

IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**Detección electroquímica de cadmio mediante electrodos
de pasta de carbón modificados con hidrogeles de
poli(ácido acrílico)/ácido itacónico/nanotubos de carbono
multipared tipo bambú dopados con nitrógeno**

Tesis que presenta

Gabriela Vidal García

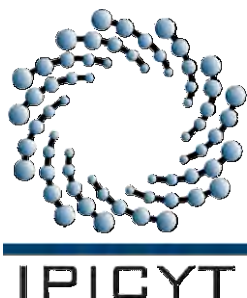
Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Ambientales

Director de tesis:

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz

San Luis Potosí, S.L.P., Abril 2016



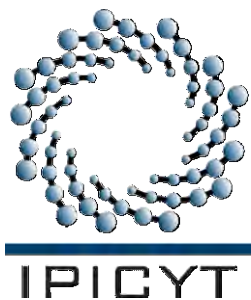
Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Detección electroquímica de cadmio mediante electrodos de pasta de carbón modificados con hidrogeles de poli(ácido acrílico)/ácido itacónico/nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno**” presentada para obtener el Grado de de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Gabriela Vidal García** y aprobada el **dd de mm de aaaa** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
(Director de la tesis)

Dr. José René Rangel Méndez
(Miembro del Comité Tutorial)

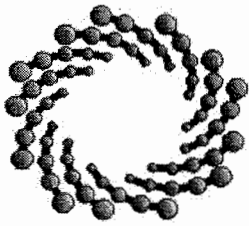
Dr. Luz María Torres Rodríguez
(Miembro del Comité Tutorial)



Créditos institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Procesos Físicoquímicos de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Luis Felipe Cházaro Ruíz. Asimismo, este trabajo de investigación fue financiado por el proyecto SEP-CONACYT ciencia básica No. 169634.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-297931) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. También se recibió apoyo financiero por parte de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., para asistir a un congreso nacional.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 033 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 29 días del mes de abril del año 2016, se reunió a las 16:35 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. José René Rangel Méndez

Presidente

IPICYT

Dr. Luz María Torres Rodríguez

Secretario

UASLP

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz

Sinodal

IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó la C.

Gabriela Vidal García

sobre la Tesis intitulada:

Detección electroquímica de cadmio mediante electrodos de pasta de carbón modificados con hidrogeles de poli(ácido acrílico)/ácido itacónico/nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz

El Jurado, después de deliberar, determinó

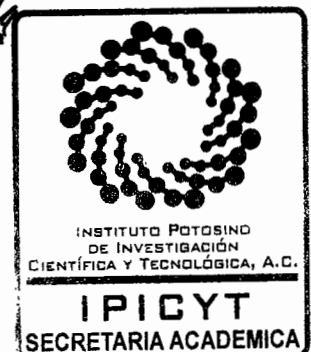
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 18:15 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 29 días del mes de abril de 2016.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Presentación de trabajos

Carteles

Gabriela Vidal García. *“Detección electroquímica de arsénico mediante electrodos de pasta de carbón modificados con nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno y funcionalizados con hierro”*. 6° Simposio de Avances de Tesis de Posgrado en Ciencias Ambientales. San Luis Potosí, S.L.P. Mayo de 2015.

Vidal G. G., Rangel M. J. R., Cházaro R. L. F. *“Detección electroquímica de arsénico mediante electrodos de pasta de carbón modificados con nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno y funcionalizados con hierro”*. XIV Congreso Internacional y XX Congreso Nacional de Ciencias Ambientales. Puebla, Puebla. Junio de 2015.

Vidal G. G., Rangel M. J. R., Cházaro R. L. F. *“Electrodos de pasta de carbón modificados con nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno para la detección de arsénico y plomo”*. 7° Encuentro de Química Inorgánica (EQI-2015). Saltillo, Coahuila. Agosto de 2015.

G. Vidal García, J.R. Rangel Méndez, L.F. Cházaro Ruiz. *“Electrodos de pasta de carbón modificados con nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno para la detección de arsénico”*. Primer Congreso de la Asociación Mexicana de Carbono. San Luis Potosí, S.L.P. Noviembre de 2015.

Resúmenes en extenso

Vidal G. G., Rangel M. J. R., Cházaro R. L. F. *“Electrodos de pasta de carbón modificados con nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno para la detección de arsénico y plomo”*. 7° Encuentro de Química Inorgánica (EQI-2015). Saltillo, Coahuila. Agosto de 2015.

