

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



CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE  
NANOTUBOS DE CARBONO DE DIFERENTE ORIGEN  
SINTÉTICO

POR

RAÚL GERARDO PORRAS RAMÍREZ

TESIS

LICENCIATURA EN QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

CD. JUÁREZ, CHIH.

NOVIEMBRE, 2023.

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE  
NANOTUBOS DE CARBONO DE DIFERENTE ORIGEN SINTÉTICO

POR

RAÚL GERARDO PORRAS RAMÍREZ

TESIS

---

DRA. MÓNICA GALICIA GARCÍA  
DIRECTORA DE INVESTIGACIÓN

---

DRA. CLAUDIA LUCIA VARGAS REQUENA  
COORDINADORA DEL PROGRAMA

---

DR. JOSÉ ALBERTO LÓPEZ DÍAZ  
JEFE DEL DEPARTAMENTO

---

C.D. SALVADOR DAVID NAVA MARTÍNEZ  
DIRECTOR DEL INSTITUTO

Fecha: Noviembre del 2023

## **DEDICATORIA**

Quiero dedicar este logro a mi familia. A mi tía María y a mi abuela Guadalupe, quienes también me ha apoyado en todo, porque gracias a ellas he salido adelante en todo. Pero sobre todo y especialmente a mi madre, quién ha sacrificado todo por mí y siempre me apoya en cada paso que doy. Todo esto es para ustedes, las amo.

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a la Dra. Mónica Galicia por darme la oportunidad de pertenecer y realizar este proyecto; por el apoyo que me brindó en su momento, tanto dentro como fuera de laboratorio, por los consejos y, sobre todo, la paciencia.

Nuevamente quiero agradecer a mi familia, principalmente a mi segunda madre, mi tía María Ramírez, quien desde muy lejos también ha hecho lo imposible porque yo salga adelante en la vida. A mi abuela Guadalupe Trujillo, quien siempre me apoyo en innumerables ocasiones, tanto moral como verbalmente. A mis primos Alejandro Ramírez y Luis Ramírez, que sin ellos tampoco podría seguir adelante sin sus consejos y risas compartidas.

A mis amigos y compañeros de la carrera que me acompañaron a través de todos estos años, pero sobre todo a mis mejores amigos que siempre me acompañan; Miguel Torres, Javier Ascencio, Iván De Santiago, Jesús Moya, Raymundo Ceniceros, Diego Rojas, Cesar Esparza, Víctor Hernández y mi mejor amiga Sofía Pérez. Ellos son parte fundamental para llegar hasta aquí, estuvieron y están en los momentos más difíciles. Gracias por la paciencia, los consejos, por ayudarme cuando más los necesité, gracias por compartir tan bonitas y buenas experiencias, gracias por compartir momentos inolvidables, por las risas, por los llantos, por ser quienes son, gracias por todo, pero sobre todo por su gran amor.

Por último, pero no menos importante, al amor de mi vida, a mi gran pilar en esta vida, a la que hizo todo lo posible por que yo llegara hasta aquí y mucho más, a mi hermosa madre, quien siempre estuvo ahí para mí, en cada desvelo, en cada alegría, en cada llanto. Gracias, madre, por enseñarme a nunca rendirme y siempre seguir adelante, gracias por todo.

## RESUMEN

“Analizar las propiedades y composición de nanomateriales de grafeno, mediante técnicas de voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia”.

El objetivo de esta investigación fue la evaluación de la capacidad de transferencia de electrón y el tamaño de la superficie electroactiva de nanotubos de carbono sintéticos acoplados con Au-NPs. Donde, se realizaron pruebas electroquímicas; voltamperometrías cíclicas y de espectroscopía de impedancia electroquímica en tres tipos de electrodos en una solución de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4}$ . Los resultados obtenidos se analizaron para obtener parámetros eléctricos usando un circuito equivalente de Randles ajustado con software especializado (EC-Lab® V.10.32). Donde se observó que los electrodos con nanotubos de carbono sintéticos mostraron un aumento significativo en la corriente pico anódica a velocidades de barrido más altas, indicando una mayor área electroactiva y capacidad para detectar especies electroactivas en soluciones. Estos hallazgos subrayan la utilidad de estos electrodos en aplicaciones electroquímicas, especialmente para la detección precisa de especies en concentraciones bajas. Por lo que, se puede concluir que esta modificación con nanotubos de carbono sintéticos en tolueno es valiosa, especialmente para sensores de iones como metales pesados y contaminantes orgánicos en soluciones acuosas.

**Palabras clave:** Nanotubos de carbono, voltamperometría, impedancia, electrodos, área electroactiva.

## ABSTRAC

"Analyze the properties and composition of graphene nanomaterials using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy techniques."

The objective of this research was to evaluate the electron transfer capacity and the size of the electroactive surface of synthetic carbon nanotubes coupled with Au-NPs. Where electrochemical tests were performed; cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy on three types of electrodes in a solution of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4}$ . The results obtained were analyzed to obtain electrical parameters using an equivalent Randles circuit adjusted with specialized software (EC-Lab® V.10.32). Electrodes with synthetic carbon nanotubes showed a significant increase in anodic peak current at higher sweep speeds, indicating a greater electroactive area and ability to detect electroactive species in solutions. These findings underscore the usefulness of these electrodes in electrochemical applications, especially for the accurate detection of species at low concentrations. Therefore, it can be concluded that this modification with synthetic carbon nanotubes in toluene is valuable, especially for sensors of ions such as heavy metals and organic pollutants in aqueous solutions.

**Key words:** Carbon nanotubes, voltammetry, impedance, electrodes, electroactive area.

## ABREVIATURAS O ACRÓNIMOS

**AuNP's:** Nanopartículas de oro.

**Cdl:** Capacitancia de la doble capa.

**CNTs:** Nanotubos de Carbono.

**CV:** Voltamperometría cíclica.

**EIS:** Espectro de Impedancia electroquímica.

**GCE:** Electrodo de carbón vidriado.

**I:** Corriente.

**IE:** Impedancia Electroquímica.

**Ip<sub>a</sub>:** Pico anódica.

**Ip<sub>c</sub>:** Pico catódico.

**mA:** Miliamperios.

**mL:** Mililitros.

**MWCNT:** Nanotubos de carbono de pared múltiple.

**pH:** Potencial de Hidrógeno.

**R<sub>ct</sub>:** Resistencia a la transferencia de carga.

**R<sub>s</sub>:** Resistencia de solución.

**SWCNT:** Nanotubos de carbono de pared simple.

**v<sup>1/2</sup>:** Velocidad de barrido a un medio.

**VOC:** Voltamperometría de Onda Cuadrada.

**ZW:** Impedancia de Wartburg.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
1. Antecedentes .....	2
1.1. Sensores electroquímicos .....	2
1.2. Electroquímica .....	2
1.3. Técnicas electroquímicas.....	3
1.3.1. Voltamperometría cíclica .....	3
1.3.2. Impedancia Electroquímica.....	4
1.3.3. Técnicas de pulso .....	4
1.3.3.1. Voltamperometría de onda cuadrada .....	4
1.3.3.2. Voltamperometría de pulso .....	5
1.3.4. Celda electroquímica.....	5
1.4. Electroodos modificados .....	6
1.4.1. Nanomateriales para modificar electrodos.....	6
1.4.1.1. Nanomateriales de carbono .....	7
1.4.1.2. Nanopartículas de óxidos y metálicos.....	8
1.5. Síntesis de nanomateriales de carbono.....	8
1.5.2. Aplicación de electrodos modificados como sensores electroquímicos .	9
1.6. Pruebas electroquímicas para aplicaciones como sensores electroquímicos.....	9
1.6.1. Modificación de electrodos.....	10
1.7. Evaluación de desempeño de sensor electroquímico de ion tóxico de metal pesado: Hg (II).....	10
1.8. Pregunta de investigación e hipótesis .....	11
1.8.1. Pregunta de investigación.....	11
1.8.2. Hipótesis .....	11
1.9. Objetivos .....	12
1.9.1. Objetivo general.....	12
1.9.2. Objetivos específicos .....	12
2. Materiales y métodos .....	13
3. Resultados y discusión .....	16



3.2. Conclusión .....	22
LITERATURA CITADA .....	24

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS A DISTINTAS VELOCIDADES DE BARRIDO EN [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3/4</sup> 5 MM EN KCL 0.1 M CON GCE COMO ELECTRODO DE TRABAJO.....	16
<b>FIGURA 2.</b> CURVA DE VELOCIDAD DE BARRIDO A UN MEDIO CONTRA CORRIENTE EN [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3/4</sup> 5 MM EN KCL 0.1 M GCE COMO ELECTRODO DE TRABAJO. ....	17
<b>FIGURA 3.</b> VOLTAMPEROMETRÍAS CÍCLICAS NORMALIZADAS A 100 mV s <sup>-1</sup> EN [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3/4</sup> 5 MM EN KCL 0.1 M. GCE COMO ELECTRODO DE TRABAJO, GCE CON MWCNTs FUNCIONALIZADOS MARCA ALDRICH, Y GCE CON MWCNTs DE BASE TOLUENO.....	19
<b>FIGURA 4.</b> ESPECTROS DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA OBTENIDOS EN [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3/4</sup> 5 MM EN KCL 0.1 M GCE COMO ELECTRODOS DE TRABAJO. ....	20
<b>FIGURA 5.</b> MICROGRAFÍAS OBTENIDAS POR SEM DE MWCNTs COMERCIALES DE ALDRICH A UNA RESOLUCIÓN DE: A) 1000x, B) 2000x. ....	21
<b>FIGURA 6.</b> MICROGRAFÍAS OBTENIDAS POR SEM DE MWCNTs BASE TOLUENO A UNA RESOLUCIÓN DE: A) 1000x, B) 2000x. ....	21

