

Título del Proyecto de Investigación
al que corresponde el Reporte Técnico:

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

Fecha de Inicio: 20/02/2020
Fecha de Término: 31/12/2021

Tipo de Reporte

Parcial

Final

Autor (es) del reporte técnico:

Mónica Galicia García

Proyecto registrado **RIP12021ICB5**

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

Resumen

Este reporte técnico reporta la investigación correspondiente al nuevo diseño y fabricación de superficies de electrodo modificadas mediante la utilización de nanomateriales, nanopartículas metálicas. Estos electrodos modificados constituyen la base para el diseño de un arreglo electroquímico que permita la detección ultrasensible de iones de metales pesados tales como Pb(II), Cd(II) y Hg(II), que resultan muy tóxicos para los seres vivos, y en última instancia para los seres humanos, y que prevalecen en cuerpos de agua. El hecho de que esta detección sea posible de forma sensible (ultra sensible), precisa y exacta se debe a las interacciones de la química de coordinación entre las moléculas quimiadsorbidas que forman parte de los electrodos modificados con los iones de los metales pesados cuya reacción redox es utilizada para su identificación y cuantificación a nivel traza.

Abstract

This technical report considers the research corresponding to the new design and fabrication of modified electrode surfaces through the use of nanomaterials, and metallic nanoparticles. These modified electrodes constitute the basis for the design of an electrochemical arrangement that allows the ultrasensitive detection of heavy metal ions such as Pb(II), Cd(II) and Hg(II), which are highly toxic to living beings, and ultimately for humans, besides they are prevalent in bodies of water. The fact that this detection is possible in a sensitive (ultra sensitive), precise and exact manner is due to the coordination chemistry interactions between the chemisorbed molecules that are part of the modified electrodes with the heavy metal ions which redox reaction is utilized for their identification and trace quantification.

Palabras clave: electrodos modificados, anclaje electroquímico, pasivación, voltamperometría de onda cuadrada, impedancia electroquímica.

Usuarios potenciales (del proyecto de investigación)

Investigadores, estudiantes, y empresas interesadas en el empleo de sensores electroquímicos para detección ultrasensible, económica y versátil de iones de metales pesados tales como Pb(II), Cd(II) y Hg(II).

Reconocimientos

Se agradece a la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez por el uso de sus laboratorios, en especial el Laboratorio de Electroquímica, al Departamento de Química del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV), unidad Zacatenco por la donación de un carboxilato aromático y otros reactivos químicos. Se agradece también la disponibilidad por el uso del Microscopio Electrónico de Barrido, SEM del CICTA del IIT de UACJ.

1. Introducción

La contaminación ambiental originada por metales pesados se ha convertido en una problemática mundial debido a su alta persistencia y toxicidad, entre los metales más dañinos se encuentran el cadmio, plomo y mercurio debido a su potencial efecto carcinogénico y alta bioacumulación. Números estudios ecotoxicológicos reportan concentraciones de metales pesados en el orden de $\mu\text{g L}^{-1}$ y ng L^{-1} en matrices ambientales como agua, suelo, organismos acuáticos e incluso en alimentos. Debido a esto se requiere emplear técnicas analíticas para cuantificar trazas de metales pesados en esos intervalos de concentración, las técnicas electroquímicas han emergido como una alternativa a otros métodos como la espectroscopia absorción atómica, espectroscopia de fluorescencia por rayos X y espectroscopia absorción atómica con plasma acoplado inductivamente. Las técnicas de pulso (DPV y SWV) acopladas a métodos de redisolución ofrecen una sensibilidad de ng L^{-1} (inclusive pg L^{-1}), adicionalmente se mejora la calidad de la cuantificación con el uso de electrodos modificados en cuanto a la precisión, exactitud y selectividad cuando se trata de matrices ambientales complejas.

Se han diseñado una gran cantidad de electrodos modificados con diversos materiales, tal como polímeros conductores, nanomateriales (MWCNTs, grafeno, M-NPs) y biomoléculas (biosensores). Sin embargo, estos métodos representan un alto costo y requieren condiciones experimentales específicas y complejas. Otra forma de modificar un electrodo consiste en la unión de moléculas orgánicas en superficies de electrodo mediante un anclaje electroquímico, es decir, por medio de una reacción electroquímica que permite unir una capa de moléculas orgánicas en un sustrato conductor. Este método ha sido ampliamente estudiado porque las moléculas orgánicas se unen mediante un enlace covalente en la superficie, esta fuerte interacción desde el punto de vista analítico ofrece mayor tiempo de vida útil del electrodo porque la señal voltamperométrica es persistente sin perder reproducibilidad y sensibilidad.

2. Planteamiento

2.1 Antecedentes

El anclaje electroquímico de moléculas orgánicas con enlace covalente, se lleva a cabo mediante reacciones catódicas como la reducción de sales de diazonio, también por reacciones anódicas como la oxidación de alcoholes, aminas y carboxilatos. Diversos estudios han demostrado que la oxidación anódica de carboxilatos arilaromáticos es una alternativa más viable, simple y menos costosa para la modificación superficial, principalmente por la favorable quimiadsorción de los grupos arilaromáticos. Una de las características más importantes de las moléculas electroinjetadas en la superficie del electrodo es que conservan sus propiedades químicas y, por lo tanto, puede llevar a cabo reacciones químicas orgánicas, lo que da lugar a electrodos químicamente modificados. En este trabajo se injertó la p-propilalanina, la cual tiene un grupo amino que puede concretar ataques nucleofílicos con moléculas como la L-cisteína mediante una reacción de amidación. Numerosas investigaciones han destacado el uso de L-cisteína en sensores para la detección de metales pesados debido a su capacidad para formar complejos de coordinación por sus grupos amino (-NH₂), carboxilo (R-COO⁻), carbonilo (RC=O) y tiol (R-SH), lo que mejora la adsorción de estos iones durante el proceso de redisolución. En este trabajo se muestra un novedoso electrodo modificado con p-propilalanina/L-Cys como

sensor voltamperométrico de alta precisión y exactitud para la detección simultánea de ultratrazas de Cd(II), Pb(II) y Hg(II) en aguas residuales.

2.2.Marco teórico

Metales pesados

En algunos casos, el término metal pesado se emplea de forma errónea para referirse a elementos que son altamente tóxicos, no exactamente por su densidad, es por esto que metales ligeros y metaloides como el zinc (Zn) y arsénico (As), entran en la categoría del metal pesado por compartir características similares en cuanto a propiedades químicas y capacidad de contaminación (Duruibe, Ogwuegbu & Ekwurugwu, 2007).

Los metales pesados más importantes son: Pb, Cd, Hg, As, Cr, Cu, Mn, Co y Ni, principalmente por su potencial efecto tóxico e impacto ambiental, además de representar una amenaza a la salud humana, flora y fauna (Li, Ma, van der Kuijp, Yuan & Huang, 2014). No obstante, algunos de estos elementos son necesarios para el organismo humano (oligoelementos) en pequeñas cantidades, pues participan como cofactores en reacciones bioquímicas (Cu y Zn), aunque a la mayoría se desconoce cuál es su función biológica (Koudelkova et al., 2017).