G. Vidal García, J.R. Rangel Méndez, L.F. Cházaro Ruiz. *“Electrodos de pasta de carbón modificados con nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados*

con nitrógeno para la detección de arsénico". Primer Congreso de la Asociación Mexicana de Carbono. San Luis Potosí, S.L.P. Noviembre de 2015.

Agradecimientos

A la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., por facilitar el uso de su infraestructura para la elaboración de este trabajo de investigación.

Al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA), y al Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Materiales (LINAN) por permitir la utilización de sus instalaciones en la realización de esta tesis.

A los técnicos académicos de la división de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., Elizabeth Cortés Cedillo, Dulce Partida Gutiérrez y Angélica Aguilar Aguilar por asistirme en el manejo de reactivos y equipos durante el desarrollo experimental de esta tesis.

A los técnicos del LANBAMA, María del Carmen Rocha Medina y Mireya Edith Martínez Pérez, así como a Ana Iris Peña Maldonado, técnico del LINAN, por apoyarme en el análisis y caracterización de muestras.

Al Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz por alentarme en los momentos más difíciles, ya que sin su ayuda, recomendaciones y enseñanzas este trabajo de investigación no hubiera sido posible.

A los miembros del comité tutorial, Dr. José René Rangel Méndez y Dra. Luz María Torres Rodríguez, por sus contribuciones en la realización de esta tesis.

A la Dra. Alma Gabriela Palestino Escobar y al M. en C. Miguel Alejandro Olvera Sosa, por sus valiosas aportaciones para llevar a cabo la síntesis de los polímeros utilizados en esta tesis y por permitirme trabajar en el Laboratorio de Biopolímeros y Nanoestructuras de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Al grupo de Electroquímica y del Laboratorio de Procesos Físicoquímicos por su compañerismo, consejos y apoyo técnico.

A Juan Carlos y Alicia por su cariño, comprensión y ayuda incondicional a lo largo de la maestría.

Contenido

Constancia de aprobación de tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Presentación de trabajos	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	x
Lista de figuras	xi
Abreviaturas	xv
Resumen	xviii
Abstract	xix

CAPÍTULO I

1.1	Introducción	1
1.2	Antecedentes	4
1.2.1	Sensores electroquímicos	4
1.2.2	Cadmio	5
1.2.3	Hidrogeles	6
1.2.4	Hidrogeles a base de poli(ácido acrílico)	6
1.2.5	Hidrogeles a base de ácido itacónico	7
1.2.6	Estudios electroquímicos con poli(ácido acrílico)	8
1.2.7	Nanocompositos de hidrogel	9
1.2.8	Nanotubos de carbono	11
1.2.9	Sensores electroquímicos a base de nanotubos de carbono para la detección de cadmio	15

1.2.10	Electrodos de pasta de carbón modificados con nanocompositos de hidrogel	17
1.2.11	Técnicas electroquímicas aplicadas en la detección de cadmio	18
CAPÍTULO II		
2.1	Justificación	21
2.2	Hipótesis	22
2.3	Objetivos	
CAPÍTULO III		
3.1	Metodología	23
3.1.1	Síntesis de hidrogeles	23
3.1.2	Análisis por espectroscopia de infrarrojo con trasformada de Fourier (FTIR)	25
3.1.3	Capacidad de hinchamiento de los hidrogeles	26
3.1.4	Análisis termogravimétrico	26
3.1.5	Análisis morfológico	27
3.1.6	Punto de carga cero	27
3.1.7	Detección electroquímico de Cd(II) con electrodos de pasta de carbón modificados con hidrogeles	28
3.1.7.1	Elaboración de electrodos de pasta de carbón modificados	28
3.1.7.2	Análisis electroquímico	28
CAPÍTULO IV		
4.1	Resultados y discusión	31
4.1.1	Síntesis de hidrogeles	31
4.1.2	Análisis espectroscopia de infrarrojo con trasformada de Fourier (FTIR)	34
4.1.3	Capacidad de hinchamiento de los hidrogeles	35
4.1.4	Análisis termogravimétrico	38
4.1.5	Análisis morfológico	39
4.1.6	Punto de carga cero	41
4.1.7	Detección electroquímica de Cd(II) con electrodos de pasta de	43

carbón modificados con hidrogeles	
4.1.7.1 Optimización de las condiciones de detección electroquímica de Cd(II)	45
4.1.7.2 Detección electroquímica de cadmio	49
CAPÍTULO V	
5.1 Conclusiones	62
5.2 Perspectivas	64
ANEXO I. Detección electroquímica de arsénico	65
Electrodos de pasta de carbón modificados con B-MWCNT, PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT	74
Referencias	78