## INTRODUCCIÓN

Las explotaciones mineras, por la industrialización, los fertilizantes, insecticidas químicos y otras actividades, han propiciado el aumento exagerado de iones de metales pesados como; mercurio Hg (II, I), plomo Pb (IV, II), arsénico As (III), cadmio Cd (II), cobre Cu (II), cromo Cr (III) (Londoño-Franco *et al.* 2016). Los iones de metales pesados son de los principales contaminantes del agua y suelo debido a que son tóxicos, no son degradables y tienden a bioacumularse (Malik *et al.*, 2019). Los sensores electroquímicos como dispositivos traducen información química de una muestra mediante una señal analítica útil capaces de llevar a cabo monitoreo selectivo de diversos contaminantes a bajas concentraciones, se perfeccionan cada vez mediante el empleo de nanomateriales (Santamaría, 2010). Estos nanomateriales se emplean para la modificación de la superficie del electrodo que constituye la parte principal del sensor (Pulickel *et al.*, 2003). Con esta incorporación se dispone de mayor relación en superficie/volumen, ya que, mediante un arreglo tridimensional, las posibilidades de interacciones químicas son esencialmente mayores para las reacciones redox, que puedan ser detectadas selectivamente mediante la transferencia electrónica (González *et al.*, 2005). Con ello se pretende disponer de nuevos nanomateriales de carbono que puedan exhibir mejores propiedades catalíticas en los electrodos modificados para emplearse en sensores electroquímicos que sean más efectivos en el monitoreo de iones de metales pesados (Jin & Yan, 2015). Esto resulta relevante puesto que se pueden disponer de técnicas sensibles, precisas y de gran exactitud para el monitoreo, pero además de bajo costo y relativamente fáciles de implementar (Legris *et al.*, 2000). El objetivo de esta investigación es evaluar la capacidad de transferencia de electrón y el tamaño de la superficie electroactiva de nanotubos de carbono de diferente origen sintético acoplados con Au-NPs. De esta forma, al probarse en la detección de uno o un par de iones de metales pesados, se puede diseñar una propuesta de sensor para detectar cantidades en concentraciones por debajo de los límites establecidos por las normas mexicanas.

## **1. Antecedentes**

### **1.1. Sensores electroquímicos**

El sensor es un transductor que convierte una forma de energía sobre la que se solicita información, medición, en otra forma en que puede ser útil para un procesamiento (Hilali *et al.*, 2020). Se puede definir que un sensor es aquel dispositivo capaz de transformar mediciones en una señal que es capaz de poder ser interpretada o procesada, siendo una de estas generalmente es la señal eléctrica (González *et al.*, 2005).

Los sensores químicos han sido utilizados desde principios del siglo pasado y evolucionan de acuerdo con las necesidades actuales de la sociedad para poder obtener mejor y mayor cantidad de información analítica en diferentes condiciones (Cano L., 2008). En comparación con los grandes equipos analíticos de laboratorio que se utilizan para la cuantificación de moléculas específicas, estos dispositivos representan una opción nueva de instrumentación analítica, la cual tiene características entre las que se encuentran pequeñas dimensiones en su diseño, costo bajo y la capacidad de poder generar la información en tiempo real (Malhotra *et al.*, 2005). Los sensores suelen clasificarse como físicos, biológicos y químicos, y entre estos últimos pueden localizarse los sensores electroquímicos (Toral E., 2013).

### **1.2. Electroquímica**

La electroquímica es la parte de la química que trata del uso de las reacciones químicas para producir electricidad y el uso de la electricidad para producir cambios químicos. Es decir, estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química (Martínez *et al.*, 2004). Puede darse por medio de dos vías: que se genere energía eléctrica que, a partir de una reacción química, o por el contrario, que se suministre energía eléctrica a un sistema para facilitar que ocurra una reacción química (Tellería E., 2021).

### **1.3. Técnicas electroquímicas**

Las técnicas electroquímicas, también conocidas como técnicas electroanalíticas, han sido desarrolladas para analizar cualitativa y cuantitativamente moléculas y sus procesos redox a través de la medición de parámetros electroquímicos (Legris *et al.*, 2000). Se pueden definir como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase electrodo/disolución, que son generados espontáneamente o por medio de perturbación eléctrica externa (Zhu & Shi, 2019).

Las principales técnicas electroquímicas son la potenciometría, la voltametría/polarografía, amperometría, coulombimetría y la conductimetría (González de Buitrago, 2010). Las técnicas electroquímicas se basan en reacciones de óxido/reducción que puede experimentar la materia cuando las condiciones termodinámicas de un sistema dado lo permiten (celdas galvánicas) o bien, cuando son favorecidas (celdas electrolíticas) producto de una perturbación aplicada al sistema (en términos de potencial o corriente) (Otárola J., 2018).

#### **1.3.1. Voltamperometría cíclica**

La voltamperometría cíclica es la técnica electroquímica ampliamente utilizada para evaluar la capacidad antioxidante total (Kumar *et al.*, 2021), la principal ventaja que tiene es la facilidad para determinar rápidamente el comportamiento redox total de las mezclas complejas sin necesidad de medir la capacidad antioxidante de cada componente (Pérez *et al.*, 2017; Cakir *et al.*, 2017).

Esta técnica electroanalítica se utiliza para designar la medición de corriente-potencial obtenida en un electrodo, en la cual se aplica un potencial (V) a un electrodo y se hace un seguimiento de la corriente (i) resultante, que fluye a través de una celda electroquímica con arreglo de tres electrodos, puesto que considera a un electrodo de referencia (Fonseca *et al.*, 2015). En voltamperometría cíclica, el potencial aplicado se barre primero en una

dirección y luego en la dirección inversa, la corriente en la exploración directa e inversa se registra y se representa frente al potencial aplicado para obtener un voltamperograma cíclico (Chávez J., 2021). Todo esto se mide a través de un potenciostato, que controla la diferencia del potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia en una celda electroquímica con una sustancia electrolítica (Alfaro & Alfaro, 2017; Álvaro Angel & Rosa Liliana, 2014).

### **1.3.2. Impedancia Electroquímica**

La impedancia Electroquímica (IE), es aplicada en la evaluación del comportamiento electroquímico de las interfaces de electrodo- electrólito y es útil en la interpretación de los fenómenos del interés científico y tecnológico como; la electrocatálisis, la corrosión, o el comportamiento de recubrimientos sobre substratos metálicos (Morales *et al.*, 2009; Alférez *et al.*, 2018). La impedancia es una magnitud equivalente a la resistencia: la impedancia de un sistema representa su oposición al pase de corriente alterna (Roque de la O *et al.*, 2020). La impedancia de un sistema se mide aplicando una pequeña señal de potencial sinusoidal (10-20mV), suficientemente pequeña para no producir alteración de la superficie estudiada (Wain-Martin *et al.*, 2022), midiendo la respuesta de sistema en forma de intensidad de corriente de la frecuencia, pero de diferente amplitud (Ramírez & Cano, 2015).

### **1.3.3. Técnicas de pulso**

#### **1.3.3.1. Voltamperometría de onda cuadrada**

La voltamperometría de onda cuadrada (VOC) es una técnica electroquímica que permite determinar elementos trazas en fluidos biológicos y muestras ambientales por su alta sensibilidad y rapidez de análisis con respecto a otras técnicas voltamperométricas (Menolasina *et al.*, 2006). La forma de onda potencial puede verse como una superposición de una onda cuadrada regular

en una escalera subyacente en este sentido, VOC puede considerarse una modificación de la voltamperometría de escalera (Menolasina, 2004).

Se utiliza para la electrodeposición en laboratorio, y se usa para desglosar procesos durante la deposición (Flores E., 1995). Fundamentalmente, es utilizada como técnica de Química Electroanalítica y consiste en un avance de potencial- tiempo mediante escalones. Los escalones son de un cierto ancho en mV y alto en mV. Cada punto se llega a medir con una determinada frecuencia en  $s^{-1}$ . (Mahmud *et al.*, 2017).

### **1.3.3.2. Voltamperometría de pulso**

La voltamperometría de pulso se utiliza para discriminar entre la respuesta de fondo, la corriente de carga y, así determinar la concentración de soluciones. Se basa en un cambio repentino del potencial aplicado, y aquí la corriente de carga decae más rápido que la corriente de interés controlada por difusión. En esta técnica se aplican una serie de pulsos de potencial corto (Honeychurch K., 2012). Los pulsos tienen una altura de 50 milivolts y una duración de 60 ms. La corriente total se mide justo antes de que se aplique el pulso y se mide nuevamente al final de cada pulso (Hernández O., 2006).

La técnica consiste en aplicar un impulso de potencial constante de duración, al final de cada escalón de altura y duración de una escalera potencial (Ortíz *et al.*, 2006). El hecho de aplicar una escalera de potencial en lugar de una rampa se debe al advenimiento de la aplicación digital a los experimentos electroquímicos, ya que con ello no es posible generar una rampa ideal potencial, y, en consecuencia, se realiza una aproximación a ella generando series de pequeños pasos de potencial (Estrada A., 2012).

