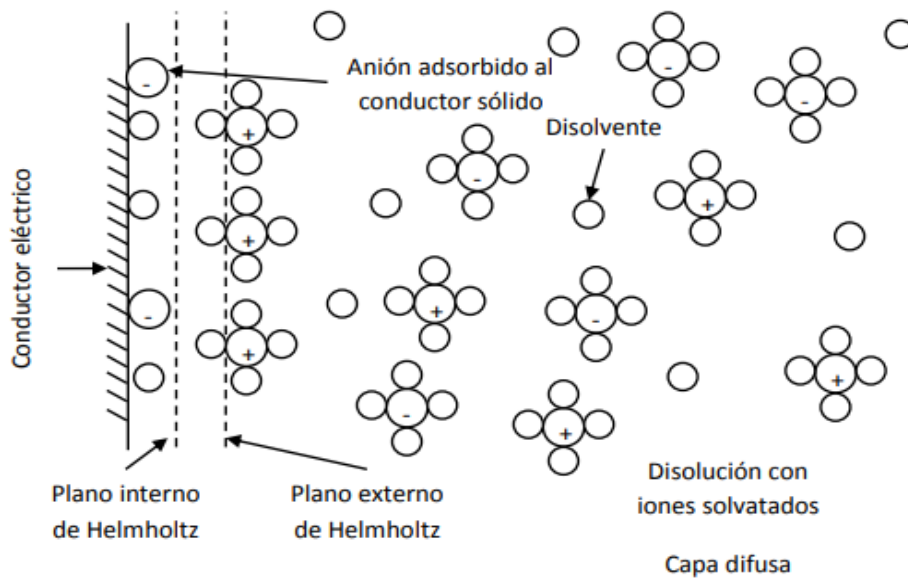
Asimismo, se aprecian los siguientes procesos: 1) Reacción electroquímica, en el ejemplo, la electrorreducción de Ox ,2) Adsorción del oxidante libre o en forma de OxL, antes de reducirse, 3) Adsorción del reductor libre o en forma de RedL, después de producirse por reducción de Ox ,4) Disociación del complejo formado por el oxidante y la partícula L en disolución, antes de que se reduzca, 5) Formación del complejo RedL (puede ser cualquier otra partícula además de L) una vez producido el reductor al electrodo, 6) Transporte del oxidante coordinado

(OxL) del seno de la disolución a la interfase electrodo-disolución y 7) Transporte del reductor coordinado (RedL) de la interfase del electrodo -disolución al seno de la disolución.

Los eventos mostrados se llevan a cabo simultáneamente, a excepción del transporte de masa y el intercambio de electrones; sin embargo, no ocurren necesariamente en el orden propuesto y pueden o no presentarse. La complejidad del proceso de reacción depende, entre otras cosas, de la naturaleza del analito y de la capacidad del medio de reacción para soportar el proceso electroquímico. La aparición de los procesos anteriores (y, por ende, el tipo de información que se obtendrá) depende del control de las variables clásicas de una reacción electroquímica: la magnitud y el tipo de la perturbación, el régimen de difusión, la concentración de las especies electroactivas y el tiempo de imposición de la perturbación. El conocimiento y control de estas variables permite obtener una respuesta precisa, reproducible y confiable de lo que acontece en el sistema en estudio (Aparicio, 2000).

### **1.2.5 Doble capa eléctrica**

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos hay una polarización de éstos, donde se acumula carga en su superficie y al existir una influencia de un campo eléctrico, los iones de carga contraria a la del electrodo polarizado son atraídos hacia éste y los iones con carga del mismo signo son repelidas, entonces se forma una capa de iones junto a la superficie del electrodo. Esta interfase se comporta como un capacitor. En la Figura 5 se esquematiza este comportamiento.



**Figura 5.** Representación esquemática de la doble capa eléctrica del modelo de Bockris, Devanathan y Muller.

Las especies iónicas pueden aproximarse a una distancia  $x$  del conductor sólido, a esta distancia se le llama plano externo de Helmholtz. Se forma una capa de iones frente a la superficie polarizado del electrodo y este sistema toma el nombre de —doble capa eléctrica (Helmholtz fue el primero en suponer su existencia), los iones pueden estar separados entre sí por medio de moléculas de solvatación. El modelo de la doble capa de Helmholtz (cuyo primer trabajo data de 1850), supone la rigidez de los iones en la doble capa, mientras que Gouy (1910) y Chapman (1913) propusieron su modelo de la capa difusa, en donde los iones son considerados cargas puntuales y tienen una movilidad debido a la temperatura (movimiento térmico).

Los iones van del seno de la disolución a la superficie del electrodo, los cuales son simultáneamente atraídos y rechazados en la superficie; sin embargo, los resultados experimentales se ajustan al modelo en un intervalo pequeño. El

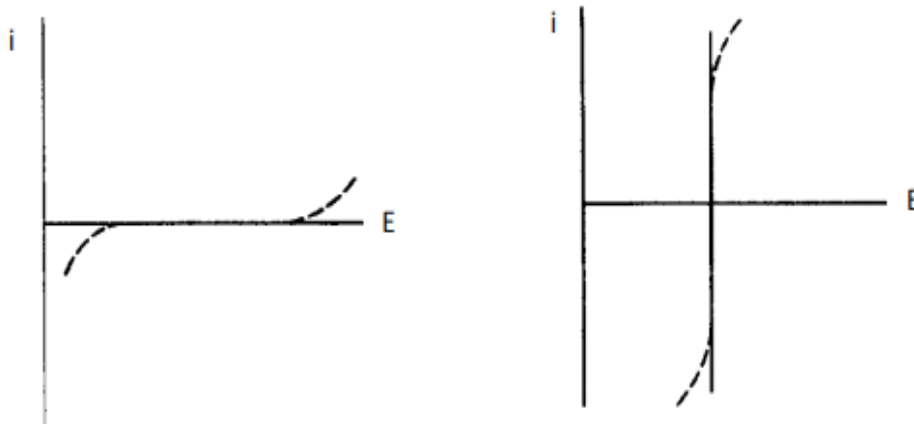


modelo de Stern involucra a los dos modelos, dando rigidez en la movilidad de los iones en la doble capa y dispersión en el seno de la disolución, supone que los iones pueden llegar a una distancia  $x$  del conductor sólido llamada plano de máxima aproximación la cual está determinada por el radio de hidratación de los iones, por lo que se forman dos regiones, la capa compacta o de Helmholtz y la capa difusa. Graham introduce el concepto de plano interno de máxima aproximación hasta el que pueden llegar los iones adsorbidos. Esta distancia es menor a la de la capa de cationes los cuales se encuentran en el plano externo de Helmholtz, separados del conductor sólido por las moléculas de disolvente que solvatan a los iones. El modelo de Bockris, Devanathan y Muller involucra los dipolos del disolvente y los iones adsorbidos. En este modelo, los cationes están separados del conductor sólido por varias capas de disolvente, no solamente por las moléculas de solvatación. Este modelo puede explicar, entre otras cosas, la adsorción de algunas moléculas orgánicas al electrodo (Devanathan y Canagaratna, 1963).

### **1.2.6 Curva I/E**

Si se determina la corriente como una función del potencial impuesto, se obtiene información acerca de la reacción al electrodo de trabajo (de acuerdo con el diagrama de la Figura 6 y ciertos nombres son asociados con la forma de las curvas obtenidas. De este modo el término polarización se refiere a la desviación del potencial del electrodo de su valor de potencial de corriente nula con el paso de una corriente faradaica. Un electrodo ideal polarizado, es aquel que muestra un cambio considerable en el potencial con el paso de una corriente infinitesimal (Figura 6, izquierda), este es el comportamiento de un ET. Un electrodo ideal no polarizado es aquel cuyo potencial no cambia con el paso de una corriente, es

decir, es un electrodo de potencial fijo (Figura 6, derecha), como debe de ocurrir con un ER (Allen, 2000).



**Figura 6.** Representación de un electrodo ideal polarizado (izquierda) y un electrodo ideal no polarizado (derecha).

Una medida del grado de polarización es la sobretensión,  $\eta$ , la cual es la desviación del potencial de su valor de corriente nula o potencial de circuito abierto.

$$\eta = E_{eq} - E^0$$

**Ecuación 3**

### 1.2.7 Aportes en la medición de potencial y corriente

Durante la serie de eventos que ocurren en una reacción electroquímica, los parámetros que se registran son la intensidad de corriente y la diferencia de potencial. Cuando se mide esta última, no solamente se mide la que se impone entre los electrodos, sino también se registran distintos aportes en la Ecuación 4;

$$\Delta E_{medido} = (E_i + E_j + IR) - E_{ER}$$

**Ecuación 4**

Donde:

$E_i$  = potencial impuesto mediante el potencióstato.

$E_j$  = potencial de unión química, debido a la formación de las dos fases iónicas separadas en forma semipermeable cuando se ponen en contacto.

$IR$  = aporte en el potencial a causa de la resistencia de todo el circuito (conductores, disolución, etc.).

$ER$  = potencial del ER

En la práctica los valores de  $IR$  y de  $E_j$  tienen valores muy pequeños si se usan membranas de separación adecuadas o si se usan microelectrodos y si se trabaja en presencia de sales iónicas concentradas para disminuir la resistencia de la disolución. La intensidad de corriente también está constituida por diferentes aportes que son:

$$i_{medida} = i_{cap} + i_{far}$$

**Ecuación 5**

$$i_{far} = i_{difusión} + i_{migración\ iónica} + i_{convectiva}$$

Donde:

$i_{cap}$  = corriente capacitiva que aparece al formarse la doble capa eléctrica.

$i_{far}$  = corriente faradaica o de electrólisis, la cual es un indicativo de la velocidad de la reacción electroquímica. Ésta es el resultado de la contribución de tres fenómenos que conforman el transporte de masa.

La velocidad de reacción, y por lo tanto la corriente de electrólisis, depende de la forma en la que la especie llega al electrodo, de la velocidad de transferencia electrónica, de las reacciones químicas acopladas que ocurren antes o después de la reacción electroquímica, de fenómenos de adsorción en la superficie del electrodo, que bien puede ser del medio de reacción o del compuesto estudiado (Pingarron y Sanchez, 2003).

### 1.2.8 Consideraciones sobre la cinética de transferencia de masa

Los modelos que describen el transporte de masa se basan en los siguientes preceptos: a) Difusión que describe el movimiento espontáneo debido a un gradiente de concentración, la materia fluye de una región concentrada hacia otra de menor concentración para finalizar en un estado homogéneo, b) Migración describe las especies con carga eléctrica van a ser transportadas a través de un campo eléctrico, el cual se forma al imponer una diferencia de potencial y c) Convección, es el transporte de materia se realiza por medios físicos, al agitar una disolución, al girar o vibrar el electrodo de trabajo (Wang, 2001). Cada uno de estos modelos se representan en la Figura 7.

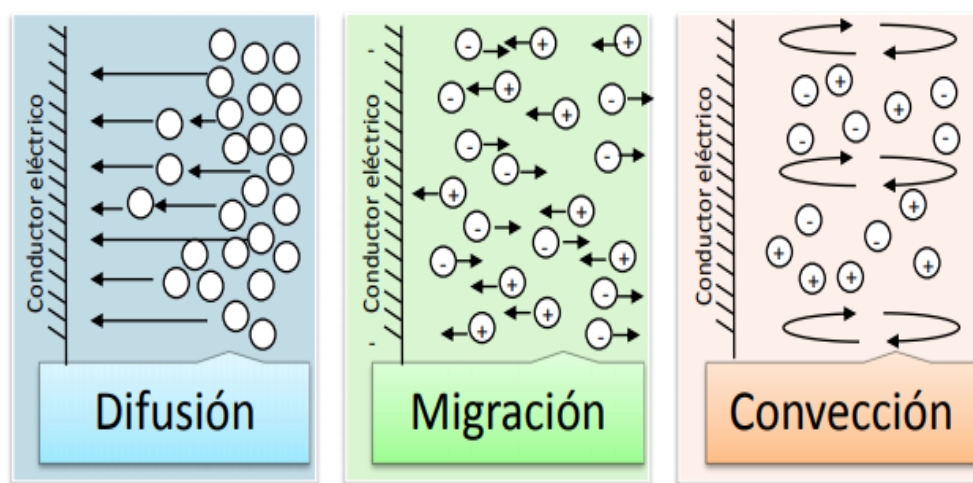


Figura 7. Mecanismos de transporte de masa al electrodo.

Todos estos términos están involucrados en la ecuación de Nernst – Planck que aparece a continuación;

$$J(x, t) = -D + \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - \left(\frac{zFDC}{RT}\right) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + C(x, t)V (x, t) \quad \text{Ecuación 6}$$

En la Ecuación 6 el flujo de materia ( $J (x, t)$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) está formado por los diferentes aportes, en primer lugar, está el término de transporte por difusión donde  $\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$  es el gradiente de concentración a la distancia  $x$  y al tiempo  $t$ . En segundo lugar, se tiene el aporte del transporte por migración debido al campo eléctrico,  $z$  y  $C$  son la carga y la concentración de la especie respectivamente y  $\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$  es el gradiente de potencial. Por último, se tiene la contribución convectiva, donde  $V (x, t)$  es la velocidad hidrodinámica en la dirección  $x$ . De las demás constantes que aparecen,  $F$  es la constante de Faraday,  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la temperatura. Debido a que la corriente eléctrica es proporcional al flujo de materia ( $J$ ) que llega al electrodo para efectuar una reacción electroquímica, la corriente que se registra estará en función de los aportes de difusión, migración y convección, como se describe en la Ecuación 7.

$$i = -nFAJ (x, t) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

A= área del electrodo (cm<sup>2</sup>)

n= número de electrones intercambiados

El transporte de carga es el otro proceso de la reacción al electrodo que incluye la etapa en la que la carga pasa a través de la interfase. Su velocidad para una reducción Ecuación 8 y para una oxidación Ecuación 9 se muestran a continuación:

$$V_{red} = k^0 e \left( -\frac{anF}{RT} (E - E^0) \right) C_{Ox}^S \quad \text{Ecuación 8}$$

$$V_{ox} = k^0 e \left( -\frac{(1-a)nF}{RT} (E - E^0) \right) C_{Red}^S \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

