

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



EFFECTO DEL PROCESO DE FUNCIONALIZACIÓN DE
NANOTUBOS DE CARBONO EN UN ENSAMBLE DE
ELECTRODO MODIFICADO CON BIOPOLÍMERO PARA LA
DETECCIÓN DE CADMIO

POR

NALLELY ESPERANZA TENORIO PORRAS

TESIS

LICENCIATURA EN QUÍMICA

CD. JUÁREZ, CHIH.

MAYO, 2020.

EFFECTO DEL PROCESO DE FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO
EN UN ENSAMBLE DE ELECTRODO MODIFICADO CON BIOPOLÍMERO PARA LA
DETECCIÓN DE CADMIO

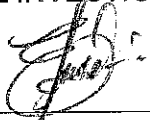
POR

NALLELY ESPERANZA TENORIO PORRAS

TESIS



DRA. MÓNICA GALICIA GARCÍA
DIRECTORA DE INVESTIGACIÓN



DRA. ELSA ORDOÑEZ CASANOVA
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

El presente escrito simboliza años de esfuerzo los cuales no hubieran sido gratos sin la presencia de mi madre Margarita Porras, quien me enseñó que la paciencia y dedicación genera grandes logros. A mi padre quien le debo gran parte de mi aprendizaje y formación, así como el amor a la ciencia desde muy temprana edad. Así mismo a mis amigos Alba Alemán, Jazmín López, Silvia Ortiz, Oscar Flores, Daniel Ortiz, Gabriela Cordero, Nayely Ortiz, Coral Monárrez, Denisse Morales, Iván Rodríguez, Jacobo Recio y José Morales quienes me enseñaron el verdadero significado de la amistad a lo largo de estos años. Y por último, y no menos importante, a la Dra. Monica Galicia García, quien ha demostrado que la gratitud, disposición y confianza, generan grandes metas en el área de la ciencia y cuya persona se ha convertido en un gran ejemplo a seguir para mí y mis compañeros del laboratorio de electroquímica.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco totalmente a las personas que invirtieron su tiempo y esfuerzo en lograr que este proyecto fuera posible, a la Dra. Monica Galicia por compartir su sabiduría y confianza a sus asesorados; a la Dra. Elsa Ordoñez del Instituto de Ingeniería y Tecnología, por su disposición y siempre mantener una energía positiva ante cualquier situación; a la Dra. Gwendolyne Peraza, Coordinadora del Programa de la Licenciatura de Química, con quien siempre mantuve una gran conexión y cuya calidez como persona es inigualable. Así mismo le agradezco al M.C. Manuel Román, del departamento de Química de Superficies del CIMAV, quien brindó su tiempo y confianza para la obtención del material de interés para este estudio. Agradezco a la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez por brindar el espacio de formación educativa donde creamos sueños y metas que se verán reflejadas en la mejora de nuestra querida ciudad.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	ix
INTRODUCCIÓN.....	1
1. Antecedentes	3
1.1 Toxicidad del cadmio.....	4
1.2 Efecto del cadmio en aire.....	5
1.3 Efecto del cadmio en agua.....	6
1.4 Efecto del cadmio en el suelo.....	7
1.5 Efectos del cadmio en la salud.....	9
1.6 Normatividad y reglamentación del cadmio	10
1.7 Técnicas electroquímicas para la detección de cadmio.....	11
1.8 Técnicas analíticas para la detección de elementos traza	13
1.9 Componentes de una celda electroquímica.....	14
1.10 Nanotubos de carbono.....	16
1.11 Síntesis del nanotubo de carbono	19
A) Síntesis por el método del arco	19
B) Síntesis por el método de ablación láser.....	20
C) Síntesis de crecimiento de vapor	20
1.12 Quitosano.....	21
1.13 Funcionalización del electrodo vítreo	22
1.14 Hipótesis.....	24
1.15 Objetivo general.....	24
1.15.1 Objetivos específicos.....	24
2 Materiales y métodos.....	25

2.1 Síntesis para la obtención de nanotubos de carbono de muchas paredes Tipo (I) y pocas paredes Tipo (II) por pirólisis aerosol	25
2.2 Optimización de variables	25
2.3 Instrumentación electroquímica.....	26
2.4 Análisis y preparación de soluciones de Cd (II)	26
2.5 Medición de los estándares de Cd(II) en la celda electroquímica.....	26
3 Resultados y discusión.....	27
3.1 Voltamperometría cíclica (CV).....	27
3.2 Análisis por voltamperometría de pulso de onda cuadrada de Cd(II)	28
3.3 Construcción de las curvas de calibración de los estándares de Cd(II)	30
3.4 Caracterización microscópica de barrido de la superficie nanotubos de carbono (Tipo I y Tipo II) y EDS	32
3.5 Validación y estandarización del método	37
3.5 Conclusiones.....	39
LITERATURA CITADA.....	40

RESUMEN

En la actualidad la explotación de los recursos naturales mediante actividades antropogénicas como la minería, refinería y galvanizado implican un deterioro del medio ambiente y de la calidad de vida sustentable. Con frecuencia se involucra la mala disposición de los residuos acuosos con contenido de iones Cd^{2+} , que es un ion de un metal no biodegradable y suele bioacumularse en concentración traza en diversos tejidos y ocasionar enfermedades en humanos, como osteoporosis y diversos tipos de cáncer. En este proyecto se modificó un electrodo de grafito a partir de un ensamble con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) que constan de varias capas laminadas de grafeno obtenidos tanto por el método de pirólisis aerosol, y por el método pirólisis vapor para la detección electroquímica a nivel traza de especies Cd^{2+} en solución acuosa. Este método resultó altamente efectivo empleando la técnica de voltamperometría de onda cuadrada (SWV) como alternativa para el monitoreo ambiental y detección de iones Cd^{2+} a bajas concentraciones en medio acuoso.

Palabras Clave: voltamperometría, pirólisis aerosol, carbón vítreo, nanotubos de carbono, iones de cadmio(II).

ABSTRACT

Currently, the exploitation of natural resources through anthropogenic activities such as mining, refinery and galvanizing imply a deterioration of the environment and the quality of sustainable life. The poor disposition of residues such as Cd^{2+} ions is frequently involved, which is a non-biodegradable metal that usually bioaccumulates in trace concentration in various tissues, and causes diseases in humans, such as osteoporosis and various types of cancer. In this work a graphite electrode was modified from an assembly with multiple walled carbon nanotubes (MWCNT) consisting of several laminated layers of graphene obtained by the pyrolysis spray method, for electrochemical detection at trace level of Cd^{2+} in water solution. This method was highly effective and our results suggest that the square wave voltammetry (SWV) technique is an alternative for environmental monitoring and detection of Cd^{2+} ions at trace level.

Keywords: voltammetry, glassy carbon, spray pyrolysis, carbon nanotubes, cadmium ions.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación típica de la señal emitida por la técnica Voltamperometría cíclica de onda triangular	12
Figura 2. Esquema del arreglo de tres electrodos en la celda electroquímica utilizada para el análisis voltamperométricos.....	15
Figura 3. Esquema del dispositivo experimental para el análisis voltamperométrico.....	16
Figura 4. Diagrama esquemático de nanotubo de carbono de capa simple (SWCNT) y nanotubo de carbono de capa múltiple (MWCNT)	18
Figura 5. Interacción de la molécula de quitosano dependiente del pH del mecanismo de origen.....	22
Figura 6. Funcionalización de un electrodo vítreo (GC).....	23
Figura 7. Visualización del comportamiento del electrodo sin Modificar en una CV con 1 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en KCl 0.1 M en 100 mVs ¹	27
Figura 8. Caracterización electroquímica por CV de la muestra de Cd ²⁺ a 50 ppm con 0.1M de HCl como electrolito soporte a diferentes velocidades de barrido.....	28
Figura 9. Análisis de voltamperometría de onda cuadrada para las diferentes superficies modificadas del electrodo de carbón vítreo ($\Phi = 3 \text{ mm}$) de Cd ²⁺ en un electrolito soporte de HCl a 0.1M (pH 3).....	30

Figura 10. Curvas de calibración respectivas a la cuantificación de iones Cd^{+2} en solución estándar.....	31
Figura 11. Imágenes SEM de nanotubos de carbono Tipo II obtenida a partir de fuente de carbono de (n) propanol y ferroceno.....	33
Figura 12. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) de los nanotubos de carbón pared simple (SWCNT) de Tipo II.....	34
Figura 13. Imágenes SEM de nanotubos de carbono de pared múltiple Tipo I obtenida a partir de fuente de carbono de tolueno y ferroceno.....	35
Figura 14. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) de los nanotubos de carbón pared múltiple (MWCNT) de Tipo I.....	36

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro I. Representación de los datos obtenidos en comparación a la síntesis de origen para los nanotubos de Tipo I y II.....36

Cuadro II. Representación de los datos obtenidos para la validación del método ante la superficie Modificada y No modificada del electro de carbón Vítreo.....37

INTRODUCCIÓN

Debido a la constante demanda de los recursos naturales para abastecer las actividades antropogénicas, se ha logrado percibir grandes cambios físicos y químicos en el ambiente por el uso incorrecto o nula disposición de los residuos que se generan (Socha, Colmenares & Chaparros, 2017). Diversos agentes contaminantes se suman a la lista, siendo de primordial interés aquellas especies metálicas iónicas como el cadmio, Cd(II) (CAMIMEX, 2018). Si bien los metales pesados suelen considerarse agentes altamente tóxicos para ambientes acuáticos, suelo, aire y organismos en general. La presencia de metales altamente iónicos como el Cd (II), no logran degradarse en el ambiente y son altamente bioacumulables en tejidos, por lo cual es de vital importancia biológica y ambiental (Förstner, Wittmann, & Wittmann, 1981). Aunque se han puesto a disposición diversas leyes y normas, las cuales regulan normativamente los límites permisibles del Cd(II) en diversos medios. En México, la norma NOM-201- SSA1-2015 establece la disminución actual en la concentración para la detección y límite máximo permisible de metales de interés biológico y ambiental a 0.003 µg/L. Para ello es posible la detección de elementos traza con diferentes técnicas analíticas, entre las que se incluyen la espectroscopia de emisión de plasma acoplada inductivamente (ICPOES), espectroscopia de plasma por inducción (ICP-MS), así como la espectroscopia de absorción atómica (AAS) (Li, Guo, Zhai & Wang, 2009). Sin embargo, las técnicas mencionadas suelen ser costosas de adquirir, de mantener, así como de disponer los residuos resultantes. En cambio, las técnicas electroquímicas como la voltamperometría de barrido lineal (VBLRA), voltamperometría diferencial de pulso de redisolución anódica (VDPRA) y de voltamperometría de onda cuadrada (VOCRA) entre otras, disponen de un menor tiempo para el análisis de muestras, son altamente sensibles y mantienen bajos costos de operación. Recientemente se añadió al estudio ambiental, procedimientos para ejercer el uso de biosensores en el campo de tratamiento de agua, por ello se ha incluido en este documento una alternativa del uso de nanomateriales como

son los nanotubos de carbono para el desarrollo de un prototipo de ensamble biosensor modificado con quitosano, con la finalidad de ser replicable y bajo costo, así como de fácil implementación. El objetivo de este escrito es alentar al público interesado en las áreas electroquímicas con enfoque ambiental, a adquirir conocimiento en la adaptación de las nuevas formas alotrópicas del carbono, para así generar un análisis idóneo y satisfactorio para futuras investigaciones.

1. Antecedentes

En la actualidad, la explotación de recursos naturales y el aumento de actividades como la metalurgia, galvanería, producción de pigmentos, combustión, refinación, aplicación de fertilizantes y plásticos generan lixiviados industriales y otros residuos que causan el deterioro de la calidad del agua. (Salvarredy-Aranguren, Probst, Roulet & Isaure, 2008). Es por ello, que se ha incrementado el interés particular por la contaminación a nivel de concentraciones traza de elementos potencialmente tóxicos, ya que son especies químicas que persisten en bajas cantidades, no se degradan fácilmente y se bioacumulan en el medio ambiente, persistiendo en reservas hídricas, incrementando su solubilidad y afectando de manera particular a las actividades agropecuarias y la reducción de la calidad de vida de los organismos (Socha, Colmenares & Chaparros, 2017).

El origen del cadmio se debe a los procesos que se realizan de manera natural en la corteza terrestre, tales como la actividad volcánica que libera un aproximado de 100-500 ton/año de cadmio a la atmósfera (Who, 2002) y el proceso de desgaste de las zonas rocosas y sedimentarias donde prevalece junto a otros minerales como plomo, cobre y zinc del cual su concentración es de alrededor de 0.1 mg/kg (Morales & Rojas, 2018). Su abundancia hoy en día se debe principalmente al uso indiscriminado de las actividades antropogénicas, tales como la producción de baterías recargables, la cual se estima alrededor del 80-85% a nivel mundial (Wells, 2000), en la minería, refinación y el uso de fertilizantes agrícolas, de los cuales mundialmente aportan emisiones atmosféricas de aproximadamente 7300 ton/año de Cd (Martelli, Rousselet, Dycke, Bouron & Moulis, 2006).

De acuerdo a lo señalado por la Cámara Minera de México (CAMIMEX) en cifras de producción se reconocen a países asiáticos como China, Corea del Sur y Japón, de los cuales su obtención de cadmio se estima en un 60% a nivel

mundial. México ocupa el quinto lugar en producir Cd, su obtención se encuentra ampliamente asociada con la demanda de las reservas minerales de zinc (Zn). De esta manera en cuanto a la aportación del estado de Chihuahua en la producción de Cd, prevalece en los primeros puestos de la lista, ocupando el segundo lugar a nivel nacional en la producción de Zn y contando con más de 20 minas activas, 6 de ellas se relacionan ampliamente con la obtención de Zn (CAMIMEX, 2018). La extracción de los recursos naturales corresponde en gran medida al desarrollo económico estatal a través de los procesos mineros, donde el estado de Chihuahua se posiciona en el cuarto lugar a nivel nacional y genera una cifra de 23,110,038 millones de pesos anualmente (OXFAM *et al*, 2018). De igual manera, la inversión extranjera directa se ve priorizada por mantener un monto de 68.4 millones de pesos abarcados en la producción minera de nuestro estado (SECON, 2017). Es relevante conocer el aumento en el aspecto económico, así como en subproductos de metales pesados, que fomentan un impacto significativo en el estado de Chihuahua.