### **1.3.4. Celda electroquímica**

Formación por medio de dos o tres electrodos que se encuentran sumergidos en una solución electrolítica, se encuentran conectados mediante un puente salino, que mediante una excitación de voltaje en los electrodos, se llega a

producir una reacción química a su vez genera energía eléctrica (Muñoz V., 2019).

Son dispositivos usados para la descomposición de sustancias ionizadas por medio de la corriente eléctrica, cuentan con un ánodo y cátodo. El ánodo se encarga de la oxidación y cátodo es el encargado de la reducción en la celda electroquímica, por lo tanto, para llevar a cabo la reacción electroquímica se debe provocar una perturbación de carácter eléctrico y en consecuencia se obtiene información del compuesto que fue analizado (Lord *et al.*, 2012).

#### **1.4. Electroodos modificados**

Cuando la superficie de un electrodo que es de metal o de carbón es susceptible a recubrirse con una pequeña película de algún material funcional, dicho electrodo muestra características que con completamente diferentes; a este tipo se denominan electrodos modificados (Izutsu K., 2009). Dichos electrodos se pueden modificar con distintos nanomateriales en los que se incluyen nanomateriales de carbón, nanopartículas de metales, óxidos metálicos y nanocompósitos (Riviera H., 2021).

Estos proveen ventajas como; mejorar la cinética de la superficie, las reacciones electroquímicas aceleradas debido a que proporciona una superficie electroactiva mejorada (Merino *et al.*, 2022), también mejoran significativamente la absorción/adsorción de analitos en la superficie del electrodo. así como sitios activos que mejora la selectividad del electrodo mediante la funcionalidad de este (Baig *et al.*, 2019).

##### **1.4.1. Nanomateriales para modificar electrodos**

Los nanomateriales son de los productos principales de las nanotecnologías, como partículas, tubos o fibras a nano escala. Las nanopartículas generalmente se definen por ser menores de 100 nanómetros en al menos una dimensión (Pulickel *et al.*, 2003). A medida que la nanotecnología avanza, se van encontrando aplicaciones para los nanomateriales en el cuidado de la salud, la



electrónica, los cosméticos, los textiles, la informática y la protección medioambiental (CCRSERI, 2009). Las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas, electroquímicas, catalíticas del nanomaterial compuesto se llegan a diferenciar notablemente de la de los materiales componentes por separado (Kamigaito O., 1991).

#### **1.4.1.1. Nanomateriales de carbono**

Los nanomateriales de carbón presentan varias ventajas, tales como la facilidad de preparación, la renovabilidad, la estabilidad mecánica y química, y una alta conductividad eléctrica (Jin & Yan, 2015). Los nanomateriales de carbón se utilizan ampliamente en la modificación de diferentes electrodos para mejorar la sensibilidad y obtener un límite de detección bajo (Wang & Chan, 2016). Es por ello por lo que, los nanotubos de carbono (NTC's) se utilizan para fabricar un sensor amperométrico específico, son alótopos del carbono (Baez G., 2017).

El descubrimiento de los nanotubos de carbono (NTC) ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías antes no imaginables por la ingeniería debido a que poseen propiedades estructurales, físicas, eléctricas y mecánicas extraordinarias, lo que los ha hecho el blanco de estudios enfocados a explorar su uso potencial en diversas áreas (Basante *et al.*, 2016). La escala nanométrica puede posibilitar aplicaciones a niveles moleculares, lo cual ha generado un gran entusiasmo en la comunidad científica y, por ende, una revolución en la ciencia de los materiales (Baughman *et al.*, 2002; Wiśniewska *et al.*, 2023).

Los nanotubos de carbono se han preparado en distintas formas como fibras, esteras, películas, bosques, espumas, laminas, aerogeles y esponjas (Fest *et al.*, 2023). Existen diferentes tipos de NTC's en función de las capas de grafito que los forman, estos pueden ser nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT's por sus siglas en inglés) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's) que pueden considerarse como capas de láminas de grafito

enrolladas concéntricamente donde cada átomo de carbono está unido con otros tres mediante hibridación  $sp^2$  (Moscoso C., 2015).

#### **1.4.1.2. Nanopartículas de óxidos y metálicos**

Las nanopartículas son partículas sólidas que constan de sustancias macromoleculares, que varían en tamaños desde 10 hasta 100 nm (Xu *et al.*, 2019). Las nanopartículas metálicas tienen excelentes propiedades catalíticas y conductivas lo cual son más adecuados para actuar como cables electrónicos que mejoran la transferencia en sitios redox de la superficie del electrodo y promueven reacciones químicas (Oularbi L., 2018) y (Téliz *et al.*, 2020). Actualmente las nanopartículas son un área de investigación científica, debido a amplia variedad de aplicaciones en campos tales como biomédicos, ópticos, electrónicos, nanoquímica, o agricultura (Delgado *et al.*, 2015).

Dentro de las nanopartículas de óxidos y metálicos entran las nanopartículas de oro (AuNPs), exhiben excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, intrínsecas a su tamaño nanométrico (Auffan *et al.*, 2009). Las AuNPs se producen en distintos tamaños y formas y pueden ser fácilmente funcionales en un amplio abanico de ligandos, todo esto hace que las AuNPs despierten un gran interés en multitud de campos (Al-Qadi & López, 2009).

Pueden ser solubles en agua o disolventes orgánico dependiendo del método de síntesis y del ligando presente en la superficie (Ortecho L., 2016). Generalmente las AuNPs son sintetizadas en medio orgánico pero su transferencia a la fase acuosa puede permitir su aplicación como sensores en este medio (Francés *et al.*, 2013).

### **1.5. Síntesis de nanomateriales de carbono**

#### **1.5.1. Ruta sintética: fuentes de carbono**

El carbono dentro de la electroquímica es uno de los materiales más utilizados para la aplicación en sensores, debido a su bajo coste, es por eso por lo que

son de los más usados hoy en día en la industria (Robinson *et al.*, 2008). Los electrodos de carbono están siendo usados con más frecuencia como sustratos promisorios ya que su superficie puede ser modificada fácilmente usando técnicas químicas o electroquímicas (Sáenz *et al.*, 2017).

La aplicación en la que se requiera ocupar el electrodo y que mediante este podemos optar por el grafito (Han *et al.*, 2015). Otra opción además del grafito que proviene del carbono es el grafeno; es un nuevo material a base de carbono recientemente considerado como una alternativa del grafito (Chen *et al.*, 2010; Zhong *et al.*, 2023; Juneja & Ghosh, 2022) el cual, este se obtiene de la oxidación de polvo de grafito prístino (Fang *et al.*, 2011).

### **1.5.2. Aplicación de electrodos modificados como sensores electroquímicos**

La aplicación de los sensores es muy ampliada por mencionar algunos ejemplos: aplicaciones para detectar la presencia de un objeto, así como su distancia, para la detección de material, el sentido y velocidad de rotación de cierto objeto, aplicaciones en el área de la robótica, industrial, medicina, para mantener el control en invernaderos, aplicaciones en la vida cotidiana (González *et al.*, 2005).

### **1.6. Pruebas electroquímicas para aplicaciones como sensores electroquímicos**

Los métodos electroquímicos son una herramienta fundamental en los análisis de la rutina de un laboratorio de control de calidad (Meneses F., 2020). Estas técnicas nos permiten medir con una alta precisión y exactitud parámetros de calidad como el pH, la conductividad, la concentración de oxígeno disuelto e iones en solución (Tellería N., 2021). Las técnicas electroanalíticas tienen la ventaja de que son muy precisas, dan resultados en pocos segundos y no requieren procesos complicados de preparación de muestras (Toshio N., 2007).

Estas medidas se realizan con la celda electroquímica, circuitos electroquímicos para medir y controlar la corriente (Solís & Galicia, 2020).

#### **1.6.1. Modificación de electrodos**

Se realizan con el objetivo de obtener nuevas propiedades deseables para ciertas aplicaciones específicas donde se requiera la química de las moléculas con las cuales se realizó la modificación del electrodo. De esta manera, mediante la creación de materiales híbridos se amplía el área de aplicaciones a través de funcionalización de los electrodos con moléculas como nanotubos de carbono de diversas características (González *et al.*, 2015).

#### **1.7. Evaluación de desempeño de sensor electroquímico de ion tóxico de metal pesado: Hg (II)**

La toxicidad de los compuestos metálicos se diferencia de la mayoría de las moléculas orgánicas por el hecho de depender de manera muy característica del elemento metálico en cuestión, aunque, como se ha indicado, la expresión de esa toxicidad depende también de las modificaciones toxicocinéticas derivadas del tipo de molécula (Seara M., 2011; Laita *et al.*, 2018). Por ejemplo, el mercurio orgánico es principalmente neurotóxico por su capacidad de atravesar la barrera hematoencefálica, mientras que el cloruro mercúrico es nefrotóxico al eliminarse por el riñón (Ferrer A., 2003).

## **1.8. Pregunta de investigación e hipótesis**

### **1.8.1. Pregunta de investigación**

¿Cuál es la capacidad de transferencia de electrones y el tamaño de superficie electroactiva de nanotubos de carbono de diferente origen sintético con AuNPs?

### **1.8.2. Hipótesis**

El electrodo modificado con nanotubos de carbono y AuNPs muestra diferentes capacidades de detección de iones metálicos, dependiendo su origen sintético.