$k^0$  = constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones

$n$  = número de electrones transferidos

$T$  = temperatura

$F$  = constante de Faraday,  $F = 96485.34 \text{ C mol}^{-1}$

$E^0$  = potencial normal de la especie

$E$  = potencial aplicado

$\alpha$  = coeficiente de transferencia de electrones

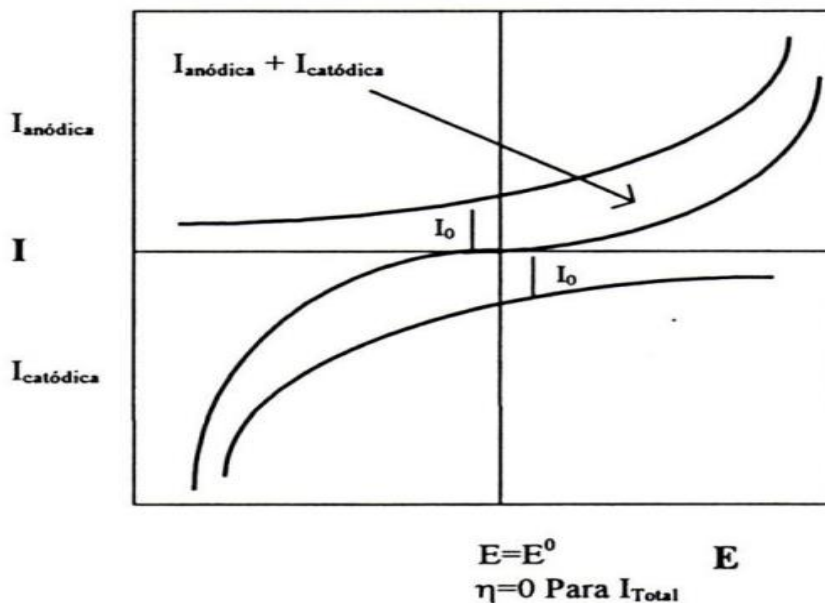
$C_{Ox}^S$  = concentración del oxidante en la superficie del electrodo

$C_{Red}^S$  = concentración del reductor en la superficie del electrodo

Para conocer la corriente total se tienen que tomar las contribuciones de corriente catódica y anódica mediante la Ecuación:

$$I_{Total} = nFAk^0 (v_{Red} - v_{Ox}) \quad \text{Ecuación 10}$$

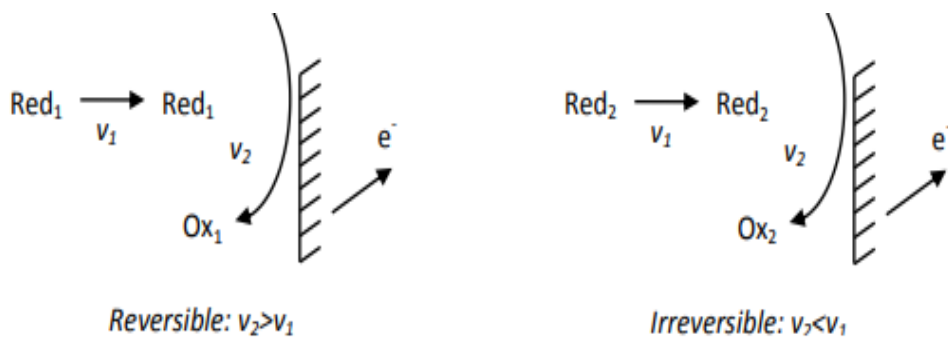
Como se observa en la Figura 8, para valores de  $\eta = 0$ , el valor de la corriente total es cero cuando la concentración del oxidante es igual a la del reductor, en este caso se habla de que las corrientes anódicas (de oxidación) y catódicas (de reducción) son iguales. Cuando las concentraciones del oxidante y del reductor son diferentes, la intensidad de corriente, en  $\eta = 0$ , tendrá un valor de  $I = I_0$  y en condiciones de equilibrio, el potencial  $E_{eq}$ , dependerá de las concentraciones de  $COx$  y de  $CRed$  descritas por la ecuación de Nernst.



**Figura 8.** Relación de I-E desde un punto de vista cinético para una reacción de transferencia de n electrones.

### 1.2.9 Reversibilidad e irreversibilidad

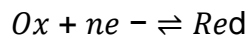
La reversibilidad termodinámica es aquel cambio que puede invertirse (producir un cambio de dirección) por medio de una modificación infinitesimal de signo contrario. Si el sistema no regresa a su estado original entonces se habla de un proceso irreversible. Este concepto también se aplica al caso de una reacción electroquímica, que se ve reflejada en la forma de las curvas  $i - E$ , puesto que la forma ideal se encuentra en el caso reversible, las especies intercambian los electrones rápidamente, el comportamiento cinético está gobernado por movimiento de los iones hacia el electrodo (control del transporte, por ejemplo, difusión) y no aparecen parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga al electrodo en el paso determinante de la reacción. Cuando el control cinético depende del proceso de transferencia de carga (la velocidad de transferencia de carga es más lenta que la velocidad de transporte de masa, por ejemplo, difusión) se dice que el proceso es irreversible y no se podrá regresar a las condiciones anteriores al invertir el sentido de la perturbación (Figura 9, derecha).



**Figura 9.** Proceso reversible (izquierda) e irreversible (derecha) al electrodo.

Si un sistema electroquímico sigue el comportamiento de la ecuación de Nernst o una ecuación derivada de ella, se dice que la reacción electroquímica es reversible (o nernstiana).





**Ecuación 11**

Readaptando;

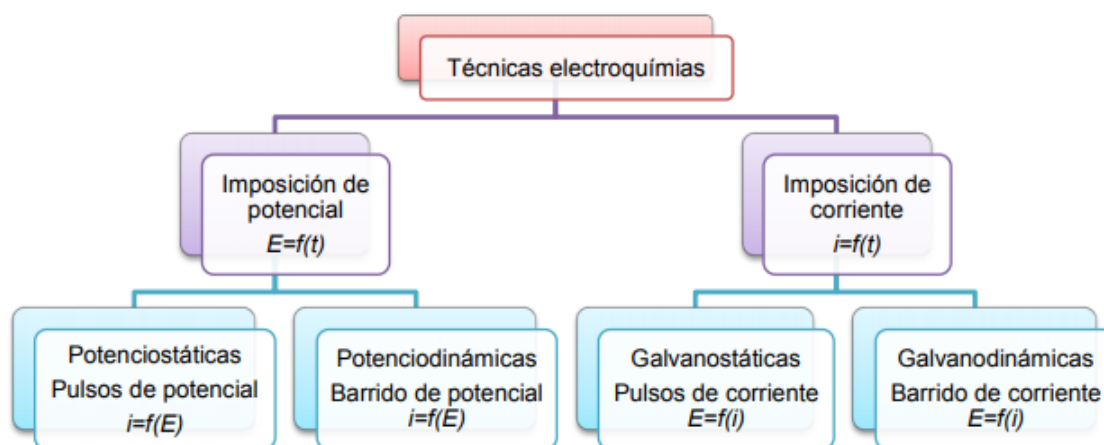
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{Ox}{Red}\right)$$

**Ecuación 12**

Sin embargo, un proceso puede parecer reversible o irreversible dependiendo de qué tan rápido se puedan detectar los procesos, se haga la perturbación y se restablezca el equilibrio (Skoog, Holler y Nieman,2001).

### **1.3 Técnicas electroquímicas**

De acuerdo con el tipo de perturbación que se imponga será el tipo de respuesta que se manifestará y de ella dependerá el tipo de información que se obtendrá para caracterizar a las moléculas, las reacciones al electrodo, la cantidad de analito y la forma en que acontece dicha transformación. Si se impone una diferencia de potencial se obtendrá una corriente de electrólisis; en cambio, si se impone una corriente constante la respuesta se manifestará por medio de un cambio de potencial en la interfase conductor/disolución. Las técnicas electroquímicas pueden dividirse de acuerdo en la manera en que realizan mediciones y la perturbación del sistema de acuerdo con la siguiente Figura 10.

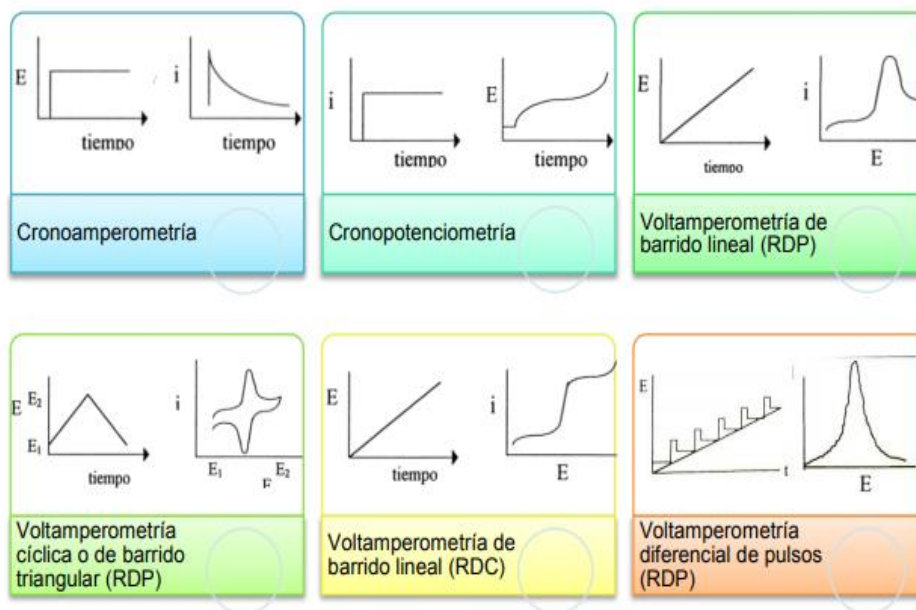


**Figura 10.** Clasificación de las técnicas electroquímicas transitorias.

Las técnicas electroquímicas forman un pilar importante en el análisis rutinario y permiten explicar fenómenos que, hasta su concepción, habían resultado indescifrables. Para que se lleve a cabo una reacción electroquímica debe provocarse una perturbación y generarse una respuesta de donde se puede obtener información que permitirá caracterizarla. Se tienen varios tipos de perturbación de acuerdo con la clasificación mostrada en la Figura 10. Por imposición de un pulso constante de potencial (cronoamperometría): Se impone una diferencia de potencial mediante un potencióstato y se registra la corriente obtenida en función del tiempo, manteniendo condiciones en estado estacionario (sin agitar). El transporte de masa en estas condiciones está regido por difusión y la curva  $i - t$  refleja la disminución de la concentración del analito en las cercanías del electrodo. Por imposición de una corriente constante (cronopotenciometría): Se obtiene como respuesta un cambio en la diferencia de potencial, el cual cambia hacia valores de potencial característicos del par redox, la concentración de la especie varía conforme ocurre la transferencia de electrones (reacción electroquímica) necesaria para mantener la intensidad de corriente constante hasta que la especie se acaba en las cercanías del electrodo,

es entonces cuando el potencial cambia hacia valores en que otra especie pueda aportar los electrones para seguir manteniendo la corriente constante. Técnicas que involucran la variación lineal de potencial con el tiempo ( $dE/dt$ ). Este tipo de técnicas utilizan un barrido de potencial que presenta velocidad constante (también se puede realizar un barrido de corriente). Una de las técnicas más difundidas por la información que puede aportar sobre los mecanismos de reacción de especies electroactivas es la voltamperometría; la cual se puede realizar en régimen de difusión pura (sin agitar) o bien en régimen de difusión convectiva (se hace al girar el ET, o manteniendo el goteo de mercurio constante), donde se encuentra clasificada la polarografía (Skoog, Holler y Nieman, 2001).

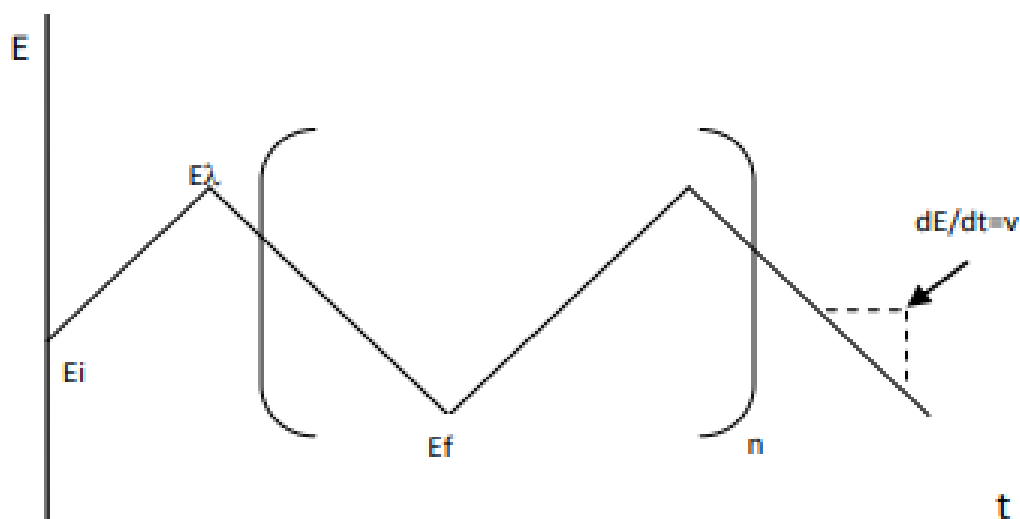
En la siguiente Figura 11 se muestra el programa de perturbación y la respuesta obtenida para cada técnica mencionada.



**Figura 11.** Diagramas de perturbación(izquierda) y patrones de respuesta típica obtenida de tales perturbaciones (derecha).

### 1.3.1 Voltamperometría cíclica

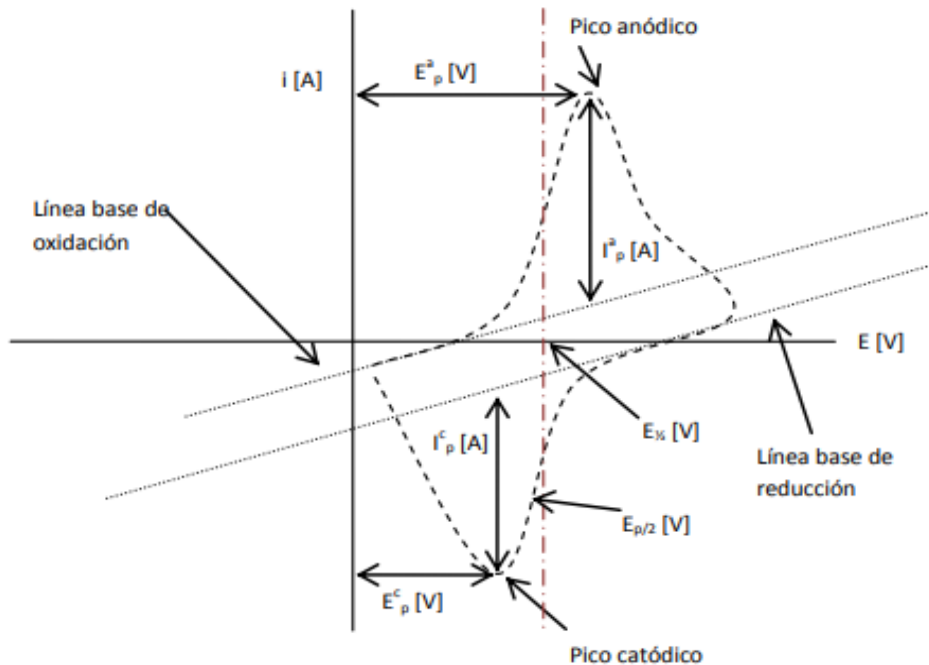
Una de las técnicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción es la voltamperometría cíclica, ya que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones químicas en que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas) y en la determinación de parámetros termodinámicos. Como se muestra en la Figura 12, la señal es de tipo triangular, es decir, a un número  $n$  de ciclos, sobre un electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura (sin agitar).



