

**Título del Proyecto
de Investigación:**

Anclaje electroquímico con compuestos de coordinación para modificación electrodos con aplicación a detección ultrasensible de iones de Pb(II), Cd(II) y Hg(II)

Tipo de financiamiento

Sin financiamiento

Ciudad Juárez, Chihuahua, México a 24 de noviembre de 2020

1. Título de la propuesta

Modificación de superficies de electrodo base carbono con moléculas orgánicas y organometálicas para detección ultrasensible de Pb(II), Cd(II) y Hg(II).

2. Planteamiento del problema

La contaminación ambiental originada por los residuos de iones de metales pesados ha sido un problema de gran importancia en los últimos 50 años debido a la presencia cada más frecuente de estos contaminantes en el medio ambiente. Del grupo de metales pesados destacan el cadmio, el plomo y mercurio, ya que la exposición prolongada aún en mínimas cantidades genera fuertes problemas de salud e incluso muerte del organismo, debido a la bioacumulación y alta toxicidad que los caracteriza.

Actualmente se utilizan diversos métodos analíticos para cuantificar trazas de cadmio, como la espectroscopia de absorción atómica (AA), espectroscopia de fluorescencia atómica (AF), y más reciente, la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-masas). Sin embargo, estas técnicas tienen algunas desventajas, como el empleo de equipos muy complejos con altos costos de operación y mantenimiento, limitación de analizar elementos individualmente y control complicado de condiciones experimentales.

3. Justificación

Es de gran importancia de cuantificar y disponer de un monitoreo de los iones de estos metales para verificar si se encuentran en los niveles máximos permisibles, menores niveles o a nivel de trazas en distintas matrices ambientales. Es por ello que se encuentran en desarrollo diversas metodologías alternas a los métodos espectrométricos convencionales, basados en el área del análisis cuantitativo, un ejemplo de ello es el desarrollo y aplicación de técnicas

electroquímicas, pues han demostrado ser una opción muy novedosa y eficiente para el análisis de trazas de distintos elementos y compuestos, principalmente iones metálicos.

La voltamperometría de onda cuadrada (SWV) destaca por alta selectividad, exactitud, precisión y bajos límites de detección. Los resultados obtenidos del electroanálisis resultan de interpretación sencilla, al obtenerse gráficamente señales en forma de campana de Gauss que se obtienen en tiempos muy cortos, además la técnica es relativamente fácil de aplicar con bajos costos de operación.

La eficiencia de las técnicas electroanalíticas dependen del empleo de sensores voltamperométricos fabricados con electrodos modificados, principalmente de carbono vítreo. Se han utilizado para diseñar estos sensores: nanopartículas metálicas, complejos, polímeros conductores y macromoléculas, sin embargo, el anclaje de moléculas orgánicas por oxidación o reducción de grupos funcionales permite obtener monocapas fuertemente adheridas en el electrodo, lo que ofrece una buena reproducibilidad de la señal y una mayor durabilidad del sensor.

Por lo tanto, se plantea el anclaje de moléculas de *p*-propilánilina a partir de una amina arilaromática mediante oxidación anódica de carboxilatos en conjunto con un aminoácido de cisteína (L-Cys) y emplear este sistema para la detección de ultratrazas de Cd(II), Pb(II) y Hg(II), utilizando voltamperometría de onda cuadrada por redisolución anódica como una propuesta más económica que ofrece bajos límites de detección, alta sensibilidad y selectividad.

4. Marco teórico

Los métodos utilizados para modificar superficies de carbono implican procesos de oxidación y reducción de grupos funcionales, siendo los más comunes los del grupo hidroxilo, amino, tiol, diazonio y carboxilo (Coulon, Pinson, Bourzat, Commerçon & Pulicani, 2001). Como se muestra en el Cuadro I, el objetivo de la óxido/reducción es generar especies químicas reactivas, generalmente radicales

libres los cuales interaccionan con superficies de carbono, metales como el oro y platino, y otros materiales, formando un enlace covalente, por lo que la molécula queda fuertemente adherida en la superficie del electrodo (adsorción irreversible/quimiadsorción) (Andrieux, Gonzalez & Savéant, 1997).

Cuadro I. Modificación de superficies de electrodo

Grupo funcional	Tipo de proceso	Reacción global
Sal de diazonio	Reducción	$\text{N} \equiv \text{N}^{\oplus} - \text{R} \xrightarrow[\text{-N}_2]{+\text{e}^-} \text{GCE} + \text{R}' \longrightarrow \text{GCE} - \text{R}$
Amina	Oxidación	$\text{R} - \text{NH}_2 \xrightarrow[\text{-H}^{\oplus}]{-\text{e}^-} \text{GCE} + \text{R} - \dot{\text{N}}\text{H} \longrightarrow \text{GCE} - \text{N} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{H} \end{matrix}$
Alcoholes	Oxidación	$\text{R} - \text{OH} \xrightarrow[\text{-H}^{\oplus}]{-\text{e}^-} \text{GCE} + \text{R} - \dot{\text{O}} \longrightarrow \text{GCE} - \text{O} - \text{R}$
Tioles	Oxidación	$\text{R} - \text{SH} \xrightarrow[\text{-H}^{\oplus}]{-\text{e}^-} \text{GCE} + \text{R} - \dot{\text{S}} \longrightarrow \text{GCE} - \text{S} - \text{R}$
Carboxilatos	Oxidación	$\text{R} - \text{COO}^{\ominus} \xrightarrow[\text{-CO}_2]{-2\text{e}^-} \text{GCE} + \text{R}' \longrightarrow \text{GCE} - \text{R}$

Este procedimiento se lleva a cabo mediante técnicas de corriente y potencial controlados; sin embargo, la voltamperometría cíclica es uno de los métodos más comunes y sencillos, pues consiste en realizar ciclos consecutivos hasta verificar que el valor de la corriente pico (anódica o catódica) decae aproximadamente a niveles muy bajos o prácticamente cero, lo que indica que la superficie se ha pasivado (Bhugun & Savéant, 1995). Gráficamente es posible identificar este proceso cuando la corriente pico disminuye de un ciclo a otro de manera progresiva, como se muestra en la Figura 1. Generalmente la monocapa de moléculas no son conductoras, es por esto que se observa la pérdida total o parcial de la señal voltamperométrica (Lehr, Williamson & Downard, 2011).