## **1.9. Objetivos**

### **1.9.1. Objetivo general**

Evaluar la capacidad de transferencia de electrón y el tamaño de la superficie electroactiva de nanotubos de carbono de diferente origen sintético acoplados con Au-NPs.

### **1.9.2 Objetivos específicos**

- Verificar la capacidad de transferencia electroactiva de nanotubos de diferente origen sintético con Au-NPs.
- Relacionar nanotubos de carbonos modificados de diferente origen en voltamperometría.
- Comprobar la capacidad de transferencia de electrón y superficie electroactiva de nanotubos de carbono.
- Observar las propiedades electroquímicas de los CNTs mediante la técnica de voltamperometría cíclica e impedancia electroquímica.

## **2. Materiales y métodos**

### **2.1 Preparación de la solución de MWCNTs**

Se pesó en la balanza 0.025 mg de los nanotubos de carbono, después de esto se preparó una solución de 0.5% de ácido acético a 2M junto a una solución de quitosano en 10 mL a 2M (Moncada S., 2022), todo esto se trasladó a un matraz de 10 mL, el cual se pasó a agitar en el ultrasónico durante 30 minutos, así obteniendo los MWCNTs

### **2.2. Preparación y aplicación del electrodo de grafito vidriado en MWCNTs**

El electrodo antes de ser utilizado se lavó con agua destilada, después con etanol y al último con acetona, esto para que la capa vidriada este limpia así para cuando se le aplique los nanotubos de carbono no haya otra interacción, cuando ya es limpiado con estas tres, se pulió sobre una lija de P400 en el que se le aplicó alúmina y agua destilada, el electrodo se pulió en forma de “8” después de eso se pasó a un paño con alúmina y se le aplicó el mismo proceso hasta tener un acabado de espejo en la superficie. A esto se le llama electrodo pulido o por sus siglas en inglés (GCE) (Sánchez P., 2022).

Se lavó de nuevo con agua destilada, etanol y acetona. Al ser lavado se le empezó a aplicar los MWCNTs, en el cual se le agregaron 5 microlitros en el cual se dejaron secar durante 10 minutos, este proceso se repitió 5 veces, es decir 5 veces se le agregaron las gotas, la recomendación cuando se le apliquen las gotas al electrodo es que este recto y para que no se derrame (Moncada S., 2022).

### **2.3. Preparación de la solución de Ferrocianuro/Ferricianuro y KCl (solución $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ ). Electrolito soporte: KCl)**

La siguiente solución se utilizará en la celda electroquímica, para esta solución se empleó el ferrocianuro para obtener la siguiente, se le agregó 5Mm, al igual

que el ferricianuro, con el cloruro de potasio se usa 0.1 M, todo esto se juntó en un matraz de 50 mL, como se maneja en gramos se obtuvo lo siguiente (Sánchez P., 2022):

Ferricianuro de potasio: 0.0823 g

Ferrocianuro de potasio: 0.1055 g

Cloruro de potasio, KCl: 0.3727 g

## **2.4. Procedimiento Electroquímico**

Las mediciones se llevaron a cabo en una celda electroquímica, con la que se cuentan tres entradas: se usó el electrodo de grafito vidriado como electrodo de trabajo, el grafito se usó como electrodo de referencia, cabe mencionar que el grafito antes de ser conectado primero deber ser lavado con agua destilada, etanol y acetona, para eliminar alguna suciedad que pudo haber agarrado, el electrodo auxiliar se emplea como electrodo de referencia y dentro de la celda se agrega la solución de ferri/ferro cianuro de potasio y las disolución de KCl como electrolito soporte (Moncada S., 2022).

Para este procedimiento se quiere conocer la voltamperometría cíclica de los nanotubos con la cual se realizará con un potenciostato/galvanostato modelo VSP 300 (Bio-Logic Science Instruments®) controlado por medio del software EC-Lab® V.10.32 para el manejo de cada experimento electroquímico (Moncada S., 2022).

### **2.4.1. Voltamperometría cíclica**

Se corrieron voltamperometrías cíclicas en la solución  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$  entre -0.2 y 0.6 V vs ECS, utilizando como electrodo de trabajo 1) electrodo de grafito recién pulido, 2) los electrodos de grafito modificados con MWCNTs funcionalizados y 3) los electrodos de grafito modificados con MWCNTs de origen sintético provenientes de IIT a base tolueno. Los experimentos se llevaron a cabo a distintas velocidades de barrido (50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800



mVs<sup>-1</sup>) (Nagarajan & Vairamuthu, 2021). Se determinó la corriente pico anódica y catódica ( $I_{pa}$  e  $I_{pc}$ ), se graficó solamente  $I_{pa}$ . A esta grafica se le ajustó un modelo de regresión lineal y empleando los valores de la ecuación de la recta se determinó qué proceso controla la velocidad de la reacción y se determinó por medio de la ecuación de Randles-Sevcik el área electroactiva de los electrodos (Freitas *et al.*, 2021).

#### **2.4.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica**

Se corrieron experimentos de espectroscopía impedancia electroquímica utilizando como electrodo de trabajo el GCE, MWCNTs funcionalizados y MWCNTs de origen sintético provenientes de IIT en la solución  $[Fe(CN)_6]^{1-3/4}$  de potasio en un intervalo de 10 mHz y 6000 KHz imponiendo una amplitud sinusoidal de 10mA (Nagarajan & Vairamuthu, 2021). A los espectros de impedancia obtenidos se les ajustó por medio del software EC-Lab® V.10.32 un circuito equivalente de Randles que simula por medio de dos resistencias, un capacitor y un elemento de fase constante los valores de la resistencia de la solución ( $R_s$ ), la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ), la capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ ) y la impedancia de Warburg ( $Z_w$ ) para el sistema, con el fin de obtener los parámetros eléctricos para los electrodos fabricados (Nagarajan & Vairamuthu, 2021).

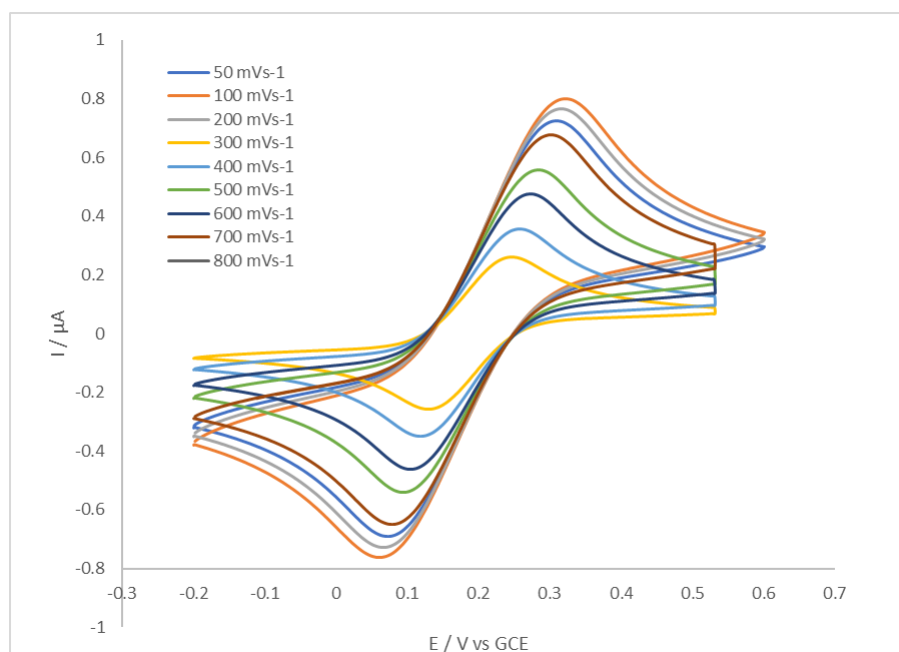
#### **2.4.3. Análisis de datos**

Los datos obtenidos se analizaron haciendo uso del software Excel en su versión 2021. Se ajustaron modelos lineales a los datos y se obtuvieron parámetros como la desviación estándar, pendiente, intercepto y coeficiente de determinación ( $R^2$ ) por medio de regresiones lineales a un intervalo de confianza ( $\alpha$ ) del 95%.