**Figura 12.** Programa de perturbación para voltamperometría de barrido triangular a  $n$  ciclos.

El ciclo suele darse varias veces, y los potenciales en los que acontece el cambio de la dirección de barrido reciben el nombre de potenciales de inversión ( $E_\lambda$ ). Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos. La respuesta consecuente se llama voltamperograma cíclico y se

obtiene al graficar la corriente leída al potencial asociado, en una curva del tiempo  $E = f(i)$ . En la Figura 13 se presenta un ejemplo de voltamperograma donde se señalan las magnitudes físicas de este patrón de respuesta, en el ejemplo, una electro oxidación.



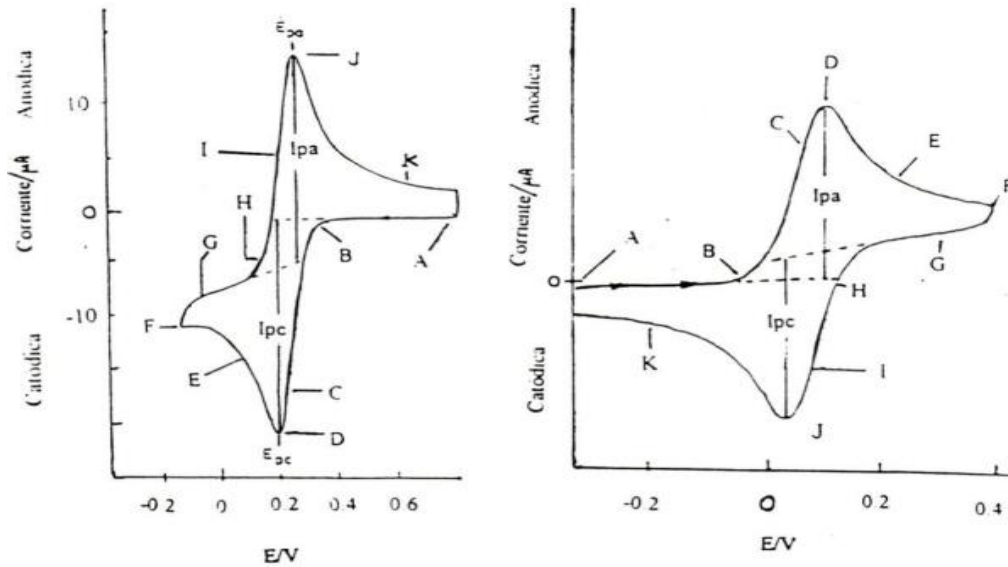
**Figura 13.** Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo con el convenio planteado por la IUPAC.

Esta técnica permite electroizar una especie e invertir el potencial para comprobar la formación de su par redox, de esta forma es posible dilucidar mecanismos de reacción. Al variar la velocidad de barrido se puede estudiar la cinética de las reacciones o bien, detectar la aparición de especies intermedias en procesos redox. Si se analiza una muestra con dos o más analitos presentes, su comportamiento es particular, por lo que el voltamperograma resultante no es necesariamente la suma de los voltamperogramas individuales de cada analito (Kissinger y Heineman, 1983).

En la Figura 13 se muestran los parámetros de un voltamperograma cíclico, donde:  $E_p^c$  = potencial de pico catódico,  $E_p^a$  = potencial de pico anódico,  $i_p^c$  = intensidad de corriente de pico catódico  $i_p^a$  = intensidad de corriente de pico anódico.

Considerando el ejemplo de la izquierda, la reducción de  $Fe^{III} (CN)_6^{3-}$  a  $Fe^{II} (CN)_6^{4-}$ . Primero se realiza el barrido de potencial desde un valor en donde no ocurre la electrólisis (punto A) y se llega a un valor en el que ocurre la electrólisis (punto B), la corriente ( $i_{catódica}$ ) crece exponencialmente en este punto (punto C). Conforme se sigue realizando el barrido de potencial la concentración de la especie en disolución disminuye cerca de la superficie del electrodo y como se realiza en condiciones de difusión pura, el aporte de masa por medio de difusión no alcanza a mantener una concentración en estado estacionario en la región cercana al electrodo porque la reacción de transferencia de electrones es mucho más rápida que la velocidad de difusión y ésta última es el paso determinante, por lo tanto la concentración de  $Fe^{III} (CN)_6^{3-}$  se agota y es cuando la corriente llega a un máximo (punto D). Posteriormente, al pasar el máximo se sigue realizando el barrido de potencial, ahora en condiciones limitadas por difusión la corriente disminuye debido a que no hay más compuesto que pueda llegar a la superficie del electrodo, en este punto la corriente es proporcional a  $t$  (Zotti, 1998).

Un análisis sistemático permite explicar el ejemplo de la de la Figura 14 en medio no acuoso (derecha), la oxidación de ferroceno a ferricinio, toda vez que se trata de un sistema reversible (Zotti, 1998).



**Figura 14.** Izquierda: Voltamperograma cíclico de la reducción de  $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ , en medio acuoso a partir de una disolución de  $K_4Fe^{II}(CN)_6$  6 mmol L<sup>-1</sup> en  $KNO_3$  1 mol L<sup>-1</sup>. E vs ECS, 50 mV s<sup>-1</sup>. Derecha: Voltamperograma cíclico de la oxidación de ferroceno,  $Fc$  1 mmol L<sup>-1</sup> en TBAP 0.1 mol L<sup>-1</sup>, en AN. E vs  $Ag^0/Ag^{1+}$ , 250 mV s<sup>-1</sup>. Se utiliza ET de Pt en ambos casos.

La ventaja de la voltamperometría cíclica es el hecho de que se genera una cantidad significativa del producto cerca del electrodo al hacer el barrido de potencial de  $E_1$  a  $E_2$ . Cuando el barrido de potencial se invierte de  $E_2$  a  $E_1$  (punto F) la corriente sigue siendo catódica (punto G) porque está en valores en donde aún puede reducir a Fe (III), posteriormente se llega a valores en donde comienza la Figura 14 Izquierda: oxidación de  $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$  (punto H a punto I), produciendo el compuesto inicial. La corriente se registra hasta que también llega a un máximo (punto J) y la corriente disminuye (punto K) conforme la cantidad de Fe (II) disminuye cerca del electrodo.

#### 1.4 Ecuación de Randles-Sevcik

La ecuación de Randles – Sevcik que aparece en la Ecuación 13 y 14 establece una proporcionalidad entre el perfil de la corriente obtenida del barrido del primer ciclo y la intensidad de corriente, concentración y velocidad de barrido:

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT}\right)^{1/2} n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Ecuación 13}$$

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde:

$i_p$  = intensidad de corriente de pico [A]

$n$  = número de electrones transferidos

$A$  = área superficial del electrodo [ $\text{cm}^2$ ]

$D$  = coeficiente de difusión de la especie electroactiva [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]

$C$  = concentración de la especie electroactiva [ $\text{mol cm}^{-3}$ ]

$v$  = velocidad de barrido [ $\text{V s}^{-1}$ ]

Para un sistema reversible la gráfica de  $i_p = f(v^{1/2})$  presenta el perfil de una línea recta, cuya pendiente permite extraer información analítica importante, como el número de electrones intercambiados o el valor del coeficiente de difusión de la especie electroactiva. Cuanto más rápida es la velocidad de barrido, mayor es la intensidad de corriente de pico, mientras el sistema continúe siendo reversible; sin embargo, si la especie electroactiva se está adsorbiendo en las inmediaciones del electrodo, la intensidad de corriente de pico es directamente proporcional a la velocidad de barrido en lugar de su raíz cuadrada.



Para especies irreversibles la ecuación de Randles–Sevcik se modifica debido a la corrección de términos cinéticos en la Ecuación 15 que aparece a continuación;

$$i_p = (2.99 \times 10^5) a^{1/2} nAD^{1/2} C v^{1/2} \quad 25^\circ\text{C} \quad \text{Ecuación 15}$$

Un criterio temprano para identificar la reversibilidad de un sistema consiste en realizar el cociente de las señales de corriente anódica y catódica para diversas concentraciones o diversas velocidades de barrido. Debe cumplirse que  $i_a^p = i_c^p = 1$  para una electroreducción y  $i_c^p = i_a^p = 1$  para una electrooxidación, donde la corriente debida a la especie que se genera al electrodo se coloca en el numerador del cociente (Allen y Foulken, 2000).

#### 1.4.1 Voltamperometría

Una serie de técnicas electroquímicas están en funcionamiento para la determinación de un número de analitos. Entre estos tipos, la voltamperometría se considera la más versátil. uno (Su *et al.*, 2011).

La voltamperometría se basa en la relación voltaje-corriente-tiempo que surge en una celda de tres electrodos; electrodo de referencia, de trabajo y contraelectrodo; tanto el actual como el potencial pueden ser medido y registrado. En voltamperometría, la posición del pico se refiere al químico específico. La especie y la densidad del pico dan la concentración de la especie de analito. Una serie de ventajas han hecho de esta técnica la herramienta electroanalítica más potente; da una señal de bajo ruido, puede realizar la detección de elementos múltiples ya que diferentes compuestos tienen potenciales de pico diferentes, el El paso de preconcentración (voltamperometría de extracción) lo ha convertido en la técnica más sensible (Wang, 1985).

El "análisis de eliminación" es una rama especial de la en 1931 (Scholz *et al.*, 2002) Zbinden introdujo la idea de análisis de stripping por primera vez, mejorando la sensibilidad a un nivel de subnanograma. En el análisis de extracción, el analito se concentra previamente en el electrodo de trabajo durante el paso de acumulación. Luego, en el segundo paso de la medición voltamétrica, el analito se elimina de la superficie del electrodo aplicando un escaneo de potencial. La combinación de pasos de preconcentración y medición hace que sea una técnica extremadamente sensible con respecto a las técnicas polarográficas directas. En el período de 1947-1960, aparecieron variantes modernas en métodos de pelado clásicos; el barrido lineal rápido fue el primero, seguido de onda cuadrada y voltamperometría de pulso (Farghaly *et al.*, 2014).

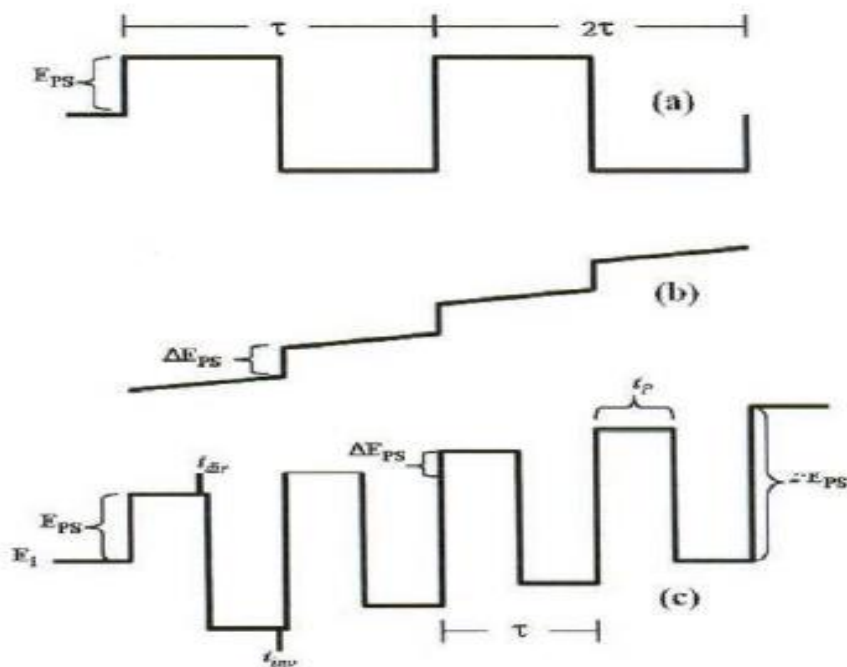
#### **1.4.2 Voltamperometría de onda cuadrada (VOC)**

La voltamperometría de onda cuadrada (VOC) es una técnica electroanalítica que se basa en la aplicación de un potencial en forma de escalón (Mhammedi *et al.*, 2011) en el cual se registra la corriente en el potencial más bajo (reducción) y luego en el potencial más alto (oxidación), la diferencia entre estas dos corrientes es la corriente máxima, que es directamente proporcional a la concentración de la especie química (Saha *et al.*, 2011). La SWV en comparación a otras técnicas electroanalíticas como la voltamperometría de pulso diferencial (DPV) y voltamperometría de pulso normal (NPV), es más sensible y selectiva cuando en la disolución existe más de una especie iónica (Chen *et al.*, 2017), además de que se producen voltamperogramas en tiempos muy cortos, la técnica es relativamente sencilla de aplicar y tiene bajos costos de operación (Oliveira *et al.*, 2016). Asimismo, los voltamperogramas de superficie redox son altamente sensibles a la cinética de la carga transferencia (Lovric y Komorsky, 1988; Komorsky y Lovric, 1989).

Según la teoría, la máxima función parabólica y la división del pico voltamétrico se usa para calcular la tasa formal constante, el coeficiente de transferencia, número de electrones intercambiado y el potencial formal de las parejas redox inmovilizado en la superficie del electrodo (O'Dea y Osteryoung,1993; Garay y Solis,2001).

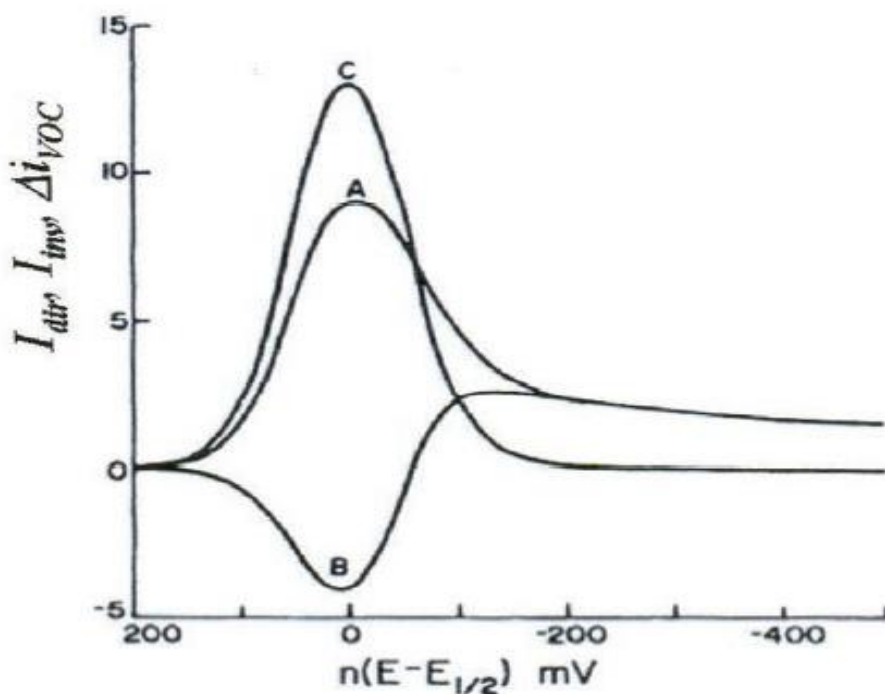
Desde principios de los años 50, Barker y Jenkias desarrollaron bases de la técnica denominada polarografía de onda cuadrada que consistía en la aplicación de un pequeño pulso electrónico de un potencial fijo a un nuevo valor, modulado por una pequeña onda cuadrada de pequeña amplitud, durante un periodo corto de 50 ms, midiendo la corriente justa antes del final del pulso. La técnica fue difícil de implementar debido a la relativa complejidad de la señal, y a las limitaciones de la electrónica de la época. Con el desarrollo de la informática, la técnica se adaptó a la forma sinusoidal de la voltamperometría de corriente alterna y paso por varias evoluciones notablemente gracias a los trabajos de Breyer, Kalousek y el matrimonio de Osteryoung, para llegar a la actualmente conocida VOC (Kissinger *et al.*,1996).