Del grupo de metales pesados anteriormente mencionado destaca el cadmio junto con el plomo y mercurio, pues se consideran los elementos más tóxicos de la tabla periódica, ya que ingerirlos aun en mínimas cantidades origina fuertes problemas de salud, pero sobre todo cáncer, ya que está confirmado su efecto carcinógeno (Dahaghin, Kilmartin & Mousavi, 2018). La exposición prolongada a estos elementos genera la muerte del organismo, debido a su bioacumulación y alta toxicidad (Taneja, Manjuladevi, Gupta & Gupta, 2018).

Impacto ambiental en cuerpos de agua

Como es bien sabido, la mayor parte de la contaminación de los cuerpos de agua se debe a la contaminación antropogénica, de la cual la industria y la minería son los principales generadores de estos metales pesados, no obstante, otro factor significativo es el mal

manejo y disposición de residuos, lo que se ve reflejado en la alta cantidad de derrames que no solo han causado un gran daño a los ecosistemas marinos, sino que han contaminado grandes cantidades de agua en suministros de diversas poblaciones (Zhao et al., 2018).

En medio acuoso el cadmio existe en forma de ion Cd^{2+} o como complejo iónico asociado a otras moléculas orgánicas o inorgánicas. Dependiendo del pH, salinidad y temperatura del medio, forma especies químicas solubles e insolubles (McLaughlin & Singh, 1999). Adicionalmente, debido a la alta afinidad con el azufre y nitrógeno, forma otros complejos, como sulfatos, sulfuros y nitratos altamente solubles (Sigel, Sigel, & Sigel, 2013).

En ambientes marinos el cadmio ingresa naturalmente desde las rocas y los suelos directamente expuestos a las aguas superficiales, posteriormente se concentra desde el agua y los sedimentos hasta las diferentes partes de los organismos acuáticos causando fallas en los sistemas más importantes o la muerte por intoxicación (Rashed, 2001). El efecto en la flora marina es más complejo, pues no solo se ve afectada la calidad y el rendimiento de la planta, sino que también se han registrado variaciones en el tamaño, composición y el decremento de la actividad biológica (Zhang et al., 2012).

La presencia de plomo en cuerpos de agua se debe principalmente a los desechos generados por la industria del acero, siderúrgica y balística, así como las metalúrgicas que reutilizan plomo de acumuladores eléctricos (Hoffman, Rattner, Burton, & Cairns, 2003). En algunas zonas urbanas, aunque es poco frecuente el uso de tuberías de plomo, se han registrado concentraciones que sobrepasan los límites máximos permisibles, debido a la corrosión de tuberías por iones presentes en el agua dura (Hayes, 2012).

El pH es un factor directamente relacionado con la cantidad de plomo disuelto en agua, pues a valores de pH mayores de 5.4, la solubilidad total disminuye aproximadamente a $30 \mu\text{g L}^{-1}$ en agua dura, mientras que en agua blanda decae a cerca de $500 \mu\text{g L}^{-1}$, solubilidad disminuye aún más en presencia de iones SO_4^{2-} ya que precipita en forma de PbSO_4 ($K_{ps} = 2.1 \times 10^{-8}$) (Troesken, 2006).

En cuerpos de agua con concentraciones menores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$, el plomo insoluble se vuelve más persistente, pues se distribuye en partículas muy finas suspendidas, que precipitan en periodos de tiempo prolongados (Sparling, 2016). Esto genera a la larga dos problemas,

uno es la dificultad de tratar el agua ya que los métodos primarios y secundarios resultas ineficientes. El segundo problema y el más importante, es que facilita la bioabsorción de la flora y fauna marina, así como para el organismo humano (Millstone, 1997).

En el caso del mercurio, cuando se encuentra en cuerpos de agua donde abunda la materia orgánica (lagunas, humedales, pantanos, etc.), el efecto contaminante se potencializa, pues los iones Hg^{2+} y Hg^+ forman una gran variedad de complejos altamente solubles y tóxicos (Hoffman et al., 2003). La formación de productos de mercurio con materia orgánica, están estrechamente ligada con la actividad microbológica, donde se produce la reducción de los iones SO_4^{2-} a iones SO_3^{2-} y principalmente a iones S^{2-} . Incluso a concentraciones muy bajas de iones sulfato (<0.32 ppb), tiene lugar la formación de complejos: HgS_2^{2-} , HgHS_2^- y $\text{Hg}(\text{HS})_2$, así como la formación de complejos Hg-C (Rumbold, Pollman, & Axelrad, 2019).

La formación de compuestos organomercurados es un proceso muy favorable, aun cuando existe poca materia orgánica. Frecuentemente el mercurio se une con moléculas con grupos metilo y etilo, dando lugar a la formación de metilmercurio (CH_3Hg), dimetilmercurio (CH_3HgCH_3) y etilmercurio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}$). En la Figura 1, se muestra el ciclo acuático del mercurio, donde además de explicar la formación de productos organomercurados, se observa el daño a la fauna maría, pues estos compuestos al ser liposolubles se bioacumulan fácilmente en niveles tróficos inferiores, lo que genera biomagnificación, entre los depredadores (aves y mamíferos) (Paasivirta, 1991).

Toxicidad en el organismo humano

Como es bien sabido, el cadmio junto con los demás metales pesados comparte la característica de ser altamente tóxico (Mancilla, Ortega, Ramírez, Uscanga & Ramos, 2012). La ingesta de agua contaminada con cadmio es la principal vía de ingreso al organismo, sin embargo, diversos estudios han reportado altas concentraciones de cadmio en mariscos, plantas marinas y algunas hortalizas (Rashed, 2001). A nivel mundial, se estima que una persona consume un aproximado de entre 8 μg y 25 μg de cadmio por día (James & Meliker, 2013).

Después de que ingresa en el organismo es transportado por la sangre hasta el hígado y el riñón principalmente, donde se acumula. Dentro propicia la formación de especies reactivas de oxígeno e interfiere con las respuestas al estrés antioxidante (Rani, Kumar, Lal & Pant, 2014). En el hígado se lleva a cabo la síntesis de metalotioneínas (MT), un conjunto de proteínas de bajo peso molecular abundantes en cisteína, las cuales forman enlaces de coordinación con el cadmio dando lugar a complejos cadmio-metalotioneína (Cd-MT) (Carmean, 1995), como se observa en la Figura 2.