1.1 Toxicidad del cadmio

En el caso particular del cadmio, su toxicidad se debe principalmente a su estado de oxidación $^{2+}$ que se genera cuando el metal se encuentra presente en disolución acuosa (Albert, 1999). Su conformación de ion libre le permite realizar interacciones con haluros, hidroxilos, cianuro, y tener una fuerte afinidad por cationes como el azufre y hacia los grupos sulfhidrilo, permitiendo interacciones amplias y estables (Doolotkeldieva, Konurbaeva & Bobusheva, 2018). Su formación en disolución le permite distribuirse y transportarse por medio de factores hidráulicos y microbiológicos, mediante la dinámica correspondiente al ion cadmio, el cual le permite interactuar con otros compuestos, mediante su solubilidad dependiente del pH y la disponibilidad de la materia orgánica. Por el contrario si la adsorción del ion Cd se realiza en presencia en gran cantidad de Ca^{+2} en el sedimento, se logra producir una competencia por la adsorción y tendrá lugar la precipitación del Cd en forma de otavita ($CdCO$) (Christensen,

1984). Es por ello que el ion Cd (II), por lo general, se encuentra más fácilmente en ambientes con pH ácido, aumentando así su movilidad en el ambiente acuático. De esta manera se le confiere la característica de los iones de migrar por la solución, además la formación de compuestos insolubles permitirá la sedimentación en organismos acuáticos (ATSDR, 2002).

1.2 Efecto del cadmio en aire

Como ya se había mencionado anteriormente, las fuentes naturales de emisión de cadmio son la movilización de los gases emitidos por volcanes. De esta forma los minerales que se encuentran en la zona volcánica presentan un contenido elevado de Zn, que a su vez se encuentra en asociación con el cadmio. Este generalmente se encuentra en una concentración de 0.1 y 0.5 kg/g en la roca sedimentada, concentraciones mayores a esta, son posibles localizarlas en ambientes marinos (Cheng *et al.*, 2014). Es de esta manera que factores como el aire generan una interacción con las partículas que contienen cadmio, las cuales se logran adherir de manera muy fina y logran transportarse a grandes distancias, hasta finalmente depositarse en el suelo, sistemas acuáticos e inclusive en el organismo a través de la respiración (Mukherjee, 1998). Distintas actividades envuelven de forma más regular el transporte del cadmio, ya que generalmente se asocia a las emisiones dadas por la quema de combustibles fósiles, la industria metalúrgica, incineración, entre otros (Nriagu, 1989). Si bien las concentraciones estimadas según el rango de producción y emisión de cadmio se estiman de 2.0 a 15 ng/m³ en áreas urbanas y 15 a 150 ng/m³ para áreas industrializadas (ICdA, 2013). Así mismo se estipulan otras varias formas de exposición por contaminación de cadmio en aire, siendo crucial aquellas actividades las cuales se han visto en aumento, tales como la inhalación directa e indirectamente el humo de cigarrillos, así como el auge del incremento del uso de fertilizantes (OEHHA, 2010). Esto de tal manera que las personas que mantienen una interacción constante con las partículas

emanantes de dichas actividades suelen desarrollar enfermedades crónicas. Si bien existe la posibilidad de generar en menor medida la emisión de contaminación por cadmio, ya que se han establecido políticas públicas, así como el mejoramiento a las Normas Oficiales que resguarden la calidad del aire y así evitar la constante aparición de metales pesados en la atmósfera, debido a las actividades ya mencionadas.

1.3 Efecto del cadmio en agua

Los desechos del cadmio en agua generalmente prevalecen a partir de las corrientes originarias de ríos, cauces finalmente desembocando en grandes mares. Estos contaminantes provienen generalmente de lixiviados industriales, remanentes de procesos mineros y cuyas descargas generan alrededor de 92,000 toneladas de desperdicios peligrosos, y solo el 18% de esa cantidad se queda sin un tratamiento específico, el cual se deposita en aguas superficiales y yacimientos de constante actividad humana (EPA, 2000). La existencia de ciertos metales en el agua, como el Zn, Se, Al, Cu, As, Mn, es requerida en ciertos aspectos ecológicos e indispensables para fomentar un ciclo biológico adecuado a niveles de concentración pequeñas (Macwhirter, 1999). De hecho, estos metales a muy bajas concentraciones son benéficos para la vida acuática. En cambio, el cadmio no forma parte esencial de ningún organismo, sin embargo, si logra bioacumularse mediante vías toxicocinéticas, adaptándose a condiciones idóneas de pH, alcalinidad, enriquecimiento orgánico, temperaturas y bioamplificación en la cadena alimenticia, para lograr desarrollar efectos determinantes causados por su exposición (Molina & Point, 2014). La presencia de cadmio en aguas dulces es relativamente baja, y sin presencia de algún agente que perturbe la forma natural del cadmio este puede encontrarse en <10 ng/L, sin embargo, esto logra modificarse según el área expuesta a dicho metal (Paz-Alberto & Sigua, 2013). Es por ello es crucial el conocimiento en cuanto a la presencia de contaminantes en un ambiente acuático, ya que en ella se ven

afectadas diversas especies pertenecientes a la cadena alimenticia, las cuales actúan de manera susceptible a cambios ante la biomagnificación de la contaminación por metales pesados (Moyle & Leidy, 1992). La constante evidencia de la aparición del cadmio es de gran importancia ya que afecta el potencial endocrino de ciertas especies, como en *Lepidocephalichthys thermalis* cuya reducción en plasma han afectado su nivel reproductivo ocasionado por una exposición constante al cadmio (Londoño & Muñoz, 2016). Sin embargo, en algunas especies de peces, se logró ver la presencia de hermafroditismo, así como cambios muy notorios en su comportamiento sexual, dados por el constante incremento de contaminantes generados por efluentes en los ríos donde suelen habitar estos organismos (Furness, Muirhead & Woodburn, 1986). Es relevante el control de cadmio en agua subterráneas y superficiales ya que el flujo que conlleva el transporte del líquido vital es de importancia ya que a medida que pasa el tiempo, el deterioro y su nula biorremediación que presenta el ion cadmio en solución, generaría una disminución constante hacia la extracción del agua de calidad en pozos y manantiales donde su uso y extracción es directa y en ocasiones carente de tratamientos previos a su consumo (Reichard, 1995). Es por ello que es necesario una regulación constante en la normativa que estipula la concentración promedio de cadmio en aguas superficiales, así como evitar el uso indiscriminado de los residuos que este genere, ya que la evolución del ion cadmio genera una constante problemática para los recursos hídricos de las zonas afectadas (Waber, Lienert & Von Gunten, 1990).

1.4 Efecto del cadmio en el suelo

Naturalmente las altas concentraciones de cadmio se dan en áreas donde hay una constante interacción minera o en áreas donde abundan las actividades urbanas. La ocurrencia con la que se acumulan los contaminantes, en este caso de metales pesados, suelen ser en su mayoría de aquellos metales que no

forman parte de los procesos necesarios para los micronutrientes como el mercurio (Hg), plomo (Pb), arsénico (As) y Cd, los cuales incluso a bajas concentraciones suelen bioacumularse y persistir en el ecosistema (Goix, *et al.*, 2014). Es por ello que existe relación directa e irreversible con los sedimentos, los cuales, mediante una exposición constante y prolongada a dicho contaminante, mantienen una alta toxicidad que afecta a los organismos que se desenvuelven en un hábitat determinado. Se estipula que el agua juega un rol importante tanto en el transporte como la deposición del contaminante en el sedimento. Este mediante una serie biológica, se logra drenar por la precipitación natural, de forma que se generan lavados donde lentamente se deposita el metal (Loganathan, Vigneswaran, Kandasamy & Naidu, 2012). Si bien no lejos de esa situación se encuentra presente la contaminación en muchos alimentos de los cuales su constante riego no es del todo monitoreada, ya que inclusive en Estados Unidos, se estima una contaminación del 5.31% en la producción del cultivo de papas, así como el de la producción de trigo el cual se estima en 11.39% de cadmio presente en el consumo de dichos alimentos (Moschandreas *et al.*, 2002). En cambio no siempre los resultados acerca de la contaminación se deben determinar mediante la actividad agrícola, ya que estudios generados en Ciudad Juárez Chihuahua, dictaminaron la disposición de la constante aparición de Cadmio debido a las actividades que se realizan de manera cotidiana, tales como la incineración de basura, la producción de lotes de cemento y ladrillos, entre otros ejemplos acerca del mal manejo de los residuos correspondientes a presencia de dicho metal (Delgado, Rivera, Torres & Corral, 2014). Si bien la distribución del metal en ciertas zonas de la ciudad determinó una aparición en el mes de febrero de 4.05 mg kg^{-1} , en muestras de suelo determinados en temporada de viento, más sin embargo el mayor registro de cadmio se determinó en 15.73 mg kg^{-1} , para los meses de agosto del año 2011. Si bien en este estudio, se observó la constante aparición del metal, no fue de gran significancia, ya que los valores registrados se encontraban debajo de lo estipulado por (NOM-147- SEMARNAT/SSA1-2004), la cual establece

como límite máximo permisible para suelo de uso residencial 37 mg kg^{-1} de cadmio (SEMARNAT, 2004). Aunado a la contribución que mantienen los metales pesados, los cuales tienden a la acumulación en el suelo superficial, en gran medida puede reducirse de manera muy lenta mediante la lixiviación y erosión generada en las zonas afectadas por el contaminante (Puga, Sosa, Lebgue, Quintana & Campos, 2006). Más sin embargo se requiere establecer límites, así como reducir los niveles de contaminación por metales pesados en especial para aquellos que no se logra una fitorremediación inmediata. Es por ello que se mantiene vital mantener un monitoreo constante y un correcto manejo de los residuos que se generen de las actividades antropogénicas existentes.

1.5 Efectos del cadmio en la salud

Este metal como ya se ha mencionado anteriormente, se caracteriza por no pertenecer a la clase de metales que actúan en un organismo de manera esencial, de tal manera que logra bioacumularse sin ser posible su metabolización en formas cuya toxicidad se vea disminuida (Sumpter, 1998). Es por ello que mediante una serie de proteína específicas (metaloteonina), las cuales su actuación es posible si se presenta algún agente patógeno externo, generando productos insolubles (gránulos intracelulares) que si bien mantienen la posibilidad de excreta o almacenamiento del contaminante según sea su exposición en el organismo correspondiente (McArdle *et al.*, 2020). Esto ocurre ante la influencia que tiene el ion Cd (II) de unirse y formar enlaces con grupos SH, proteínas y otras biomoléculas, que si bien las interacciones con dicho metal provocan su bioacumulación en el organismo y por lo cual alteran simbólicamente a las funciones metabólicas (Wells, 2000). Hasta ahora las reacciones químicas dadas por la acumulación de iones metálicos como el cadmio, suele darse a través de varias vías de transportación, siendo el aire, agua y por medio del suelo, los que predominan ante la interacción y exposición

de la agricultura y medio ambiente (Förstner & Wittmann,1981). De tal manera que, si su exposición se encuentra en constante aparición, este logra bioacumularse en tejidos de aquellos individuos donde su aparición en la cadena alimenticia sea primordial para la afectación por este tipo de contaminante.

Tales efectos a la exposición del Cd ⁺² a largo plazo pueden envolver una toxicidad endocrina, afectar uniones enzimáticas específicas, las cuales logran provocar complicaciones a tejidos vitales, además de generar deformación congénita, osteoporosis y diversas enfermedades relacionadas con el cáncer de pulmón, próstata, riñón, hígado, por mencionar algunas complicaciones (Waalkes, 2000). La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha dictaminado los índices considerados normales para la ingesta diaria provisional tolerable en caso de consumo de cadmio, para ello se considera el peso de un hombre promedio de 70 kg dando un límite permitido de 70 µg de cadmio, en cambio para un peso promedio de 60 kg en mujeres, se estipula al menos un 60 µg de cadmio por día como ingesta normal (A Prüss-Ustün & Corvalán, 2016).

1.6 Normatividad y reglamentación del cadmio

El continuo incremento de la presencia del cadmio es considerado internacionalmente como prioridad para el ámbito medioambiental es por ello que la agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) la cual establece los límites permisibles correspondientes a las descargas de iones metálicos en sistemas hídricos, considera para el Cd, 5 µg/L (Yorulmazlar, & Gül, 2003). De igual manera en México existen diferentes normas que constituyen el régimen establecido por las diferentes dependencias como la NOM-127-SSA1-1994, la cual declara un límite permitido de Cd a nivel traza en agua potable de 5 µg/L. Así mismo la Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, determinó una concentración de cadmio en descargas residuales en

agua y bienes nacionales de 100 y 200 $\mu\text{g/L}$ como un límite permitido de descarga acumulado mensualmente (NOM-001-SEMARNAT-1996). De igual manera, la SEMARNAT proporciona la información del promedio mensual de la concentración de los residuos de cadmio total de las descargas en aguas residuales para la red de alcantarillado en zonas urbanas con un límite de 500 $\mu\text{g/L}$ de cadmio. Se ha hecho énfasis para aprobar el proceso e importancia hacia el sector salud y ambiental con respecto al control sanitario de estos, por lo cual se han modificado normas ya vigentes, a partir de la NOM-201- SSA1-2002 la cual determina las especificaciones sanitarias para el consumo humano de agua envasada y hielo para productos envasados a granel. Esta norma determina el límite máximo permisible de 0.005 $\mu\text{g/L}$ para posible contaminación de cadmio en agua. Si bien, recientemente se modificó dicha norma a la actual NOM-201- SSA1-2015, la cual solo estima una diferencia en la inclusión de algunos metales, metaloides y compuestos inorgánicos, una disminución en la concentración para la detección y límite máximo permisible de metales de interés biológico y ambiental, como es el caso del cadmio. La modificación de la norma incluyó una disminución en la concentración de cadmio en comparación a la anterior, la cual se estimaba en un límite máximo permisible de 0.005 $\mu\text{g/L}$ siendo actualmente vigente, 0.003 $\mu\text{g/L}$.