La señal de la perturbación electroquímica de la VOC donde representa que el potencial inicial se incrementa en el valor de la altura de pulso ( $E_{ps}$ ) durante un periodo  $t/2$ , ( $\tau=1/Fr$ =periodo de pulso) generando el denominado pulso directo y se invierte a un valor de  $2 E_{ps}$  manteniéndose en este valor el resto del tiempo del periodo  $\tau$ , (pulso inverso). Al iniciarse el nuevo periodo en el tiempo  $2 \tau$ , el pulso se desplaza en un valor de incremento de potencial  $\Delta E_{ps}$  con la cual se construye una perturbación escalonada como se presenta en la Figura 15 (Osteryoung,1993).



**Figura 15.** Representación de la señal de perturbación de la voltamperometría de onda cuadrada (a) función de tipo sinusoidal con una altura de pulso  $E_{ps}$  y un periodo de duración  $\tau$ ; (b) función de tipo rampa escalonada, con incremento de escalón de  $\Delta E_{ps}$ ; (c) combinación de señales precedentes para generar la perturbación de VOC (Rossiter y Hamilton, 1986).

La corriente se muestrea al final de cada meseta de potencial (medio ciclo) del pulso directo e inverso ( $t_1$  y  $t_2$ ), y cada ciclo de mediciones está confinado al periodo de cada onda que contiene al pulso directo y el inverso. La corriente puede presentarse como la corriente de pulso directo ( $I_{dir}$ , Figura 16), la del pulso inverso ( $I_{inv}$ , Figura 16) y/o corriente neta, diferencias de ambas corrientes ( $\Delta I_{voc}$  Figura 16), en función del potencial promedio de cada periodo (ciclo de onda cuadrada). La última relación produce voltamogramas en forma de picos gaussianos, con una excelente relación de sensibilidad Figura 16.



**Figura 16.** Voltamogramas de onda cuadrada teóricos calculados para una transferencia electrónica reversible: (A) corriente de pulso directo ( $I_{dir}$ ), (B) corriente de pulso inverso ( $I_{inv}$ ) y corriente total ( $\Delta i_{VOC}$ ). Dimensiones sin unidades (Bard,2000).

### 1.4.3 Voltamperogramas

El trazado de las curvas de corriente-potencial tiene por objetivo el estudio de la relación de la intensidad de la corriente que atraviesa el electrodo y su potencial a excepción en los casos particulares de capa fina, los electrodos modificados y el electrodo de pasta de carbono, la concentración de los solutos es un factor que no debe variar en la determinación de la curva experimental, la cantidad de materia que participa en la electrolisis debe ser insignificante con respecto a la cantidad total presente en solución. Esto se cumple si la intensidad de corriente es baja, de aquí la necesidad de operar con electrodos de superficies muy pequeñas (del orden de  $1 \text{ mm}^2$ ), llamados microelectrodos.

En general, se opera con mililitros de una solución conteniendo las especies electroactivas a concentraciones comprendidas entre  $10^{-4}$  y  $10^{-2}$  M, y una sal de electrolito soporte totalmente disociado en el medio considerado (a una concentración de 0.1M). El tiempo de trazado es de 10 a 15 minutos (en régimen de difusión estacionario) o de algunos milisegundos a 5 minutos (en régimen de difusión pura).

El potencial del electrodo de trabajo donde tiene lugar la reacción debe ser controlado con la ayuda de un electrodo de referencia que se sitúa lo más cerca posible al electrodo de trabajo. La electrolisis se lleva a cabo por la circulación de una corriente eléctrica, en donde la intensidad de corriente puede ser medida en un circuito exterior, con la ayuda de un tercer electrodo llamado contraelectrodo (el potencial del contra electrodo no tiene necesidad de ser controlado). Para imponer al electrodo de referencia un potencial bien controlado, se utiliza un equipo electrónico: el potencióstato, en cuyas puntas se conectan los tres electrodos. Este equipo proporciona automáticamente el potencial al electrodo de trabajo y mantiene un valor determinado de la diferencia de potencial entre este electrodo de trabajo y en el electrodo de referencia no hay transferencia de corriente. Para trazar un voltamperograma, se efectúa un barrido de potencial, modificado progresivamente el potencial seleccionado y se controla por medio del potencióstato, con ayuda de un generador de señales (White *et al.*, 1984).

## 1.5 Electroodos

### 1.5.1 Electrodo de trabajo

El carbono siempre se considera un sustrato de electrodo ideal, ya que tiene un rango de potencial amplio anódica, inercia química, baja corriente residual, fácil uso y bajo costo. Además, tiempo de respuesta rápido y puede fabricarse en diferentes dimensiones. La pasta de carbono (CP) es uno de los electrodos de carbono ampliamente utilizado debido a sus ventajas de corriente de fondo muy baja, naturaleza compuesta, incluida la facilidad de modificación y renovación (Wang, 2006). La modificación de electrodos de carbón mejora su respuesta electroquímica y selectividad hacia el analito.

Un gran número de electrodos de trabajo solidos han sido descritos en varios libros especializados (Tremillon,1993; Noel y Vasu,1990). El electrodo de trabajo está constituido por un alambre de un material conductor (platino y/o carbono vítreo que son materiales químicamente inertes), de un área alrededor de  $1\text{mm}^2$  envuelto en un material aislante, como, por ejemplo, el vidrio o el teflón. La constante intrínseca de la velocidad de transferencia de carga de la reacción electroquímica depende fuertemente de la naturaleza del electrodo.

El material del electrodo tiene una influencia más marcada en los sistemas lentos, por ejemplo, en solución acuosa, el electrodo de platino permite trabajar según el pH, de  $-1.1\text{ V}$  a  $+1\text{ V}$  (con respecto al electrodo normal de hidrogeno (ENH)). Este electrodo se puede recubrir en medio oxidante ( $E > V/\text{ENH}$ ) de óxido de platino que se disuelve a un potencial por debajo de  $0.65\text{ V}/\text{ENH}$ .

Además, se puede adsorber numerosas sustancias que provocan un corriente residual importante. El electrodo de oro es más inerte frente a agentes oxidantes

y permite alcanzar potenciales un poco más negativos (de alrededor de 500 mV) que aquellos que alcanza el platino. El grafito poroso es muy sensible a los fenómenos de adsorción y provoca corrientes residuales elevadas. El carbón vítreo, poco poroso, es favorable al estudio de los procesos anódicos, en particular cuando el oro y el platino puede adsorber sustancias orgánicas.

### **1.5.2 Electrodo de referencia**

Un electrodo de referencia es un electrodo cuyo potencial es constante y definido con gran precisión. Este potencial debe corresponder al potencial de equilibrio de una reacción electroquímica rápida y no limitada por fenómenos de difusión. Además, es deseable que la superficie del electrodo de referencia sea grande con respecto al electrodo de trabajo (alrededor de 10 veces) en la práctica se utilizan sistemas como  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Hg}/\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}/\text{HgO}$ ,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , a un pH dado, pero se puede utilizar igualmente cualquier electrodo sobre el cual se produce una reacción electroquímica rápida.

### **1.5.3 Electrodo auxiliar**

Cualquier metal inerte puede ser material del electrodo auxiliar y su forma no es tan importante como en el caso del electrodo de trabajo. Una corriente  $I$  pasa por el electrodo de trabajo a un potencial  $E$ , el contraelectrodo es llevado automáticamente (por medio del potencióstato) a un potencial tal, que la corriente ( $I$ ) la atraviesa y se lleva a cabo la reacción electroquímica correspondiente. Si se desea evitar la difusión hacia el electrodo de trabajo de las especies que se forman durante la electrolisis en el electrodo auxiliar, o evitar que estas especies sean reducidas u oxidadas de nuevo, se debe aislar el contra electrodo en un compartamiento separado (un tubo de vidrio cerrado con vidrio fritado o una



pastilla cerámica). En el Cuadro I se muestran algunos electrodos de referencia más usados en un medio acuoso a 25°C.

**Cuadro I.** Potenciales de electrodos de referencia en medio acuoso.

<b>Electrodo</b>	<b>Potencial (V/ENH0)</b>
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /KCl saturado	0.24
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /KCl 1M	0.28
Hg/HgSO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> saturado	0.65
Hg/HgO/NaOH 1M	0.14
Ag/AgCl/KCl 1M	0.22

#### 1.5.4 Corriente capacitiva

El fenómeno de la carga en la interfaz entre el electrodo/solución ocasiona una corriente capacitiva, cuando varía la carga interfacial con el tiempo como se ilustra en la Ecuación 16 (Tremillon,1993).

$$I_{\text{capa}} = \frac{dq}{dt}$$

**Ecuación 16**

Diferentes situaciones pueden presentarse, dependiendo de la técnica electroanalítica utilizada. Una evaluación precisa de la corriente capacitiva requiere tomar en cuenta el sistema completo de la celda electroquímica, en un arreglo de dos electrodos, por ejemplo, un electrodo de referencia y electrodo indicador idealmente polarizable, como la gota de mercurio. La  $R_{\text{cell}}$  es la resistencia de la solución entre los dos electrodos,  $C_d$  y  $C_{\text{REF}}$  las capacitancias de la doble capa del electrodo indicador y el electrodo de referencia.

La corriente capacitiva es, entonces la suma de una parte transitoria que disminuye exponencialmente en función del tiempo y de una corriente estacionaria  $\propto C_d$ . El valor de esta corriente capacitiva es proporcional a la velocidad de variación del potencial ( $v$ ) como aparece en la Ecuación 17;

$$E = E_{in} + vt$$

**Ecuación 17**

Donde aparece una corriente capacitiva continua, proporcional a  $v$  (constante), cuya variación en función de  $E$  sigue la forma de la capacitancia diferencial. Cuando el potencial varío linealmente, la corriente capacitiva es proporcional a  $v$ , por lo tanto, es preferible que dicho valor sea pequeño. En régimen de difusión estacionario, la obtención de un voltamperograma se realiza a velocidades de  $v$  inferiores a 10mV/s, lo que conduce a una densidad de corriente capacitiva de 0.1 a 0.5  $\mu\text{Acm}^{-2}$  (el orden magnitud de valores experimentales de  $C_d$  es en general 10 a 50  $\mu\text{Acm}^{-2}$ ) prácticamente despreciable comparado con la parte farádica de la corriente residual. En régimen de difusión pura, cuando se aumenta el valor de  $v$ , la corriente capacitiva, cuyo valor es proporcional a  $v$  aumenta más que la corriente farádica, la cual aumenta proporcionalmente a  $v^{-1/2}$  (en el caso de una reacción de transferencia de carga rápida o lenta). Debido a que el aumento de la corriente total obliga a cambiar la escala de medición, este efecto se traduce por una disminución aparente de la parte farádica del voltamperograma (Tremillon,1993).

### 1.5.5 Caída óhmica

El potencial y electrolisis aplicado a las puntas de celda electroquímica consiste en la diferencia de los potenciales de electrodo, más la diferencia potencial debido a la resistencia eléctrica interna  $R_{cel}$  de la celda, ósea, el producto ( $IR_{cell}$ ) llamado caída óhmica de potencial en la celda. La utilización de un montaje de tres electrodos puede disminuir este inconveniente, ya que la electrolisis se realiza entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, y el potencial del electrodo de trabajo es aplicado con respecto a un electrodo de referencia, en un circuito donde no pasa corriente. Los dos circuitos tienen puntos en común en la celda, lo que hace posible la existencia de la caída óhmica. Esta caída óhmica puede ser muy importante en el caso de solventes no acuosos que confieren a la celda electroquímica una resistencia eléctrica interna muy elevada. Actualmente existen potencióstatos equipados de dispositivos para corregir la caída óhmica y que funcionan según dos principios que describen a continuación (Southampton,1985; Kissinger y Heineman,1996; White *et al.*,1984; Staflej *et al.*,1995).

El principio más común de compensación de la caída óhmica está basado en la introducción de una resistencia de valor  $R_c$  cerca de  $R_{cel}$  en el circuito de medida de la corriente. Cuando  $I$  atraviesa esta resistencia, el potencial es cercano a la caída óhmica de la celda. Una fracción de este potencial se suma al potencial fijado para corregir el término  $IR_{cell}$  (feedback positivo) (Staflej *et al.*,1995).

El segundo principio de corrección de la caída óhmica está basado en la interrupción de la corriente en el curso del voltamperograma. Esto es, si durante el barrido potencial, la medida de la corriente que atraviesa el electrodo de trabajo es interrumpido durante un lapso corto, el potencial del electrodo de trabajo va a disminuir (de manera compleja debido a la descarga de la capacidad de la doble

capa) hasta alcanzar su valor de equilibrio. El seguimiento de la variación del potencial del electrodo en función del tiempo, después del corte de corriente permite acceder a esta caída instantánea de potencial (de un valor de  $IR_{\text{cell}}$ ) permitiendo igualmente acceder al valor de  $R_{\text{cell}}$ . Cortes periódicos de corriente de duración de 10 a 100 mS permiten la obtención de un valor confiable de la resistencia  $E_{\text{cell}}$  conservando el trazado de voltamperograma sin perturbación. Así, el valor de  $R_{\text{cell}}$  medido a diferentes valores de potencial puede ser introducido en el circuito de medida de corriente  $I$  (como  $R_{\text{cell}}$ ) y llevar a cabo una compensación óptima de la caída óhmica. El dispositivo este desarrollado para el caso de potencióstatos controlados por una computadora con un programa adecuado (Stafleij *et al.*, 1995).