### 3. Resultados y discusión

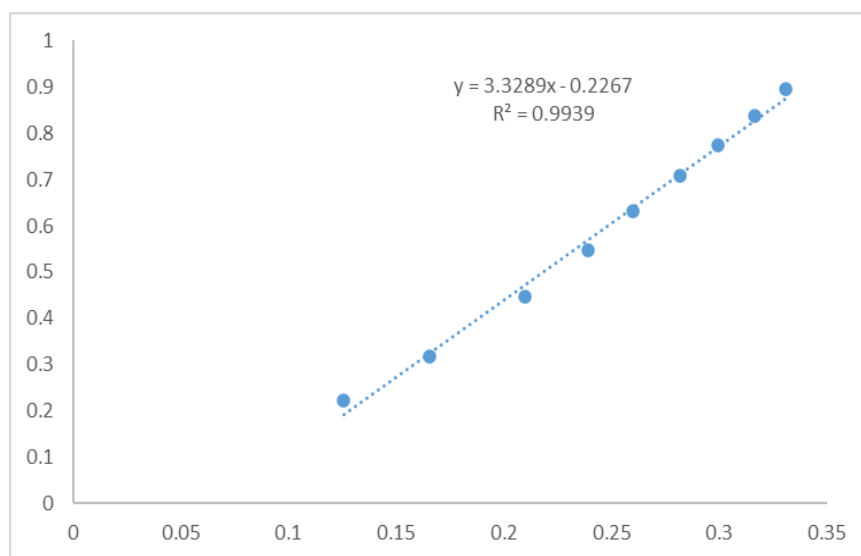
#### 3.1. Caracterización electroquímica

Se empleó la voltamperometría cíclica (CV) para realizar la caracterización del comportamiento electroquímico del electrodo GCE, utilizando una solución de ferricianuro y ferrocianuro de potasio como prueba redox. Los voltamperogramas obtenidos mostraron que los electrodos fabricados pueden ser empleados como electrodos de trabajo, puesto que permitieron obtener la respuesta típica de un electrodo conductor en un sistema electroquímicamente reversible controlado por difusión como lo es el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4}$  (Bard & Faulkner, 2000). Se presentaron dos picos, uno de oxidación a 258.5 mV y otro de reducción a 170.2 mV **Figura 1**, por lo que se indica que sobre la superficie del electrodo de trabajo se llevaron a cabo reacciones de transferencia de carga. Así mismo no se presentaron picos adicionales a los esperados con la solución del sistema.



**Figura 1.** Voltamperogramas cíclicos a distintas velocidades de barrido en  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4}$  5 mM en KCl 0.1 M con GCE como electrodo de trabajo.

Se midió la corriente pico anódica de los voltaperogramas a distintas velocidades de barrido de la **Figura 1** y en base ello se construyó una curva de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ) versus la corriente pico ( $i_p$ ). Donde se encontró que en el proceso de oxidación se ajusta a un modelo lineal como se muestra en la **Figura 2** por lo que se sugiere que el proceso está controlado por transporte de masa, o difusión (Bard & Faulkner, 2000).



**Figura 2.** Curva de velocidad de barrido a un medio contra corriente en  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4}$  5 mM en KCl 0.1 M GCE como electrodo de trabajo.

La pendiente curva de la corriente anódica **Figura 2** se utilizó para calcular el área electroactiva de GCE por medio de la ecuación Randles- Sevcik **Ecuación 1** (Bard & Faulkner, 2000).

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

Donde  $i_p$  es la corriente pico en amperios,  $n$  es el número de electrones transferidos en el proceso (1),  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie (7.2

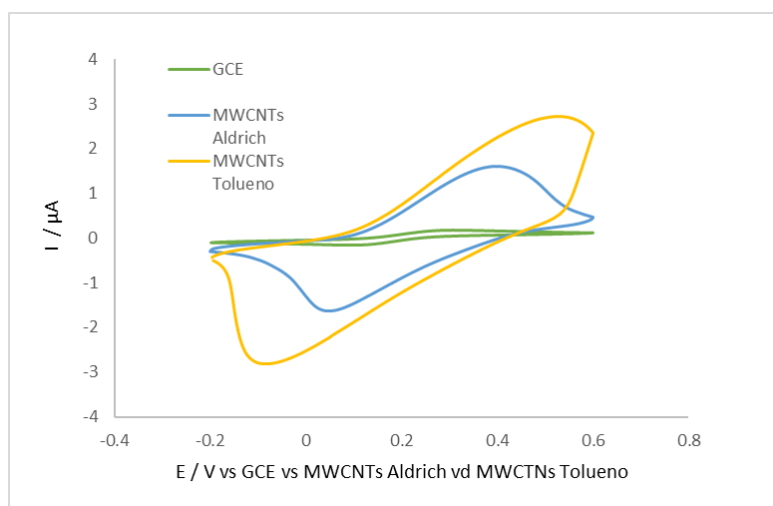
$\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $C$  es la concentración en  $\text{mol cm}^{-3}$  ( $5 \text{ mol cm}^{-3}$ ),  $v$  es la velocidad de barrido en  $\text{V s}^{-1}$  y  $A$  el área electroactiva en  $\text{cm}^2$ .

En donde el área geométrica del electrodo de grafito vidriado (CGE) calculada tomando de referencia un diámetro de 3 mm es igual  $A_{\text{geo}} = 0.070 \text{ cm}^2$ . Por otro lado, el área electroactiva del electrodo de grafito vidriado (CGE) calculada a partir de las voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades barrido y estimando las corrientes pico  $I_p$ , dio un valor de  $A_{\text{elec}} = 0.3437$ . Cabe mencionar que este cálculo se realizó a partir de la ecuación de Randes-Sevick denotada anteriormente, con los parámetros respectivos.

Posteriormente, se realizaron voltamperometrías cíclicas con distintas velocidades de barrido para los electrodos de grafito modificados con los MWCNTs (funcionalizados y de origen sintético base tolueno). Se observó que el pico de oxidación anódica correspondía a la velocidad de  $100 \text{ mV/s}$ , y fue suficiente para caracterizar y demostrar que se obtenía una señal en corriente muchísimo mayor. Esto es, 10 órdenes mayor para valor de la corriente pico para los electrodos recubiertos MWCNTs funcionalizados marca Aldrich, y 15 órdenes de magnitud mayor para los MWCNTs de origen sintético base tolueno.

Lo anterior se denota en la **Figura 3**. Dado que el valor de la corriente pico anódica,  $I_{p_a}$  está directamente relacionado con la concentración del analito a estudiar en la solución, como lo indica la **Ecuación 1** descrita anteriormente, estos resultados con un incremento notable en la  $I_{p_a}$ , denotan que el electrodo de grafito vidriado modificado con los MWCNTs (funcionizados de Aldrich y los de origen sintético con Tolueno) incrementa por mucho el área electroactiva, es decir hay mayor área superficial para transferencia electrónica y por lo tanto para detectar mayor cantidad de especies electroactivas disueltas en la solución.

En este caso el analito fueron los iones de ferricianuro y ferrocianuro de potasio. Estos resultados son de gran relevancia puesto que esta modificación del electrodo de grafito vidriado con los MWCNTs de origen sintético con Tolueno puede utilizarse en aplicaciones que requieran detectar cantidades pequeñas de especies electroactivas, como el caso de los sensores electroquímicos que precisan detectar y cuantificar iones de interés como iones de metales pesados y molecular orgánicas contaminantes, que se encuentran disueltas en medio acuoso a bajas concentraciones.

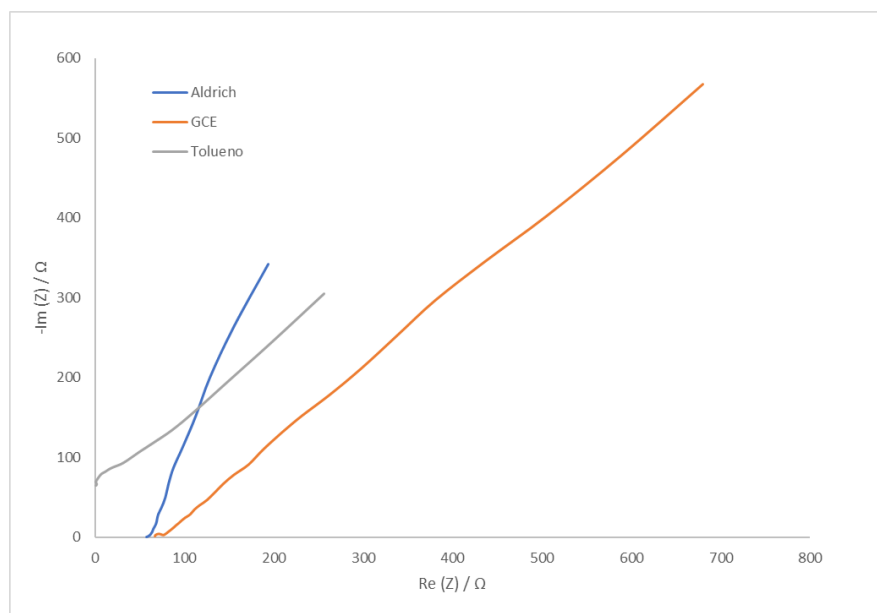


**Figura 3.** Voltamperometrías cíclicas normalizadas a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  en  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4} 5 \text{ mM}$  en  $\text{KCl}$   $0.1 \text{ M}$ . GCE como electrodo de trabajo, GCE con MWCNTs funcionalizados marca Aldrich, y GCE con MWCNTs de base tolueno.

Los espectros de impedancia en lo general representan una región semicircular asociada a un proceso de transferencia de carga y una región a aproximadamente  $45^\circ$  del eje X asociada a un proceso difusional, midiendo la respuesta de sistema en forma de intensidad de corriente de la frecuencia, pero de diferente amplitud (Ramírez & Cano, 2015).