1.7 Técnicas electroquímicas para la detección de cadmio

La electroquímica es el estudio el cual asocia los fenómenos químicos con su separación de cargas (Pungor, 1985). Es por ello que se suelen atribuir técnicas electroquímicas que faciliten la interpretación de las respuestas obtenidas mediante el estudio del cambio de reducción y oxidación por medio de señales eléctricas de una especie en solución (Romero, Chiriboga & Siguenza, 2018). Este tipo de análisis suele enfocarse en el uso de la voltamperometría cíclica, la cual es la técnica más comúnmente usada para determinar especies electroactivas (Montiel, 2013). De esta forma el resultado correcto se transmite

a través de la rápida detección del cambio de oxidación de una especie, se asocia al uso de aparatos como el potenciostato/galvanostato, el cual controla el potencial que entra a través de un electrodo y el cual permite a su vez el control a través de un programa o software integrado a este y medir el ajuste del cambio necesario de la corriente, en función del potencial de la especie electroactiva de interés (Dai, Nekraseova & Compton, 2004). De tal manera que una vez que se localice la especie, es necesario ajustar el barrido del potencial lineal, el cual se modifica la diferencia de potencial inicial de un sentido anódico, que representa el potencial final en un sentido catódico, al igual que se puede analizar el intervalo de tiempo (s), este ejemplo se logra visualizar de mejor manera en la Figura 1. De manera que también permite asociar los efectos de adsorción de las especies y mantener una independencia a la concentración de la muestra que se analiza (Pedrero, Casado & Pingarrón, 1994). De esta forma, la lectura correspondiente se asocia a un proceso cíclico, de ahí el nombre de la técnica.

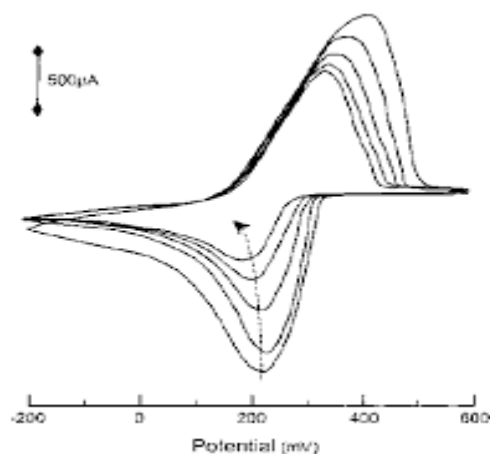


Figura 1. Representación típica de la señal emitida por la técnica Voltamperometría cíclica de onda triangular (Zhang,2002).

Si bien la voltamperometría se ha convertido en el instrumento favorito para el análisis de especies que se encuentran a baja concentración, existen otras

técnicas que derivan de ella, tales como la voltamperometría de barrido lineal, (VBLRA), voltamperometría diferencial de pulso de redisolución anódica (VDPRA), voltamperometría de onda cuadrada (VOCRA) y voltamperometría de redisolución anódica (VRA). Siendo VRA y VDPRA las de uso más frecuente ya que muestran una sensibilidad mucho mayor para la determinación de especies electroactivas a concentraciones menores a partes por trillón (ppt) y partes por billón (ppb), así como mantener la detección de análisis en segundos y sus bajos costos de operación ante las demás técnicas voltamperométricas (Romero, Vera-Infante, Del Cisne, Franco, Pesantez & Redrovan-Pesantez, 2019).

1.8 Técnicas analíticas para la detección de elementos traza

El constante progreso en el campo científico es comprendido por la aplicación de técnicas analíticas, debido a su amplia determinación de compuestos químicos de relevancia médica, ambiental e industrial. Sin embargo, las técnicas que involucran los diferentes estudios y su manipulación no son del todo las apropiadas para estudios científicos (Franco & Salcedo Torres, 2000). Esta problemática se desarrolla principalmente en instrumentos analíticos tales como la espectroscopia de emisión de plasma acoplada inductivamente (ICPOES), espectroscopia de plasma por inducción (ICP-MS) así como la espectroscopia por absorción atómica (AAS) los cuales son normalmente utilizadas para la detección de concentraciones trazas de metales y otros compuestos de importancia científica (Li, Guo, Zhai & Wang, 2009). Asimismo, dichos instrumentos reúnen características similares ante su uso, ya que su elevado costo de adquisición, mantenimiento de reactivos e implementación, así como su baja sensibilidad y precisión, son solamente algunas de las generalidades que mantienen entre sí dichos instrumentos (Pingarrón & Sanchez, 2003) Sin importar el rol que juega al adquirir cualquiera de un instrumento analítico, el objetivo principal del investigador es desarrollar,

interpretar y dar a conocer sus logros científicos, de tal manera que los resultados sean fiables y precisos. Es por ello, que, mediante el avance de las exigencias científicas, la necesidad de emplear técnicas más específicas para la determinación de elementos traza se implementó de manera notable (Achterberg, 1996). De este modo se introdujeron con alta aceptación las técnicas electroquímicas, debido a su alta selectividad.

1.9 Componentes de una celda electroquímica

Para ejecutar el análisis electroquímico de una o varias especies, es necesario el uso de una celda electroquímica, ya que de manera cuantitativa se harán mediciones del paso de la corriente la cual fluirá constantemente dentro de la celda a través de un potencial de circuito abierto (Bond & Scholz, 1990). Para ello el análisis se realizará en un equipo especializado para la detección de señales llamado potencióstato/ galvanostato (Bockris & Khan, 1993). En él se proporciona la información del cual se lleva a cabo la aplicación del potencial que se mantiene durante el análisis, donde se puede generar la intensidad de la corriente (i), ajustar barridos etc. La composición que mantiene el electrodo de trabajo (ánodo) es de gran interés ya que, en la interfase de éste, se lleva a cabo la reacción (Evans, 1990). El electrodo presenta gran adaptabilidad para ser modificado, se coloca un contra electrodo (cátodo) que complementa al circuito y lleva a cabo la reducción de la especie. Por último, se emplea un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) el cual mantiene un potencial constante. Se utiliza una solución conocida como electrolito soporte, la cual mantiene conductividad, selectividad y ajusta el pH necesario en la solución. En la Figura 2, se ejemplifica el esquema de la celda electroquímica de tres entradas para un análisis voltamperométrico.

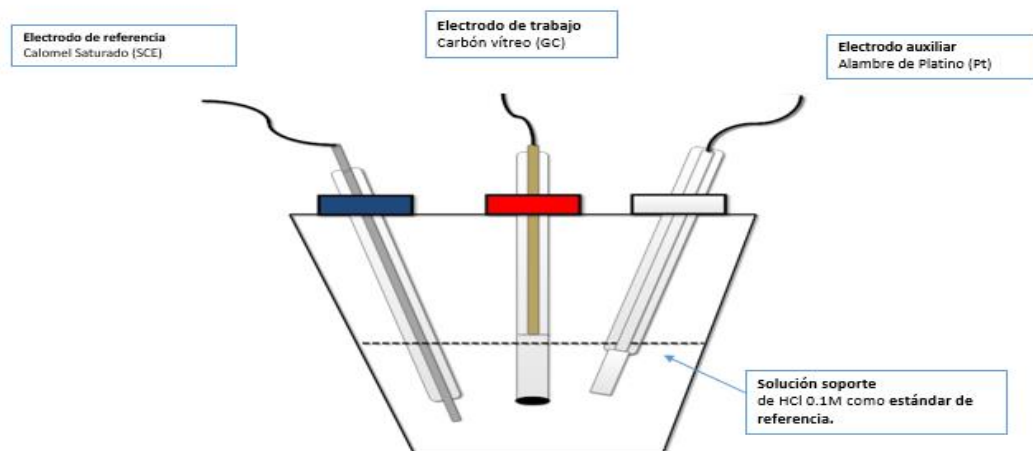


Figura 2. Esquema del arreglo de tres electrodos en la celda electroquímica utilizada para el análisis voltamperométricas.

El conjunto de estos instrumentos regula la difusión, concentración, migración y equilibrio del progreso de la reacción en el que se estima mediante una señalización final generada por el instrumento, anclado a un programa especializado para efectuar el análisis electroquímico (Cavicchioli, La-Scalea & Gutz, 2004). Según sea el estudio de interés se efectuará la técnica electroquímica que más convenga al análisis, entre ellas figuran la señalización por barrido lineal, diferencial de pulsos, onda cuadrada y la triangular, por mencionar algunas. La Figura 3, ejemplifica la colocación convencional del potenciostato hacia la celda electroquímica.

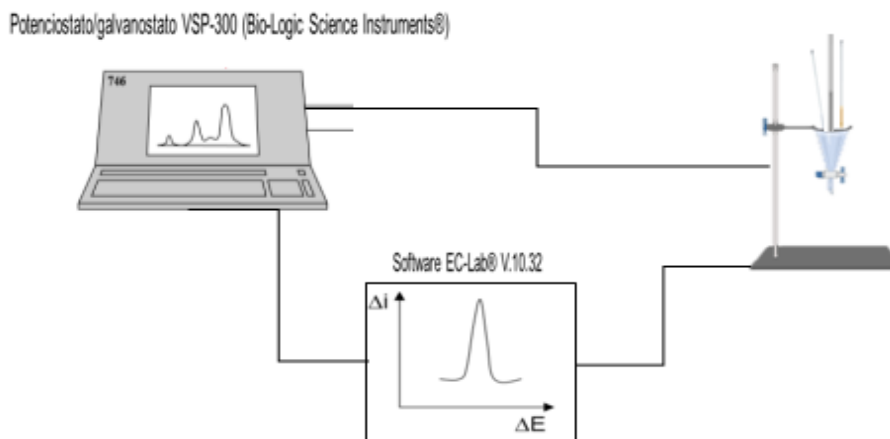


Figura 3. Esquema del dispositivo experimental para el análisis voltamperométrico

1.10 Nanotubos de carbono

El desarrollo de nuevos materiales como los nanotubos de carbono representa una pieza primordial ante la incorporación de la ingeniería en nanotecnología para los procesos innovadores y tecnológicos de hoy en día (Jiménez, Arana & Franco, 2018). Tan espectacular avance se debe principalmente a la naturaleza del carbono, ya que es un elemento el cual por medio de su hibridación sp^2 y sp^3 permite generar interacciones de fuerza Van der Waals y sus interconversiones con sus enlaces π que permite a su vez la unión por enlaces covalentes de los cuales su interacción se mantiene fuertemente unida a las interacciones que realiza grupos funcionales, como aquella que se genera en la adición de aminas y ácidos carboxílicos, por mencionar algunos de los más comunes (Ma, Kim & Tang, 2006). De igual manera se contempla enlaces de carácter no covalentes, donde su funcionalización se da mediante la adsorción de moléculas en el interior del nanotubo de carbono, tales como la interacción entre surfactantes y compuestos aromáticos, entre otras innumerables características químicas que poseen los nanotubos de carbono (Zhang, Lu & Zheng, 2011). Así mismo, la conformación de los nanotubos de carbono es

crucial para mantener características únicas tales como su alta estabilidad y capacidad de fuerza eléctrica, conductividad térmica, dimensión nanoescalar, comportamiento metálico y semimetálico entre muchas otras propiedades que, en total unión, generan un material propiamente diverso para desarrollarse en cualquier rama de la ciencia (Lacerda, Bianco, Prato & Kostarelos, 2006). Es por ello que, a lo largo de los años, científicos han mostrado interés en la formación de nuevos materiales a base del carbono. De tal manera que en 1985, se realizó una investigación dada por el mecanismo a través de ablación laser, el cual generó pequeñas estructuras esféricas de carbono firmes y de tamaño nanométricas llamadas “Buckieballas” en honor a su descubridor Buckminster Fuller y que luego dichas estructuras serían nombradas fulerenos (Kroto, Allaf & Balm, 1991). De este mismo modo y de manera experimental se llevó a cabo el descubrimiento de nuevas formas de carbono, realizadas por Lijima en 1991. Estas estructuras fullerénicas son llamados nanotubos de carbono por sus siglas en inglés, (CNTs) y los cuales se logran clasificar en dos grandes categorías, definidas por su estructura correspondiente. Los nanotubos de carbono de pared simple o por sus siglas en inglés (SWCNTs), mantienen su forma cilíndrica a base de estructuras de grafeno, con la única diferencia en su enrollamiento simple y sencillo. Las proporciones para los SWCNT´s se estiman para el diámetro externo en 1 a 3 nm, y cuyas dimensiones de diámetro interno oscilan entre 0.6 a 2.4 nm (Smart, Cassady, Lu & Martin, 2006). De igual manera en comparación con la formación de numerosas capas enlapadas de grafeno, los cuales se le atribuyen el nombre de pared múltiple de nanotubo de carbono, por sus siglas en inglés (MWCNTs), y por el cual su diámetro abarca alrededor de 2.5 a 100 nm hasta alcanzar un diámetro interno de 1.5 a 15 nm tal y como se describen en la Figura 4 (Uttekar, Kulkarni, Sable & Chaudhari, 2016).

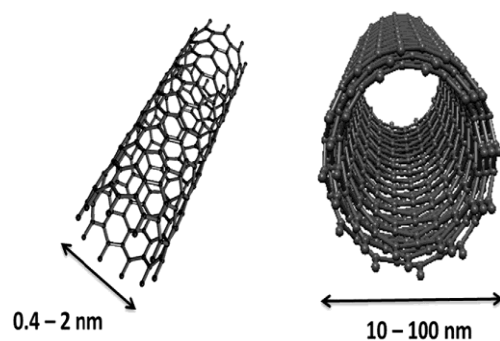


Figura 4. Diagrama esquemático de nanotubo de carbono de capa simple (SWCNT) y nanotubo de carbono de capa múltiple (MWCNT) Fuente: (Hirsh, 2002).