Lista de tablas

Tabla 3.1 <i>Reactivos utilizados en el proceso de síntesis de hidrogeles.</i>	23
Tabla 3.2 <i>Relación de componentes utilizados en la elaboración de electrodos de pasta de carbón modificados.</i>	28
Tabla 3.3 <i>Reactivos empleados en la detección electroquímica de Cd(II).</i>	28
Tabla 4.1 <i>Parámetros de ajustes lineales de datos experimentales de la detección electroquímica de Cd(II), sobre los electrodos de pasta carbón modificados con 4% de PAA/IA/B-MWCNT y 4% de PAA/IA.</i>	56
Tabla 4.2 <i>Parámetros de ajustes lineales de datos experimentales de la detección electroquímica de Cd(II), sobre los electrodos de pasta carbón modificados con 4% de PAA-GO 0N, PAA-GO 10N y PAA-GO 20N (Bejarano et al., 2014).</i>	59

Lista de figuras

- Figura 1.1** Nanotubos de carbono de pared simple y múltiple. 11
- Figura 1.2** Nanotubo de carbono con grupos funcionales oxigenados. 12
- Figura 1.3** Nanotubo de carbono dopado con nitrógeno. 12
- Figura 1.4** Nanotubos de carbono sin nitrógeno (a) y dopados con nitrógeno grafítico (b), nitrógeno piridínico (c) y complejos de nitrógeno (d) (Yang et al., 2007). 13
- Figura 1.5** Estructuras optimizadas de níquel unido a nanotubos de carbono sin nitrógeno (a) y dopados con nitrógeno grafítico (b-d), nitrógeno piridínico (e) y complejos de nitrógeno (f) (Yang et al., 2007). 14
- Figura 1.6** Respuesta voltamperométrica de 50 $\mu\text{g/L}$ de Cd^{2+} y Pb^{2+} en electrodos de Pt (línea negra), MWCNT/Pt (línea roja) y p(1.5-DAN)/MWCNT/Pt (línea azul). Condiciones de detección: potencial de reducción -1.2 V por 420 s, buffer de acetatos 0.1 M a pH 4.5 (Vu et al. 2015). 15
- Figura 1.7** Curva de calibración de Cd^{2+} (1 – 60 $\mu\text{g/L}$) en electrodo de Bi/MWCNT-CPE. Condiciones de detección: potencial de reducción -1.3 V por 200 s, buffer de acetatos 0.1 M a pH 5.0 (Luo et al. 2013). 16
- Figura 1.8** Respuesta voltamperométrica de Cd(II) 1.0 mM en electrodos de pasta de carbón modificados con PAA y PAA-GO (0 - 20% de neutralización). Condiciones de detección: tiempo de acumulación 4 min, potencial de reducción -0.9 V por 40 s, KNO_3 0.2 M a pH 5.0 (Bejarano et al. 2014). 18
- Figura 1.9** Celda electroquímica con arreglo de tres electrodos (Harvery, 2000). 19
- Figura 1.10** Voltamperometría de Pulso Diferencial: a) Perturbación y b) Respuesta obtenida (E_i =potencial de inicio, E_s = potencial en cada ciclo, A= amplitud, t=duración del impulso, t_1, t_2 =instante en que se mide la corriente, τ =intervalo de tiempo en un ciclo) (Alves, 2009). 20
- Figura 1.11** Voltamperometría de Onda Cuadrada: a) Perturbación y b) Respuesta obtenida (E_i =potencial de inicio, E_s = potencial en cada ciclo, A= 20

amplitud, t =duración del impulso, t_1, t_2 =instante en que se mide la corriente, τ =intervalo de tiempo en un ciclo) (Alves, 2009).

Figura 3.1 Fotografía de los hidrogeles sintetizados: a) sin modificar (PAA/IA) 25
y b) modificado (PAA/IA/B-MWCNT).

Figura 3.2 Fotografía de las pruebas de hinchamiento en hidrogeles PAA/IA y 26
PAA/IA/B-MWCNT a pH: a) 6.6 y b) 5.0.

Figura 3.3 Diagrama de la obtención del PCC por titulación de masas. 27

Figura 3.4 Celda electroquímica con arreglo de tres electrodos. 29

Figura 3.5 Etapas en la detección electroquímica de Cd(II) para electrodos de 30
pasta de carbón modificados con hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT.