#### **1.5.6 Influencia del solvente (intervalo de electro actividad)**

El solvente es el conductor por la adición del electrolito soporte que, cuando se hace variar el potencial de un electrodo inerte, se obtiene una corriente residual definida, hasta que el potencial alcanza valores extremos donde el solvente es oxidado o reducido. En este caso, se observa una corriente muy intensa llama muro de oxidación o reducción del solvente (en este caso, no está limitado por la difusión, ya que el compuesto consumido al electrodo es el solvente mismo). Ninguna oxidación o reducción del compuesto electroactivo se observa fuera del potencial comprendido entre estos dos límites, es decir, el intervalo de electro actividad.

Los potenciales a los cuales se llevan a cabo las reacciones electroquímicas pueden limitar el intervalo de electro actividad y esto depende del solvente (y más frecuentemente del pH, en el caso de soluciones acuosas). Así como el electrodo,

los sistemas son lentos. La utilización de solventes no acuosos permite la posibilidad de realizar estudios de voltamperometría cíclica de oxidaciones o de reducciones imposibles de llevarse a cabo en medio acuoso.

### **1.5.7 Elección de parámetros de trabajo de la VOC**

La búsqueda de los parámetros de operación de esta técnica de análisis debe orientarse hacia la obtención de una corriente de pico total ( $\Delta I_{VOC}$ ) óptima, cuya resolución ( $\Delta I_{VOC}/A^{1/2}$ ) sea máxima ( $A^{1/2}$  es el ancho de pico a la mitad de su altura), lo que se traduce por la obtención de una sensibilidad máxima (Bard, 2000).

Para el caso de un sistema reversible y rápido,  $\Delta I_{VOC}$ , es poco afectado por la variación de  $E_{ps}$ , pero altamente afectado por  $\Delta E_{ps}$ . Generalmente, un valor de  $\Delta E_{ps}$ , de 10 mv es adecuado como punto de partido; como en la voltamperometría de pulso, los valores óptimos de respuesta oscilan para valores de  $\Delta E_{ps}$  alrededor de 50 mv. Por otra parte, la altura de pico depende de la amplitud de pulso (dictada por la frecuencia); así la disminución de la amplitud de pulso ( $t_p$ ) provoca la disminución de las corrientes de pico, sin embargo, a valores demasiado grandes de  $t_p$  (frecuencias bajas) se provoca el ensanchamiento de los picos. La respuesta de la corriente depende de  $(t_p)^{-1/2}$  o  $Fr^{1/2}$ ; de hecho, se puede graficar la  $\Delta I_{ps}$  vs  $Fr^{1/2}$ , si se obtiene una relación lineal, es una evidencia de un proceso electroquímico controlado por difusión (Osteryoung,1993; Rossiter,1986; Bard, 2000).

Por otra parte, la variación del tiempo de análisis es proporcional a la relación  $(\Delta E_{ps}/t)$  o  $(\Delta E_{ps}+Fr)$ , relación que es equivalente a la velocidad de barrido de potencial en voltamperometría de barrido lineal; de manera que grandes valores

de  $\Delta E_{ps}$  p de Fr reducen el tiempo de análisis. En la práctica, la frecuencia normal de trabajo oscila entre valores de 10 a 1000 Hz (Bard, 2000).

Para el parámetro  $E_{ps}$ , estudios de la variación de  $\Delta I_{VOC}/A^{1/2}$  en función de  $E_{ps}$  pueden dar su valor óptimo, que para sistemas reversibles y rápidos oscila también alrededor de 50 mV (Osteryoung, 1993).

## 1.6 Aplicaciones

Conforme a las ventajas de la VOC, con respecto a otras técnicas impulsionales aplicadas en régimen de difusión pura, como la VDP, generalmente la sensibilidad y el límite de detección son mejores con la VOC, cuando se analizan sistemas reversibles, dado que se tiene la contribución de la corriente del pulso inverso, que incrementa el valor de la  $\Delta I_{VOC}$ . Dicha ventaja disminuye a medida que la reversibilidad del sistema analizado decrece; sin embargo, a igualdad de respuesta, generalmente la ventaja de la VOC reside en el mejor tiempo de análisis con respecto a otras técnicas impulsionales.

Otra ventaja es que la VOC permite utilizar velocidades más rápidas que en la VDP, siendo una de las principales ventajas de la primera sobre la segunda, dado que la VDP regresa a la línea base, para reestablecer la capa de difusión, antes del siguiente pulso. En el caso de VOC, dado que la capa de difusión no se renueva, si se analiza un proceso reversible durante el pulso directo, se realiza la reacción redox de interés, mientras que, durante el pulso inverso, se realiza la contrarreacción, produciendo de esta manera dos corrientes farádicas de signo opuesto. La relación de  $i_{inv}/i_{dir}$  es aproximadamente de 1 para un sistema rápido, reversible, mientras que esta relación disminuye, según cambia la reversibilidad

y/o la cinética del sistema (o presencia de reacciones secundarias acopladas) (Rossiter,1986).

Esta es una técnica especialmente bien adaptada para aplicaciones ambientales, tales como la determinación de cationes metálicos (Buffle, 2005). Los límites de detección para algunos cationes han sido reportados en el orden de  $10^{-8}$  mg/L (Kaiffer,1999). Además, cuando se tienen mezclas complejas de especies con potenciales redox cercanos, el “método diferencial “de la corriente total permite en muchos casos la resolución de picos separados para cada especie, siendo cada pico, proporcional a la concentración de cada especie en particular.

### **1.6.1 Voltamperometría sobre electrodos modificados**

La modificación de superficies de electrodos de trabajo ha sido desarrollada en los últimos diez años. Los electrodos modificados por un polímero conductor (o no conductor), que contiene sustancias electroactivas responden a la necesidad de abordar aspectos, que se pueden considerar nuevos, en el campo de la electroquímica, como son; estudio de propiedades electroquímicas de compuestos inmovilizados en la superficie de electrodos, en particular disponer de un método electroquímico de estudio de compuestos insolubles, controlar la estructura de la interfaz electrodo/solución con el fin de controlar la eficacia y la selectividad de la reacción electroquímica. Y lograr en forma general una electrocatálisis (o una catálisis electro asistida) de reacciones en solución.

Esta técnica hace uso, en cierto caso, al principio de la voltamperometría de la especie adsorbida o en capa fina. En este caso, la sustancia electroactiva es generalmente confinada en el seno de un polímero depositado en la superficie del electrodo. La transformación electroquímica tiene lugar en el seno de la

película delgada impregnada por la solución electrolítica. La adsorción es el método más sencillo para fijar compuestos electroactivos en la superficie de un electrodo (Perret *et al.*, 2000).

### **1.6.2 Nanotubos de carbono**

Los nanotubos de carbono (NTC's) son alótopos del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos, fueron descubiertos accidentalmente por S. Iijima, ya que en un principio se pensó que eran fullerenos. Su estructura puede ser procedente de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. Debido al grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, muestran distinto diámetro y geometría interna (Iijima, 1991).

Existen diferentes tipos de NTC's en función de las capas de grafito que los forman, estos pueden ser nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT's por sus siglas en inglés) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's) que pueden considerarse como capas de láminas de grafito enrolladas concéntricamente donde cada átomo de carbono está unido con otros tres mediante hibridación  $sp^2$ .

Así como las nanofibras de carbono (CNF por sus siglas en inglés) que representan una forma más desordenada de los MWCNT's, manteniendo su estructura tubular. Estos nanomateriales presentan buenas propiedades físicas como son su densidad, resistencia y conductividad térmica, que resultan interesantes en la creación de nuevos nanomateriales, por ejemplo, se han preparado materiales a base de MWCNT's y polímeros con aplicaciones muy diversas (Vast *et al.*, 2009; Araújo *et al.*, 2005).



La funcionalización se define como la modificación de propiedades por la adsorción de átomos o moléculas en las paredes exteriores de los nanotubos de carbono. Se pueden obtener cambios en las propiedades físicas de la superficie de estas nanopartículas, como lo son la solubilidad y dispersión, las cuales son importantes en las propiedades biológicas de los NTC's, ya que les permite tener una mejor Interacción con moléculas biológicas (Enyashin y Ivanovskii,2007; Wang *et al.*, 2009).

Debido a sus excepcionales propiedades térmicas, mecánicas, ópticas y electrónicas (Yu *et al.*, 2007; Kwon *et al.*, 2016) los nanotubos de carbono han sido investigados para su aplicación en diferentes campos tales como: almacenadores de hidrógeno, baterías, matrices poliméricas, soportes catalíticos, celdas solares, sensores, biosensores y componentes electrónicos (Aqel *et al.*, 2012; Gyun *et al.*, 2012; Seo *et al.* 2014; Zaporotskova *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2017). Se han realizado grandes esfuerzos en la búsqueda de una nueva clase de sensores químicos que presenten las características más importantes que se desean en la detección de gases: sensibilidad, selectividad y estabilidad.

Los NTC son candidatos ideales para ser usados como un material sensible debido a su excelente capacidad de adsorción, alta área superficial con relación al volumen, habilidad de ajustar las propiedades electrónicas de las nanoestructuras por ajuste de la composición y tamaño, reducción del tamaño del dispositivo y presentan una fácil configuración como quimiresistores o transistores de efecto de campo (Contés *et al.*, 2013; Meyyappan *et al.*, 2016; Zaporotskova *et al.*, 2016; Tang *et al.*, 2017). Sin embargo, su implementación ha sido limitada debido a que los nanotubos presentan fuertes interacciones entre sus orbitales  $\pi$ , lo que genera aglomeraciones micrométricas difíciles de separar

(Rastogi *et al.*, 2008; Won *et al.*, 2012; Fujigaya *et al.*, 2015; Nie *et al.*, 2017, Ortíz *et al.*, 2017). La solubilidad de los NTC es necesaria para (i) facilitar su manipulación y alcanzar un producto con específicas características, (ii) examinación química y física de los materiales permitiendo una fácil caracterización y (iii) no afectar el resultado de desempeño eléctrico y mecánico del material (Vaisman *et al.*, 2006; Nie *et al.*, 2017). Existen dos métodos para la dispersión de nanotubos de carbono: mecánico y de funcionalización, empleando tratamientos no covalentes o covalentes (Cheng *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2012).

Los procesos mecánicos de dispersión involucran ultrasonido. El tratamiento de funcionalización se realiza mediante tratamientos covalentes, donde se involucran ácidos concentrados a elevadas temperaturas. Este método aumenta considerablemente la dispersión de los materiales, sin embargo, dañan severamente su estructura intrínseca disminuyendo sus propiedades (Kharisov *et al.*, 2014; Al-Hamadani *et al.*, 2015; Cui *et al.*, 2017; Hirano *et al.*, 2017). Por el contrario, los tratamientos no-covalentes empleando surfactantes y polímeros es una alternativa viable debido a que es un procedimiento relativamente fácil de realizar y no se alteran o dañan las paredes de los nanotubos. Algunos de los solventes empleados para este fin son: dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona dodecilsulfato sódico (SDS), acetona, tolueno, diclorometano, etanol, polivinilpirrolidona, Triton X (Vaisman *et al.*, 2005; Cao *et al.*, 2011; Song *et al.*, 2014; Fujigaya *et al.*, 2015; Ortíz *et al.*, 2016; Ramos *et al.*, 2017).

## 1.7 Quitosano

Diversas investigaciones han estudiado biomateriales para la degradación y determinación de metales pesados. No solo los nanotubos de carbono han atraído la atención por sus propiedades mecánicas y químicas. Uno de los aspectos de interés es la presencia de defectos en su superficie, ya sea mediante sustitución atómica o mediante la generación de huecos, debido a que pueden mejorarse sus propiedades mediante absorción (Kang, 2006; Li *et al.*, 2008; Zobelli *et al.*, 2006).

El quitosano (CH) es un biopolímero que ha generado un enorme interés debido a sus diversas ventajas como bajo costo, fácil disponibilidad (por desacetilación de la quitina, por ser el segundo biopolímero más abundante), cuenta con una carga positiva, biocompatibilidad, actividad antimicrobiana y su naturaleza hidrofílica que facilita la adhesión y proliferación. Es insoluble en ácidos débiles (pH <6.3) y puede ser procesado fácilmente en películas y soportes porosos. Sin embargo, la poca flexibilidad en la regulación de propiedades mecánicas y los límites de degradación limitan su uso. No obstante, (Chien-Yang *et al.*, 2005; Shao-Feng *et al.*, 2005) han reportado la fabricación de sistemas híbridos y compositos basados en quitosano con el propósito de mejorar sus propiedades mecánicas.

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono (NTC) por Lijima (1991), estos han despertado un gran interés debido a sus excepcionales propiedades físicas: modulo elástico comparable al del diamante (> 1 TPa), tamaño pequeño, alta resistencia y excelentes propiedades térmicas y electrónicas (Popov, 2004; Bokobza, 2007; Hsiao-Fen *et al.*, 2007) han realizado diversas investigaciones, con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas, incorporando nanotubos de carbono a matrices poliméricas con relativamente buenos resultados; se han estudiado compositos CHNTC para aplicaciones en biosensores (Luo *et al.*;

2005, Xuecai, 2005); también los NTC han sido cubiertos con quitosano por (Liu *et al.*, 2005); además un artículo reporta la preparación de MWNTC con un pequeño porcentaje de CH para su aplicación en ingeniería tisular (Abarategi *et al.*, 2008).

## **1.8 Hipótesis**

La modificación del electrodo de carbón vítreo con nanotubos de carbono amplifica la señal para la detección de iones mercurio (II) en concentraciones menores de las indicadas en la NOM-201-SSA1-2015.

## **1.9 Objetivos**

### **1.9.1 Objetivo general**

Analizar la sensibilidad de electrodo de carbón vítreo modificado con nanotubos de carbono de capa múltiple para la detección de ion mercurio (II) y en medio acuoso por voltamperometría de onda cuadrada.

### **1.9.2 Objetivos específicos**

- Detección de ion mercurio (II) por voltamperometría cíclica en medio acuoso.
- Detección de ion mercurio (II) en medio acuoso por voltamperometría de onda cuadrada.

- Determinar la concentración de ion mercurio (II) en medio acuoso con electrodo de carbón vítreo modificado con nanotubos de carbono de capa múltiple.
- Comparar las concentraciones de ion mercurio (II) en medio acuoso detectadas con electrodo de carbón vítreo modificado con nanotubos de carbono con respecto a la NOM-201-SSA1-2015.
- Validar el método de voltamperometría de onda cuadrada para la detección de ion mercurio (II) en medio acuoso.

## **2. Materiales y Métodos**

### **2.1 Preparación de la muestra**

Todos los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico y de la más alta pureza. Se trabajó con un estándar de Hg (II) de 100 mg/L preparada con HgCl<sub>2</sub> (Merck®) en agua desionizada ultra pura (conductancia <0.3 µS), como electrolito soporte se utilizó HCl (Sigma-Aldrich®, 37 %) 0.1 M. Durante los experimentos de caracterización electroquímica, se empleó K<sub>3</sub>[Fe (CN)<sub>6</sub>] (Sigma-Aldrich®) 1 mM y KCl (Sigma-Aldrich®) 0.1 M como electrolito soporte.