Avances en el ámbito de la nanotecnología demuestran el amplio rango que adquiere el uso de los nanotubos de carbono. Su capacidad de modificación es tan versátil debido a su capacidad de unión hacia otras moléculas. Su asociación se debe principalmente a la suspensión correcta de solución acuosa, así como a las interacciones correspondiente resultado de las fuerzas de atracción van der Waals, interacciones hidrofóbicas, así como la unión a enlaces covalentes y no covalentes (Chun Ke, 2007). La estructura de nanotubo de carbono también depende para su funcionalización, ya que algunos investigadores se refieren a la actuación de los CNT como el de “agujas”, ya que estos logran interactuar con los poros de ciertas membranas y así clasificarse como biosensores (Qiao & Ke, 2006). Es debido a estas características que se ha logrado generar un gran alcance a nivel mundial, ya que suele atribuirse escalas de gran relevancia médica. Es por ello que se han caracterizado como biosensores para la detección de glucosa y otras hormonas de vital función, así mismo para la unión e interacción de procesos neuronales, detectores para funcionalizar proteínas de membrana, así como la unión de fármacos en células para el tratamiento de cáncer (Foldvari & Bagonluri, 2008). A medida que se reportan cada vez más investigaciones en beneficio a la postergación de la salud humana y del ambiente, este último con gran relevancia debido a la alta sensibilidad del grafeno tanto en estructura SWCNTs y MWCNTs.

1.11 Síntesis del nanotubo de carbono

A partir del descubrimiento de los nanotubos de carbono, se ha logrado incrementar las aplicaciones mediante métodos de síntesis los cuales mejoran la cantidad, calidad y pureza de los nanotubos, así como del tamaño y la longitud del crecimiento, según sea el caso (Awasthi, Srivastava & Srivastava, 2005). Si bien la aplicación corresponderá a la elección correcta de la síntesis, la cual dependerá necesariamente a las especificaciones según se requiera el área a trabajar. A continuación, se detallarán las características principales para la síntesis de los nanotubos de carbono.

A) Síntesis por el método del arco

Esta síntesis se llevó a cabo en 1992 por los investigadores Thomas Ebbeser y Pullickel. Su método de síntesis consiste en colocar dos electrodos de grafito de alta pureza con diámetros de 0.5 a 40mm cada uno, lo cuales se les añade una fuente de corriente eléctrica directa de 20 a 50V y a una distancia próxima a 1mm de separación entre ambas barras (Kong *et al.*, 2000). Dentro de la cámara a presión donde se sitúan los electrodos, se contiene el gas inerte siendo el Helio el de mayor uso para esta síntesis. Dicho gas pasa por medio de la corriente eléctrica generada por los electrodos, logrando atravesar el arco ionizado, y generando por consiguiente un cambio de evaporación del carbono hacia un estado plasma caliente. Esta transición de temperaturas alcanza alrededor de los 3000 a 4000°C ocasionando que las partículas de carbono condensen y formen los nanotubos de carbono (Biercuk *et al.*, 2002). Si bien este método es el más utilizado para la fabricación de nanotubos, se necesita controlar ciertos factores, como lo son la presión dentro de la cámara la cual suele mantenerse entre los 500 torr, así como una corriente relativamente estable para mantener el plasma constante. Además, su síntesis no es la más

pura, ya que este genera residuos de carbón amorfo y fullerenos y de los cuales se necesita una purificación posterior al tratamiento.

B) Síntesis por el método de ablación laser

Es el proceso mediante el cual, se incide un láser sobre la superficie de grafito donde se encuentran ciertos metales que actúan como catalizadores (Ni, Co, Fe). El proceso se lleva a cabo en una atmosfera que envuelve un gas inerte (Ar o He) circulante dentro de un tubo de sílice, el cual se mantiene a 1200°C en el sistema (Urita *et al.*, 2006). De esta manera se produce la sublimación del grafito, depositándose en forma de nanotubo de carbono al final de un colector enfriado por agua. La técnica de la síntesis por ablación laser, es eficaz para obtener nanotubos de pared simple y multicapa de diámetros considerables (1-3 nm), así como su alta pureza y rendimiento que depende de la potencia del láser, y como de los catalizadores y gas que se empleen para su síntesis. Sin embargo, debe realizar una purificación posterior, luego de llevar a cabo la síntesis, ya que es necesario eliminar las impurezas que existan por la presencia del grafito, así como restos de algún metal, que se generaron al realizar dicha síntesis (Devaux & Vergnat, 2008). En comparación con las demás técnicas para la síntesis de nanotubos, está en particular mantiene costos elevados, debida a la operación de los láseres que se emplean.

C) Síntesis de crecimiento de vapor

Esta síntesis consta del uso de varios catalizadores como (Co, Ni, Fe, Pt, Pd), los cuales actúan a manera de sustrato en el grafito. El proceso se lleva a cabo generalmente en una cámara de gas inerte compuesto de He o Ar a baja presión y a una temperatura próxima a los 600°C (Qin, 1997). De esta manera se coloca la presencia de gases a base de hidrocarburos o de acetileno, por medio del cual se realiza una pirólisis y así producir la liberación de átomos de carbono. Dependiendo de las temperaturas que se le administre al catalizador,

será proporcional al tamaño del diámetro del carbono producido (Li, Yan, Zhang & Liu 2004). Con esta técnica se obtienen buenos resultados para la obtención de nanotubos de carbono de alta pureza, así como de mayores longitudes y generalmente de obtención de nanotubos de capa múltiple (Balasubramanian & Burghard,2005).

1.12 Quitosano

El quitosano es un biopolímero ampliamente encontrado en la pared de crustáceos como cangrejos, camarones, entre otros (Babel & Kurniawan, 2003). Es el segundo polisacárido más abundante, luego de la celulosa (Orrego, 2010). Según Dutta en 2002, la obtención se da a través de una N- acetilación de la quitina, la cual su alto contenido en cadenas de grupos aminos, le confieren la protonación ante grupos ácidos, de esta manera es considerada como una molécula polication, generando la propiedad distintiva de inmovilizar iones metálicos, los cuales son de gran interés para el tratamiento de aguas residuales (Janegitz *et al.*, 2010). De esta manera se muestra la interacción electrostática de la molécula de quitosano descrita en la Figura 5. Así mismo sus propiedades mecánicas, como alta solubilidad, la cual es caracterizada por su estructura rígida compuesta por una gran cantidad de puentes de hidrógeno, confiriéndole una alta adaptabilidad termodinámica que desempeña funciones adherentes y adsorbentes, las cuales facilitan el uso extenso en diversas áreas de la ciencia como la medicina, farmacia, agricultura, entre otras (Cheung, Wong & Chan, 2015). Sus propiedades y características la hacen una biomolécula de gran interés en estos últimos años, al tratarse de un biopolímero no tóxico y de bajo costo de productividad. Su obtención se genera a través de métodos de reacción de conversión y destilación de la quitina por medio de grupos alcalino, así como la obtención por métodos con grupos ácidos, siendo este último el menos favorable, ya que en ocasiones se presenta un bajo rendimiento porcentual del quitosano (Aiba, 1994).

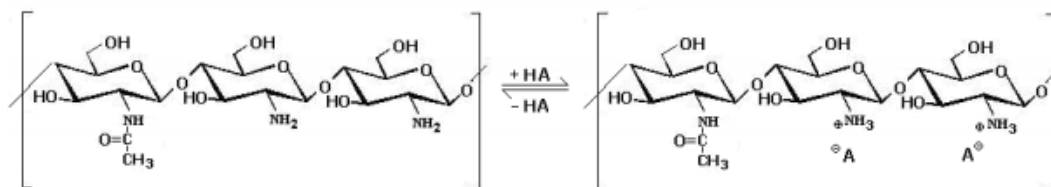


Figura 5. Interacción de la molécula de quitosano dependiente del pH del mecanismo de origen. Fuente: (Rinaudo, 2006).

1.13 Funcionalización del electrodo vítreo

Anteriormente, en el apartado 2.11 se explicaron las características físicas y químicas que le confieren a los nanotubos de carbono (SWCN y MWCNT) la amplia gama de funcionalización en diversas áreas de la ciencia, mayormente con importancia biológica en biosensores (Balasubramanian & Burghard, 2006). Esto es posible mediante la funcionalización, proceso por el cual las moléculas de nanotubos de carbono se mantienen ancladas a la superficie del electrodo mediante un proceso fisicoquímico llamado adsorción (Wang, 2009). Para ello es apropiado el uso de moléculas cuyas características físicas, químicas y eléctricas sean las apropiadas para aumentar la solubilidad y dispersión en un medio ácido o básico según sea el caso (Sun, Xie, Cai, Zhang & Wu, 2007). Estas interacciones se dan mediante la inmovilización de los nanotubos de carbono con moléculas como ácidos carboxílicos, aminas, amidas, compuestos aromáticos, surfactantes y biomoléculas, por mencionar algunos, cuya finalidad es aumentar la afinidad hacia dichas interacciones y permitir que estas moléculas aumenten la actividad de la señal del biosensor de interés (Chang, Yuan, Shi & Guan, 2007). De esta manera se ha incrementado el uso de biopolímeros como el quitosano (CHIT) los cuales, entre sus múltiples usos, se encuentra la remoción de iones metálicos en aguas contaminadas debido a su efecto quelante. Entre las ventajas que se describen por la funcionalización del electrodo vítreo (GC) con biopolímeros se encuentra, el aumento del área y transferencia de electrones en el interfaz del electrodo, así como la detección

de los límites más bajos dados por el método propuesto descrito en la Figura 6 en función de la biocompatibilidad del diseño con modificación en biosensor de GC-CHIT.



Figura 6. Funcionalización de un electrodo vítreo (GC).

1.14 Hipótesis

La caracterización de la superficie del electrodo vítreo modificado con nanotubos de carbono de pared múltiple (por sus siglas en inglés MWCNTs) el cual mediante la adición de biomoléculas de quitosano permitirá maximizar la sensibilidad del electrodo y de esta manera emplearse para la cuantificación de iones Cd^{2+} en solución a nivel traza.

1.15 Objetivo general

Modificar un electrodo de grafito con dos grupos diferentes de nanotubos de carbono para la detección de iones cadmio a nivel traza en medio acuoso.

1.15.1 Objetivos específicos

- i. Modificar la superficie de un electrodo de grafito vidriado con nanotubos de carbono tipo I.
- ii. Modificar la superficie de un electrodo de grafito vidriado con nanotubos de carbono tipo II.
- iii. Modificar la superficie de un electrodo de grafito vidriado con nanotubos de carbono tipo I y tipo II con quitosano.
- iv. Verificar con base en los resultados experimentales cuál tipo de nanotubo de carbono resulta más eficiente para la detección a nivel traza de iones cadmio $^{2+}$.

2 Materiales y métodos

2.1 Síntesis para la obtención de nanotubos de carbono de muchas paredes Tipo (I) y pocas paredes Tipo (II) por pirólisis aerosol

Para ambos nanotubos de carbono se utilizó la técnica de pirólisis aerosol, que consiste en utilizar un cilindro hueco de acero inoxidable calentado por medio de resistencias a una temperatura constante, el cual produce la fase vapor de la solución de los diferentes alcoholes y del catalizador (ferroceno), utilizados como precursores, siendo arrastrados por un gas (argón) hasta la parte central del tubo de cuarzo que se encuentra colocado dentro de un horno horizontal.

2.2 Optimización de variables

Los nanotubos de carbono crecieron sobre un sustrato de cuarzo de 35 cm de longitud y con espesor de 0.5 cm, que fue colocado en un horno de forma horizontal. Para optimizar las variables en el proceso de síntesis se seleccionaron ciertos parámetros fijos, tales como, la temperatura del cilindro y la cantidad de gas de arrastre. La temperatura del cilindro de acero hueco, como se mencionó anteriormente, se estableció fija, debido a las propiedades físicas de los alcoholes utilizados. Con respecto a la cantidad de catalizador (ferroceno) utilizado en el proceso de síntesis, la cantidad seleccionada fue de 0.25 g porque presentaba menos presencia de saturación de carbono y residuos de ferroceno que la de 0.30 g, y mayor recolección de producto que la muestra de 20 g.

El producto total de nanotubos de carbono de capa múltiple se obtuvo mediante el raspado de cada pieza de tubo de cuarzo, de manera que se generó un peso de 0.6173 g y 0.6020 g por tubo, del cual finalmente se recuperó 1.2 g totales de nanotubos de carbono de pared múltiple.

2.3 Instrumentación electroquímica

Se utilizó un potenciostato/galvanostato VSP-300 (Bio-Logic Science Instruments®), así como el software EC-Lab® V.10.32 a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$).

2.4 Análisis y preparación de soluciones de Cd (II)

Se preparó un estándar de Cd(II) a concentración de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, a partir de una solución de cloruro de cadmio (CdCl_2) (Merck®). Luego de realizar dicho estándar, se prepararon 8 diluciones de Cd(II) a concentraciones de 1.0, 2.0, 2.5, 5.0, 10, 15, 25 y 50 ppm en 10 mL. A cada una se le agregó una concentración de electrolito soporte de HCl a 0.1 M (37% Sigma-Aldrich® 320331-500ML).

2.5 Medición de los estándares de Cd(II) en la celda electroquímica

Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue el electrodo sin modificar y modificado con los nanotubos de carbono Tipo I y Tipo II. Primero se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica, para detectar los picos de reducción del ion Cadmio (II). Se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE) y un electrodo auxiliar de platino.

Posteriormente, se utilizó la voltamperometría de onda cuadrada para la detección de los iones Cd(II) para cada concentración preparada a partir del estándar. Las condiciones utilizadas fueron: tiempo de deposición de 50 s, intervalo de potencial de -1.00 V a -0.5 V vs. ECS, potencial de paso de 50 mV, ancho de pulso de 100 ms y una amplitud de onda cuadrada de 10 mV.