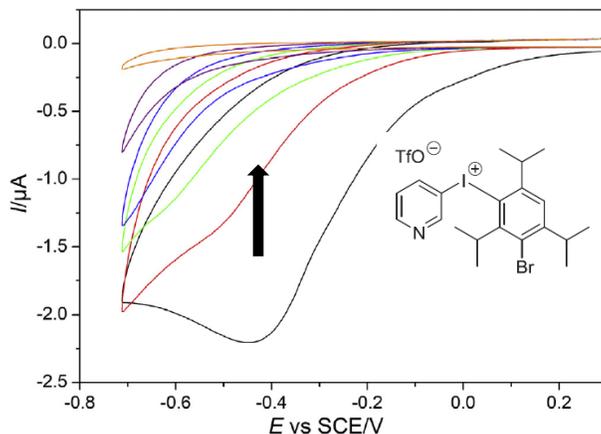


Figura 1. Pasivación de un electrodo de carbono vítreo, 1° (negro), 2° (rojo), 3° (verde), 5° (azul) y 10° (púrpura) ciclo. Ejemplo de 3-bromo-2,4,6-triisopropilfenil-1-(3-pirimidil) 2 mM en acetonitrilo + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_4$ 0.1 M. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Fuente: Sommerfeldt, Pedersen & Daasbjerg, 2018.

Por excelencia se utilizan técnicas cuantitativas como la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) o la espectroscopia de difracción de fotoelectrones por rayos X (XPS), para comprobar que los grupos orgánicos anclados en la superficie son los deseados (Menanteau, Levillain, & Breton, 2014). No obstante, mediante voltamperometría cíclica es posible caracterizar el electrodo modificado al realizar un barrido en una disolución blanco, la forma del voltamperograma por lo regular tiene baja definición, pero es suficiente para compararlo con una molécula de referencia.

En el ejemplo siguiente de Figura 2, se muestra la comparación de dos voltamperogramas con el objetivo de identificar un grupo carboxilo mediante la reducción de grupos carbonilo.

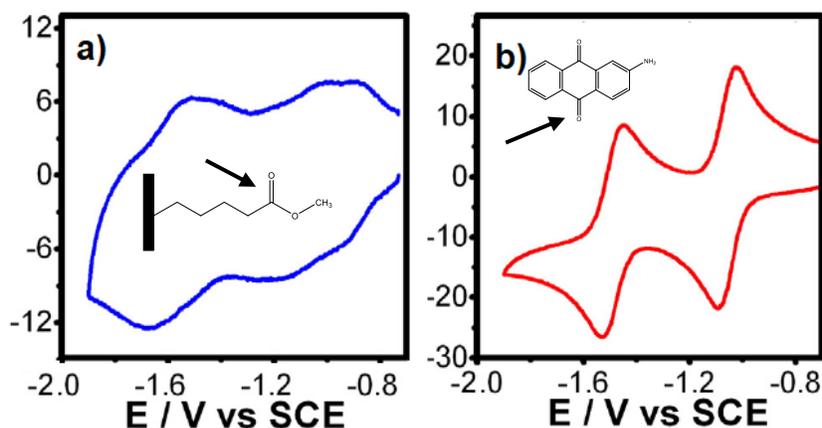


Figura 2. Voltamperometría cíclica en ACN + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_4$ 0.1 M a) electrodo de carbono vítreo modificado con ácido monometil éster adípico b) 2-aminoantraquinona 2 mM. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Fuente: Morales & González, 2016.

Uno de los atributos del anclaje covalente es la alta persistencia de la señal de la monocapa, pues ésta no desaparece cuando el electrodo se enjuaga con etanol, dimetilformamida, benceno, triclorometano, entre otros disolventes, mediante ultrasonificación (Delamar et al., 1992). En la Figura 3, se muestra un ejemplo del anclaje de nitrobenzenu mediante reducción de sales de diazonio. En primer lugar, la señal voltamperométrica de la monocapa se observó luego de que el electrodo se enjuagó rigurosamente. Lo más importante fue que la misma señal se siguió observando luego de varios meses después de realizar la inserción, lo cual demuestra la fuerte atracción y estabilidad de las moléculas quimiadsorbidas o ancladas.

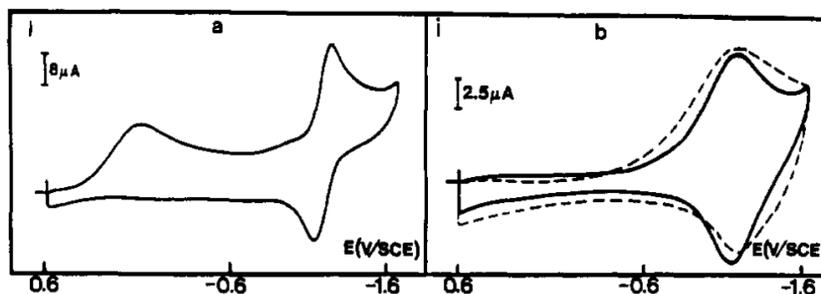


Figura 3. Voltamperometría cíclica en acetonitrilo + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1 M en un electrodo de carbono vítreo de a) p -nitrofenildiazonio 0.7 mM b) después del ciclado (línea negra) y después de 6 meses del ciclado (línea punteada). $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 22^\circ\text{C}$. Fuente: Delamar et al., 1992.

La explicación de la formación de un enlace covalente en la superficie de carbono ha llevado a plantear diversos modelos (Figura 4). Actualmente se sabe de la existencia de grupos funcionales superficiales (carbonilo, carboxilato e hidroxilo principalmente), cuando se oxida el electrodo por métodos químicos o electroquímicos. La hipótesis más acertada es que estos grupos son los que interaccionan con las moléculas orgánicas (Andrieux & Pinson, 2003).

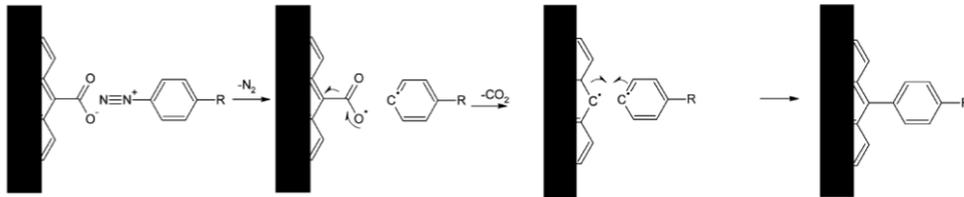


Figura 4. Mecanismo secuencial del anclaje de un grupo aril aromático mediante la interacción de grupo carboxilo superficial y una sal de arilacetato. Fuente: Toupin & Bélanger, 2008.