### **2.2 Funcionalización y purificación de nanotubos de carbono de capa múltiple (MWCNT).**

Se pesaron 0.5 g de MWCNT (Sigma Aldrich®), se calentaron a 200 °C por 60 min para eliminar impurezas. Posteriormente, se realizó una digestión en HNO<sub>3</sub> (70 %, Sigma Aldrich®) 3 M mediante un reflujo durante 7 continuas a una

temperatura de 120 °C, enseguida se filtró (filtro Whatman No. 2) y secó en estufa por 1 h a 35 °C, finalmente se lavó con agua desionizada.

### **2.3 Modificación del electrodo de carbón vítreo con MWCNT**

Se prepararon 10 mL de quitosano al 0.5% en CH<sub>3</sub>COOH ( $\geq 99.7$  %, Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) 2 M. La disolución se llevó a ultrasonido (Chicago Electronic<sup>®</sup>) durante 30 minutos, con el fin de obtener una mejor dispersión y eliminar microburbujas de aire. A partir de los MWCNTs previamente purificados y funcionalizados, se agregaron 25 mg a la disolución de quitosano, enseguida se homogenizó en un agitador magnético durante 45 minutos. Después se agregaron 50  $\mu$ L de la disolución en la superficie del electrodo de carbón vítreo ( $\Phi = 3$  mm), previamente pulido alúmina en polvo (3  $\mu$ m). Se dejó secar hasta observar una dispersión uniforme, se sumergió en NaOH (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>,  $\geq 97$  %) 0.1 M durante 5 minutos para eliminar trazas de CH<sub>3</sub>COOH; se enjuagó con abundante agua desionizada y 10 mL de etanol (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, 95%). Por último, se dejó secar el electrodo durante 2 horas y se utilizó de inmediato para los experimentos.

### **2.4 Instrumentación**

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica (Pyrex) con arreglo de tres entradas. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE) y un electrodo de alambre de platino (Ag/AgCl) como electrodo auxiliar. Las mediciones de voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría de onda cuadrada (SWV), se realizaron en un potenciostato/galvanostato VSP-300 Bio-LogicScience Instruments, con el software EC-Lab<sup>®</sup> V.10.32. El pH fue ajustado con adiciones de NaOH 0.1 M, utilizando un pH metro. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

## **2.5 Procedimiento analítico**

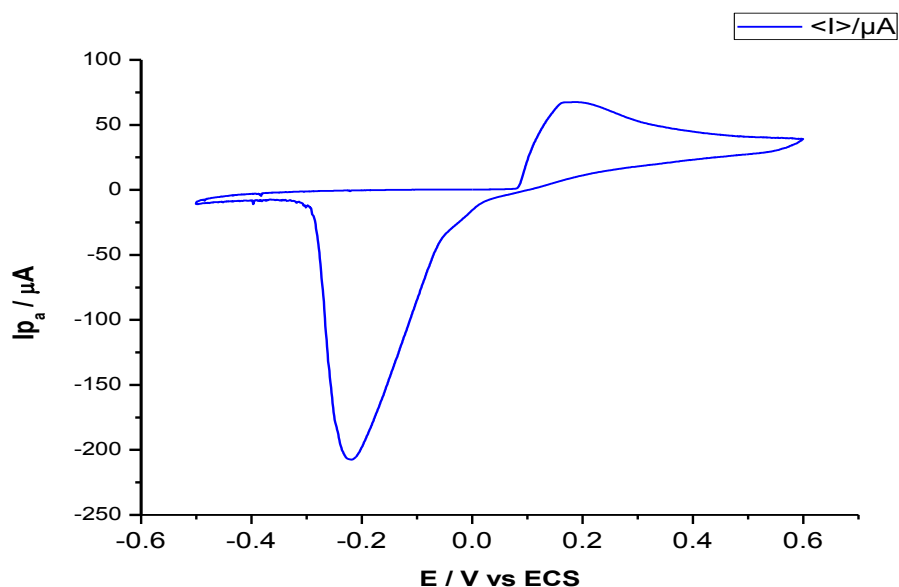
Las mediciones de las disoluciones de Hg (II) se realizaron en una solución de HCl 0.1 M a pH 3 (electrolito soporte). El electrodo modificado (MWCNT-Chit) se empleó como electrodo de trabajo y con él se midió la corriente pico de muestras de iones Hg (II) con concentración conocida. El electroanálisis se inició en un potencial de -0.3 V vs ECS, por 180 s (tiempo de deposición) para la acumulación del analito en la superficie del electrodo. Enseguida se realizó la voltamperometría de onda cuadrada bajo las condiciones óptimas del método: altura de pulso de 25 mV, frecuencia de 25 Hz y altura de paso de -5 mV.

## **3. Resultados y Discusión**

### **3.1 Detección de ion Hg (II) por voltamperometría cíclica**

Para la optimización de parámetros se consideró la sensibilidad y la forma de pico, así mismo se hicieron diversos barridos exploratorios para conocer las características electroquímicas de la especie de Hg (II) por voltamperometría cíclica como se muestra en la Figura 17, ya que esta técnica permitió estudiar el mecanismo de reacción debido a su rapidez en el proceso redox. Por lo tanto, se obtuvo un potencial inicial de -0.5 mV y un potencial final de 0.5 mV, con 5 ciclos, una velocidad de barrido 100 mV/s, como electrodo auxiliar se utilizó ECS (electrodo de calomel saturado) como contraelectrodo Ag/AgCl y el electrodo de trabajo que fue carbón vítreo en HCl 0.1 M. Así mismo en la Figura 17 se indica la mayor altura de pico donde se obtuvo un potencial de -0.22 V mediante

voltamperometría cíclica con electrodo de carbón vítreo, en donde se indica que la máxima corriente fue reducción electroquímica.



**Figura 17.** Voltamperometría cíclica de la especie  $Hg^{+2}$  a 0.5 ppm en HCl a 0.1 M con un tiempo de deposición de 180 segundos.

Con respecto a el efecto del electrolito soporte, debido a que es esencial para obtener un filo agudo y reproducible en las señales de medición de extracción voltamperométrica de Hg (II) (Bonfil *et al.*, 2000; Pinilla *et al.*, 1994; Muñoz *et al.*, 2006; Giacomino *et al.*, 2008; Laschi *et al.*, 2006). Posteriormente se trabajó con 3 diferentes soluciones electrolíticas  $HNO_3$ , Buffer y HCl para evaluar la corriente máxima. Sin embargo, a diferencia del  $HNO_3$  y Buffer, el HCl fue elegido no solo porque ampliamente es utilizado para la detección electroquímica de Hg (II) (Pinilla *et al.*, 1994; Giacomino *et al.*, 2008; Mandil *et al.*, 2010), sino que el HCl presenta iones cloruro en la solución por lo que hace la formación de cloro complejos con Hg (II) en la solución además de que es importante para



garantizar la estabilidad de Ag del contra electrodo (Ag/AgCl) particularmente para la determinación de Hg (II) (Laschi *et al.*, 2006) asimismo, promueve la formación del pico con un potencial más alto, mientras mejora la sensibilidad y baja el fondo de corriente (Bernalte ,Sanchez y Gil, 2011).

### **3.2 Parámetros instrumentales de Hg (II) por voltamperometría de onda cuadrada**

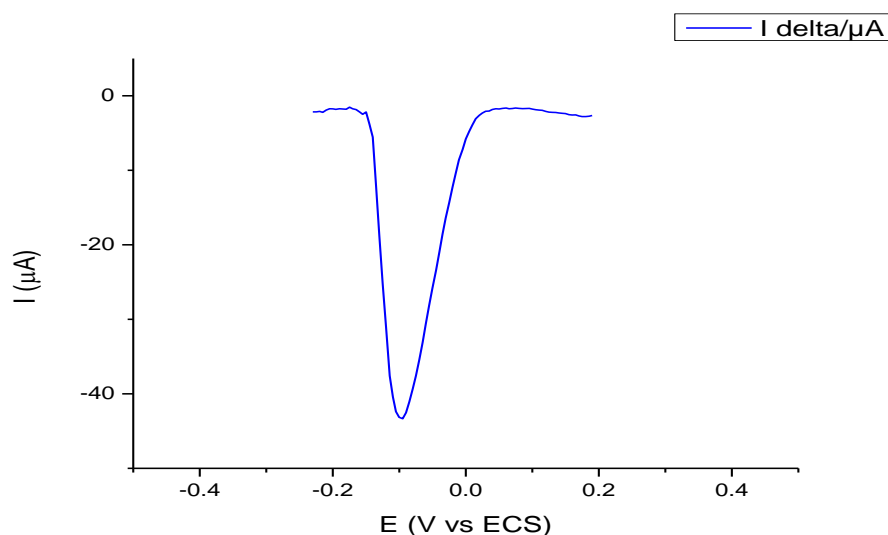
Una vez establecido el potencial inicial en la señal de respuesta a -0.5 mV a 0.5 mV, se presentó un aumento en la deposición de Hg (II) en la superficie del electrodo, lo que condujo a un aumento en la formación del pico. Sin embargo, se obtuvieron burbujas de hidrogeno que pudieron haber interferido con la deposición del metal en la superficie del electrodo.

De igual forma el efecto de la amplitud, frecuencia, potencial de paso, potencial y tiempo de deposición para la determinación de Hg (II) fueron de gran importancia, para este propósito se realizó la medición de concentración más baja que fue 0.05 mg/L por triplicado. El tiempo de deposición se llevó a cabo de 15 s a 180 s, siendo 180 s óptimo debido a que disminuía el efecto de saturación de la superficie del electrodo, además de que la formación del pico no presenta interferencia en el análisis y permaneció constante durante los 5 ciclos. Por lo tanto, se usó un tiempo de disposición de 180 s para todas las mediciones.

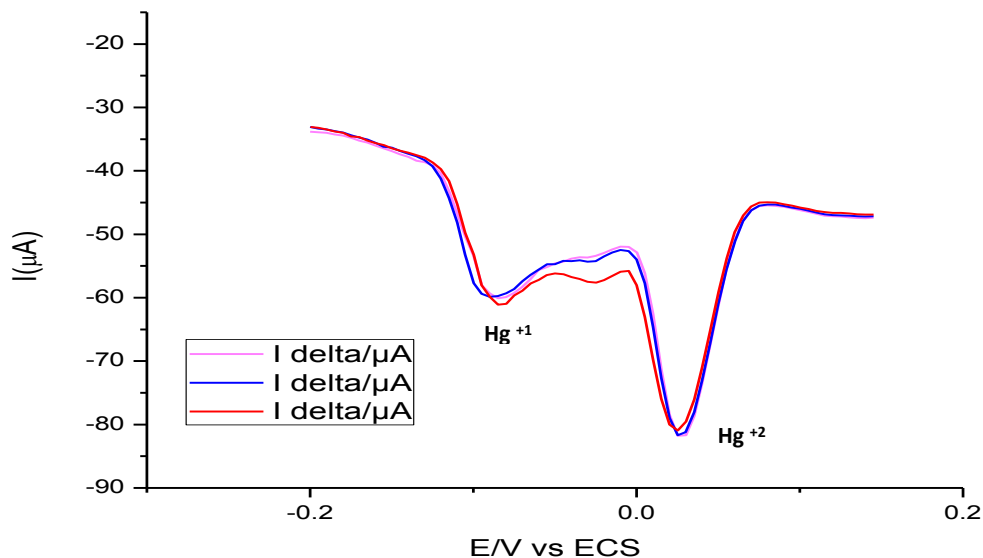
La influencia de la amplitud se llevó a cabo de 10-50 mV por lo que se obtuvo una señal de separación de aumento hasta 25 mV, luego disminuyo y el pico presento ensanchamiento. Así mismo se observó el mismo comportamiento cuando la frecuencia variaba de 5 a 50 Hz siendo un valor óptimo de 25 Hz. El potencial de paso variaba en el rango de -1 a -10 mV donde hubo un aumento de

señal a -5 mV. Del mismo modo, se obtuvo una velocidad de exploración de 100 mV/s<sup>-1</sup>. Cada uno de estos parámetros ayudó a controlar la saturación y mantener la linealidad en función al aumento de carga (Giacomino, Abollino, Malandrino y Mentasi, 2008).

Posteriormente, una vez establecidos los parámetros para el análisis de Hg (II) por voltamperometría cuadrada se relacionó la intensidad de corriente del voltamperograma con la concentración química de la especie en solución. El voltamperograma que se ilustra en la Figura 18 indica los resultados del electrodo de grafito vidriado sin modificar y las variables utilizadas en la medición. Por otro lado, en la Figura 19 se indica los resultados del electrodo de grafito vidriado modificado con MWCNT-Chit, así como los parámetros utilizados en la medición.



**Figura 18.** Voltamperometría de onda cuadrada en electrodo sin modificar de Hg<sup>+2</sup> a 0.5 ppm en HCl a 0.1 M con altura de pulso de 25 mV, ancho de pulso de 250 mV, altura de paso de -5 mV con intervalo de 10 mA y con un tiempo de deposición de 180 segundos.