3 Resultados y discusión

3.1 Voltamperometría cíclica (CV)

Con el fin de evaluar el comportamiento en respuesta a la especie electroactiva de interés, en este caso se emplea en una solución 1 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en KCl 0.1 M, en donde se muestra la presencia de la transferencia de electrones de un sistema reversible, esto con la finalidad de evaluar la velocidad de transición dada en el equilibrio que se genera en el electrodo de carbón vítreo. Esta interacción se emplea a partir del cambio anódico y catódico en respuesta a su corriente anódica (i_{pa}) correspondientes, así como de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$), lo cual indica una relación lineal entre el mecanismo y el transporte de electrones dadas en la interfase de electrodo y así proporcionar de manera rápida la evaluación de su cinética, según lo estimado por Hedge en 2011.

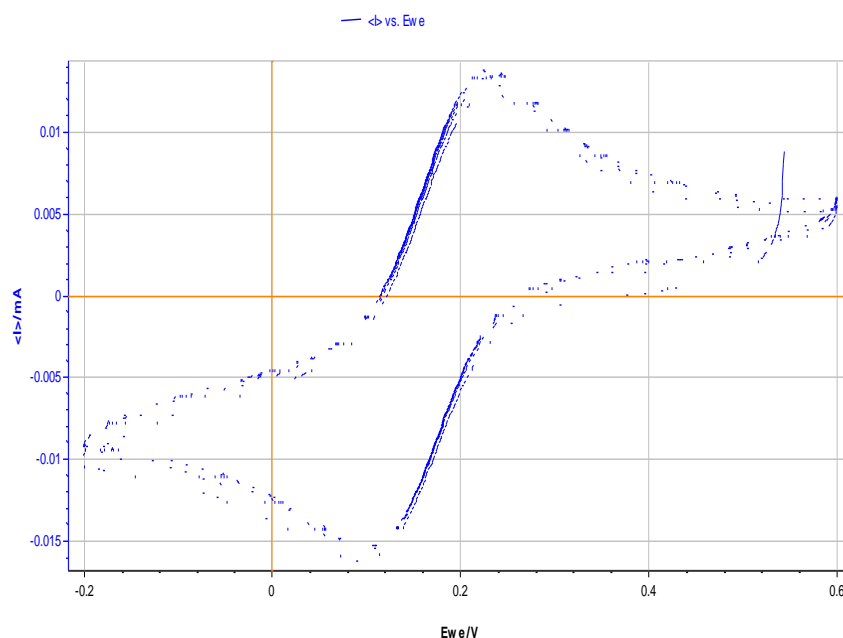


Figura 7. Visualización del comportamiento del electrodo sin Modificar en una CV con 1 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en KCl 0.1 M en 100 mVs⁻.

Mediante la VC se evaluó el comportamiento del analito Cd(II) a diferentes velocidades de barrido (100, 50, 20 y 10 mVs⁻¹). La Figura 8 muestra de manera repetitiva los voltamperogramas cíclicos a 50 ppm de cadmio a 0.1 M de HCl como electrolito soporte. Estos diagramas indican el pico de la corriente que se amplifica a medida que la velocidad de barrido aumenta.

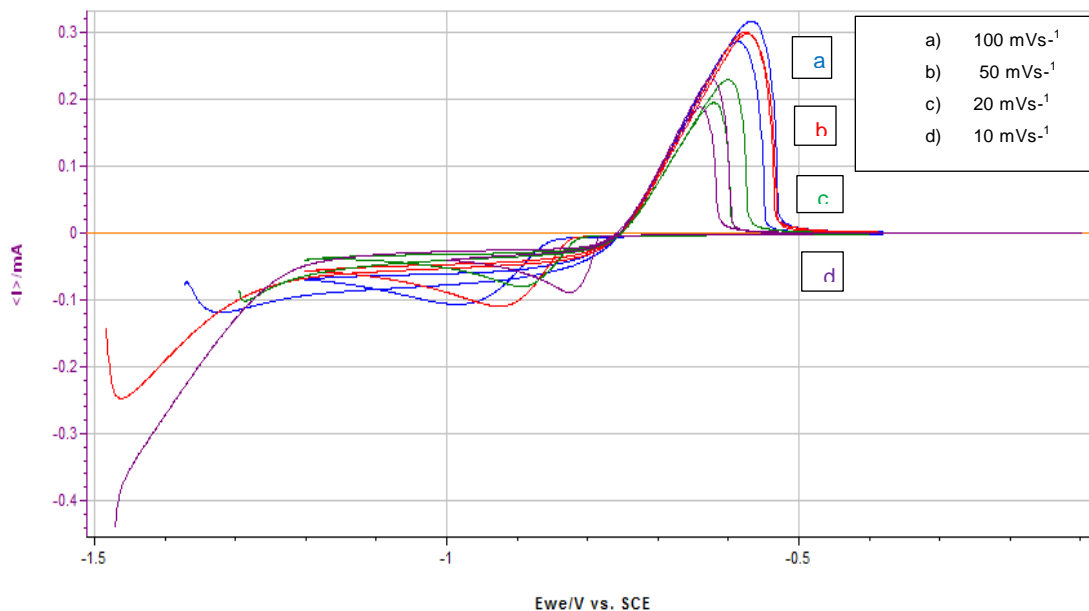


Figura 8. Caracterización electroquímica por CV de la muestra de Cd⁺² a 50 ppm con 0.1M de HCl como electrolito soporte a diferentes velocidades de barrido: a) 100 mVs⁻¹, b) 50 mVs⁻¹, c) 20 mVs⁻¹ y finalmente d) 10 mVs⁻¹.

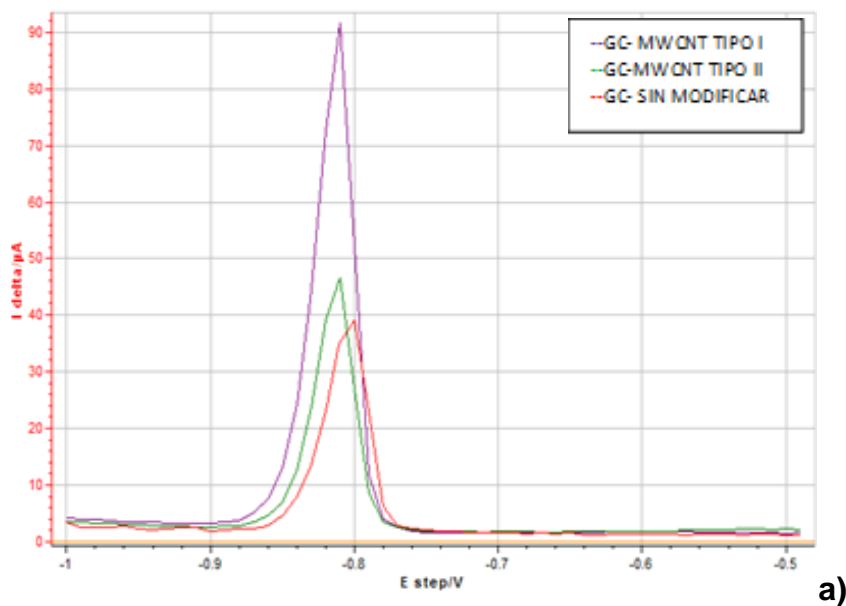
3.2 Análisis por voltamperometría de pulso de onda cuadrada de Cd(II)

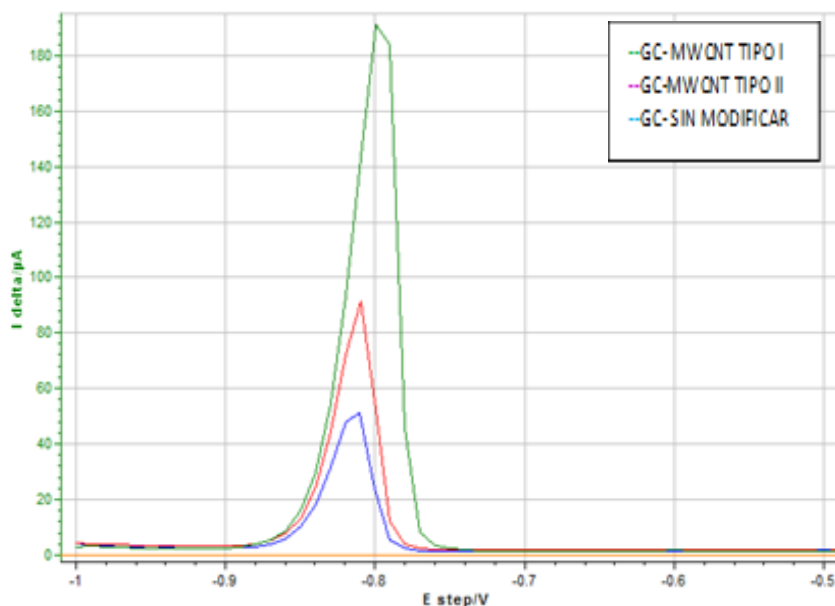
Mediante el estudio SWV se evaluó el efecto del aumento de la señal de la corriente pico conforme al aumento de la concentración, dada por la cuantificación de ion Cd⁺² en la modificación del electrodo. En la Figura 9 se aprecia el incremento proporcional de la intensidad de la corriente anódica con respecto al incremento de la concentración de Cd (II). Estudios generados por Hwang, Han, Park & Kang (2008) señalan que el incremento de la señal correspondiente al potencial de la corriente del ion cadmio, ajustado a valores

negativos de -0.8 a 1.3 V indican una mejor visualización de la reducción de los iones cadmio (II). Así mismo el alternar las velocidades de barrido desde los 10 hasta 100 mVs genera un rango adecuado para la detección de la especie iónica del cadmio en solución ácida. Para la optimización, se utilizó un potencial aplicado de -1,3 V durante 100 s a 150 s para permitir la difusión y el paso de corriente idóneo ajustado en los parámetros en todos los experimentos posteriores.

Los valores dados por la modificación del electrodo con los nanotubos de Tipo I para la concentración de 2 ppm ($34.24 \mu\text{A/V}$) y para 10 ppm ($186 \mu\text{A/V}$), respectivamente, en comparación con los resultados obtenidos por los nanotubos de tipo II así como una gran diferencia del electrodo sin modificar.

Los resultados que se obtuvieron para la relación lineal entre la concentración dada por la concentración de Cd (II) entre la corriente anódica para los electrodos se demuestran en la Figura 9.





b)

Figura 9. Análisis de voltamperometría de onda cuadrada para las diferentes superficies modificadas del electrodo de carbón vítreo ($\Phi = 3 \text{ mm}$) de Cd^{+2} en un electrolito soporte de HCl a 0.1M (pH 3). El experimento se presentó con las siguientes condiciones: Tiempo de deposición (50 s), con un potencial de (-1.00 V vs Ref), potencial de paso (50 mV), un ancho de pulso (100 ms) y una amplitud de onda cuadrada (10 mV) para a) 2 ppm y b) 10 ppm respectivamente.

3.3 Construcción de las curvas de calibración de los estándares de Cd(II)

A continuación, se expresan los resultados obtenidos para la relación lineal entre la concentración dada por la concentración de Cd(II) entre la corriente anódica para los electrodos GC sin modificar, GC-MWCNT Tipo I y Tipo II modificados. De esta manera en la Figura 10 se presentan en curvas de calibración.

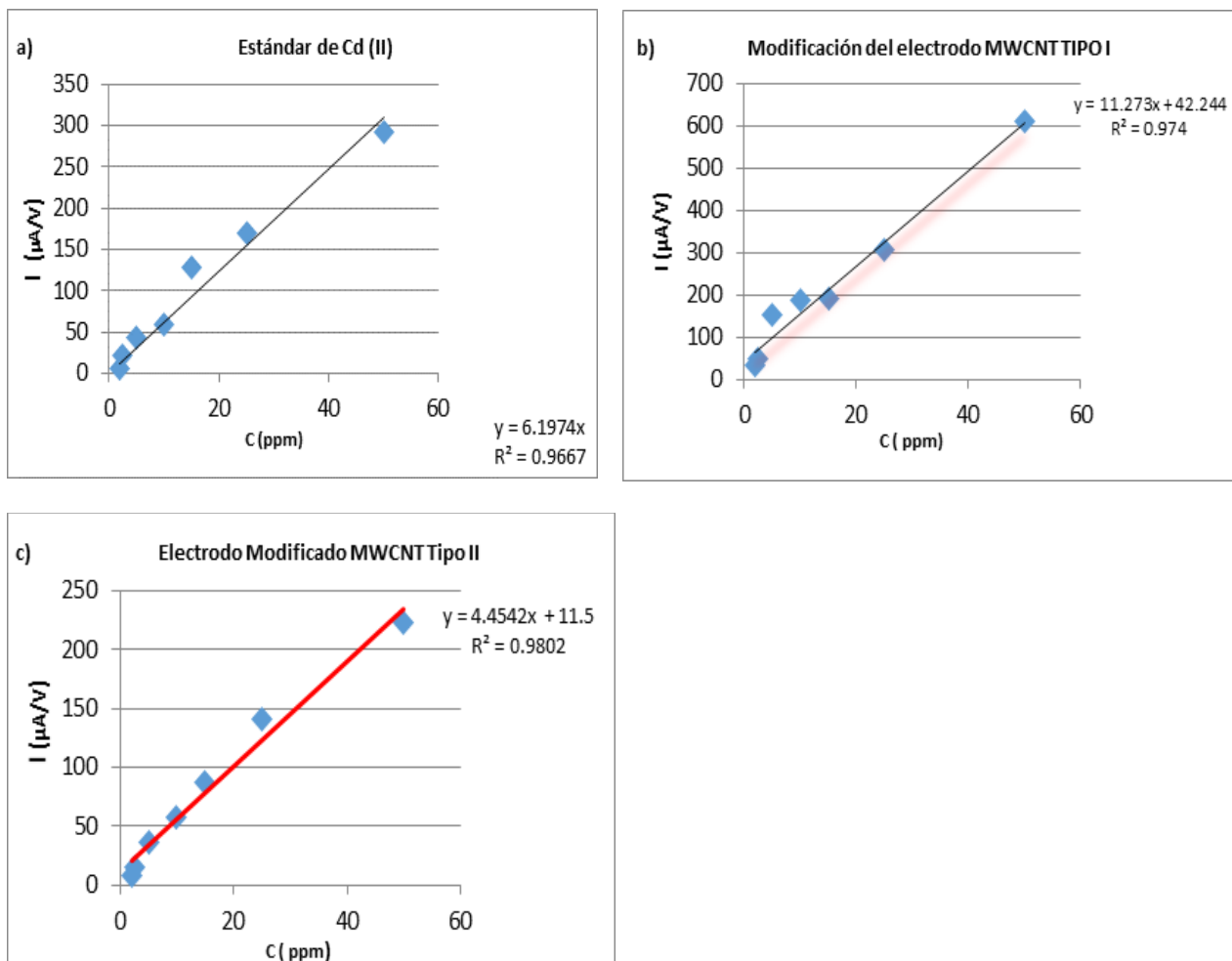


Figura 10. Curvas de calibración respectivas a la cuantificación de iones $\text{Cd}(\text{II})$ en solución estándar a) en 100 ppm en diferentes concentraciones (2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 25 ppm, 50 ppm), b) Curva de calibración representada por la modificación del GC-MWCNT Tipo I, c) Curva de calibración representada por la modificación de GC-MWCNT Tipo II ante las concentraciones del estándar de Cd^{+2} .