Modificación covalente a partir de carboxilatos aromáticos

La oxidación anódica de carboxilatos es una de las reacciones electroquímicas orgánicas más antiguas, pues fue el punto de partida en el estudio de moléculas orgánicas debido a que generó gran interés entender qué fenómenos sucedían en la electrólisis de CH_3COOH . Actualmente la oxidación anódica de carboxilatos es conocida como reacción de Kolbe y es una de las reacciones más utilizadas en síntesis electroorgánica y modificación de superficies (Andrieux et al., 1997). Durante mucho tiempo se debatió entre cuál era el mecanismo de la reacción de Kolbe, pues en los análisis de la electrólisis a $i - E$ controlada se observaba la formación de subproductos con el disolvente, interferencia que no permitía conocer concretamente el proceso de oxidación. Hoy en día se conoce que la oxidación de un carboxilato ocurre en una serie de pasos que involucra la formación de radicales libres y carbocationes (Galicia & González, 2002)

Una variante de la reacción de Kolbe es cuando el sustrato es un ion arilacetato (carboxilato aromático), la transferencia electrónica también puede ocurrir en el anillo aromático, lo que se denominaría reacción de pseudo-Kolbe, en el cual es característico la inhibición de la superficie del electrodo con la inserción de

moléculas derivadas del mismo carboxilato (Astudillo, Galano, & González, 2007). En la Figura 5 se muestra el mecanismo de modificación superficial mediante oxidación anódica del *p*-nitrofenilbutirato.

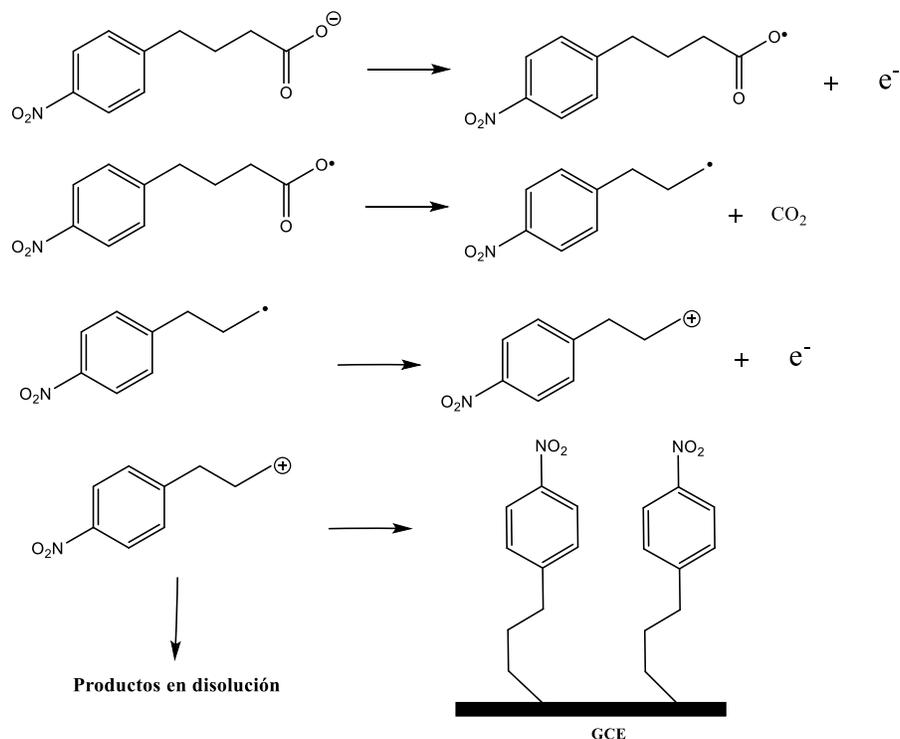


Figura 5. Mecanismo secuencial de modificación superficial mediante oxidación de carboxilatos.

El carbono vítreo o grafito vidriado es considerado el material más conveniente no solo para realizar modificaciones superficiales, sino para llevar a cabo experimentos de electroquímica en general principalmente porque se mantiene estable en intervalos de potencial muy amplios (Jouikov & Simonet, 2011). El punto anterior es de especial importancia, pues la mayoría de los carboxilatos se oxidan a potenciales mayores a 0.5 V, por lo que también la selección del electrolito soporte y el disolvente adecuado es crucial, con el fin de evitar que estos interfieran evitando la modificación superficial (Galicia & González, 2002).

5. Objetivo general

Diseñar un sensor electroquímico mediante la modificación de un electrodo de carbono vítreo con un *compuestos orgánico* y uno *organometálico* para cuantificar simultáneamente ultratrazas de Cd(II), Pb(II) y Hg(II).

6. Objetivos específicos

- Caracterizar el electrodo de carbono vítreo modificado con moléculas de *p*-propilánilina/L-Cys mediante EIE, VC y SWASV.
- Evaluar la eficiencia del electrodo modificado en la cuantificación ultratrazas de Cd(II), Pb(II) y Hg(II) mediante VC y SWASV.
- Optimizar las condiciones y parámetros experimentales de electroanálisis para la cuantificación de ultratrazas de Cd(II), Pb(II) y Hg(II).

7. Metas

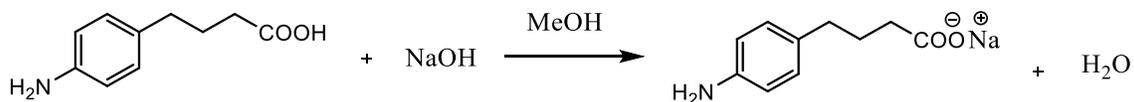
- Realizar una curva de calibración a partir de técnicas de pulso avanzada que permita cuantificar cantidades ultrasensibles de Cd(II), Pb(II) y Hg(II) con exactitud, precisión y sensibilidad grado espectrométrico.
- Validar analíticamente la cuantificación simultánea de Cd(II), Pb(II) y Hg(II) con el electrodo modificado mediante el análisis de muestras de agua.

8. Metodología

8.1 Modificación del electrodo

8.1.1 Síntesis de *p*-aminofenilbutanoato de sodio

Se sintetizó el *p*-aminofenilbutanoato de sodio mediante una reacción de neutralización a partir de cantidades estequiométricas ácido *p*-aminofenilbutírico (99%) e NaOH (99%), ambos de Sigma-Aldrich® (ecuación 80) en una mezcla azeotrópica metanol/H₂O 95:5.



Ecuación 80

El producto fue separado de la mezcla metanol/H₂O mediante evaporación en baño maría, finalmente el acetato se guardó en un vial y se selló para evitar la absorción de humedad.

1.1.1. Modificación del electrodo con *p*-propilanilina/L-Cys

El electrodo de carbono vítreo ($\varphi = 3$ mm) se pulió en un paño ultrafino con alúmina (0.3 μm) hasta lograr un acaba espejo, enseguida se limpió en ultrasonido (Chicago Electronic®) con agua y etanol durante 5 minutos. El anclaje covalente de moléculas de *p*-propilanilina se realizó mediante la oxidación anódica de *p*-aminofenilbutanoato 1 mM en metanol empleando como electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.1 M.