Figura 4.1 Etapas del mecanismo de formación del hidrogel PAA/IA 33
(adaptado de Olvera, 2016).

Figura 4.2 Espectro de infrarrojo del hidrogel puro PAA/IA y modificado con 35
nanotubos PAA/IA/B-MWCNT.

Figura 4.3 Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo para los 36
hidrogeles puro y modificado en solución acuosa a diferentes pHs.

Figura 4.4 Fotografía de hidrogeles antes y después de pruebas de 38
hinchamiento.

Figura 4.5 Curvas de TGA con derivada del porcentaje en peso respecto a la 39
temperatura para hidrogeles puro y modificado.

Figura 4.6 Imagen SEM del hidrogel PAA/IA. 40

Figura 4.7 Estructura del hidrogel PAA/IA/B-MWCNT. 41

Figura 4.8 Punto de carga cero para hidrogeles puro y modificado. 42

Figura 4.9 Diagrama de distribución de especies de cadmio. 43

Figura 4.10 Respuestas voltamperométricas de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 0.01 M 45
+ KCl 0.1 M a pH=6.4 en electrodos de pasta carbón: a) sin modificar y b)
modificados con 4% de hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT,
respectivamente, a una $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ en dirección anódica.

Figura 4.11 Voltamperometría de Pulso Diferencial sobre electrodo de pasta 46
de carbón modificado con 4% PAA/IA/B-MWCNT en solución de Cd(II) 2.0
mM + KNO_3 0.1 M, a un pulso de reducción de -0.95 V por 40 s, una $v=30$

mVs^{-1} , tiempo de acumulación de 2 min y $pH=5$.

Figura 4.12 Efecto de la variación de pH en electrodo de pasta de carbón 47
modificado con 4% PAA/IA/B-MWCNT en solución de $Cd(II)$ 2.0 mM + KNO_3
0.1 M, con DPV a un pulso de reducción de -0.95 V por 40 s, una $v=30 mVs^{-1}$
y tiempo de acumulación de 2 min.

Figura 4.13 Efecto del potencial de reducción en electrodo de pasta de 48
carbón modificado con 4% PAA/IA/B-MWCNT en solución de $Cd(II)$ 2.0 mM +
 KNO_3 0.1 M, con DPV a un tiempo de pulso de reducción de 40 s, una $v=30$
 mVs^{-1} , tiempo de acumulación de 2 min y $pH=5$.

Figura 4.14 Efecto del tiempo de acumulación a circuito abierto en electrodo 49
de pasta de carbón modificado con 4% PAA/IA/B-MWCNT en solución de
 $Cd(II)$ 2.0 mM + KNO_3 0.1 M, con DPV a un pulso de reducción de -0.95 V por
40 s, una $v=30 mVs^{-1}$ y $pH=5$.

Figura 4.15 Voltamperometría de onda cuadrada sobre electrodos de pasta 50
de carbón modificados con 4% de hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWNCT, en
solución de $Cd(II)$ 1.0 mM + KNO_3 0.1 M, a un pulso de reducción de -0.95 V
por 40 s, una $v=30 mVs^{-1}$, tiempo de acumulación de 2 min y $pH=5$.

Figura 4.16 Esquema de detección electroquímica de $Cd(II)$ para electrodos 51
de pasta de carbón modificados con hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT.

Figura 4.17 Etapas de la detección electroquímica de $Cd(II)$ sobre la 52
superficie de electrodos modificados con hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-
MWCNT: a) Pre-concentración de $Cd(II)$, b) Reducción $Cd(II)$ a $Cd(0)$ y c) Re-
oxidación de $Cd(0)$ a $Cd(II)$.

Figura 4.18 Mecanismo de detección de $Cd(II)$ para EPCs modificados con 52
hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT.

Figura 4.19 Procesos de transporte de masa en la adsorción de cadmio por 53
nanotubos de carbono. (I) La adsorción en un nanotubo de carbono implica:
(1) transferencia de masa externa (2) difusión de poro en dirección axial o
radial, (3) adsorción sobre un sitio activo y (4) difusión superficial; (II)
conglomerados de nanotubos de carbono pueden permanecer suspendidos
en la solución acuosa, en este caso, el proceso de adsorción incluye difusión

de poro a través de espacio entre nanotubos (Pérez et al., 2011).