Por lo que se obtuvieron los espectros de impedancia electroquímica para el electrodo con MWCNTs Aldrich, MWCNTs base tolueno y el GCE. La **Figura 4** muestra los diagramas y se aprecia cualitativamente como se incrementa el valor del semicírculo lo que indica un aumento en la resistencia a la

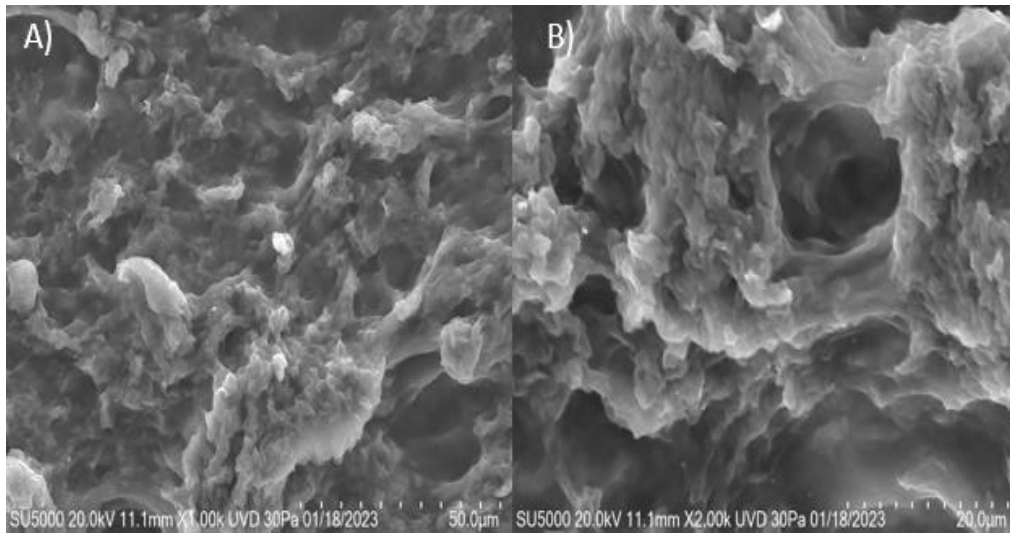
transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) para ambos electrodos modificados con los nanotubos, siendo el valor mayor para el caso de los MWCNTs de origen sintético con Tolueno.



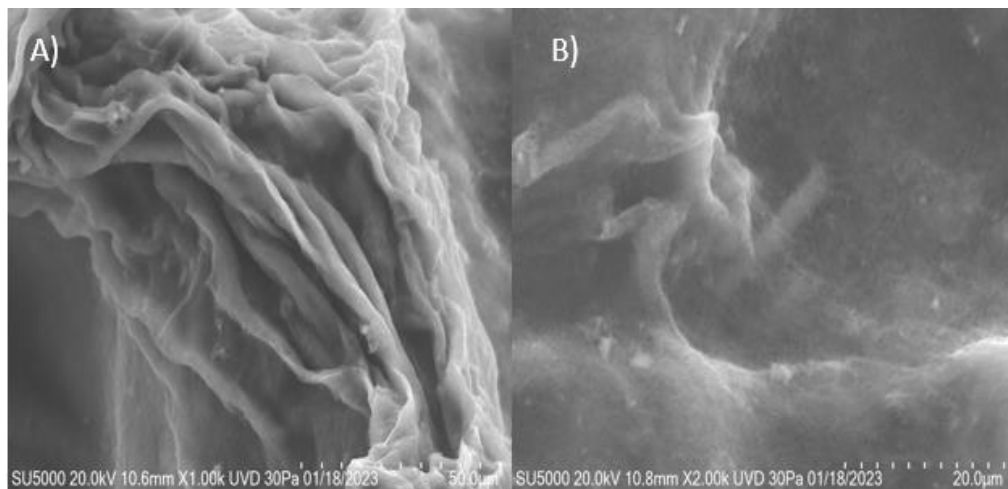
**Figura 4.** Espectros de impedancia electroquímica obtenidos en  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4}$  5 mM en KCl 0.1 M GCE como electrodos de trabajo.

### 3.1. Caracterización morfológica

Las micrográficas obtenidas por el SEM de la superficie de un electrodo de trabajo con nanotubos de carbono comercializados Aldrich **Figura 5A** y nanotubos de carbono de origen sintético de base tolueno **Figura 6**, es posible apreciar presencia de hojuelas de carbono que no tienen una orientación aparente, esto puede deberse a que no presentan un patrón regular entre ellos mismos, además se puede apreciar en mayor evidencia el conglomerado de estos nanotubos y su disposición espacial. Finalmente, fue posible identificar partículas blancas que aparecen en color blanco en las micrográficas **Figura 5A**.



**Figura 5.** Micrografías obtenidas por SEM de MWCNTs comerciales de Aldrich a una resolución de: A) 1000x, B) 2000x.



**Figura 6.** Micrografías obtenidas por SEM de MWCNTs base Tolueno a una resolución de: A) 1000x, B) 2000x.

Analizando las micrografías presentadas en la **Figura 5** y **Figura 6** la suspensión hecha a base de MWCNTs tanto comercializables Aldrich y base tolueno es posible obtener depósitos de MWCNTs donde se encuentran de manera homogénea, uniforme y bien distribuida sobre la superficie del carbono o grafito (Ramos, 2005).

La textura del material confiere al electrodo una mayor área superficial, lo que, a su vez, aumenta la cantidad de sitios electroactivos disponibles para llevar a cabo reacciones de transferencia de carga. Este aumento tiene un impacto positivo en el rendimiento del electrodo. Además, esta propiedad del material lo convierte en una opción ideal para realizar procesos de modificación superficial que aumenten aún más la cantidad de sitios electroactivos disponibles, como la electro-oxidación del electrodo o la unión covalente de moléculas a su superficie (Dong & Peng, 2005).

### **3.2. Conclusión**

Los resultados obtenidos en el análisis electroquímico utilizando voltamperometrías cíclicas sobre electrodos de grafito pulidos y modificados con 1) nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) funcionalizados de la marca Aldrich, así como con 2) nanotubos de carbono MWCNTs de origen sintético en base a tolueno a una velocidad de barrido de 100 mV/s, en solución del par redox ferricianuro/ferrocianuro de potasio, se observó que el pico de oxidación anódica resultaba mucho mayor para el caso de estos últimos nanotubos. Este aumento en la corriente pico del par redox, demostró una mayor capacidad de transferencia electrónica en estos nanotubos de origen sintético con tolueno. Este resultado fue posible de inferir puesto que se aprovechó el hecho de que la corriente pico anódica estaba directamente relacionada con la concentración del analito en la solución. Por lo tanto, se utilizó la ecuación de Randles-Sevcik para analizar estos resultados. Se determinó que los electrodos de grafito vidriado modificados con MWCNTs funcionalizados de Aldrich y con MWCNTs de origen sintético en base a tolueno mostraban un aumento significativo en la corriente pico anódica, conforme se incrementaba la velocidad de barrido. Sin embargo, este efecto resultó mayor para el caso de estos últimos, lo que indicaba considerable en el área electroactiva. En otras palabras, estos electrodos proporcionaban una superficie mayor para la transferencia electrónica, lo que les confería una mayor



capacidad para detectar una variedad de especies electroactivas disueltas en la solución.

Estos hallazgos resaltan la utilidad potencial de los electrodos modificados con MWCNTs en diversas aplicaciones electroquímicas debido a su mayor área superficial y capacidad mejorada para la transferencia electrónica. Los resultados son importantes para la detección precisa de especies electroactivas en bajas concentraciones. La modificación del electrodo con nanotubos de carbono sintéticos en tolueno es valiosa, especialmente en sensores para mediciones como metales pesados y contaminantes orgánicos en soluciones acuosas.

## LITERATURA CITADA

- Alfaro, M., & Alfaro, I. (2017). Construcción de un potenciostato de bajo costo para estudios de inhibición de corrosión de acero: determinación del potencial de corrosión y mediciones cronoamperométricas. *Educación Química*, 28(4), 269–274. <https://doi.org/10.1016/J.EQ.2017.05.006>
- Alfárez, F. L., Olaya, J. J., & Bautista, J. H. (2018). Síntesis y evaluación de resistencia a la corrosión de recubrimientos de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-BiO<sub>2</sub> sobre acero inoxidable 316L producidos por sol-gel. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 57(5), 195–206. <https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2018.02.001>
- Al-Qadi, S., & López, C. (2009). Nanopartículas metálicas: oro. *Undefined*.
- Álvaro Angel, A.-A., & Rosa Liliana, T.-C. (2014). Sistema multipotenciostato basado en instrumentación virtual. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 15(3), 321–337. [https://doi.org/10.1016/S1405-7743\(14\)70344-0](https://doi.org/10.1016/S1405-7743(14)70344-0)
- Auffan, M., Rose, J., Bottero, J. Y., Lowry, G. v., Jolivet, J. P., & Wiesner, M. R. (2009). Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nature Nanotechnology* 2009 4:10, 4(10), 634–641. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.242>
- Baez Gaxiola, M. R. (2017). Integración de sensores electroquímicos basados en nanomateriales funcionales para la detección de contaminantes en aguas. *TDX (Tesis Doctorals En Xarxa)*. <https://upcommons.upc.edu/handle/2117/114605>
- Baig, N., Sajid, M., & Saleh, T. A. (2019). Recent trends in nanomaterial-modified electrodes for electroanalytical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 111, 47–61. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2018.11.044>

- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2000). *Electrochemical methods : fundamentals and applications* (John Wiley & Sons, Ed.; 2nd ed.). John Wiley & Sons.
- Basante, M., Benavides, J., & Camargo, R. (2016). Síntesis y Caracterización del Nanomaterial TiO<sub>2</sub>-MWCNTs (Óxido de Titanio-Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple). *Información Tecnológica*, 27(6), 153–162. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642016000600016>
- Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., & de Heer, W. A. (2002). Carbon Nanotubes—the Route Toward Applications. *Science*, 297(5582), 787–792. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1060928>
- Cakir, P., Eloirdi, R., Huber, F., Konings, R. J. M., & Gouder, T. (2017). Thorium effect on the oxidation of uranium: Photoelectron spectroscopy (XPS/UPS) and cyclic voltammetry (CV) investigation on (U<sub>1-x</sub>Th<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> (x = 0 to 1) thin films. *Applied Surface Science*, 393, 204–211. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.10.010>
- Cano Luna, M. (2008). *Diseño y Aplicación de Sensores Electroquímicos basados en Moléculas Orgánicas Conductoras*. [www.uco.es/publicaciones](http://www.uco.es/publicaciones)
- CCRSERI. (2009). *Nanomateriales*. [https://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/opinions\\_layman/nanomaterials/es/index.htm](https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/nanomaterials/es/index.htm)
- Chávez, J. (2021). *UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CIUDAD JUÁREZ INSTITUTO DE CIENCIAS BIOMÉDICAS DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO MODIFICADO CON NANOMATERIALES DE CARBÓN Y NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA LA DETECCIÓN DE Cr(VI)*. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CIUDAD JUÁREZ.