Para el análisis referenciado por los valores de concentración del estándar de Cd^{+2} la linealidad de la curva recae en los estándares de 15 y 25 ppm, esto debido a que la corriente registrada para ambas concentraciones se elevó, tomando en cuenta algún posible error experimental. Sin embargo, de acuerdo en datos obtenidos de la curva de calibración del estándar, se registró la evaluación del GC-MWCNT (Tipo I y Tipo II) en cuyas curvas de calibración se obtuvieron datos más confiables debido a la modificación del electrodo con

nanotubos, que aumentaron considerablemente con la señal de corriente de la especie iónica Cd(II). La información descrita anteriormente se explica en el Cuadro II.

3.4 Caracterización microscópica de barrido de la superficie nanotubos de carbono (Tipo I y Tipo II) y EDS

La superficie de los nanotubos de carbono se caracterizó empleando la microscopia por emisión electrónica de barrido (FE-SEM) desarrolladas por el instrumento Hitachi ® SU5000. De esta manera se introdujo la muestra de nanotubos de carbono Tipo II, cuyas imágenes se logran apreciar en la Figura 11. La morfología demuestra un crecimiento aglomerado el cual se debe principalmente a la formación de hierro y otros metales como remanentes del proceso de la catálisis obtenida de la fuente de carbono del ferroceno y n-propanol de la reacción de formación de nanotubos de carbono por síntesis de pirólisis aerosol, las cuales logran observar tonos grisáceos claros en las imágenes de la Figura 10. Así mismo se encuentran algunas zonas delimitadas por tramos de color pardo-oscuro indicando un exceso de formación de las formas alotrópicas llamadas “nano-onions”. Estas estructuras guardan relación al uso del alcohol alifático utilizado en la catálisis y cuya obtención se ve reflejada en los números de capas, grosor y morfología de los nanotubos de carbono (Ordoñez, 2013). De esta manera el análisis de escaneo para las muestras de nanotubos de carbono de Tipo II demuestran en las Figura C y D a una resolución de 200,000x, la formación de estructuras gruesas y alargadas con diámetro de 9 nm a 24 nm, indicando la presencia de nanotubos de carbono de pared simple.

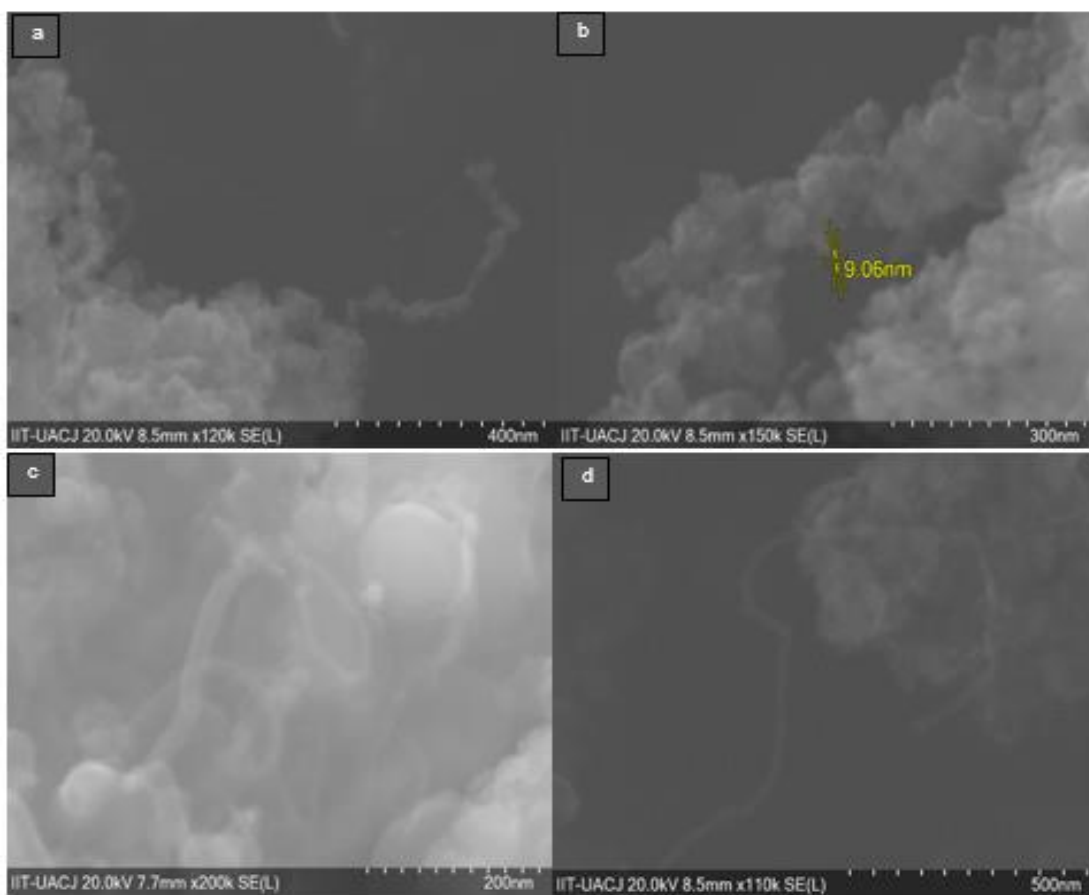


Figura 11. Imágenes SEM de nanotubos de carbono Tipo II obtenida a partir de fuente de carbono de (n) propanol y ferroceno.

El análisis de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) reveló un contenido de Fe de aproximadamente 7.97wt% y Al 4.70wt% (Figura 11). La presencia de estos metales señala con claridad la cantidad excesiva de remanentes de la síntesis de ferroceno como catalizador en la reacción con n-propanol, los cuales son notables en las micrografías mostradas anteriormente y cuya morfología granulada se hizo notar al mantenerse adheridas a las hebras de pared simple de los nanotubos de carbono.

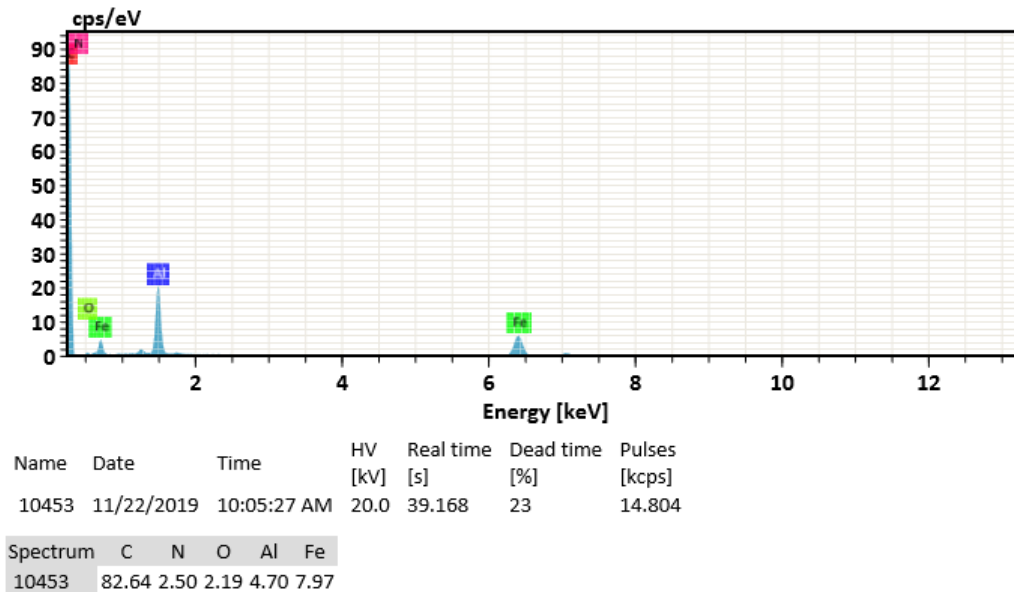


Figura 12. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) de los nanotubos de carbón pared simple (SWCNT) de Tipo II.

La Figura 13 muestra los resultados obtenidos de las micrografías dadas por el SEM a diferentes promedios de visualización, en los cuales se logran señalar estructuras delimitadas por largas hileras bien definidas y de gran grosor que demuestran una morfología de origen multicapa según lo descrito por Bystrzejewski (2010), ya que se logran visualizar en la imagen D un grosor estimado por hebra que abunda entre los 28 nm a 48 nm por cada nanotubo sintetizado. En la misma, la micrografía C, muestra un manojo de nanotubos la cual es posible apreciar solo a 8000x, cuyo efecto fue común de apreciar para la muestra de nanotubos de Tipo I. Si bien en las micrografías A y B destacan la encapsulación de conglomerados blanquecinos derivados en respuesta de la catálisis de ferroceno/catalizador. Las fotografías SEM muestran que a medida que aumenta la temperatura estipulada en la síntesis de origen, la morfología dada por la fuente de carbono se ve afectada, dicha información se muestra en el Cuadro I.

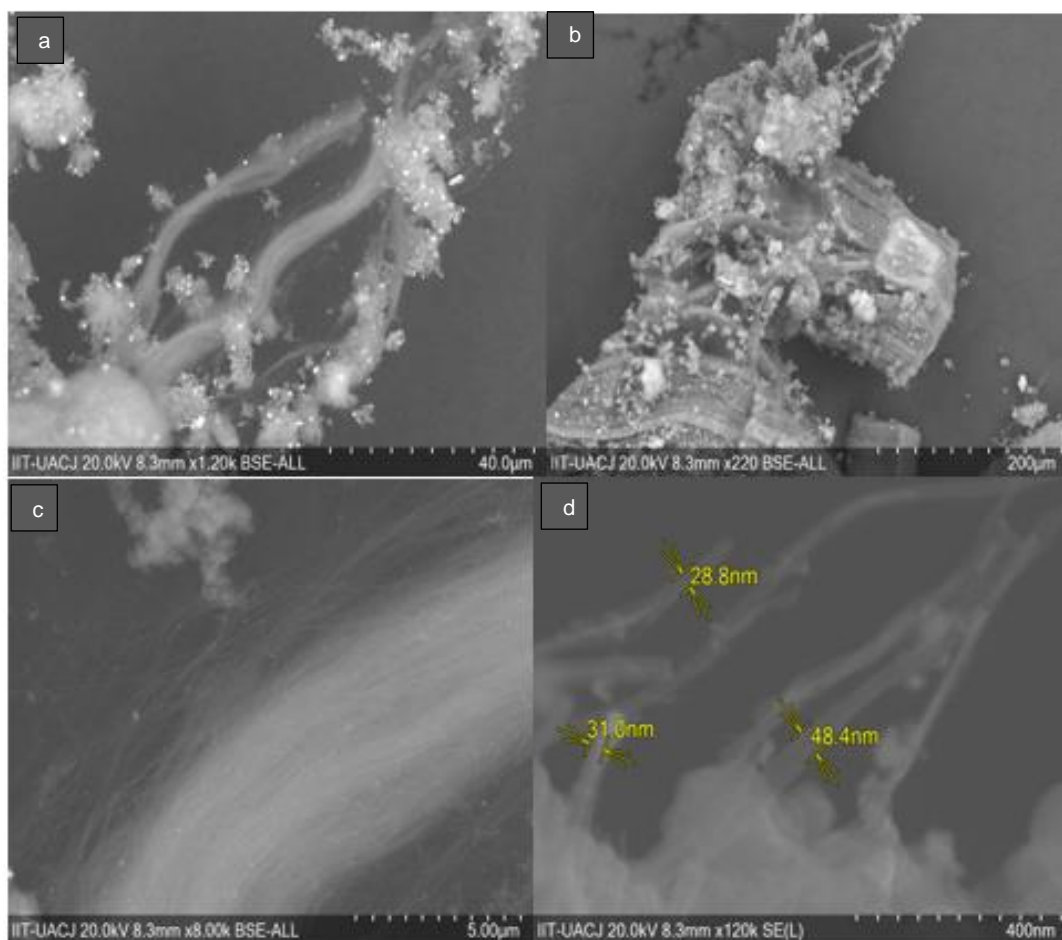


Figura 13. Imágenes SEM de nanotubos de carbono de pared múltiple Tipo I obtenida a partir de fuente de carbono de tolueno y ferroceno.