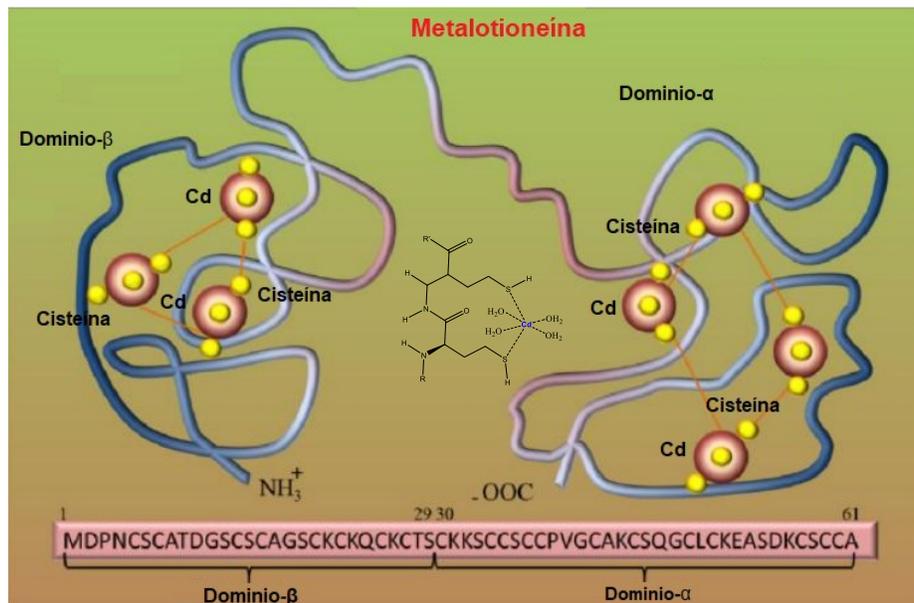


Figura 1. Formación de complejos cadmio-metalotioneína e interacciones supramoleculares. Adaptada de: Lemus, Salazar, Lapo & Chung, 2016.

En una gran cantidad de estudios se han encontrado metalotioneínas en el hígado de animales intoxicados con cadmio, sin embargo, actualmente aún no se logra entender el papel de esta proteína. En un estudio realizado por García, Robles & Valenzuela (1999), se analizaron hígados de cerdos contaminados, donde se reportó más de un 60% del peso del hígado correspondiente al complejo Cd-MT, lo que ha llegado a suponer que esta proteína es una especie de mecanismo defensivo, pues se conoce que el complejo Cd-MT desarrolla funciones de inactivación, metabolización y destoxificación (Mao, Wang, & Yang, 2012). También se ha reportado que contribuye en la regulación y homeostasis del zinc, así como en la eliminación de radicales libres (Tellez, Jones, Dominguez, Guallar & Navas, 2013).

Los complejos Cd-MT se liberan del hígado a la sangre, donde viajan y llegan a varios tejidos y órganos de los distintos aparatos y sistemas del cuerpo humano (Sarkar, Ravindran & Krishnamurthy, 2013). La liberación del complejo Cd-MT en la sangre es un proceso extremadamente lento, por lo que el cadmio se bioacumula en el organismo entre 10 y 15 años, sin embargo, es importante mencionar que este complejo es mucho menos tóxico que el cadmio libre, lo que evita que el daño fisiológico se disminuya en gran medida (Ghedira et al., 2011).

La alta toxicidad del plomo es causada principalmente por estrés oxidativo, ya que induce la producción de especies reactivas de oxígeno (ERO), las cuales dañan macromoléculas celulares, como fosfolípidos y proteínas poliinsaturadas (Cabral et al., 2015). Esto causa que los niveles de antioxidantes disminuyan, lo cual posteriormente origina un daño significativo en la integridad de las células, en la membrana, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos (Barber & Harris, 1994).

Debido a la capacidad del plomo para formar complejos de coordinación, es posible la unión a ligandos de oxígeno, nitrógeno y azufre, por lo cual tiene la capacidad de dañar numerosas enzimas y proteínas (Matović, Buha, Dukić-Ćosić, & Bulat, 2015). Además, el plomo también causa cambios estructurales en el ADN importantes, sobre todo porque impide la reparación del ADN dañado, que puede dar lugar a la expresión de genes aberrantes (Andjelkovic et al., 2019).

De acuerdo con las características químicas del ion Pb^{2+} , interfiere en procesos iónicos dentro de la célula. El mecanismo de toxicidad se origina por la capacidad para reemplazar a otros cationes como el Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ y K^+ , ralentizando el metabolismo celular e impidiendo fenómenos de transporte dentro y fuera de la célula (Matta & Gjyli, 2016). Lo anterior desencadena problemas importantes, desde daño en la adhesión celular, mal plegamiento de proteínas, mala regulación enzimática y liberación de neurotransmisores (problemas en el sistema nervioso) (Hauptman, Bruccoleri, & Woolf, 2017).

Los efectos tóxicos del mercurio están directamente relacionados con diversos factores, sin embargo, la especie química de mercurio es uno de los factores más importantes, pues existen diferencias físicas y químicas importantes entre los compuestos de mercurio

inorgánicos y orgánicos (Sparling, 2016). La exposición al mercurio generalmente se da por contacto con amalgamas y por ingesta de alimentos contaminados, donde el pescado es la principal fuente de metilmercurio (Matta & Gjyli, 2016).

La exposición a Hg^0 , generalmente por la inhalación de sus vapores, una vez dentro del organismo, éste se bioacumula en los glóbulos rojos y se transporta a otros tejidos y órganos. Exposiciones prolongadas al Hg^0 no solo causa daño en el sistema nervioso, sino otras patologías como trastornos neurológicos, cardiovasculares, respiratorios, hepáticos, inmunes y reproductivos, incluso puede llegar a causar cambios psicológicos (Li & Tse, 2015). En agua es más común encontrar Hg^{2+} , la cual es la especie de mercurio (inorgánico) más tóxica, el cual daña severamente los riñones, tracto gastrointestinal incluso llegando a causar un colapso de la función renal (Ha et al., 2017).

En cuanto al mercurio orgánico, el metilmercurio es la especie química de mercurio más tóxica y la más abundante, por lo que el riesgo de intoxicación ha resultado preocupante. El metilmercurio tiene un efecto neurotóxico potente, por lo que causa daños importantes y en la mayoría de los casos irreversibles, en cerebro y sistema nervioso (Kim, Kabir, & Jahan, 2016). El sistema nervioso central se ve más gravemente afectado, síntomas como ataxia, disartria, temblores y trastornos auditivos, son indicativos del daño agudo originado por metilmercurio (W. C. Li & Tse, 2015).

Debido a su carácter lipofílico, es fácilmente absorbido por la piel y capaz de ser bioacumulado, dañando una gran cantidad de órganos originando padecimientos importantes como enfermedades cardiovasculares, daño al sistema reproductivo y al sistema inmunológico (Sundseth, Pacyna, Pacyna, Pirrone, & Thorne, 2017). Adicionalmente, el metilmercurio está catalogado como carcinogénico para los seres humanos (International Agency for Research on Cancer, 1993).

Introducción a la química electroanalítica

Desde los años 80's se han desarrollado técnicas electroanalíticas para el análisis de iones metálicos y moléculas orgánicas, esta área ha tenido un gran avance y en las últimas dos décadas los métodos electroquímicos han emergido como una opción más eficiente

llegando a igualar y superar la sensibilidad que ofrecen las técnicas espectroscópicas más avanzadas (Minteer, 2018). Un gran avance para la química electroanalítica es que ya se incluyan estas técnicas en protocolos oficiales de análisis de matrices ambientales, por ejemplo, en Estados Unidos, la Environmental Protection Agency (EPA) estableció en el método de prueba 7063 (SW-846), el uso de la voltamperometría de redisolución anódica como técnica alterna para el análisis de arsénico en agua.