El anclaje covalente de las moléculas de *p*-propilanilina se llevó a cabo mediante un ciclado consecutivo con voltamperometría cíclica en un intervalo de potencial de 0 V a 1 V vs. ECS (dirección anódica) a 100 mV s^{-1} , hasta observar la pasivación del electrodo. Enseguida se lavó el electrodo con ultrasonido en metanol y acetona por 10 minutos. Posteriormente se dejó secar y se sumergió en una disolución 0.1 M de L-Cys en un buffer de acetatos pH 5 (0.1 M) durante 1 hora con agitación constante a 30 °C.

1.2. Caracterización electroquímica y morfológica

1.2.1. Evaluación preliminar mediante voltamperometría de onda cuadrada

Se realizó una prueba preliminar con el electrodo desnudo y modificado en una disolución de Cd²⁺, Pb²⁺ y Hg²⁺ 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ en un buffer de acetos 0.1 M, mediante voltamperometría de onda cuadrada a una frecuencia de 25 Hz y 15 segundos de tiempo de equilibrio, en una ventana de potencial de -1 V a 0.3 V vs ECS.

1.2.2. Propiedades de interfase

Mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se calcularon parámetros electroquímicos para caracterizar el proceso redox: R_{ct} (resistencia a la transferencia de carga), ϕ (ángulo de fase), θ (factor de cobertura), k_{app} (constante aparente de velocidad) y k° (constante heterogénea estándar de velocidad). Para esto se midió con el electrodo desnudo y modificado en una disolución 4 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ y KCl 0.1 M, en un intervalo de frecuencia de 100 kHz a 0.1 Hz con una amplitud de onda alterna de 10 mV.

Posteriormente, se calculó el número de moléculas adsorbidas (Γ^*) en el electrodo modificado con *p*-propilánilina y *p*-propilánilina/L-Cys, mediante cronocoulombimetría, en una disolución 4 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ y KCl 0.1 M, con un tiempo de 10 segundos a un potencial 150 mV más anódica que el potencial de pico anódico ($E_{pa} + 150$ mV).

1.3. Optimización de condiciones experimentales

Se evaluó el efecto del electrolito soporte midiendo una disolución de Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} 20 $\mu g L^{-1}$ en HCl, HNO_3 , KCl, buffer de acetatos y buffer de ftalatos, todos a una concentración de 0.1 M. Enseguida se analizó el efecto del pH del electrolito soporte elegido en un intervalo de 3 a 8. Posteriormente se realizaron mediciones en diferentes tiempos de equilibrio: 10, 20, 30, 45, 60, 90, 100 y 120 segundos. Por último, se evaluó el efecto de la frecuencia en un intervalo de 10 a 50 Hz, y ya reunidos todas las condiciones óptimas se realizó la validación analítica.

1.4. Validación analítica del método

Se midieron 7 disoluciones estándares de Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} y se construyó una curva de calibración en las siguientes concentraciones: 2.5 $\mu g L^{-1}$, 5 $\mu g L^{-1}$, 10 $\mu g L^{-1}$, 15 $\mu g L^{-1}$, 20 $\mu g L^{-1}$, 25 $\mu g L^{-1}$ y 30 $\mu g L^{-1}$. Por el método de análisis de blancos se determinó el límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC). Se midió 25 veces la disolución blanco (electrolito soporte) y se realizó el cálculo

con base a lo establecido por la IUPAC. Posteriormente se analizaron 2 muestras de agua potable y del grifo, y con el método de adiciones estándar se calcularon los porcentajes de recuperación (%recuperación) y desviación estándar relativa (%DER), con el propósito de conocer la precisión y exactitud del método. Finalmente se realizó un estudio de interferencia en una disolución con los siguientes iones: Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} y Co^{2+} $10 \mu\text{g L}^{-1}$, así como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y F^- a 100 mg L^{-1} .

9. Cronograma de actividades

10. Instituciones, organismos o empresas de los sectores social, público o productivo participantes (Si aplica)

Empresas productivas dedicadas a evaluación ambiental de contaminantes en residuos acuosos.

11. Productos esperados o entregables

1. Congreso Internacional de ciencias ambientales
2. Congreso Nacional de Electroquímica
3. Congreso internacional de Electroquímica
4. Artículo original en Journal of Electrochemical Society

12. Mecanismos de transferencia. (Si aplica)

No aplica

13. Contribución e impacto del proyecto

La versatilidad de anclar moléculas orgánicas no está limitada a solo los grupos funcionales presentes en las moléculas iniciales. Una de las ventajas es que una molécula anclada puede llevar a cabo cualquier reacción de síntesis orgánica, como si la molécula estuviera en disolución (Vase, Holm, Norrman, Pedersen, & Daasbjerg, 2007). Esto ha facilitado la construcción de sensores, andamios y una gran cantidad de uniones moleculares. Básicamente para diseñar un sensor se requiere anclar una molécula con una gran afinidad al analito, ya sea por la formación de puentes de hidrogeno, enlaces de coordinación, puentes salinos o interacciones hidrofóbicas (Kaifer & Gómez, 1999).

En la mayoría de las investigaciones realizadas referente al diseño de sensores para cuantificar iones metálicos, las moléculas contienen uno o más grupos funcionales con la capacidad de formar enlaces de coordinación elementos metálicos, un tipo de enlace muy estable (Zanello et al., 2012). En la Figura 6 muestra un ejemplo donde a partir de grupos carboxilo, por síntesis orgánica se produce una molécula de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), como propuesta para la detección de trazas de diversos metales.

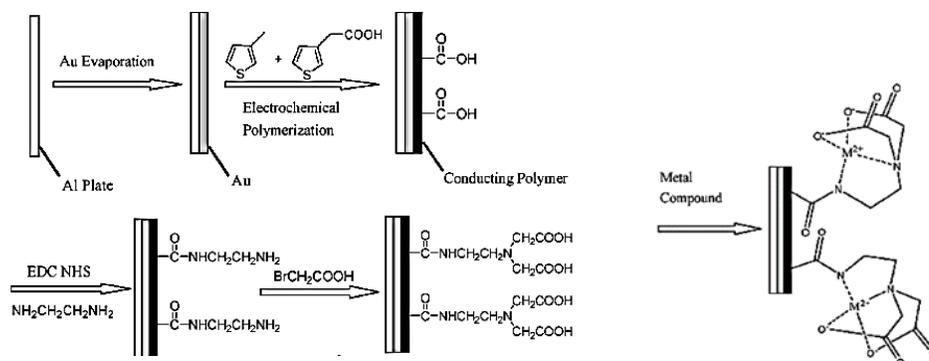


Figura 6. Esquema de la preparación de un electrodo de alambre de aluminio con oro y un polímero conductor con EDTA. Fuente: Lin et al., 2009.