La Figura 14 muestra el análisis de EDS del material obtenido de los nanotubos de Tipo II, los cuales mostraron un porcentaje estimado de Fe 11.39 wt%, si bien tuvieron un porcentaje elevado del metal, mostraron una nula aparición de algún otro metal ajeno a la síntesis de formación, lo cual afirma la nula formación bimetalica, en comparación con las obtenidas de la muestra de nanotubos de Tipo I (Figura 11). El porcentaje representado de Fe, no fue considerado como un interferente para la funcionalización y su caracterización, ya que la muestra de nanotubos de Tipo I brindó excelentes propiedades electroquímicas validadas en las técnicas voltamperométricas.

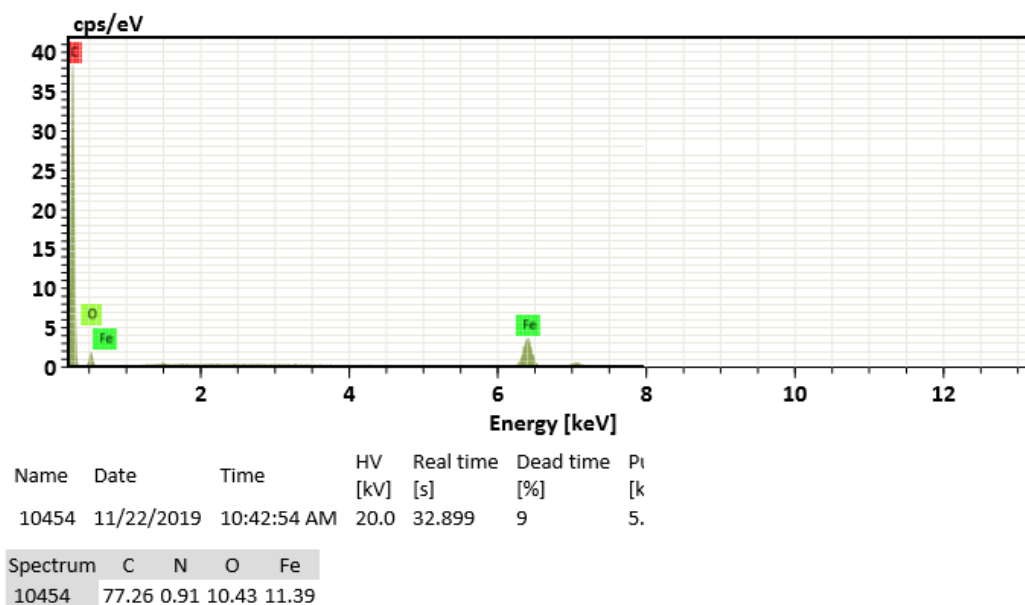


Figura 14. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) de los nanotubos de carbón pared múltiple (MWCNT) de Tipo I.

Cuadro I. Representación de los datos obtenidos en comparación a la síntesis de origen para los nanotubos de Tipo I y II.

Proporción de crecimiento de CNTs mediante su síntesis		
Síntesis por pirolisis Spray (800°C) (CNT's Tipo II)	Catalizador	Proporciones 20% (0.75gr)
	Ferroceno	
Síntesis por Deposición de vapor (1200°C) (CNT's Tipo I)	Fuente de carbono	Proporciones 20% (0.75gr)
	(n)propanol	
Síntesis por Deposición de vapor (1200°C) (CNT's Tipo I)	Catalizador	Proporciones 20% (0.75gr)
	Ferroceno	
Síntesis por Deposición de vapor (1200°C) (CNT's Tipo I)	Fuente de carbono	80%(25 mL)
	Tolueno	

3.5 Validación y estandarización del método

Cuadro II. Representación de los datos obtenidos para la validación del método ante la superficie Modificada y No modificada del electrodo de carbón vítreo.

Electrodo	Datos de validación		
	Límite de Detección (L.D)	Límite de Cuantificación (L.C)	r ²
GC bare	1.3392	5.4699	0.966
GC MWCNTs-Chit (Tipo I)	1.8491	1.0678	0.9928
GC-MWCNTs-Chit (Tipo II)	3.658	3.0543	0.9868

Como se aprecia en el Cuadro II, se logró especificar el L.D de la concentración del estándar de Cd(II) dando un valor de 1.3392 unidades y un L.C de 5.4699 unidades, así como de una r² de 0.966. Posteriormente, se calcularon los valores para la modificación GC-MWCNT Tipo I, se obtuvo un L.D 1.8491 y un L.C 1.0678, así como una r² de 0.9928. Para el análisis de concentración de la modificación de GC-MWCNT Tipo II, el cual constó de 3.658 unidades de LD y un L.C de 3.0543 unidades con una r² 0.9868. Los datos registrados para el método son mayores en comparación a las reportadas por Romero (2018), cuyos registros mostraron metodologías más extensas, utilización de diversos amplificadores de señal como lo son de algunas moléculas más complejas. Sin embargo, se estima que los niveles de cuantificación y de detección en este presente estudio son apropiados para implementarse en futuras metodologías que conlleven al análisis de elementos traza de cadmio(II) por técnicas voltamperométricas.

Se estima que el aumento de la corriente pico, así como de la notable sensibilidad a los iones metálicos del Cd, se debe a las condiciones de

obtención y producción de las estructuras cilíndricas fullerénicas de ambos tipos de nanotubos de carbono. Es destacable el desarrollo generado por los nanotubos de Tipo I, cuya respuesta se encuentra validada en la estandarización del método descrito en el Cuadro II, así como su influencia en la optimización de los resultados estimados en la Figura 9. Así mismo, se encontró la relación de la síntesis en respuesta a la formación de enlaces bimetalicos y remanentes generados durante la catálisis de cada uno de los tipos de nanotubos obtenidos en esta prueba. Este hecho, sugiere la necesidad de una mejora en el análisis térmico y uso de reactivos de mayor pureza para la generación de productos fullerénicos. Las propiedades electrónicas que poseen los nanotubos de carbono son altas, ya que mantienen propiedades eléctricas inigualables y cuyo efecto de la modificación del GC/CNT/CHIT, presentó un incremento en la sensibilidad para la detección de iones cadmio(II) de casi 4 veces la corriente pico en comparación con el GC-BARE sin modificar. Dichos resultados fueron posibles de detectar gracias a las diferentes técnicas voltamperométricas por pulso diferencial y cíclicas presentadas en este trabajo.

Sin embargo, la limitante del estudio abarcó el efecto de la sensibilidad dada por el método empleado. Si bien la voltamperometría anódica de onda cuadrada por sus siglas en inglés, (SWASV) destaca valores por debajo a las 0.7 $\mu\text{g/L}$ como el reportado por Hwang, Han, Park, & Kang (2008). En el presente trabajo se obtuvo un límite de detección de 1.8491 unidades generado por la síntesis CNT-CHIT Tipo I. Para fines prácticos del estudio se evaluó de manera idónea la validación del método; sin embargo, se sugiere que, para futuras experimentaciones, mantener intervalos de concentración estimados en partes por trillón (ppt), siendo posible la lectura de la señal analítica por medio de las técnicas electroquímicas que mejor se adapten al requerimiento científico.

4 Conclusiones

De acuerdo con el análisis llevado a cabo en esta experimentación, se logró de manera efectiva, un incremento en la transferencia de carga del sistema al modificar la superficie del electrodo de grafito vidriado con nanotubos de carbono de pared múltiple/quitosano. Las curvas de calibración estimadas para la modificación del electrodo lo demuestran. De acuerdo con la experimentación llevada a cabo por Galicia & Castañeda (2014) el análisis concretó que, de manera efectiva la modificación del GC-MWCNT-CHIT con la técnica de Pirólisis Vapor (Tipo I) propicia un mejor resultado para la detección en concentración traza para la especie iónica de Cd(II).

Se sugiere como área de oportunidad para la continuidad del presente documento, la aplicación de técnicas espectroscópicas como FITR y Raman con el fin de analizar y caracterizar las nuevas interacciones químicas dadas ante la modificación del electrodo con MWCNT-CHIT.

La modificación del electrodo de grafito utilizado en este experimento es una alternativa para la pronta detección de especies iónicas potencialmente tóxicas como los iones cadmio (II).

De esta manera, se propone la toma de muestras de agua de grifo de la localidad, con el fin de proporcionar una información amplia de la calidad del agua potable debido a la relación que mantiene el sector industrial y la disposición de sus residuos en causas que finalmente son procesados en las plantas tratadoras de la ciudad. Sin embargo, se desconoce información actual que pueda determinar la presencia de iones metálicos en agua potable de diversos sectores de Ciudad Juárez que a su vez afecten de manera crónica la salud de los ciudadanos.

La finalidad del estudio fue de expandir la información para alentar al uso de las técnicas voltamperométricas, así como de las aplicaciones potenciales de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNNT).

LITERATURA CITADA

- A Prüss-Ustün, J Wolf, C Corvalán, R. B. & M. N. (2016). *Preventing disease through healthy environments. World Health Organization* (Vol. 12, pp. 1–106). <https://doi.org/10.1590/S1413-41522007000200001>
- Achterberg, E. P. (1996). Laboratory techniques in electroanalytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 15(10), 550. [https://doi.org/10.1016/s0165-9936\(96\)80740-0](https://doi.org/10.1016/s0165-9936(96)80740-0)
- Albert, J. M. (1999). Analysis of quasi-linear diffusion coefficients. *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, 104(A2), 2429–2441. <https://doi.org/10.1029/1998ja900113>
- Aiba, S. ichi. (1994). Preparation of N-acetylchitooligosaccharides from lysozymic hydrolysates of partially N-acetylated chitosans. *Carbohydrate Research*, 261(2), 297–306. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(94\)84025-3](https://doi.org/10.1016/0008-6215(94)84025-3)
- Awasthi, K., Srivastava, A., & Srivastava, O. N. (2005). Synthesis of carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(10), 1616–1636. <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.407>
- Balasubramanian, K., & Burghard, M. (2005, February). Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small*. <https://doi.org/10.1002/sml.200400118>
- Balasubramanian, K., & Burghard, M. (2006, June). Biosensors based on carbon nanotubes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0314-8>
- Biercuk, M. J., Llaguno, M. C., Radosavljevic, M., Hyun, J. K., Johnson, A. T., & Fischer, J. E. (2002). Carbon nanotube composites for thermal management. *Applied Physics Letters*, 80(15), 2767–2769. <https://doi.org/10.1063/1.1469696>
- Bockris, J. O., & Khan, S. U. M. (1993). *Surface Electrochemistry. Surface Electrochemistry*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3040-4>

- Bond, A. M., & Scholz, F. (1990). A Survey of Electrodes used for Voltammetric Analysis. *Zeitschrift Für Chemie*, 30(4), 117–129. <https://doi.org/10.1002/zfch.19900300402>
- Bystrzejewski, M., Rummeli, M. H., Gemming, T., Lange, H., & Huczko, A. (2010). Catalyst-free synthesis of onion-like carbon nanoparticles. *Xinxing Tan Cailiao/ New Carbon Materials*, 25(1), 1–8. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(09\)60011-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(09)60011-1)
- Cámara Minera de México. (2018). *Informe anual 2018 / cámara minera de méxico / lxxx asamblea general ordinaria informe anual 2018 / cámara minera de méxico / lxxxi asamblea general ordinaria carta del presidente*.
- Cavicchioli, A., La-Scalea, M. A., & Gutz, I. G. R. (2004, May). Analysis and speciation of traces of arsenic in environmental, food and industrial samples by voltammetry: A review. *Electroanalysis*. <https://doi.org/10.1002/elan.200302936>
- Chang, H., Yuan, Y., Shi, N., & Guan, Y. (2007). Electrochemical DNA biosensor based on conducting polyaniline nanotube array. *Analytical Chemistry*, 79(13), 5111–5115. <https://doi.org/10.1021/ac070639m>
- Cheng, K., Tian, H. Z., Zhao, D., Lu, L., Wang, Y., Chen, J., ... Huang, Z. (2014). Atmospheric emission inventory of cadmium from anthropogenic sources. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(3), 605–616. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0206-3>
- Cheung, R. C. F., Ng, T. B., Wong, J. H., & Chan, W. Y. (2015, August 1). Chitosan: An update on potential biomedical and pharmaceutical applications. *Marine Drugs*. MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/md13085156>
- Christensen, T. H. (1984). Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium. *Water, Air, and Soil Pollution*, 21(1–4), 105–114. <https://doi.org/10.1007/BF00163616>

- Chun Ke, P. (2007). Fiddling the string of carbon nanotubes with amphiphiles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(4), 439–447. <https://doi.org/10.1039/b611142d>
- Dai, X., Nekraseova, O., Hyde, M. E., & Compton, R. G. (2004). Anodic stripping voltammetry of arsenic(III) using gold nanoparticle-modified electrodes. *Analytical Chemistry*, 76(19), 5924–5929. <https://doi.org/10.1021/ac049232x>
- Delgado, M., Rivera, Y., Torres, J. & Corral, Y. (2014). Determinación de cadmio, cromo, plomo y arsénico en suelos superficiales urbanos de Ciudad Juárez, Chihuahua, México. *Culcyt Medio Ambiente*, (54), 189–207 Retrieved from <http://erevistas.uacj.mx/ojs/index.php/culcyt/article/view/890>
- Devaux, X., & Vergnat, M. (2008). On the low-temperature synthesis of SWCNTs by thermal CVD. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 40(7), 2268–2271. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2008.03.003>
- Doolotkeldieva, T., Konurbaeva, M., & Bobusheva, S. (2018). Microbial communities in pesticide-contaminated soils in Kyrgyzstan and bioremediation possibilities. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 31848–31862. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0048-5>
- Dutta, P. K., Ravikumar, M. N. V., & Dutta, J. (2002). Chitin and chitosan for versatile applications. *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, 42(3), 307–354. <https://doi.org/10.1081/MC-120006451>
- EPA. (2000). Document Display | NEPIS | US EPA. The History of Drinking Water Treatment. <https://doi.org/10.1504/IJMSO.2012.048511>
- Evans, D. H. (1990). Solution Electron-Transfer Reactions in Organic and Organometallic Electrochemistry. *Chemical Reviews*, 90(5), 739–751. <https://doi.org/10.1021/cr00103a004>

Franco Ruiz, C. A., & Salcedo Torres, L. E. (2000). Aporte de la química analítica a la formación científica de los profesores de química. *Ted: Tecné, Episteme y Didaxis*, (7). <https://doi.org/10.17227/ted.num7-5656>

Foldvari, M., & Bagonluri, M. (2008, September). Carbon nanotubes as functional excipients for nanomedicines: I. pharmaceutical properties. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2008.04.002>

Förstner, U., Wittmann, G. T. W., Förstner, U., & Wittmann, G. T. W. (1981). Introduction. In *Metal Pollution in the Aquatic Environment* (pp. 1–2). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-69385-4_1

Furness, R. W., Muirhead, S. J., & Woodburn, M. (1986). Using bird feathers to measure mercury in the environment: Relationships between mercury content and moult. *Marine Pollution Bulletin*, 17(1), 27–30. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(86\)90801-5](https://doi.org/10.1016/0025-326X(86)90801-5)

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

Goix, S., Lévêque, T., Xiong, T. T., Schreck, E., Baeza-Squiban, A., Geret, F., Dumat, C. (2014). Environmental and health impacts of fine and ultrafine metallic particles: Assessment of threat scores. *Environmental Research*, 133, 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.05.015>

Hegde, R. N., Chandra, P., & Nandibewoo, S. T. (2011). Sensitive Voltammetric Determination of Atenolol at Multi-walled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode. *Research Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 1(2), 75–86. <https://doi.org/10.3923/rjnn.2011.75.86>

Hirsch, A. (2002, June 3). Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angewandte Chemie - International Edition*.