Las técnicas electroquímicas se caracterizan por disponer de varias ventajas con respecto a otros métodos analíticos. En primera instancia, las mediciones son específicas con respecto al estado de oxidación, con lo cual es posible cuantificar varias especies iónicas a la vez. Además, las condiciones instrumentales son menos complejas, principal limitante de los métodos de emisión/absorción atómica que implican el uso de lámparas de cátodo hueco específicas para cada elemento, el empleo constante de gases comburentes y el acoplamiento de otros instrumentos como hornos de grafito o generador de hidruros (Harris, 2010).

El análisis cuantitativo y cualitativo se realiza mediante el estudio de reacciones redox (óxido/reducción), en donde mediante la perturbación del equilibrio se genera una respuesta de la cual se obtiene información para caracterizar el fenómeno de interés. Dependiendo de cómo se realice la perturbación será el tipo de técnica a emplear, siendo ésta principalmente la imposición de una señal de corriente o de potencial. En la Figura 3 se muestran los principales métodos de perturbación y la denominación de la técnica en particular.

Fundamento de técnicas voltamperométricas

Dentro del conjunto de las técnicas analíticas anteriormente mencionadas, las técnicas voltamperométricas han demostrado mejores resultados desde el aspecto electroanalítico por su mayor sensibilidad. La voltamperometría se basa en el análisis de la corriente eléctrica (i) en función de un potencial (E) aplicado con una fuente externa (Pletcher, Greff, Peat, Peter & Robinson, 2010).

La respuesta de la corriente eléctrica dependerá de la forma en que se aplique la diferencia de potencial, la cual puede variar de distintas maneras con respecto al tiempo. En la Figura 3 se muestran las señales de excitación de potencial más comunes en voltamperometría.

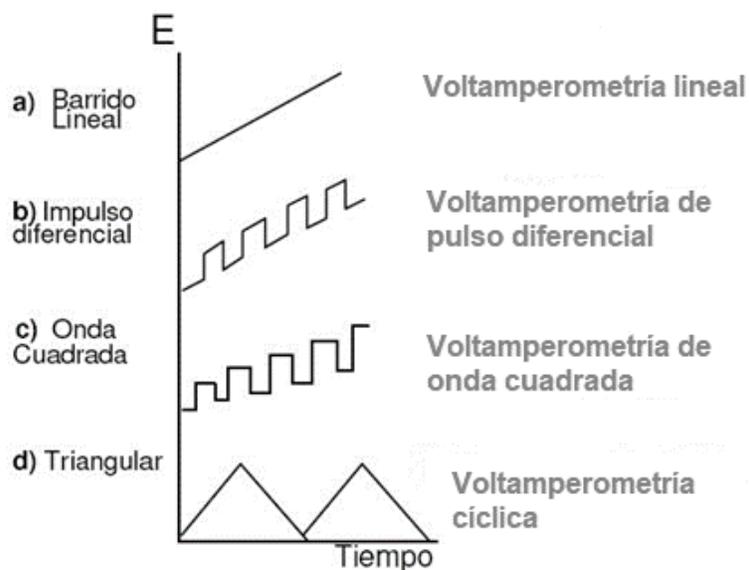


Figura 2. Clasificación de técnicas voltamperométricas en función del potencial aplicado.

Celda electroquímica

Todos los experimentos electroquímicos se llevan a cabo en un recipiente donde se encuentra el analito disuelto en un líquido iónico (electrolito) en contacto con un material conductor (electrodo). La reacción redox se lleva a cabo en una interfase electrodo/disolución, por lo que dicha reacción se denomina como reacción heterogénea (Glasstone, 2011).

Frecuentemente se emplean como electrolitos disoluciones iónicas donde el disolvente puede ser acuoso o no acuoso, dentro están presentes iones Na^+ , K^+ , Cl^- o H^+ , a partir de la disociación de electrolitos fuertes como KCl , NaCl , NaClO_4 y algunos ácidos (Zoski, 2007). Estos compuestos se denominan electrolitos soporte, porque son inertes (en el intervalo de potencial de trabajo) y contribuyen a aumentar la conductividad del medio (Monk, Mortimer & Rosseinsky, 1995).

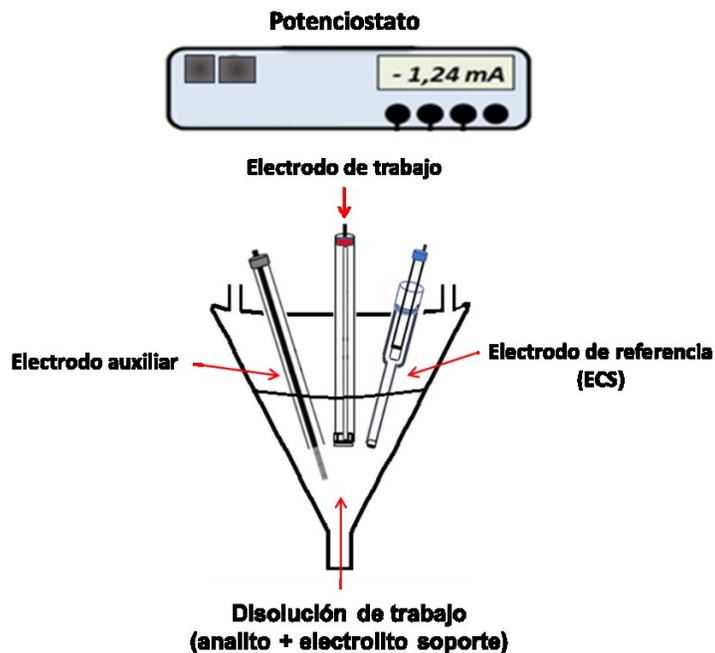


Figura 3. Arreglo de celda de 3 electrodos, celda cónica típica en voltamperometría.

Voltamperometría lineal

$$i / A$$

Es la técnica voltamperométrica más simple y algunos autores se refieren a esta técnica como voltamperometría de barrido lineal, ya que el potencial se aplica en forma lineal. En sus inicios fue ampliamente utilizada para el estudio mecanístico de reacciones, ya que a diferencia de la polarografía clásica, era posible utilizar electrodos sólidos y no los de gota de mercurio (Dračka, 1996). Para un sistema que sigue la ecuación de Nernst y asumiendo una difusión lineal, el potencial se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E(t) = E / V$$

Ecuación 45

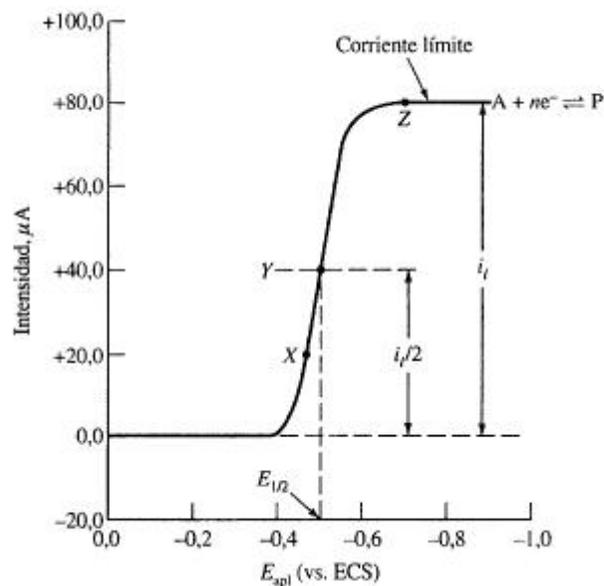
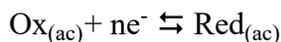


Figura 4. Voltamperograma lineal, ejemplo de reducción de una especie Ox.