Por lo general, estarán presentes grupos amino, hidroxilo, carboxilo y tiol, ya que son los grupos que forman los enlaces de coordinación más estables. En medio acuoso, las moléculas de agua contribuyen a la estabilidad del enlace formado porque actúan como ligandos monodentados que completan el número de coordinación del ion metálico (Fomo, Nwaji, & Nyokong, 2018). En la Figura 7, se muestra un ejemplo del anclaje de nanopelícula de sulfisoxazol para la detección de Cd(II).

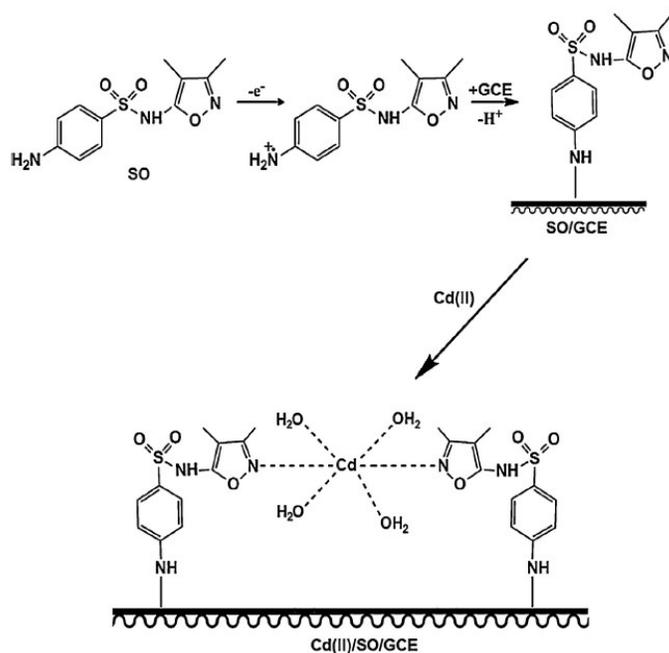


Figura 7. Modificación de un electrodo de carbono vítreo con sulfisoxazol mediante oxidación anódica de aminas. Fuente: Gupta et al., 2013.

Para la cuantificación de un ion metálico en específico, es necesario estudiar la estabilidad de los complejos formados con distintos grupos funcionales. Por lo general, los grupos aminos sin ideales para interaccionar con Cd(II), debido a la alta estabilidad del enlace Cd-N (Taneja et al., 2018). El enlace Hg-S se ha descrito ampliamente como uno de los más estable (Fomo et al., 2018), al igual que el enlace Pb-S y Pb-O, que se entrelaza establemente con grupos hidroxilo y grupos carbonilo (Suguihiro et al., 2013). En la Figura 8, se muestra un ejemplo específico para la detección de Pb(II), donde se muestra el mecanismo secuencial a partir de la oxidación de un grupo amino, en una superficie modificada con grupos hidroxilo.

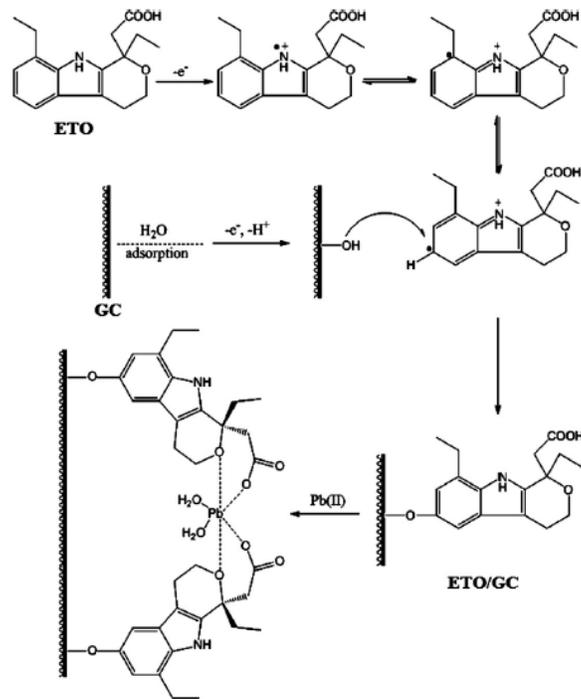


Figura 8. Modificación de un electrodo de carbono vítreo funcionalizado con grupos OH con moléculas de etodolac (ETO). Fuente: Yola, Atar, Qureshi, Üstündag, & Solak, 2012.

Adicionalmente, es posible obtener información de la termodinámica y cinética del proceso de transferencia de carga, esto es muy útil no solo para caracterizar la reacción redox estudiada, sino que además permite entender el diseño y funcionamiento de sensores (Mirceski, Skrzypek & Stojanov, 2018).

14. Impacto económico, social y/o ambiental en la región

Con los resultados de este proyecto es posible ofrecer una alternativa **económica** de ahorro, puesto que se podrán evaluar residuos industriales a nivel traza y con calidad espectroscópica en cuanto a sensibilidad, exactitud y precisión. Estas ventajas mediante una técnica que además ofrece la versatilidad de accesibilidad en el manejo a menor costo que otras técnicas cuya precisión es del mismo orden.

Al poder cantidades ultrasensibles, es posible determinar cuáles industrias generan residuos tóxicos de metales pesados en la región lo que repercute en un gran **impacto social y ambiental** al poder determinar cantidades a nivel traza con las que dichas empresas contaminan y colocan en riesgo a la población de este municipio.

15. Referencias

- Allongue, P., Delamar, M., Desbat, B., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J., & Savéant, J. M. (1997). Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of the American Chemical Society*, *119*(1), 201–207. <https://doi.org/10.1021/ja963354s>
- Andjelkovic, M., Djordjevic, A. B., Antonijevic, E., Antonijevic, B., Stanic, M., Kotur-Stevuljevic, J., ... Bulat, Z. (2019). Toxic effect of acute cadmium and lead exposure in rat blood, liver, and kidney. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *16*(2). <https://doi.org/10.3390/ijerph16020274>
- Andrieux, C. P., Gonzalez, F., & Savéant, J. M. (1997). Derivatization of carbon surfaces by anodic oxidation of arylacetates. Electrochemical manipulation of the grafted films. *Journal of the American Chemical Society*, *119*(18), 4292–4300. <https://doi.org/10.1021/ja9636092>
- Andrieux, C. P., & Pinson, J. (2003). The Standard Redox Potential of the Phenyl Radical/Anion Couple. *Journal of the American Chemical Society*, *125*(48), 14801–14806. <https://doi.org/10.1021/ja0374574>
- Astudillo, P. D., Galano, A., & González, F. J. (2007). Radical grafting of carbon surfaces with alkylic groups by mediated oxidation of carboxylates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *610*(2), 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.07.027>
- Bagotsky, V. (2005). *Fundamentals of Electrochemistry* (2°). Nueva York, EUA.: John Wiley & Sons, Inc.
- Barber, D. A., & Harris, S. R. (1994). Oxygen free radicals and antioxidants: A review. *American Pharmacy*, *34*(9), 26–35. [https://doi.org/10.1016/S0160-3450\(15\)30310-X](https://doi.org/10.1016/S0160-3450(15)30310-X)
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., & Bagotsky, V. S. (2001). Electrochemical Methods Fundamentals of Electrochemistry. In *John Wiley & Sons, Inc.*
- Bhugun, I., & Savéant, J. M. (1995). Derivatization of surfaces and self-inhibition