- Chen, W., Yan, L., & Bangal, P. R. (2010). Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon*, 4(48), 1146–1152. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2009.11.037>
- Delgado, J., Bullón, J., & Salager, J.-L. (2015). Nanopartículas: fundamentos y aplicaciones. *Nanotecnología: Fundamentos y Aplicaciones*, November 2015, 203–222. <http://www.saber.ula.ve/bitstream/handle/123456789/44623/capitulo8.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Dong, S., & Peng, Z. (2005). Chemically modified electrodes. *Encyclopedia of Analytical Science: Second Edition*, 245–254. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00554-9>
- ESTRADA ALDRETE, J. (2012). *ELECTRODOS DE PASTA DE CARBÓN MODIFICADOS CON RESIDUOS DE CAFÉ PARA CUANTIFICAR METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA* [UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN]. <http://eprints.uanl.mx/2756/1/1080256450.pdf>
- Fang, X., Chen, C., Liu, Z., Liu, P., & Zheng, N. (2011). A cationic surfactant assisted selective etching strategy to hollow mesoporous silica spheres. *Nanoscale*, 3(4), 1632–1639. <https://doi.org/10.1039/C0NR00893A>
- Ferrer, A. (2003). Intoxicación por metales. *Anales Del Sistema Sanitario de Navarra*, 26(1), 141–153. [https://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1137-66272003000200008&lng=es&nrm=iso&tlng=es](https://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1137-66272003000200008&lng=es&nrm=iso&tlng=es)
- Fest, A., Tristán, F., Perez-Vigueras, W., Labrada-Delgado, G. J., Meneses-Rodríguez, D., & Vega-Díaz, S. M. (2023). Metal decorated carbon nanotube aerogels from sodium polyacrylate crosslinking by divalent ions. *Carbon Trends*, 10, 100235. <https://doi.org/10.1016/J.CARTRE.2022.100235>

- Flores, E. (1995). Vista de Voltametría cíclica: la espectroscopía electroquímica. Parte I. *Revista de Química*, 9, 1–8. <https://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/5564/5560>
- Fonseca, I., Proença, L., & Capelo, S. (2015). VOLTAR AO INÍCIO A VOLTAMETRIA CÍCLICA E DE VARRIMENTO LINEAR UNIDIRECIONAL: SUAS POTENCIALIDADES NA CARATERIZAÇÃO DE PROCESSOS DE CORROSÃO CYCLIC VOLTAMMETRY AND UNIDIRECTIONAL LINEAR VOLTAMMERTY: POTENTIALITIES IN THE STUDY OF CORROSION PROCESSES. *Corros. Prot. Mater*, 34, 1.
- Francés-Soriano Laura, González-Béjar María, & Pérez-Prieto Julia. (2013, July). (PDF) *Nanopartículas de oro como sensores de metales*. [https://www.researchgate.net/publication/259581213\\_Nanoparticulas\\_de\\_oro\\_como\\_sensores\\_de\\_metales](https://www.researchgate.net/publication/259581213_Nanoparticulas_de_oro_como_sensores_de_metales)
- Freitas, R. C., Orzari, L. O., Ferreira, L. M. C., Paixão, T. R. L. C., Coltro, W. K. T., Vicentini, F. C., & Janegitz, B. C. (2021). Electrochemical determination of melatonin using disposable self-adhesive inked paper electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 897, 115550. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2021.115550>
- González de Buitrago, J. M. (2010). Técnicas electroquímicas. Medida de iones y pH y gases en sangre. *Técnicas y Métodos de Laboratorio Clínico*, 177–196. <https://doi.org/10.1016/B978-84-458-2029-2.50013-6>
- Han, H., Pan, D., Liu, D., Hu, X., Lin, M., & Li, F. (2015). Cathodic stripping voltammetric determination of chromium in coastal waters on cubic Nano-titanium carbide loaded gold nanoparticles modified electrode. *Frontiers in Marine Science*, 2(SEP), 75. <https://doi.org/10.3389/FMARS.2015.00075/BIBTEX>

- Hernández, O. L. E. (2006). Furoiltiureas. *Furoiltiureas: Naturaleza de Sus Complejos Con Cdcl<sub>2</sub> y Hgcl<sub>2</sub> y Su Utilización En Sensores Electroquímicos*.
- Herrero-Latorre, C., Barciela-García, J., García-Martín, S., & Peña-Crecente, R. M. (2018). Graphene and carbon nanotubes as solid phase extraction sorbents for the speciation of chromium: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1002, 1–17. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2017.11.042>
- Hilali, N., Mohammadi, H., Amine, A., Zine, N., & Errachid, A. (2020). Recent Advances in Electrochemical Monitoring of Chromium. *Sensors 2020, Vol. 20, Page 5153, 20(18)*, 5153. <https://doi.org/10.3390/S20185153>
- Honeychurch, K. C. (2012). Printed thick-film biosensors. *Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors, Electronics and Photonics*, 366–409. <https://doi.org/10.1533/9780857096210.2.366>
- Izutsu, K. (2009). Electrochemistry in Nonaqueous Solutions: Second Edition. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions: Second Edition*, 1–415. <https://doi.org/10.1002/9783527629152>
- Jehová González Velázquez, V., Olga Martín Cádiz Juan Baselga Llido Mauricio Terrones Maldonado, D., & Baselga Llido, J. (2015). *TESIS DOCTORAL Nanomateriales de Carbono, síntesis, funcionalización y aplicaciones DEPARTAMENTO CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA*.
- Jin, W., & Yan, K. (2015). Recent advances in electrochemical detection of toxic Cr(VI). *RSC Advances*, 5(47), 37440–37450. <https://doi.org/10.1039/C5RA03480A>
- Juneja, P., & Ghosh, S. (2022). Hydrogen storage using novel graphene-carbon nanotube hybrid. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.12.017>

- Kamigaito, O. (1991). What Can Be Improved by Nanometer Composites. *Undefined*, 38(3), 315–321. <https://doi.org/10.2497/JJSPM.38.315>
- Kumar, D., Priyadarshini, C. H., Sudha, V., Sherine, J., Harinipriya, S., & Pal, S. (2021). Investigation of Adsorption Behavior of Anticancer Drug on Zinc Oxide Nanoparticles: A Solid State NMR and Cyclic Voltammetry (CV) Analysis. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 110(11), 3726–3734. <https://doi.org/10.1016/J.XPHS.2021.08.003>
- Laita, A. D., Mambrilla, M. R., & Castrillón, J. L. P. (2018). Enfermedades por tóxicos: intoxicaciones por gases y metales. *Medicine - Programa de Formación Médica Continuada Acreditado*, 12(69), 4027–4042. <https://doi.org/10.1016/J.MED.2018.11.020>
- Legris, A., Nicaise, G., Vogt, J. B., Foct, J., Gorse, D., & Vançon, D. (2000). Embrittlement of a martensitic steel by liquid lead. *Scripta Materialia*, 43(11), 997–1001. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00523-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00523-6)
- Lord, H. L., Zhan, W., & Pawliszyn, J. (2012). Fundamentals and Applications of Needle Trap Devices. *Comprehensive Sampling and Sample Preparation: Analytical Techniques for Scientists*, 677–697. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9>
- Mahmud, Z., Gordillo, G., & Ventura D'Alkaine, C. (2017). *Voltametría de Onda Cuadrada para estudiar la Electrodeposición de cinc en medio ácido. Zona de potenciales de control por transferencia de masa*. 1–18. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport\\_00027.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00027.pdf)
- Malhotra, B. D., Singhal, R., Chaubey, A., Sharma, S. K., & Kumar, A. (2005). Recent trends in biosensors. *Current Applied Physics*, 5(2), 92–97. <https://doi.org/10.1016/J.CAP.2004.06.021>