Voltamperometría cíclica

Probablemente la voltamperometría cíclica es la técnica electroquímica más empleada para el análisis de especies electroactivas, ya que proporciona información cinética, termodinámica, analítica y mecanística en procesos de química inorgánica, orgánica y bioquímica, es por esto por lo que se ha llegado a denominar como “espectroscopía electroquímica” (Flores, 1995).

Uno de los grandes atributos de la voltamperometría cíclica, es que muestra en tiempo real el transcurso de la reacción, involucrando todos los fenómenos (físicas y químicos) de la reacción de interés (Kissinger & Heineman, 1983). Para comprender esta técnica, se analiza la siguiente reacción:



Al comienzo del experimento, solo existe $\text{Ox}_{(\text{ac})}$ porque aún no hay un intercambio de electrones. Cuando se aplica una diferencia de potencial, la especie $\text{Ox}_{(\text{ac})}$ tiene la suficiente energía para aceptar un electrón y pasar a $\text{Red}_{(\text{ac})}$. Luego de un tiempo la concentración de $\text{Ox}_{(\text{ac})}$ empieza a disminuir y la concentración de $\text{Red}_{(\text{ac})}$ a aumentar en la interfase, creando un gradiente de concentración (Figura 14), esto provoca que las moléculas de $\text{Ox}_{(\text{ac})}$ que están más lejanas a la interface (en el seno de la disolución) se acerquen para continuar con

la reducción en la interfase mediante difusión (Dickinson, Limon-Petersen, Rees & Compton, 2009).

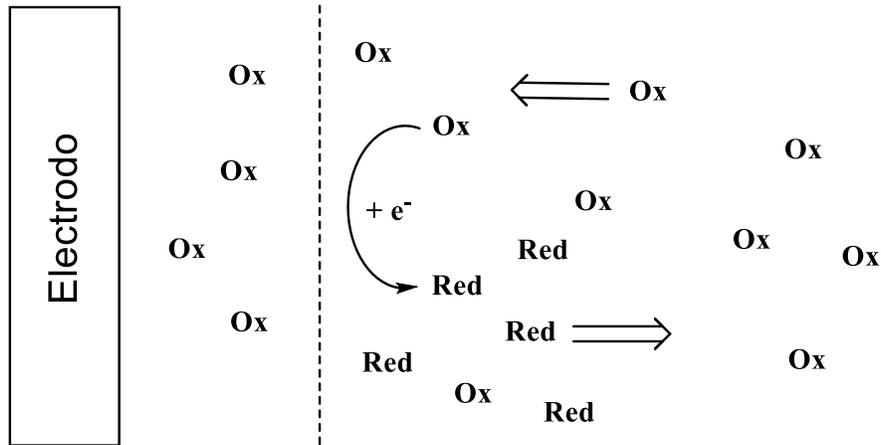


Figura 5. Interacciones en la interfase durante el experimento voltamperométrico.

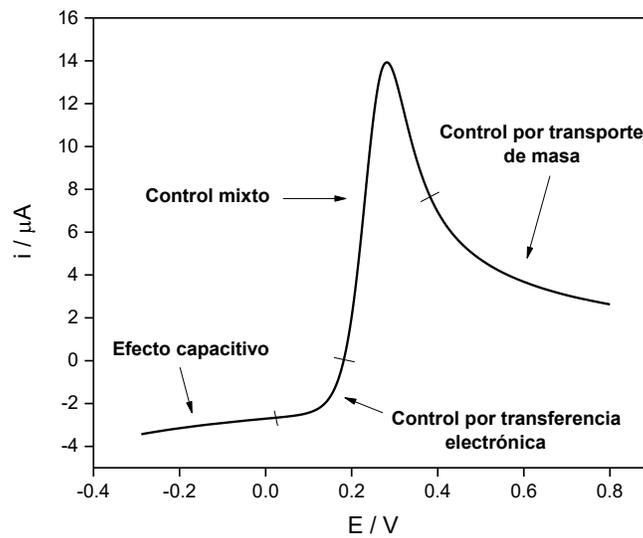


Figura 6. Fenomenología de una reacción redox por voltamperometría cíclica.

Para un sistema electroquímicamente reversible, el cual tiene una cinética electródica rápida, se observará un voltamperograma típico como el que se muestra en la Figura 16.

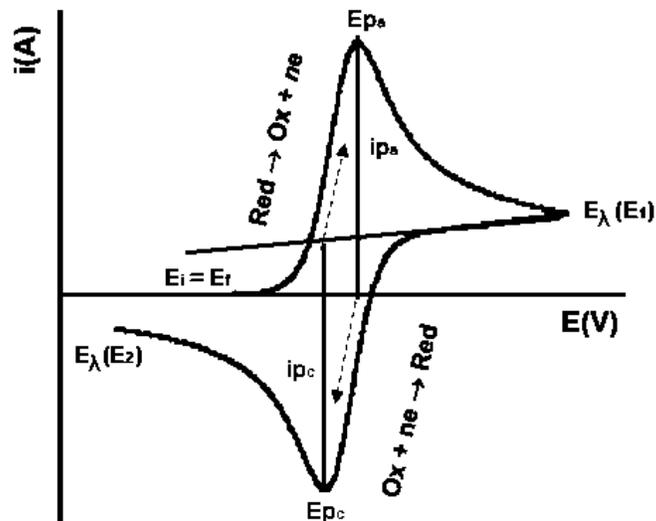


Figura 7. Interpretación y determinación de parámetros de un voltamperograma cíclico.

El experimento parte de un potencial inicial (E_i) hacia potenciales positivos (anódicos) induciendo la oxidación de Red, posteriormente llega a un potencial donde se invierte el proceso (E_λ), iniciando ahora la reducción a Ox hasta llegar al potencial inicial (E_f), concretando el ciclo (Elgrishi et al., 2018). Los parámetros que permiten obtener información del analito son los potenciales de pico anódico (E_{p_a}) y catódico (E_{p_c}), así como las corrientes pico anódica (i_{p_a}) y catódica (i_{p_c}).

En el caso de los potenciales de pico, contribuyen a identificar que especie se está oxidando y cual se está reduciendo, pues cada molécula tiene un potencial característico.

Técnicas voltamperométricas de análisis cuantitativo

Voltamperometría de pulso diferencial

Este tipo de voltamperometría se caracteriza porque la medición de la corriente se lleva a cabo cuando la diferencia de la corriente faradaica y capacitiva es muy grande, lo que aumenta significativamente la sensibilidad del método, siendo posible cuantificar concentraciones de hasta 10^{-7} M (Pingarrón & Sánchez, 1999). El barrido de potencial se realiza mediante un pulso en escalera (Figura 17) donde se registra la corriente antes del final de cada pulso (punto 2) y justo antes de que el siguiente pulso sea aplicado (punto 1). La corriente medida se expresa como $\Delta i = i_1 - i_2$ (Compton & Banks, 2011).