- in irreversible electrochemical reactions: Cyclic voltammetry and preparative-scale electrolysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 395(1–2), 127–131. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04145-E](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04145-E)
- Bott, A. (1997). A Comparison of Cyclic Voltammetry and Cyclic Staircase Voltammetry. *Current Separations*, 16(1), 93–97.
- Bueno, A. M., Marín, M. Á., Contento, A. M., & Ríos, Á. (2016). Determination of mutagenic amines in water and food samples by high pressure liquid chromatography with amperometric detection using a multiwall carbon nanotubes-glassy carbon electrode. *Food Chemistry*, 192, 343–350. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.026>
- Cabral, M., Toure, A., Garçon, G., Diop, C., Bouhsina, S., Dewaele, D., ... Verdin, A. (2015). Effects of environmental cadmium and lead exposure on adults neighboring a discharge: Evidences of adverse health effects. *Environmental Pollution*, 206, 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.06.032>
- Ceccatelli, S., & Aschner, M. (2012). *Methylmercury and neurotoxicity*. Nueva York, EUA.: Springer International Publishing.
- Chen Legrand, D., Barus, C., & Garçon, V. (2017). Square Wave Voltammetry Measurements of Low Concentrations of Nitrate Using Au/AgNPs Electrode in Chloride Solutions. *Electroanalysis*, 29(12), 2882–2887. <https://doi.org/10.1002/elan.201700447>
- Compton, R., & Banks, C. (2011). *Understanding Voltammetry (2°)*. Londres, UK.: Imperial College Press.
- Coulon, E., Pinson, J., Bourzat, J. D., Commerçon, A., & Pulicani, J. P. (2001). Electrochemical attachment of organic groups to carbon felt surfaces. *Langmuir*, 17(22), 7102–7106. <https://doi.org/10.1021/la010486c>
- Dahaghin, Z., Kilmartin, P. A., & Mousavi, H. Z. (2018). Determination of cadmium(II) using a glassy carbon electrode modified with a Cd-ion imprinted polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 810(li), 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.014>
- Dassas, Y., & Duby, P. (1995). The Electrochemical Society Diffusion toward Fractal Interfaces: Potentiostatic, Galvanostatic, and Linear Sweep Voltammetric Techniques. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(12), 1–12.
- Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J., & Savéant, J. (1992). Covalent Modification of Carbon Surfaces by Grafting of Functionalized Aryl Radicals Produced from Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 114(14), 5883–5884. <https://doi.org/10.1021/ja00040a074>
- Dickinson, E. J. F., Limon-Petersen, J. G., Rees, N. V, & Compton, R. G. (2009). How Much Supporting Electrolyte Is Required to Make a Cyclic Voltammetry Experiment Quantitatively “Diffusional”? A Theoretical and Experimental Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(25), 11157–11171. <https://doi.org/10.1021/jp901628h>
- Dračka, O. (1996). Theory of current elimination in linear scan voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 402(1–2), 19–28. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04257-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04257-1)

- Duruibe, J., Ogwuegbu, M., Egwurugwu, J. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2(5), 112–118.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206.
<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- Eliaz, N., & Gileadi, E. (2019). *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques and Applications* (2°). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.
- Esmeralda, P., García, P., Isabel, M., & Cruz, A. (2012). Rev Esp Méd Quir Volumen 17, Núm. 3, julio-septiembre. In *Rev Esp Méd Quir* (Vol. 17). Retrieved from www.nietoeditores.com.mx
- Filippin, F. Á. (2005). *Estudios electroquímicos de la reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos de óxido de titanio modificado con platino*.
- Flores B., E. (1995). Voltametría cíclica: la espectroscopía electroquímica. Parte I. *Revista de Química*, 9(2), 165–172.
- Fomo, G., Nwaji, N., & Nyokong, T. (2018). Low symmetric metallophthalocyanine modified electrode via click chemistry for simultaneous detection of heavy metals. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 813(October 2017), 58–66.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.016>
- Galicia, M., & González, F. J. (2002). Electrochemical oxidation of tetrabutylammonium salts of aliphatic carboxylic acids in acetonitrile. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(3), 46–50.
<https://doi.org/10.1149/1.1450616>
- García, L., Robles, M., Valenzuela, E. M. (1999). Las metalotioneínas y su relación con la toxicidad del cadmio en los mamíferos. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 15(2), 113–120.
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Ghedira, J., Jebali, J., Banni, M., Chouba, L., Boussetta, H., López-Barea, J., & Alhama, J. (2011). Use of oxidative stress biomarkers in *carcinus maenas* to assess littoral zone contamination in tunisia. *Aquatic Biology*, 14(1), 87–98.
<https://doi.org/10.3354/ab00377>
- Glasstone, S. (2011). *An Introduction to Electrochemistry*. Nueva Delhi, India.: Litton Educational Publishing, Inc.
- Gosser, D. (1993). *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. Dordrecht, Países Bajos.: Wiley-VCH.
- Grado, T. F. I. N. D. E., Cadmio, E. D. E. L., Ricos, S., & Cadmio, E. N. (2016). *Ecotoxicología del cadmio*. 3–14. Retrieved from http://147.96.70.122/Web/TFG/TFG/Memoria/GARA_SANCHEZ_BARRON.pdf
- Gupta, V. K., Yola, M. L., Atar, N., Solak, A. O., Uzun, L., & Üstündağ, Z. (2013). Electrochemically modified sulfisoxazole nanofilm on glassy carbon for determination of cadmium(II) in water samples. *Electrochimica Acta*, 105, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.136>
- Ha, E., Basu, N., Bose-O'Reilly, S., Dórea, J. G., McSorley, E., Sakamoto, M., &