**Figura 19.** Voltamperometría de onda cuadrada con electrodo modificado. Detección de la especie  $\text{Hg}^{+2}$  a 0.5 ppm en HCl a 0.1 M. Altura de pulso de 25 mV, ancho de pulso de 25 mS, altura de paso de -5 mV con intervalo 10 mA y con un tiempo de deposición de 180 segundos

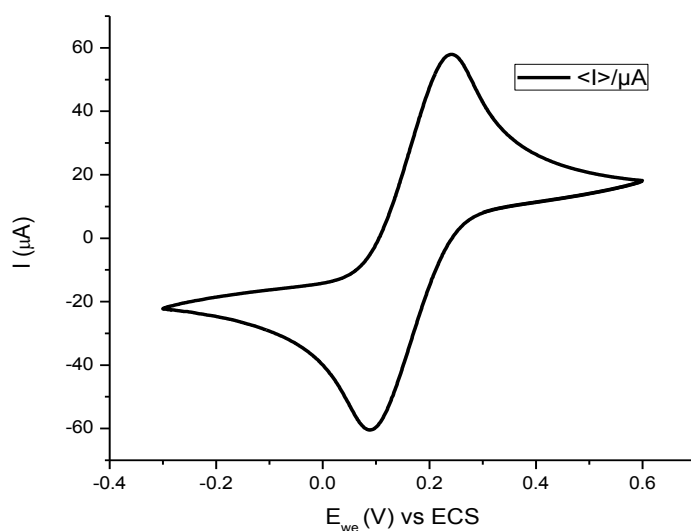
### 3.3 Estudios voltamperométricos

Los picos que se ilustran en la Figura 19 se indica la presencia de Hg (II) donde se representa claramente la capacidad de identificar los 2 estados de oxidación. El cual puede atribuirse a la adsorción específica del mercurio sobre las nanopartículas de quitosano con MWCNTs. Del mismo modo en la Figura 19 se observa la señal para el electrodo de carbón vitreo modificado con MWCNTs-Chit donde se presenta la formación de dos picos, por lo que se infiere que la sensibilidad de los nanotubos puede detectar los 2 estados de oxidación del mercurio ( $\text{Hg}^{+2}$  y  $\text{Hg}^{+1}$ ) ya que la separación de carga es mayor, por lo tanto, se puede concluir que la interacción de los MWCNTs-Chit puede aumentar con éxito la señal electroquímica. De igual forma Berlate y colaboradores señalan que la fuerte respuesta de conductancia entre MWCNT a la exposición a  $\text{Hg}^{+2}$  es

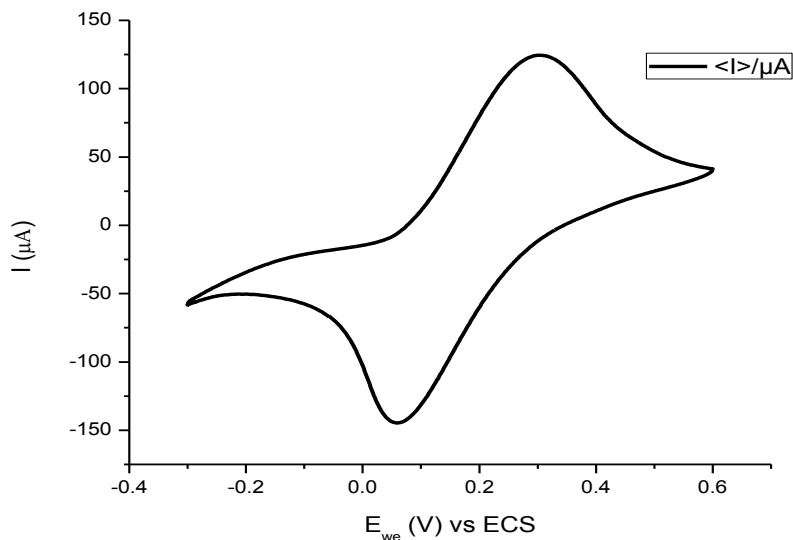
causado por la fuerte reacción redox entre MWCNT y  $\text{Hg}^{+2}$  en el que el mercurio se reduce a  $\text{Hg}^0$  y se deposita en las paredes de los nanotubos. Así mismo mencionan que la selectividad que tienen es debido a los diferentes potenciales estándar de los iones metálicos que indican que los iones  $\text{Hg}^{+2}$  son los únicos que pueden ser termodinámicamente favorablemente reducido por los MWCNT (Kem, Lee y Hong,2009).

### 3.4 Modificación del electrodo de grafito vidriado y verificación de transferencia electrónica

Se realizó el procedimiento de voltamperometría cíclica (VC) para verificar la capacidad de transferencia electrónica en el sistema del electrodo modificado con nanotubos de carbono. Primero se efectuó en el electrodo de grafito vidriado sin modificar como se muestra en la Figura 20, y posteriormente, esta misma prueba con la modificación superficial como se indica en la Figura 21.



**Figura 20.** Voltamperometría cíclica de ferrocianuro de potasio 4mM en KCl 0.1 M sobre grafito vidriado sin modificar y velocidad de barrido de 100 mV/s.



**Figura 21.** Voltamperometría cíclica de ferrocianuro de potasio 4mM en KCl 0.1 M sobre grafito vidriado modificado con nanotubos de carbono y velocidad de barrido de 100 mV/s.

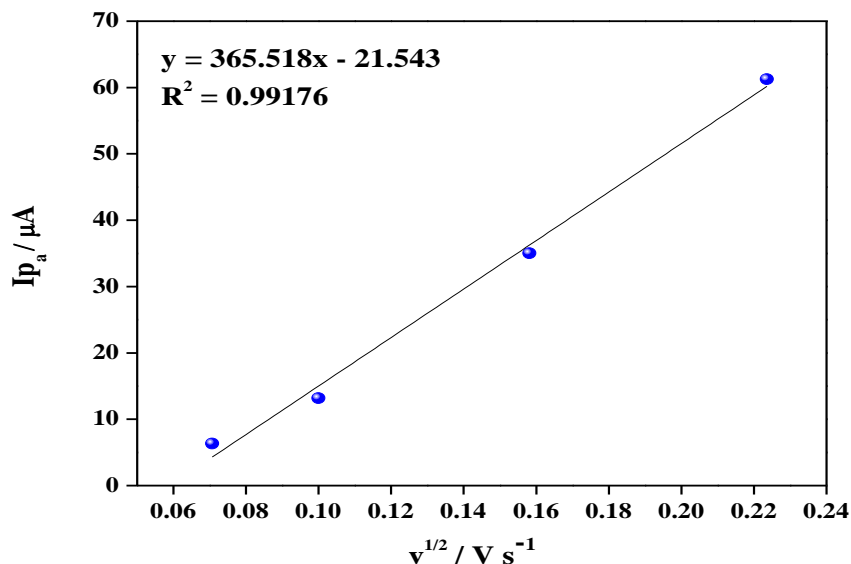
En la Figura 20 y 21 aparece una voltamperometría cíclica de ferrocianuro donde hubo un aumento de la corriente pico después de la modificación de los MWCNT-Chit en la superficie del electrodo. Además, la separación anódica a catódica estrecha sugiere la transferencia de electrones mejorada que atribuye a los defectos de los MWCNT por lo que el rendimiento es indicativo a la mayor conductividad, electro actividad y transferencia electrónica.

Mediante VC, se determinó el área de trabajo efectiva, al analizar el proceso reversible del par  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ , con base a la ecuación de Randles-Sevcik que se indica en la Ecuación 7;

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

**Ecuación 18**

$$I_p = 18.0016$$



**Figura 22.** Relación entre la corriente pico anódica,  $I_p$  y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido  $v^{1/2}$ .

Con respecto a la Ecuación de Randles, se obtuvo un área de superficie de los MWNTCs-Chit de  $0.012 \text{ cm}^2$  mejorando la transferencia de electrones del electrodo de carbón vítreo (Arotiba, Baker, Mamba y Iwuoha, 2011). Por lo que, de acuerdo con la ecuación del ángulo de fase es directamente proporcional a la resistencia de transferencia de carga. Así el ángulo de fase disminuyó cuando hay una transferencia de electrones más rápida en la interfaz del electrodo (Bard, Faulkner, Swain y Robey, 2001).

Como se esperaba los MWCNT tuvieron efecto electrocatalítico ya que los valores de capacitancia aumentaron en todos los casos con la adición de los MWCNT-Chit debido a un aumento en el área electroactiva del electrodo, que

muestra la transferencia de electrones más fáciles en presencia de MWCNT-Chit esto mediante la voltamperometría cíclica del  $[(\text{Fe}(\text{CN})_6)]^{-3}$ .

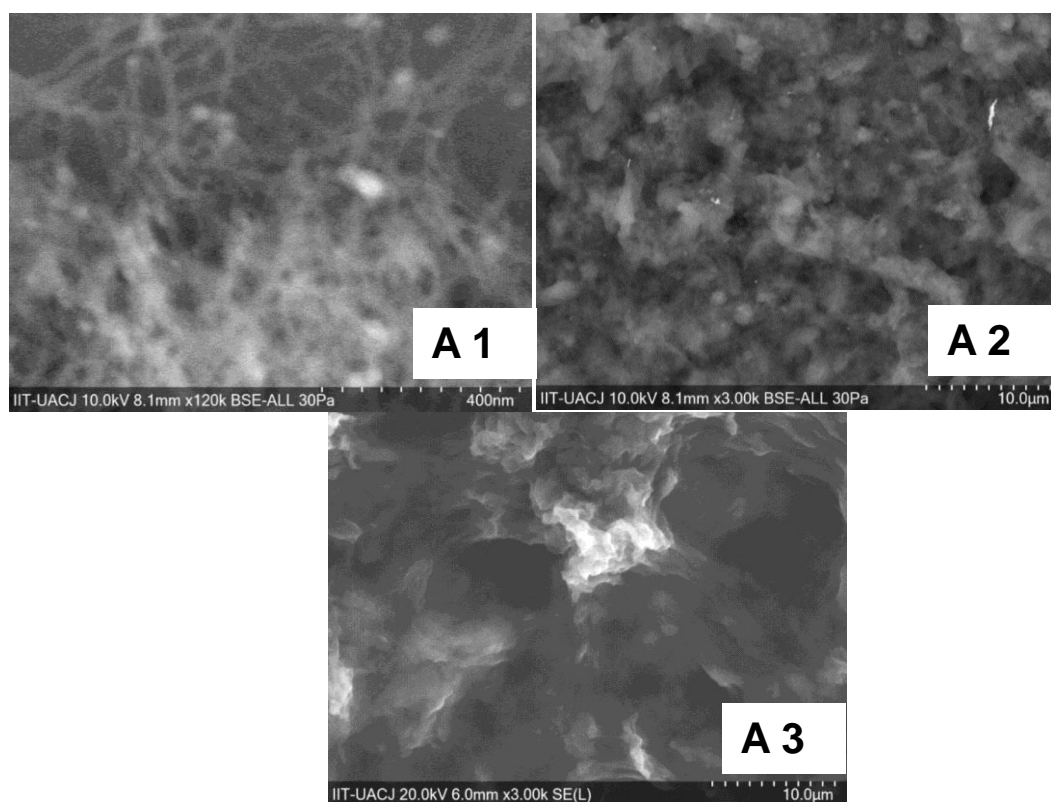
### **3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM) de MWCNTs-Chit**

Se estudió el comportamiento electroquímico de las distintas configuraciones de nanotubos con el quitosano inmovilizados en electrodo. Para ello, se modificó el electrodo mediante deposición de gota con las suspensiones, y se dejó secar.

En la Figura 23 se ilustra la caracterización de los MWCNT-Chit donde se indica una modificación ligera en la estructura del electrodo debido a la formación áspera y porosa sobre la superficie morfológica. Esto podría deberse a la interacción electrostática que juega los MWCNT y el biopolímero (quitosano), además, de la fisisorción. De la Figura 23 la sección A, B Y C se puede ver el gran número de nanopartículas del quitosano depositadas aleatoriamente en la superficie del electrodo.

Del mismo modo, el quitosano fue electrodepositado sobre los MWCNTs donde hubo una dispersión en la superficie que aumentó el área total del electrodo y los espacios intermedios porosos, que facilitaron el transporte de masa y la transferencia de electrones en la superficie del electrodo de trabajo. Se puede sugerir que el electrodo modificado presentado actúa sobre la superficie para unir Hg (II) Barman y colaboradores sugirieron que los iones de mercurio se unen a través de enlaces covalentes, teniendo mayor radio de tendencia de iones Hg (II) hacia el nitrógeno y la formación de un complejo con el nitruro de carbono que son energicamente favorables para los iones de Hg (II) (Barman *et al.*, 2012).

Por lo tanto, fue importante sumergir el electrodo en NaOH 0.1 M con el quitosano para ensamblar la multicapa por enlaces de C y N y eliminar el exceso de ácido acético. El electrodo modificado pudo servir como una multicapa polimerizable que mejoro la humectación de la superficie del biopolímero asimismo el electro polimerización de superficie de MWCNT-Chit. Por lo que en la Figura 23 se identifican varios desnudos en la superficie que se enredan sobre si mismos y conduce a la formación de nanotubos de gran tamaño. La interacción de entre los átomos de N y C de MWCNTs-Chit y Hg (II) aumento la cantidad de sitios en la superficie del electrodo y mejoro la sensibilidad del electrodo de trabajo (Xu *et al.*, 2016).



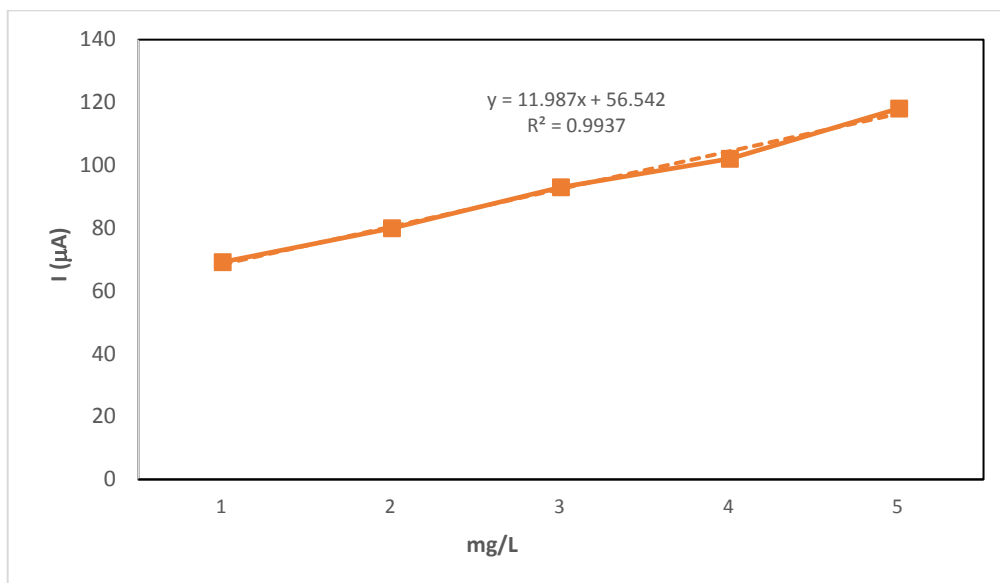
**Figura 23.** Estructura (A1) interacción de MWCNTs-Chit con electrodo de carbón vitreo a 400 nm (A2) Estructura de interacción de MWCNTs-Chit con electrodo de carbón vitreo a 10 μm (A3) Estructura de interacción de MWCNTs-Chit a 10 μm.



### **3.6 Curva de calibración de mercurio y validación del método**

Conforme a los voltamperogramas se hizo un análisis para optimizar el método en donde se construyó una curva de calibración con respecto a la señal/concentración que se estimó utilizando datos de la literatura (Giacomino, Abollino, Malandrino y Mentasi, 2008). Los datos de calibración para Hg (II) se estimaron bajo las siguientes concentraciones 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 y 1 mg/L en HCl 0.1 M. Se obtuvo la corriente pico de cada una de las diluciones con factor de corrección a la línea base y, luego se evaluó los gráficos de calibración de las corrientes máximas por triplicado.

Mediante la curva de calibración que parece en la Figura 24 se calculó el límite de detección y de cuantificación para la reproducibilidad del método. La cuantificación de Hg (II) en cada una de las muestras se realizó por calibración de estándares internos y error típico en y en Cuadro III. Por lo que se obtuvo una curva de calibración lineal con una  $R^2$  de 0.9937. El límite de detección fue calculado por repetición de blancos por 20 veces, es decir HCl 0.1 M y se obtuvo un límite de detección y cuantificación de 0.4930 y 1.6433 mg/L respectivamente donde aparece en el Cuadro IV.