[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020603\)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020603)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N)

Hwang, G. H., Han, W. K., Park, J. S., & Kang, S. G. (2008). Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. *Talanta*, 76(2), 301–308.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.02.039>

IEEE SECON | 12-14 June 2017 // San Diego, CA, USA. (n.d.). Retrieved from <https://secon2017.ieee-secon.org/>

International Cadmium Association. (2013). All the information on Cadmium. Retrieved from <http://www.cadmium.org/cadmium-applications/cadmium-in-alloy>

Janegitz, B. C., Oliveira, A., Gomes, M. S., Sartori, E. R., Pereira-Filho, E. R., & Fatibello-Filho, O. (2010). Removal of copper(II) From sugar-cane spirits employing chitosan. *Quimica Nova*, 33(2), 458–460.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200038>

Jiménez-Rodríguez, J. A., Arana-Sosa, V., & Franco, A. (2018). Síntesis de nanotubos de carbono multicapa sobre sustratos metálicos por el método de depósito químico de vapores: no todos los nanotubos son iguales. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencia y Nanotecnología*, 10(19), 93.
<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2017.19.57211>

Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, M. G., Peng, S., Cho, K., & Dai, H. (2000). Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 287(5453), 622–625. <https://doi.org/10.1126/science.287.5453.622>

Kroto, H. W., Allaf, A. W., & Balm, S. P. (1991). C60: Buckminsterfullerene. *Chemical Reviews*, 91(6), 1213–1235.
<https://doi.org/10.1021/cr00006a005>

- Lacerda, L., Bianco, A., Prato, M., & Kostarelos, K. (2006, December 1). Carbon nanotubes as nanomedicines: From toxicology to pharmacology. *Advanced Drug Delivery Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2006.09.015>
- Li, J., Guo, S., Zhai, Y., & Wang, E. (2009). Nafion-graphene nanocomposite film as enhanced sensing platform for ultrasensitive determination of cadmium. *Electrochemistry Communications*, 11(5), 1085–1088. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.03.025>
- Li, Q., Yan, H., Zhang, J., & Liu, Z. (2004). Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition. *Carbon*, 42(4), 829–835. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.070>
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Naidu, R. (2012, March 1). Cadmium sorption and desorption in soils: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.520234>
- Londoño Franco, L. F., Londoño Muñoz, P. T., & Muñoz Garcia, F. G. (2016). LOS RIESGOS DE LOS METALES PESADOS EN LA SALUD HUMANA Y ANIMAL. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145. [https://doi.org/10.18684/bsaa\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/bsaa(14)145-153)
- Ma, P. C., Kim, J. K., & Tang, B. Z. (2006). Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. *Carbon*, 44(15), 3232–3238. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.032>
- McArdle, M. E., Freeman, E. L., Staveley, J. P., Ortego, L. S., Coady, K. K., Weltje, L., ... Bone, A. J. (2020, April 1). Critical Review of Read-Across Potential in Testing for Endocrine-Related Effects in Vertebrate Ecological Receptors. *Environmental Toxicology and Chemistry*. Wiley Blackwell. <https://doi.org/10.1002/etc.4682>
- Macwhirter, P. (1999). Comparative Avian Nutrition. *Australian Veterinary Journal*, 77(1), 55–55. <https://doi.org/10.1111/j.1751-0813.1999.tb12440.x>

Martelli, A., Rousselet, E., Dycke, C., Bouron, A., & Moulis, J. M. (2006). Cadmium toxicity in animal cells by interference with essential metals. *Biochimie*, 88(11), 1807–1814.

<https://doi.org/10.1016/j.biochi.2006.05.013>

Molina, C., & Point, D. (2014). Contaminación por metales pesados en la cadena trófica de los lagos Titicaca, Uru-Uru y Poopo. *Revista Universidad Mayor de San Andrés*, (January 2014), 25–35. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/280593225_Contaminacion_por_metales_pesados_en_la_cadena_trofica_de_los_lagos_Titicaca_Uru-Uru_y_Poopo

Morales, P., & Rojas, R. (2018). *Evaluación de la presencia y distribución de arsénico y cadmio en el río Ocoa, municipio de Villavicencio, Meta*. Universidad Santo Tomás. Villavicencio. Retrieved from <https://repository.usta.edu.co/bitstream/handle/11634/13700/2018paulamorales.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Moschandreas, D. J., Karuchit, S., Berry, M. R., O'Frouke, M. K., Lo, D., Lebowitz, M. D., & Robertson, G. (2002). Exposure apportionment: Ranking food items by their contribution to dietary exposure. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 12(4), 233–243. <https://doi.org/10.1038/sj.jea.7500230>

Moyle, P. B., & Leidy, R. A. (1992). Loss of Biodiversity in Aquatic Ecosystems: Evidence from Fish Faunas. In *Conservation Biology* (pp. 127–169). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-6426-9_6

Mukherjee, A. B. (1998). Nickel: a review of occurrence, uses, emissions, and concentration in the environment in Finland. *Environmental Reviews*, 6(3–4), 173–187. <https://doi.org/10.1139/er-6-3-4-173>

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 | Procuraduría Federal de Protección al Ambiente | Gobierno | gob.mx. (n.d.).

Retrieved from <https://www.gob.mx/profepa/documentos/norma-oficial-mexicana-nom-147-semarnat-ssa1-2004>

Nriagu, J. O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338(6210), 47–49. <https://doi.org/10.1038/338047a0>

OEHHA. (2010). DRAFT For Review Only Public Health Goal for STYRENE in Drinking Water, (February)

Ordoñez-Casanova, E. G., Román-Aguirre, M., Aguilar-Elguezabal, A., & Espinosa-Magaña, F. (2013). Synthesis of carbon nanotubes of few walls using aliphatic alcohols as a carbon source. *Materials*, 6(6), 2534–2542. <https://doi.org/10.3390/ma6062534>

OXFAM, & Úrsula Hernández, Alejandra Martínez, Leonardo Arturo García, Daniele Fini, R. Alcántara. (2018). Minería Y Privilegios: Captura política y desigualdad en el acceso a los bienes comunes naturales en México. Estudio De Caso Sobre San José Del Progreso Oaxaca. Retrieved from https://www.oxfammexico.org/sites/default/files/INFORME_MINERA_final_081018_webBAJA.pdf

Paz-Alberto, A. M., & Sigua, G. C. (2013). Phytoremediation: A Green Technology to Remove Environmental Pollutants. *American Journal of Climate Change*, 02(01), 71–86. <https://doi.org/10.4236/ajcc.2013.21008>

Pedrero, M., Casado, B., de Villena, F. J. M., & Pingarrón, J. M. (1994). Determination of dinoseb by adsorptive stripping voltammetry using a mercury film electrode. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 349(7), 546–551. <https://doi.org/10.1007/BF00323992>

Pingarrón Carrazón, J. M., & Sanchez Batanero, P. (2003). Las técnicas electroanalíticas amperométricas. In Síntesis (Ed.), *Química electroanalítica Fundamentos y aplicaciones* (pp. 158–166).

- Puga, S., Sosa, M., Lebgue, T., Quintana, C., & Campos, A. (2006). Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la industria minera. *Ecología Aplicada*, 5(1–2), 149. <https://doi.org/10.21704/rea.v5i1-2.329>
- Pungor, E. (1985). Laboratory techniques in electroanalytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 4(10), XXII. [https://doi.org/10.1016/0165-9936\(85\)87050-3](https://doi.org/10.1016/0165-9936(85)87050-3)
- Qiao, R., & Ke, P. C. (2006). Lipid-carbon nanotube self-assembly in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, 128(42), 13656–13657. <https://doi.org/10.1021/ja063977y>
- Qin, L. C. (1997). CVD synthesis of carbon nanotubes. *Journal of Materials Science Letters*, 16(6), 457–459. <https://doi.org/10.1023/A:1018504108114>
- Reichard, E. G. (1995). Groundwater–Surface Water Management With Stochastic Surface Water Supplies: A Simulation Optimization Approach. *Water Resources Research*, 31(11), 2845–2865. <https://doi.org/10.1029/95WR02328>
- Rinaudo, M. (2006, July). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- Romero Bonilla, H. Í., Chiriboga Cabrera, J. C., & Siguenza Balladares, A. P. (2018). Determinación de ultratrazas de cadmio (ii) por técnicas voltamétricas con electrodo de carbón vítreo modificado con película de bismuto. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 84(1), 57–67. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v84i1.165>
- Romero-Bonilla, H. Í., Vera-Infante, T. G., Del Cisne Jumbo-Sari, J., Franco Pesantez, F., & Redrovan-Pesantez, F. F. (2019). Aplicación de voltamperometría de redisolución anódica para la determinación de antimonio. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 85(3), 293–304. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v85i3.247>

- Salvarredy-Aranguren, M. M., Probst, A., Roulet, M., & Isaure, M. P. (2008). Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and hydrological influences. *Applied Geochemistry*, 23(5), 1299–1324. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.11.019>
- Smart, S. K., Cassady, A. I., Lu, G. Q., & Martin, D. J. (2006). The biocompatibility of carbon nanotubes. *Carbon*, 44(6), 1034–1047. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.10.011>
- Socha, C. M., Colmenares, M. G., & Chaparros, P. (2017). Determinación electroquímica de plomo y cadmio en aguas superficiales. *Revista Luna Azul*, 44, 27–38. <https://doi.org/10.17151/luaz.2017.44.3>
- Sumpter, J. P. (1998). Xenoendocrine disrupters - Environmental impacts. In *Toxicology Letters* (Vol. 102–103, pp. 337–342). [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(98\)00328-2](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(98)00328-2)
- Sun, D., Xie, X., Cai, Y., Zhang, H., & Wu, K. (2007). Voltammetric determination of Cd²⁺ based on the bifunctionality of single-walled carbon nanotubes-Nafion film. *Analytica Chimica Acta*, 581(1), 27–31. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.08.013>
- Toxicological Profile for Cadmium. (2002). In *ATSDR's Toxicological Profiles*. CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781420061888_ch48
- Urita, K., Seki, S., Utsumi, S., Noguchi, D., Kanoh, H., Tanaka, H., ... Kaneko, K. (2006). Effects of gas adsorption on the electrical conductivity of single-wall carbon nanohorns. *Nano Letters*, 6(7), 1325–1328. <https://doi.org/10.1021/nl060120q>
- Uttekar, P. S., Kulkarni, A. M., Sable, P. N., & Chaudhari, P. D. (2016). Surface modification of carbon nano tubes with nystatin for drug delivery applications. *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research*, 50(3), 385–390. <https://doi.org/10.5530/ijper.50.3.10>

- Waber, U. E., Lienert, C., & Von Gunten, H. R. (1990). Colloid-related infiltration of trace metals from a river to shallow groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6(3), 251–265. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(90\)90020-H](https://doi.org/10.1016/0169-7722(90)90020-H)
- Waalkes, M. P. (2000). Repeated Cadmium Exposures Enhance the Malignant Progression of Ensuing Tumors in Rats. *Toxicological Sciences*, 54(1), 110–120. <https://doi.org/10.1093/toxsci/54.1.110>
- Wells, P. G. (2000). Introduction to Environmental Toxicology. Impacts of Chemicals Upon Ecological Systems, W. G. Landis and M.-H. Yu. *Ecotoxicology*, 9(3), 231–232. <https://doi.org/10.1023/A:1008963308709>
- WHO (World Health Organization). (2002). Environmental Health Criteria 226. In International Program of Chemical Safety (p. 201). Geneva. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(85\)90052-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(85)90052-1)
- Yorulmazlar, E., & Gül, A. (2003). Investigation of acute toxicity of cadmium sulfate (CdSO₄·4H₂O) and behavioral changes of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus* Val., 1844). *Chemosphere*, 53(8), 1005–1010. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00577-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00577-0)
- Zhang, S., Lu, F., & Zheng, L. (2011). Dispersion of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) by ionic liquid-based Gemini pyrrolidinium surfactants in aqueous solution. *Colloid and Polymer Science*, 289(17–18), 1815–1819. <https://doi.org/10.1007/s00396-011-2500-2>
- Zhang, Y., Chen, F., Zhuang, J., Tang, Y., Wang, D., Wang, Y., ... Ren, N. (2002). Synthesis of silver nanoparticles via electrochemical reduction on compact zeolite film modified electrodes. *Chemical Communications*, 2(23), 2814–2815. <https://doi.org/10.1039/b208222e>