- Chan, H. M. (2017). Current progress on understanding the impact of mercury on human health. *Environmental Research*, 152, 419–433. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.06.042>
- Harris, D. (2010). *Análisis Químico Cuantitativo* (6°). Barcelona, España: Reverté S. A.
- Hauptman, M., Bruccoleri, R., & Woolf, A. D. (2017). An Update on Childhood Lead Poisoning. *Clinical Pediatric Emergency Medicine*, 18(3), 181–192. <https://doi.org/10.1016/j.cpem.2017.07.010>
- Hayes, C. (2012). *Internal Corrosion Control of Water Supply Systems*. Londres, UK.: IWA Publishing.
- Heinze, J. (1984). Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”. New Analytical Methods (25). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 23(11), 831–847. <https://doi.org/10.1002/anie.198408313>
- Hoffman, D., Rattner, B., Burton, G., & Cairns, J. (2003). *Handbook of Ecotoxicology* (2°). Nueva York, EUA.: Lewis Publishers.
- James, K. A., & Meliker, J. R. (2013). Environmental cadmium exposure and osteoporosis: A review. *International Journal of Public Health*, 58(5), 737–745. <https://doi.org/10.1007/s00038-013-0488-8>
- Jensen, W. B. (2008). Is mercury now a transition element? *Journal of Chemical Education*, 85(9), 1182–1183. <https://doi.org/10.1021/ed085p1182>
- Jouikov, V., & Simonet, J. (2011). Facile cathodic surfacial carboxylation of glassy carbon by means of immobilized alkanolic acids chains. *Electrochemistry Communications*, 13(12), 1296–1299. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.07.028>
- Kaifer, A., & Gómez, M. (1999). *Supramolecular Electrochemistry*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.
- Kim, K. H., Kabir, E., & Jahan, S. A. (2016). A review on the distribution of Hg in the environment and its human health impacts. *Journal of Hazardous Materials*, 306, 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.031>
- Kissinger, P., & Heineman, W. (1983). Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702–706.
- Koudelkova, Z., Syrový, T., Ambrozova, P., Moravec, Z., Kubac, L., Hynek, D., ... Adam, V. (2017). Determination of zinc, cadmium, lead, copper and silver using a carbon paste electrode and a screen printed electrode modified with chromium(III) oxide. *Sensors (Switzerland)*, 17(8). <https://doi.org/10.3390/s17081832>
- Laviron, E. (1979). General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 101(1), 19–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3)
- Lehr, J., Williamson, B. E., & Downard, A. J. (2011). Spontaneous grafting of nitrophenyl groups to planar glassy carbon substrates: Evidence for two mechanisms. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(14), 6629–6634. <https://doi.org/10.1021/jp111838r>
- Lemus, M., Salazar, R., Lapo, B., & Chung, K. (2016). Metallothioneins in marine bivalves. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 44(2), 202–215.

- <https://doi.org/10.3856/vol44-issue2-fulltext-2>
- Li, W. C., & Tse, H. F. (2015). Health risk and significance of mercury in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), 192–201. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3544-x>
- Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T. J., Yuan, Z., & Huang, L. (2014). A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 468–469, 843–853. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.090>
- Liang, N., Yang, L., Dai, J., & Pang, X. (2011). Heavy metal pollution in surface water of Linglong gold mining area, China. *Procedia Environmental Sciences*, 10(PART A), 914–917. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.09.146>
- Lin, M., Cho, M. S., Choe, W. S., Son, Y., & Lee, Y. (2009). Electrochemical detection of copper ion using a modified copolythiophene electrode. *Electrochimica Acta*, 54(27), 7012–7017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.025>
- Liu, X., & Jiang, H. (2017). Construction and potential applications of biosensors for proteins in clinical laboratory diagnosis. *Sensors (Switzerland)*, 17(12). <https://doi.org/10.3390/s17122805>
- Luis, A., Hernández, B., Gutiérrez, D. A., Blas, O. J. De, Santiago, M., & Manzano, B. D. M. (1998). Estudio de los Niveles de Pb, Cd, Zinc y As, en aguas de la provincia de Salamanca. *Revista Española, Salud Pública*, 72(1), 53–65.
- Macarulla, J., & Goñi, F. (1994). *Bioquímica Humana, curso básico (2º)*. Barcelona, España: Reverté S. A.
- Mao, H., Wang, D. H., & Yang, W. X. (2012). The involvement of metallothionein in the development of aquatic invertebrate. *Aquatic Toxicology*, 110–111, 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.01.018>
- Matović, V., Buha, A., Dukić-Ćosić, D., & Bulat, Z. (2015). Insight into the oxidative stress induced by lead and/or cadmium in blood, liver and kidneys. *Food and Chemical Toxicology*, 78, 130–140. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2015.02.011>
- Matta, G., & Gjyli, L. (2016). Mercury, lead and arsenic: Impact on environment and human health. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 9(2), 718–725.
- McLaughlin, M. J., & Singh, B. (1999). *Cadmium in Soils and Plants*. Dordrecht, Paises Bajos.: Kluwer Academic Publishers.
- Mehmeti, E., Stanković, D. M., Ortner, A., Zavašnik, J., & Kalcher, K. (2017). Highly Selective Electrochemical Determination of Phlorizin Using Square Wave Voltammetry at a Boron-Doped Diamond Electrode. *Food Analytical Methods*, 10(11), 3747–3752. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-0935-x>
- Menanteau, T., Levillain, E., & Breton, T. (2014). Spontaneous grafting of nitrophenyl groups on carbon: Effect of radical scavenger on organic layer formation. *Langmuir*, 30(26), 7913–7918. <https://doi.org/10.1021/la501437g>
- Millstone, E. (1997). *Lead and Public Health: the dangers for children*. Washington DC, EUA.: Taylor & Francis.