**Figura 24.** Ecuación de la recta con respecto a I ( $\mu\text{A}$ ) y partes por millón de mercurio.

La reproducibilidad de las mediciones se llevó a cabo en una sola celda con 20 mediciones repetidas de la solución blanco HCl 0.1 M donde se ilustra en el Cuadro II con una desviación estándar de  $7.451598 \times 10^{-4}$ . Para determinar la desviación estándar relativa, se hicieron 10 réplicas de la concentración más pequeña de Hg (II) 0.05 mg/L. Con base a los resultados obtenidos se infiere que los valores indican estabilidad de la superficie del electrodo a pesar de las limitaciones de los reactivos y del material, lo que permite el monitoreo de Hg (II) y se infiere que el electrodo de carbón vítreo es rentable y fácil de modificar (Gauta *et al.*, 2016).

Del mismo modo, el límite de detección se compara favorablemente con los métodos voltamperométricos descritos anteriormente para mercurio, Wang y Tian encontraron un límite de detección de 0.5 nm/mL con electrodo de oro impreso en pantalla, Mandil y colaboradores obtuvieron un límite de detección de 1.5

ng/ml con electrodo de oro serigrafiado, Laschi y colaboradores obtuvieron un límite de detección de 0.9 nm/mL.

**Cuadro II.** Medición de blanco HCl 0.1 M para la determinación de límite de detección y de cuantificación.

<b>No. muestra</b>	<b>Señal (<math>\mu\text{A}</math>)</b>
1	0.004
2	0.004
3	0.004
4	0.005
5	0.005
6	0.006
7	0.006
8	0.006
9	0.004
10	0.004
11	0.004
12	0.004
13	0.005
14	0.005
15	0.005
16	0.005
17	0.004
18	0.004
19	0.005
20	0.004

**Cuadro III.** Parámetros de blanco (HCl) para la determinación de límite de detección y cuantificación.

Desviación estándar de blanco (HCl)	Media de blanco (HCl)
7.451598X10 <sup>-4</sup>	0.00465

**Cuadro IV.** Parámetros para la determinación de error típico en y para la determinación de límite de detección y cuantificación.

PPM	I (μA)	y calculada	(μA - y calculada) <sup>2</sup>
0.05	69.22	77.9492	76.19893264
0.1	80.03	80.2234	0.03740356
0.2	93.03	84.7718	68.19786724
0.5	102.1366	98.417	13.83542416
1	118.1033	121.159	9.33730249
			167.6069301
		Sy/x	7.474565284

**Cuadro V.** Límite de detección y cuantificación de mercurio

<b>Límite de detección (LD)</b>	<b>Límite de cuantificación (LC)</b>
0.4930 mg/L	1.6433 mg/L

### **3.7 Conclusiones**

Mediante este proyecto fue posible la determinación y cuantificación de la especie iónica Hg (II) en medio acuoso mediante técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y voltamperometría de onda cuadrada. Un aspecto importante en este trabajo fue el logro de la determinación a bajas concentraciones del ion mercurio mediante la modificación del electrodo de grafito vidriado con nanotubos de carbono de capa múltiple (MWCNTs) y quitosano, mejorando la señal de respuesta del electrodo. Asimismo, se realizó la optimización del método y se obtuvo un límite de detección y de cuantificación de 0.4930 mg/L y 1.643 mg/L respectivamente, con respecto al mínimo permisible establecido por la NOM-127-SSA1-1994. En conclusión, la modificación de este electrodo modificado es altamente prometedor para utilizarse como un sensor electroquímico altamente preciso, selectivo y reproducible para ion mercurio, además demostró un tiempo de respuesta rápido y eficaz. Finalmente, demuestra ser un método factible, accesible y práctico para un análisis cuantitativo y cualitativo que puede con perspectivas en el análisis de metales pesados en solución a concentraciones traza.

## LITERATURA CITADA

Kao, R., Dault, S., & Pichay, T. (2004). Understanding the Mercury Reduction Issue: The Impact of Mercury on the Environment and Human Health. *J Calif Dent Assoc*, 32(7):574-9.

Wolfe, M., Schwarzbach, S., & Sulaiman, R. (1998). Effects of Mercury on Wildlife: A Comprehensive Review. *Environ Toxicol Chem*, 17(2):146-60.

McDowell, M., Dillon, C., Osterloh, J., Bolger, P., Pellizzari, E., Fernando, R. (2004). Hair Mercury Levels in U.S. Children and Women of Childbearing age: reference range data from 1999-2000. *Environ Health Perspect*, 112(11):1165-71.

Bates, M. (2006). Mercury Amalgam Dental Fillings: An Epidemiologic Assessment. *Int J Hyg Environ Health*, 209(4):309-16.

Hightower, J., & Moore, D. (2003). Mercury Levels in High End Consumers of Fish. *Environ Health Perspect*, 111(4):604-8.

Homme, K., Kern, J., Haley, B., Geier, D., King, P., Sykes, L., & Geier, M. (2014). New Science Challenges Old Notion that Mercury Dental Amalgam is Safe. *Biometals*, 27(1):19-24.

Del Toro, R., González, Y., Bravo, L. R., & Mollineda, A. (2010). Determinación de plomo en las aguas de los ríos Tíñima, Hatibonico y afluentes de la cuenca San Pedro Camagüey. *Aporte Santiaguino*, 3(1), 101-107.

Madero, A., & Marrugo, J. (2011). Detección de metales pesados en bovinos, en los valles de los ríos Sinú y San Jorge, departamento de Córdoba, Colombia. *MVZ Córdoba*, 16(1), 2391-2401.

Janata, J. (2001). Centennial retrospective on chemical sensors," *Analysis Chem*, (pp.150–153).

Ferraris, D., Cowan, O. Walatka, V., & Perlstein, J. (1973) Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex (pp. 948–949).

Wooster, J. & Bond, A. (2003). Ion selectivity obtained under voltammetric conditions when a TCNQ chemically modified electrode is presented with aqueous solutions containing tetraalkylammonium cations. *Analyst* (pp.1386-1390).

Thévenot, A., Toth, M., Durst, R & Wilson, G. (2001). Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Biosens. Bioelectron*, (pp. 121–131).

Wang, J. (1985). Stripping Analysis. Principles, Instrumentation, and Applications, *VCH Verlagsgesellschaft*.

Skoog, D., Holler, J., & Crouch, S. (2017). Principles of instrumental analysis. 7th ed. Cengage Learning, Boston.

Saturno, J. (2007). Electrodepósitos Nanoestructurados en la Detección Electroanalítica de Metales Pesados,” Trabajo fin de grado, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas.

Monterroso, S., Carapuça, H., Simão, J., & Duarte, A. (2004). Optimisation of mercury film deposition on glassy carbon electrodes: Evaluation of the combined effects of pH, thiocyanate ion and deposition potential. *Anal.* 203–212.

Wang, J. (2006). *Analytical Electrochemistry*, J. Wiley & Sons, Wiley-VCH, 3th ed. New Jersey.

Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56-58.

Vast, L., Carpentier, L., Lallemand, F., Colomer, J., Van-Tendeloo, G., Fonseca, A., Nagy, J., Mekhalif, Z. & Delhalle, J. (2009). Multiwalled carbon nanotubes functionalized with 7-octenyltrichlorosilane and octyltrichlorosilane: dispersión in Sylgard® 184 silicone and Young's modulus. *J Mater Sci*, 44(13) :3476-3482.

Araújo, R., Paiva, M., Proenca, M., & Silva, C. (2007). Functionalization of carbon nanofibres by 1,3-dipolar cycloaddition reactions and its effect on composite properties. *Compos Sci Technol*, 67(5):806-810.

Enyashin, A., & Ivanovskii, A. (2007). Functionalization of carbon nanotubes by covalently bonded graphite nanoplatelets: a theoretical study. *Mendeleev Commun*, 17(4): 199-201.

Wang, C., Zhang, J., Ryu, K., Badmaev, A., Gómez De Arco, L., & Zhou, C. (2009). Wafer-scale fabrication of separated carbon nanotube thin-film transistors for display applications. *Nano Lett*, 9(12):4285-4291.



Mhammedi, M., Achak, M., Hbid, M., Bakasse, M., Hbid, T., & Chtaini, A. (2009). Electrochemical determination of cadmium (II) at platinum electrode modified with kaolin by square wave voltammetry. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 592-594.

Saha, M., Alia, A., & Lanez, T. (2011). Square wave voltammetry determination of lead in commercial kohl using a glassy carbon electrode. *Journal of Fundamental and Applied Sciences* 3, 155-164.

Mehmeti, E., Stanković, M., Ortner, A., Zavansnik, J., & Kalcher, K. (2017). Highly Selective Electrochemical Determination of Phlorizin Using Square Wave Voltammetry at a Boron-Doped Diamond Electrode. *Food Analytical Methods*, 3747-3753.

Garrett R. G. (2000). Natural source of metals of the environment. *Human and Ecological Risk Assessment* 6, 945-963.

Jerez, S., Motas, M., Cánovas, R. Á, Talavera, J., Almela, R., & Del Río A. (2010). Accumulation and tissue distribution of heavy metals and essential elements in loggerhead turtles (*Caretta caretta*) from Spanish Mediterranean coastline of Murcia. *Chemosphere*, 78, 256-264.

Flexner, S. (1987). *The Random House Dictionary of the English Language*, 2nd ed., Random House, New York.

Lozet, J., & Mathieu, C. (1991). Dictionary of Soil Science, 2nd ed., A. A. Balkema, Rotterdam.

Fu, F. & Wang Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.

PNUMA. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. "El Estado del Medio Ambiente" (1980).

Burrell, D. (1974). Atomic Spectrometric Analysis of Heavy Metal Pollutants in Water, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan.

Ansari, T., Marr, I., & Tariq, N. (2004). Heavy Metals in Marine Pollution Perspectiva- A Mini Review. *Journal of Applied Sciences*, 4, 1-20.

OMS (Organización Mundial de la Salud). Report on trace elements in human nutrition and human health, Ginebra (1996).

Igwe, J., & Abia A. (2006). Bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents. *African Journal of Biotechnology* 5, 1167-1179.

Campbell, L., Osano, O., Hechey, R., & Dixon D. (2003). Mercury in fish from three rift valley lakes (Turkana, Naivasha and Baringo), Kenya, East Africa. *Environmental Pollution*, 125, 281-286.

Brack, A. & Mendiola, C. (2000). Ecología del Perú. Editorial Bruño. Lima-Perú, 494-497.

IARC. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Cadmium and cadmium compounds. International Agency for Research on Cancer. Lyon, France (1993)

Moreno,D. (2003). Toxicología Ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana. Mc Graw Hill/ Interamericana de España, S. A. U. Aravaca, Madrid.

Bates, R. & Jackson J. A. (1987). Glossary of Geology, 3rd ed., American Geological Institute, Alexandria, VA.

Agboola,B., Pillay, J., Makgopa, K., Ozoemena,K. (2010). Electrochemical characterization of mixed self-assembled films of water-soluble single-walled carbon nanotubepoly(m-aminobenzene sulfonic acid) and iron(II) tetrasulfophthalocyanine, *J. Electrochem. Soc.* 157,F159.

Giacomino, O., Abollino, M., Malandrino, E & Mentasti, O. (2008). Parameters affecting the determination of mercury by anodic stripping voltammetry using a gold electrode. *Talanta* 75,266–273.

Arotiba,O., Baker, P.,Mamba,B. & Iwuoha,E. (2011). The application of electrodeposited poly (propylene imine) dendrimer as an immobilisation layer in a simple electrochemical DNA biosensor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6,673–683.

Hansen, J.C., & Dasher, G., (1997). Organic mercury: an environmental threat to the health of dietary exposed societies. *Health* 12 (2), 107–116.

Domagalski, J.L., Alpers, C.N., Slotton, D.G., Suchanek, T.H., & Ayers, S.M., (2004). Mercury and methylmercury concentrations and loads in the Cache Creek watershed, California. *Sci. Total Environ.* 327 (1–3), 215–237.

Levine, S. (2004). Who will stop the mercury rain? *US News World Rep.* 136 (11), 70–71.

Beldowski, J. & Pempkowiak, J. (2003). Horizontal and vertical variabilities of mercury concentration and speciation in sediments of the Gdansk Basin, Southern Baltic Sea. *Chemosphere*, 52 (3), 645–654.

Garay, F., & Solis, V. (2001). *Electroanal.* 505, 109.

Lovric, M., & Komorsky-Lovric, S. (1988). *Electroanal. Chem.* 248, 239.

Komorsky-Lovric, S. & M. Lovric, (1989). *Fresenius Z. Anal. Chem.* 335, 289.

O'Dea, J., & Osteryoung, G. (1993). *Anal. Chem.* 65, 3090.

Kim, Y., Mahajan, K., Kim, J., & Kim, H. (2010). Highly sensitive gold nanoparticle-based colorimetric sensing of mercury (II) through simple ligand exchange reaction in aqueous media, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 292–295.

Liu, W., Qu, W., Chen, W., Zhang, Z., & Wang, X. (2010). Letters to analytical chemistry highly sensitive, colorimetric detection of mercury (II) in aqueous media by quaternary ammonium group-capped gold nanoparticles at room temperature, *Anal. Chem.* 82, 9606–9610.

Wang,Z.,Wang,H.,Zhang,Z.,Yang,X. & Liu, G. (2014). Sensitive electrochemical determination of trace cadmium on a stannum film/poly(p-aminobenzene sulfonic acid)/electrochemically reduced graphene composite modified electrode, *Electrochim. Acta* 120,140–146.

Wang, Joseph. (2001). *Analytical electrochemistry*. 2nd. New York : *John Wiley & Sons, Inc.*, págs. 60- 78.

Harris, D. (2001). *Análisis Químico Cuantitativo*. 2a. España: *Reverté* (pp.480-481), 885.

Skoog, D., Holler, F. & Nieman, C. (2001). *Análisis Instrumental*. 5a. Ed. España: McGraw Hill, (pp.214-221).

Castellan, W. (1998). *Fisicoquímica*. 2a. Ed. México: *Pearson*. págs. 814-815.

Aparicio, J. L. (2000). Estudio sistemático de los procesos de reacción en electroquímica analítica, dos ejemplos: oxidación de glutatión en medio acuoso y reducción de nitroderivados en acetonitrilo a pH impuesto. (Tesis de Licenciatura. Facultad de Química) México D.F. UNAM.

Devanathan, M & Canagaratna, S. G.(1963).*Electrochimica Acta*, Vol. 8, págs. 77-85.

Allen J., Bard & R. Faulken, L. (2000). *Electrochemical methods Fundamentals and applications*. 2a. U.S.A.: Wiley.

Pingarrón, J. Sánchez P. (2003). Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones. España: Síntesis (pp.263-265, 304-309) 84-7738-663-3.

Kissinger, P. & Heineman, W. (1983). Cyclic Voltammetry. Journal of Chemical Education, Vol. 60, (pp. 702-706).

Zotti, G. (1998). Dioxygen-decomposition of ferrocenium molecules in acetonitrile: The nature of the electrode-fouling films during ferrocene electrochemistry. Journal of Electroanalytical Chemistry, (pp. 217–221).