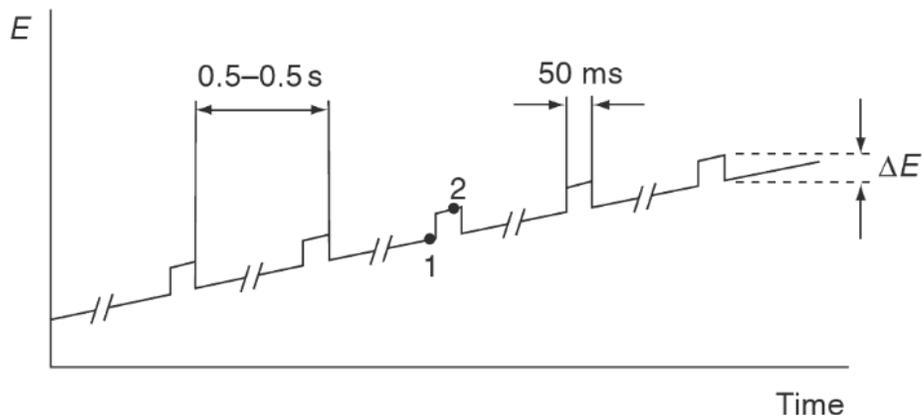


Figura 8. Rampa de potencial en voltamperometría de pulso diferencial. Fuente: Wang, 2006.

Los voltamperogramas de pulso diferencial muestran una forma de campana de Gauss (Figura 18), lo cual facilita el cálculo de la corriente de pulso (Δi).

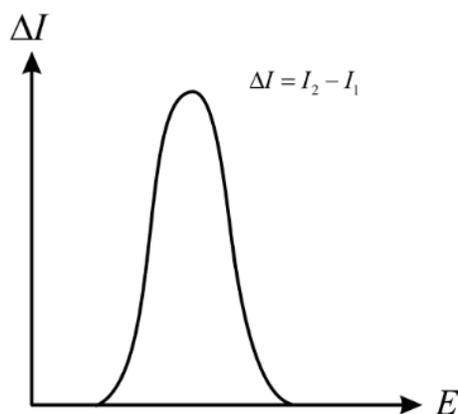


Figura 9. Voltamperograma de pulso diferencial. Fuente: Compton & Banks, 2011.

Otra de las ventajas de esta técnica, es que es posible observar los picos individuales de especies electroactivas que tienen potenciales de semionda con una diferencia de entre 0.04 V y 0.05 V, lo que permite cuantificar varias especies iónicas a la vez sin interferencia (Skoog, West, Holler & Crouch, 2015). Para un sistema electroquímicamente reversible, la corriente de pulso (Δi) es proporcional a la concentración, de acuerdo con la siguiente ecuación.

Por lo regular, se utilizan parámetros estándar para cuantificar distintas especies iónicas, como un tiempo de pulso (t_p) de 50 ms y una diferencia de potencial (ΔE) de 50 mV, no obstante, la selección de estos parámetros generalmente se debe ajustar (optimizar) al

Ecuación 57

sistema experimental, con el fin de lograr un equilibrio entre la sensibilidad, resolución y duración del electroanálisis (Wang, 2006).

Voltamperometría de onda cuadrada

Dentro del conjunto de técnicas pulso, la voltamperometría de onda cuadrada destaca por ofrecer una alta selectividad, precisión, exactitud y bajos límites de detección de hasta 10^{-8} – 10^{-9} M (Mehmeti, Stanković, Ortner, Zavašnik & Kalcher, 2017). Se basa en la aplicación de una rampa de potencial en escalera (Figura 19) en la cual se registra la corriente en el potencial más alto (anódico) y más bajo (catódico), la diferencia entre estas dos corrientes ($\Delta i = i_{pa} - i_{pc}$), es directamente proporcional a la concentración del analito (Mirceski, Skrzypek, & Stojanov, 2018).

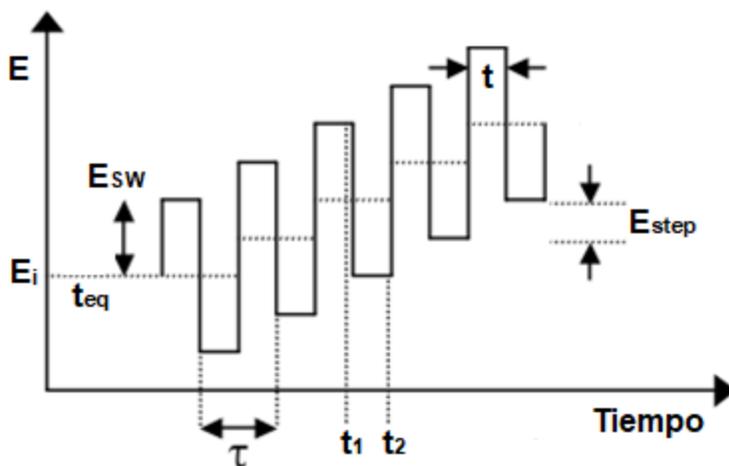


Figura 10. Rampa de potencial aplicado en voltamperometría de onda cuadrada.

El experimento comienza en un potencial inicial (E_i) luego de esperar un periodo de tiempo de equilibrio (t_{eq}), posteriormente la rampa de potencial se desplaza hacia valores anódicos, donde el potencial aumenta (oxidación) con una determinada amplitud (E_{sw}) y después se espera un tiempo (t_1) para luego disminuir bruscamente el potencial (reducción), en este punto se registra la corriente de reducción y oxidación. Posteriormente el potencial vuelve a aumentar reoxidando al analito con un ligero aumento de potencial (E_{step}), concretando así el ciclo siempre con una tendencia hacia potenciales anódicos hasta un potencial final (E_f) (Osteryoung & Osteryoung, 1985).

Los parámetros instrumentales principales de la técnica son el periodo (τ), la amplitud o ancho de pulso (E_{sw}) y la altura de paso (E_{step}). A continuación, se muestran los valores

más comunes de estos parámetros, donde n es el número de electrones intercambiados (Bard et al., 2001).

Al igual que la voltamperometría de pulso diferencial, la alta sensibilidad de la voltamperometría de onda cuadrada se fundamenta la aplicación de pulsos de potencial, los cuales incrementan con respecto al tiempo, lo que deriva en que la corriente faradaica sea mucho mayor a la corriente capacitiva.

Modificación covalente de superficies de carbono

Anclaje superficial de moléculas orgánicas

La elección de la técnica electroanalítica adecuada es de suma importancia para lograr la mejor sensibilidad en la cuantificación de un analito de interés. No obstante, otra parte fundamental de la técnica es la modificación de superficies de electrodos.