- Minteer, S. D. (2018). Advances in Electroanalytical Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 140(8), 2701–2703.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b00986>
- Mirceski, V., Skrzypek, S., & Stojanov, L. (2018). Square-wave voltammetry. *ChemTexts*, 4(November), 0–14. <https://doi.org/10.1007/s40828-018-0073-0>
- Mislin, H., & Ravera, O. (1986). *Cadmium in the Environment*. Stuttgart, Alemania.: Birkhäuser Verlag.
- Molera, P. (1990). *Materiales resistentes a la corrosión*. Barcelona, España: Marcombo Boixareu Editores.
- Monk, M., Mortimer, J., & Rosseinsky, R. (1995). *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. Weinheim, Alemania: VCH.
- Morales-Martínez, D., & González, F. J. (2016). Reversible reorganization of alkyl ester groups grafted on glassy carbon electrode: Induction by a redox probe. *Electrochemistry Communications*, 62, 21–23.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.11.001>
- Osteryoung, J., & Osteryoung, R. A. (1985). Square Wave Voltammetry. *Analytical Chemistry*, 57(1).
- Paasivirta, J. (1991). *Chemical Ecotoxicology*. Nueva York, EUA.: Lewis Publishers.
- Pingarrón, J., & Sánchez, B. (1999). *Química electroanalítica*. Madrid, España: Síntesis Editorial.
- Pletcher, D., Greff, R., Peat, R., Peter, L., & Robinson, J. (2010). *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Philadelphia, EUA.: Woodhead Publishing.
- Rani, A., Kumar, A., Lal, A., & Pant, M. (2014). Cellular mechanisms of cadmium-induced toxicity: A review. *International Journal of Environmental Health Research*, 24(4), 378–399. <https://doi.org/10.1080/09603123.2013.835032>
- Rashed, M. N. (2001). Cadmium and lead levels in fish (*Tilapia nilotica*) tissues as biological indicator for lake water pollution. *Environmental Monitoring and Assessment*, 68(1), 75–89. <https://doi.org/10.1023/A:1010739023662>
- Reboiras, M. D. (2008). *Química, la ciencia básica*. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=QM-Gj2K2ZKYC&pg=PA919&dq=cadmio+propiedades+fisicas+y+quimicas&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiSvM628uXkAhVM4qwKHVP4BoQQ6AEITDAF#v=onepage&q=cadmio+propiedades+fisicas+y+quimicas&f=true>
- Rumbold, G., Pollman, C., & Axelrad, D. (2019). *Mercury and the Everglades. A Synthesis and Model for Complex Ecosystem Restoration: Volume II – Aquatic Mercury Cycling and Bioaccumulation in the Everglades*. Cham, Suiza.: Springer Nature.
- Sarkar, A., Ravindran, G., & Krishnamurthy, V. (2013). A brief review on the effect of cadmium toxicity: from cellular to organ level. *Int J Biotechnol Res*, 3(1), 17–36.
- Schmickler, W., & Santos, E. (2010). *Interfacial Electrochemistry (2°)*. Nueva York, EUA.: Springer.
- Scholz, F. (2010). *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Berlin, Alemania: Springer.
- Senner, A. (1994). *Principios de electrotecnia*. Barcelona, España: Reverté S. A.

- Sigel, A., Sigel, H., & Sigel, K. O. (2013). *Cadmium: From Toxicity to Essentiality*. Nueva York, EUA.: Springer International Publishing.
- Sommerfeldt, A., Pedersen, S. U., & Daasbjerg, K. (2018). Electrochemical grafting of heterocyclic molecules on glassy carbon and platinum using heteroaromatic iodonium salts or iodo-substituted heteroaromatics. *Electrochimica Acta*, *261*, 356–364. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.052>
- Sparling, D. W. (2016). Ecotoxicology Essentials: Environmental Contaminants and their Biological Effects on Animals and Plants. In *Ecotoxicology Essentials*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801947-4.00008-1>
- Suguihiro, T. M., de Oliveira, P. R., de Rezende, E. I. P., Mangrich, A. S., Marcolino Junior, L. H., & Bergamini, M. F. (2013). An electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for Lead and Cadmium determination. *Bioresource Technology*, *143*, 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.107>
- Sundseth, K., Pacyna, J. M., Pacyna, E. G., Pirrone, N., & Thorne, R. J. (2017). Global sources and pathways of mercury in the context of human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *14*(1). <https://doi.org/10.3390/ijerph14010105>
- T. Lanes, A. Rebiai, M. Saha, M. A. (2011). Determination of total lead (II) in commercial kohl by cyclic voltammetry. *International Journal of Toxicology and Applied Pharmacology*, *1*(2), 21–24.
- Taneja, P., Manjuladevi, V., Gupta, K. K., & Gupta, R. K. (2018). Detection of cadmium ion in aqueous medium by simultaneous measurement of piezoelectric and electrochemical responses. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *268*, 144–149. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.091>
- Tellez-Plaza, M., Jones, M. R., Dominguez-Lucas, A., Guallar, E., & Navas-Acien, A. (2013). Cadmium exposure and clinical cardiovascular disease: A systematic review topical collection on nutrition. *Current Atherosclerosis Reports*, *15*(10). <https://doi.org/10.1007/s11883-013-0356-2>
- Toupin, M., & Bélanger, D. (2008). Spontaneous functionalization of carbon black by reaction with 4-nitrophenyldiazonium cations. *Langmuir*, *24*(5), 1910–1917. <https://doi.org/10.1021/la702556n>
- Valencia, D. P., & González, F. J. (2012). Estimation of diffusion coefficients by using a linear correlation between the diffusion coefficient and molecular weight. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *681*, 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.06.013>
- Vase, K. H., Holm, A. H., Norrman, K., Pedersen, S. U., & Daasbjerg, K. (2007). Covalent grafting of glassy carbon electrodes with diaryliodonium salts: New aspects. *Langmuir*, *23*(7), 3786–3793. <https://doi.org/10.1021/la0629227>
- Verma, R., & Dwivedi, P. (2013). Heavy metal water pollution- A case study. *Recent Research in Science and Technology*, *5*(5), 98–99. Retrieved from <http://recent-science.com/>
- Vonau, W., Oelßner, W., Guth, U., & Henze, J. (2010). An all-solid-state reference electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *144*(2), 368–373. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.12.001>

S. A.

Westbroek, P. (2005). Fundamentals of electrochemistry. In *Analytical Electrochemistry in Textiles (2°)*. <https://doi.org/10.1533/9781845690878.1.1>

Yola, M. L., Atar, N., Qureshi, M. S., Üstündag, Z., & Solak, A. O. (2012). Electrochemically grafted etodolac film on glassy carbon for Pb(II) determination. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 171–172, 1207–1215. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.082>

Zanello, P., Fabrizi, F., & Nervi, C. (2012). *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application (2°)*. Cambridge, UK.: RSC Publishing.

Zhang, W., Zhang, M., An, S., Xiong, B., Li, H., Cui, C., & Lin, K. (2012). Ecotoxicological effects of decabromodiphenyl ether and cadmium contamination on soil microbes and enzymes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 82, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.05.012>

Zhao, X. M., Yao, L. A., Ma, Q. L., Zhou, G. J., Wang, L., Fang, Q. L., & Xu, Z. C. (2018). Distribution and ecological risk assessment of cadmium in water and sediment in Longjiang River, China: Implication on water quality management after pollution accident. *Chemosphere*, 194, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.127>

16. Anexos



Dra. Mónica Galicia García
Líder de Proyecto

Ciudad Juárez, Chihuahua a 24 de noviembre de 2020