- Malik, L. A., Bashir, A., Qureashi, A., & Pandith, A. H. (2019). Detection and removal of heavy metal ions: a review. *Environmental Chemistry Letters* 2019 17:4, 17(4), 1495–1521. <https://doi.org/10.1007/S10311-019-00891-Z>
- Martínez, Y., & Hernández, R. (2004). *Electroquímica Energía y Ambiente VII Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química*.
- Meneses, F. (2020). *Nanohilos ferromagnéticos: preparación y propiedades físico-químicas* [Doctoral]. <https://1library.co/document/y6jl5moq-nanohilos-ferromagneticos-preparacion-y-propiedades-fisico-quimicas.html>
- Menolasina, S. (2004). *Fundamentos y aplicaciones de Electroquímica Sabino Menolasina Fundamentos y aplicaciones de Electroquímica*. <http://www2.adm.ula.ve/cp>
- Menolasina, S., Lobaton, M., Lozano, C., & Molina, E. (2006). *Determinación de plomo en preparados farmacéuticos de origen natural por voltamperometría de onda cuadrada de redisolución anódica*. [https://www.researchgate.net/profile/Sabino-Menolasina-2/publication/266556844\\_Determinacion\\_de\\_plomo\\_en\\_preparaciones\\_farmacuticas/links/5434018d0cf2dc341daf2c27/Determinacion-de-plomo-en-preparaciones-farmacuticas.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Sabino-Menolasina-2/publication/266556844_Determinacion_de_plomo_en_preparaciones_farmacuticas/links/5434018d0cf2dc341daf2c27/Determinacion-de-plomo-en-preparaciones-farmacuticas.pdf)
- Merino, R. I., Laguna-Bercero, M. A., Lahoz, R., Larrea, Á., Oliete, P. B., Orera, A., Peña, J. I., Sanjuán, M. L., & Sola, D. (2022). Laser processing of ceramic materials for electrochemical and high temperature energy applications. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 61, S19–S39. <https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2021.09.007>
- Moncada, S. (2022). *CAPACIDAD DE LA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA DE NANOTUBOS DE CARBONO A BASE DE FERROCENO/PROPANOL SOBRE SUPERFICIE DE GRAFITO VIDRIADO*.



- Morales, U. P., Profesor, N., Jairo, J., & Flórez, O. (2009). *IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA INTERPRETACIÓN DE DIAGRAMAS TÍPICOS CON CIRCUITOS EQUIVALENTES ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE INTERPRETATION OF TYPICAL DIAGRAMS WITH EQUIVALENT CIRCUITS* ÁLVARO MARIÑO CAMARGO.
- Moscoso Cabello, R. A. (2015). *Electrodos modificados con nanotubos de carbono y nitrocompuestos*. <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/137908>
- MUÑOZ VIDAL, J. P. (2019). *AUTOMATIZACIÓN DE UN BANCO DE PRUEBAS DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA* [Universidad Autónoma de bucaramanga]. [https://repository.unab.edu.co/bitstream/handle/20.500.12749/7082/2019\\_Tesis\\_Juan\\_Pablo\\_Mu%C3%B1oz\\_Vidal.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repository.unab.edu.co/bitstream/handle/20.500.12749/7082/2019_Tesis_Juan_Pablo_Mu%C3%B1oz_Vidal.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Nagarajan, S., & Vairamuthu, R. (2021). Electrochemical detection of riboflavin using tin-chitosan modified pencil graphite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 891. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115235>
- Ortecho Luna, D. A. (2016). *CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES COMPUESTOS CON MATRIZ DE CARRAGENINA REFORZADOS CON ÓXIDO DE GRAFENO, NANOTUBOS DE CARBONO Y NANOPARTÍCULAS DE ORIGEN BIOLÓGICO* [Materiales]. Pontificia Universidad Católica Del Perú.
- Ortíz, R. R., Martínez, Y., & Hernández, R. (2006). *UNIVERSIDAD DE LOS ANDES FACULTAD DE CIENCIAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA LABORATORIO DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS Parte II VOLTAMPEROMETRÍA*.
- Otárola Jessica. (2018). *Desarrollo de sistemas portadores de fármacos basados en nanopartículas sólidas lipídicas y de nuevos métodos analíticos*

*para la determinación de principios activos cargados en los sistemas portadores.* UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR.

Oularbi, L. (2018). *Étude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques.* <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02922320>

Pérez-Cabeza, S. B., Morón Angarita, N., Cervantes, M., Barón-Rodríguez, M. A., Pérez-Cabeza, S. B., Morón Angarita, N., Cervantes, M., & Barón-Rodríguez, M. A. (2017). Evaluación del potencial antioxidante en extracto de espinaca por voltamperometría cíclica. *Revista ION*, 30(2), 99–105. <https://doi.org/10.18273/REVISION.V30N2-2017009>

Pulickel, A., L. Shadler, & P. Braun. (2003). Nanocomposite Science and Technology. *Materials Today*, 6(11), 52. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)01139-8](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)01139-8)

Ramírez, B., & Cano, E. (2015). *Evaluación in situ de recubrimientos protectores para patrimonio cultural metálico mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.*

Ramos Hernández, Rodrigo. (2015). Modificación de electrodos grafito-epoxi (GE) con nanotubos de carbono (GE/MWCNTs), nanopartículas de oro (GE/Au-Np) y nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de oro (GE/MWCNTs/Au-Np) para su uso potencial en biosensores. Tesis de Ingeniero Mecánico y Eléctrico. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería, Colegio de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Puebla, México. Diciembre de 2015.

Riviera Hernandez, S. I. (2021). *Desarrollo de un sensor electroquímico a base de carbono/polímero/nanopartículas de oro, para la detección de Tartrazina y Rojo Allura* [Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Azcapotzalco]. <https://doi.org/10.24275/uama.6738.7680>

- Robinson, D. L., Hermans, A., Seipel, A. T., & Wightman, R. M. (2008). Monitoring rapid chemical communication in the brain. *Chemical Reviews*, *108*(7), 2554–2584. <https://doi.org/10.1021/CR068081Q>
- Roque de la O, N., Vázquez Huerta, G., Corona Avendaño, S., Palomar Pardavé, M. E., Roque de la O, N., Vázquez Huerta, G., Corona Avendaño, S., & Palomar Pardavé, M. E. (2020). Estudio de la reacción de oxidación de metanol a través de espectroscopia de impedancia electroquímica sobre NPs de Au@PtX/C con distintos planos preferenciales. *Revista Tendencias En Docencia e Investigación En Química. Año 6, Número 6 (Enero-Diciembre de 2020)*. ISSN: 2448-6663, 6(6), 57–79. <https://doi.org/10.16/CSS/JQUERY.DATATABLES.MIN.CSS>
- Sáenz, A., Rangel, D., López, L., Mendoza, L., Fuentes, J., & Esparza, S. (2017). *SECCIÓN Ciencias Biológicas y Químicas Aplicaciones de nanotubos de carbono*. *52*, 1–8.
- Sanchez, P. (2022). *Caracterización electroquímica de CNTs base ferroceno-tolueno sobre superficie de grafito vidriado*. UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE CIUDAD JUÁREZ.
- Santamaría, A. (2010). *Desarrollo y estudio de sensores electroquímicos* [Titulación, ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN]. <https://academica-e.unavarra.es/xmlui/handle/2454/4444>
- Seara, M. (2011, September 22). *El mercurio, un metal tóxico y peligroso*.
- Solís, J. C., & Galicia, M. (2020). High performance of MWCNTs-Chitosan modified glassy carbon electrode for voltammetric trace analysis of Cd(II). *International Journal of Electrochemical Science*, *15*, 6815–6828. <https://doi.org/10.20964/2020.07.56>

- Téliz, E., Martínez, M., Faccio, R., Pignanelli, F., Zinola, F., & Díaz, V. (2020). Electrochemical response of carbon doped LiFePO<sub>4</sub> olivine nanoparticles: Cobalt doping and temperature calcination effects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 878, 114581. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2020.114581>
- Tellería, N. (2021, September 2). *Electroquímica y sus aplicaciones en la Química Analítica*.
- Toral, E. (2013). *Detección electroquímica de arsénico utilizando electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro*.
- Toshio, N. (2007). Electrochemical biosensors in nonaqueous solutions and their applications. *PubMed*.
- Wain-Martin, A., Campana, R., Morán-Ruiz, A., Larrañaga, A., & Arriortua, M. I. (2022). Synthesis and processing of SOFC components for the fabrication and characterization of anode supported cells. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 61(4), 264–274. <https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2020.11.008>
- Wang, C., & Chan, C. K. (2016). Carbon Nanotube–Based Electrodes for Detection of Low–ppb Level Hexavalent Chromium Using Amperometry. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5(8), M3026–M3031. <https://doi.org/10.1149/2.0051608JSS/XML>
- Wiśniewska, M., Laptev, A. M., Marczewski, M., Leshchynsky, V., Lota, G., Acznik, I., Celotti, L., Sullivan, A., Szybowicz, M., & Garbiec, D. (2023). Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2023.01.129>
- Xu, Y., Zhang, W., Huang, X., Shi, J., Zou, X., Li, Z., & Cui, X. (2019). Adsorptive stripping voltammetry determination of hexavalent chromium by

a pyridine functionalized gold nanoparticles/three-dimensional graphene electrode. *Microchemical Journal*, 149, 104022.  
<https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2019.104022>

Zhong, Y., Deng, K., Zheng, J., Zhang, T., Liu, P., Lv, X., Tian, W., & Ji, J. (2023). One-step growth of the interconnected carbon nanotubes/graphene hybrids from cuttlebone-derived bi-functional catalyst for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science & Technology*.  
<https://doi.org/10.1016/J.JMST.2022.11.035>

Zhu, X., & Shi, L. (2019). Electrochemistry. *Nano-Inspired Biosensors for Protein Assay with Clinical Applications*, 209–236.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815053-5.00009-X>