Se han propuesto para el diseño y desarrollo de sensores de cadmio, diversos materiales como compuestos de coordinación, polímeros, nanopartículas metálicas, moléculas orgánicas y macromoléculas (Lin, Cho, Choe, Son & Lee, 2009). La elección para la elección de un buen candidato depende básicamente de las propiedades del material, como lo son la estabilidad termoquímica, inercia química y excelentes propiedades eléctricas (Harris, 2010). La modificación de superficies de carbono o *grafting* es de interés en ciencia de los materiales y electroquímica. La modificación de superficies de electrodos para aplicaciones catalíticas, biotecnológicas y principalmente analíticas también atrae actualmente una atención considerable (Delamar, Hitmi, Pinson & Savéant, 1992). Lo anterior se debe a que el electrodo adquiere las propiedades químicas de la molécula anclada, y, por lo tanto, es posible mejorar las propiedades del material compuesto. En este sentido, la unión química de la superficie de carbono con diversas moléculas mediante enlaces covalentes es el principio de modificación y el principal objeto de estudio (Allongue et al., 1997).

La explicación de la formación de un enlace covalente en la superficie de carbono ha llevado a plantear diversos modelos (Figura 28). 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).

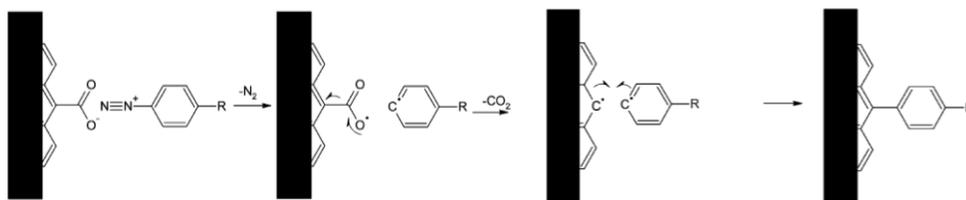


Figura 11. Mecanismo secuencial del anclaje de un grupo arilaromático mediante la interacción de grupo carboxilo superficial y una sal de arildiazonio. Fuente: Toupin & Bélanger, 2008.

Modificación covalente a partir de carboxilatos aromáticos

La oxidación anódica de carboxilatos es una de las reacciones electroquímicas orgánicas más antiguas, pues fue el parteaguas en el estudio de moléculas orgánicas debido a que generó gran interés entender que 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 cual 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 (Galicía & González, 2002)

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 (Galicía & González, 2002).

3. Metodología

Todos los experimentos fueron hechos en una celda electroquímica con arreglo de tres electrodos, se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y un electrodo auxiliar de malla de platino. Así mismo, todos los electroanálisis de voltamperometría cíclica (VC), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y voltamperometría de onda cuadrada por redisolución anódica (SWASV) fueron realizados en un potenciostato VSP-300 Bio-Logic Science Instruments® con el software EC-Lab® V.10.32.

3.2 Modificación del electrodo

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. 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. Modificación del electrodo con *p*-propilánilina/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*-propilánilina 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*-propilánilina 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.

3.3. Evaluación mediante voltamperometría de onda cuadrada

Se realizó una prueba con el electrodo desnudo y modificado en una disolución de Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} 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.

4. Instituciones, organismos o empresas de los sectores social, público o productivo participantes

ICB-UACJ, CINVESTAV-Zacatenco

5. Resultados

5.2 Validación analítica

Con el propósito de verificar la correlación entre la corriente y la concentración, se construyó una curva de calibración empleando concentraciones de Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} en un intervalo de 2.5-30 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 45a), mediante voltamperometría de onda cuadrada, en un buffer de acetatos 0.1 M (a pH 5.5). La ecuación de la recta para cada ion metálico se muestra en la Figura 32b.

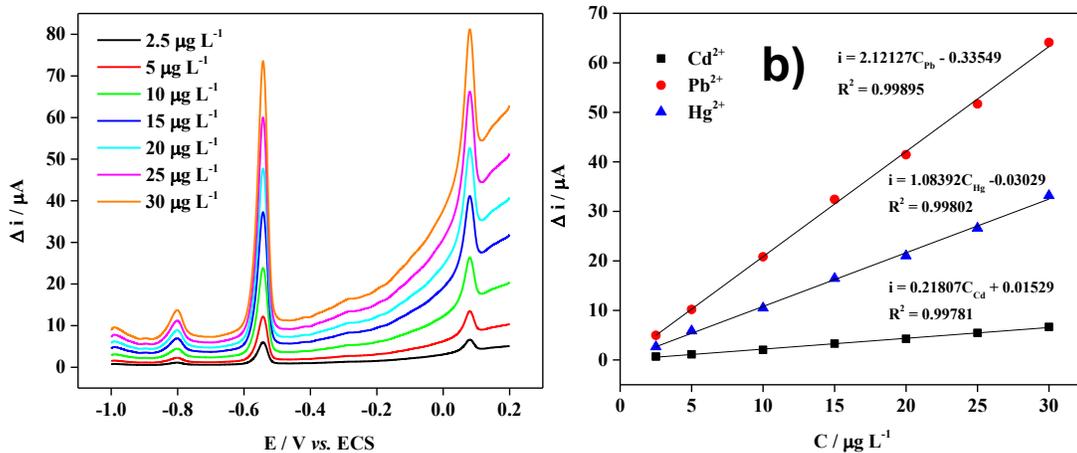


Figura 32. Cuantificación simultánea Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} mediante voltamperometría de onda cuadrada, en un buffer de acetatos 0.1 M (pH 5.5) a) electroanálisis a diferentes concentraciones b) curvas de calibración.

Los límites de detección (LOD, $3\sigma/m$) y cuantificación (LOC, $10\sigma/m$), se calcularon con respecto a lo reportado en la literatura, mediante el método de análisis de blancos, donde σ es la desviación estándar de la solución blanco (buffer acetatos 0.1 M) con $n=25$, y m la

pendiente de la ecuación de la recta. Los valores de LOD y LOC se muestran en Cuadro XI.

Cuadro I. Límites de detección y cuantificación obtenidos en la cuantificación simultánea de Cd²⁺, Pb²⁺ y Hg²⁺ con el electrodo de carbono vítreo con p-aminofenilpropil/L-Cys.

Ion metálico	Ecuación de la recta	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LC ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cd ²⁺	$y = 0.21807x + 0.01529$	0.01059	0.03531
Pb ²⁺	$y = 2.12127x - 0.33549$	0.10305	0.34352
Hg ²⁺	$y = 1.08392x - 0.03029$	0.05558	0.18529

5.3. Análisis de muestras de agua

Con el objetivo de evaluar la aplicabilidad del electrodo modificado en la determinación de Cd²⁺, Pb²⁺ y Hg²⁺ en matrices ambientales acuosas, se analizaron varias muestras de agua de grifo y agua potable mediante el método de adiciones estándar. A las muestras de agua recolectadas no se les aplicó algún tratamiento de preconcentración, solo se ajustó el pH a 5.5 y las mediciones se llevaron a cabo en la disolución buffer de acetatos 0.1 M. Como se muestra en el Cuadro XII, los valores del porcentaje de recuperación en las muestras de agua fueron menores a 100±5%, en cuanto a la desviación estándar porcentual, los valores fueron menores al 5%. Esto demostró la excelente precisión y exactitud del método, por lo que el electrodo modificado es una propuesta muy viable como sensor voltamperométrico para el análisis de muestras reales.

Cuadro II. Determinación de Cd²⁺, Pb²⁺ y Hg²⁺ en muestras de agua.

Muestra	Añadido ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)			% Recuperación			% Desviación estándar		
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺
A	10	10	10	9.79	10.09	9.88	97.9	100.9	98.8	2.16	2.84	2.76
B	20	20	20	20.34	19.46	19.73	101.7	97.3	98.65	1.96	3.47	1.75
C	10	10	10	10.12	9.89	9.9	101.2	98.9	99	3.06	2.3	4.12
D	20	20	20	20.16	19.71	20.24	100.8	98.55	101.2	2.34	3.17	4.08

A: agua potable 1, B: agua potable 2, C: agua del grifo 1, D: agua del grifo 2.

6. Productos generados

Artículos de investigación:

- 1 artículo publicado revista Theorema-UTCJ
- 1 artículo aceptado en el Journal de Comunidad Europea: Chemistry-Select

Memorias de congreso:

- XXIX International Materials Research Congress
- XXXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica

Reconocimientos:

- Primer lugar durante el 8vo Encuentro de Jóvenes Investigadores en el Área de Biología y Química, nivel pregrado, con el trabajo: “Implementación de un electrodo de grafito de lápiz para la detección a nivel traza de Cd(II) y Pb(II) en medio acuoso”. Dirección de trabajo al alumno: Manuel Antonio Saucedo Cañas.
- Primer lugar en el concurso de tesis a nivel licenciatura otorgado por la Sociedad Mexicana de Electroquímica en el XXXVII Congreso Nacional y 15th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society por el trabajo: “Sensor Voltamperométrico de Carbono Vítreo modificado con p-propilanilila/L-Cys para la detección ultrasensible de Cd(II), Pb(II) y Hg(II)”. Dirección de trabajo al alumno: Jonathan Josué Calvillo Solís.

7. Conclusiones

- El electrodo de carbono vítreo se modificó con p-PA/L-Cys y mostró una mejora significativa de la señal voltamperométrica en la detección simultánea de Cd(II), Pb(II) y Hg(II), según lo observado por SWASV.
- La aplicabilidad del electrodo modificado se demostró en el análisis de muestras de agua porque las mediciones cumplieron los criterios establecidos, lo que indicó la excelente precisión y exactitud del método. La nanopelícula de p-PA/LCys mostró una alta estabilidad.
- Con esta investigación fue posible obtener 1 artículo de Divulgación, 1 artículo de investigación peer reviewed internacional, premio a la mejor tesis de licenciatura, 1 trabajo en congreso nacional.

8. Contribución e impacto del proyecto

Se generó una metodología altamente sensible, selectiva y de bajo costo para la detección ultra sensible de iones tóxicos como mercurio, cadmio y plomo. Las tesis de licenciatura y de maestría obtenidas dan cuenta de esta versatilidad para futuras investigaciones en el área de sensores electroquímicos. Por lo que se cumplieron tanto los objetivos generales y específicos. Los resultados se presentaron en congresos nacionales e internacionales y se publicaron dos artículos científicos.

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

Impacto Económico. La implementación de estos sensores electroquímicos permitirá realizar un proceso sensible, selectivo y de bajo costo para que la universidad pueda prestar servicio externo.

Impacto Social. Se generan tecnologías modernas sobre cómo diseñar y fabricar sensores electroquímicos que detecten contaminantes diversos, como los iones de metales pesados a nivel traza.

Impacto Ambiental. Con las estrategias electroquímicas es posible detectar cantidades ultra sensibles de contaminantes como los metales pesados en diversos cuerpos de agua, obteniendo beneficios tanto económicos como al medio ambiente al cuantificar éstos y otros contaminantes emergentes para remediación.

10. Referencias

- Addison, W. (1998). *The Allotropy of the Elements*. Nueva York, EUA.: Elsevier.
- 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*
- Bott, A. (1997). A Comparison of Cyclic Voltammetry and Cyclic Staircase Voltammetry. *Current Separations*, *16*(1), 93–97.
- Brown, T., LeMay, H., Bursten, B., & Burge, J. (2004). *Química: la ciencia central* (9°). Estado de México, México: Pearson Educación.
- Calvillo Solís, Jonathan J. (2021). *Sensor voltamperométrico de carbono vítreo modificado con p-propil-anilina/L-Cys para la detección ultrasensible de Cd (II), Pb (II) y Hg (II)*. Tesis de Licenciatura, Depto de Ciencias Químico Biológicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.
- Dodd, R., & Robinson, P. (1995). *Química inorgánica experimental*. Madrid, España: Reverté S. A.
- 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>
- 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>
- 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.
- 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>
- J. Segrera. (1991). *Akal, historia de la ciencia y de la tecnica*. Madrid, España: Ediciones Akai S. A.
- 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>
- Koudelkova, Z., Syrový, T., Ambrozová, 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>
- 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>
- 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.
- McLaughlin, M. J., & Singh, B. (1999). *Cadmium in Soils and Plants*. Dordrecht, Países 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>
- 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.
- 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.
- R. M. Claramunt, M. Cornago, S. Esteban, M. A. Farrán, M. Pérez, D. S. (2013). *Principales compuestos químicos*. Madrid, España: Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Scholz, F. (2010). *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Berlin, Alemania: Springer.
- Senner, A. (1994). *Principios de electrotecnia*. Barcelona, España: Reverté S. A.
- 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>

- 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>
- 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.
- 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>
- Zoski, C. (2007). *Handbook of Electrochemistry*. Oxford, Inglaterra: Elsevier.

11. Anexos

11.2. Taxonomía de los Roles de Colaborador (con las actividades logradas)

Roles	Definición de los roles	Nombre de él(la) investigador(a)	Figura	Grado de contribución	Actividades logradas durante el proyecto	Tiempo promedio semanal
1,2,3,4,5,6	Coordinar la planificación y ejecución		Director del Proyecto, Diseñador de	principal	Dirección sobre el montaje de la celda electroquímica y análisis	10h

	de la actividad de investigación. Organiza los roles de cada colaborador,	Dra. Mónica Galicia Garcia	metodología, analista de datos		electroquímica. Corresponsal de artículo de investigación, Dirección de Tesis de licenciatura Preparación de trabajo en congreso	
2,4		Dr. Felipe J. González Bravo	Colaborador y asesor en el proyecto	colaborador	Asesoría, donación de reactivos, escritura de artículo	1.5h

11.2.1. Estudiantes participantes en el proyecto

Nombre de estudiante(s)	Matrícula	Tiempo promedio semanal	Actividades logradas en la ejecución del proyecto
Jonathan Calvillo Solís	154790	20h	Monitoreo, diseño y análisis electroquímico. También presentó tesis de licenciatura, trabajo en congreso y artículo indexado.
Joaquín Chávez Lara	194594	20h	Monitoreo, diseño y análisis electroquímico. También presentó tesis de maestría, artículo de divulgación
Cuanalo Yañez Alexis Rodrigo	145875	10h	Revisión bibliográfica, análisis de información, elaboración de cuadros, tablas y figuras. Elaboración de tesis monográfica
Ojeda Gallegos Gabriel	170175	10h	Revisión bibliográfica, análisis de información, elaboración de cuadros, tablas y figuras. Elaboración de tesis monográfica