Figura 4.20 Curva de calibración de Cd(II) + KNO₃ 0.1 M, a un pulso de 54 reducción de -0.95 V por 40 s, una $v=30$ mVs⁻¹ y pH=5, sobre electrodo de pasta carbón modificado con 4% PAA/IA/B-MWCNT. A diferentes concentraciones de Cd(II): a) 10-70 ppb (8.89×10^{-5} a 6.23×10^{-4} mM), b) 1.12×10^3 a 1.46×10^4 ppb (0.01-0.13 mM), c) 1.12×10^4 a 7.87×10^4 ppb (0.1-0.7 mM) y d) 1.01×10^5 a 2.36×10^5 ppb (0.9 a 2.1 mM).

Figura 4.21 Curva de calibración de Cd(II) + KNO₃ 0.1 M, a un pulso de 55 reducción de -0.95 V por 40 s, una $v=30$ mVs⁻¹ y pH=5, sobre electrodo de pasta carbón modificado con 4% PAA/IA. A diferentes concentraciones de Cd(II): a) 10-50 ppb (8.89×10^{-5} a 4.45×10^{-4} mM), b) 1.12×10^3 - 1.24×10^4 ppb (0.01-0.11 mM), c) 1.12×10^4 a 1.01×10^5 ppb (0.1-0.9 mM) y d) 1.24×10^5 a 2.36×10^5 ppb (1.1 a 2.1 mM).

Figura 4.22 Efecto del tiempo de acumulación en electrodos de pasta de 60 carbón modificados con PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT en solución de Cd(II) 1.0 mM + KNO₃ 0.1 M, a un pulso de reducción de -0.95 V por 40 s, una $v=30$ mVs⁻¹ y pH=5.

Abreviaturas

AA	Ácido acrílico
AAS	Espectrometría de absorción atómica (por sus siglas en inglés)
ASV	Voltamperometría de Redisolución Anódica (por sus siglas en inglés)
ATR	Reflectancia total atenuada (por sus siglas en inglés)
ATSDR	Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (por sus siglas en inglés)
B-MWCNT	Nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno (por sus siglas en inglés)
B-MWCNT-p	B-MWCNT prístinos
B-MWCNT-10x	B-MWCNT con 10% de oxidación
B-MWCNT-20x	B-MWCNT con 20% de oxidación
DMF	N'N-dimetilformamida (por sus siglas en inglés)
DPV	Voltamperometría de Pulso Diferencial (por sus siglas en inglés)
E_{λ}	Potencial de inversión de barrido de potencial
ΔE_p	Separación de picos anódico y catódico
EPA	Agencia de Protección Ambiental (por sus siglas en inglés)
EPC	Electrodo de pasta de carbón
EPC1% B-MWCNT-p	Electrodo de pasta de carbón modificado al 1% con B-MWCNT prístinos
EPC1% B-MWCNT-10x	Electrodo de pasta de carbón modificado al 1% con B-MWCNT-10x
EPC1% B-MWCNT-20x	Electrodo de pasta de carbón modificado al 1% con B-MWCNT-20x
ESEM	Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (por sus siglas en inglés)

FTIR	Espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier (por sus siglas en inglés)
GO	Óxido de grafeno (por sus siglas en inglés)
IA	Ácido itacónico (por sus siglas en inglés)
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (por sus siglas en inglés)
ICP-OES	Espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (por sus siglas en inglés)
J_{pa}	Densidad de corriente del pico anódico
LOD	Límite de detección (por sus siglas en inglés)
LOQ	Límite de cuantificación (por sus siglas en inglés)
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple (por sus siglas en inglés)
NN'-MBA	N'N'-metilenbisacrilamida
p(1.5-DAN)	poli(1,5-diaminonaftaleno)
PAA	Hidrogel de poli(ácido acrílico)
PAA 0N	Hidrogel de poli(ácido acrílico) sin neutralización
PAA 10N	Hidrogel de poli(ácido acrílico) neutralizado al 10%
PAA 20N	Hidrogel de poli(ácido acrílico) neutralizado al 20%
PAA-GO	Hidrogel de poli(ácido acrílico)/óxido de grafeno
PAA-GO 0N	Hidrogel de poli(ácido acrílico)/óxido de grafeno sin neutralizar
PAA-GO 10N	Hidrogel de poli(ácido acrílico)/óxido de grafeno neutralizado al 10%
PAA-GO 20N	Hidrogel de poli(ácido acrílico)/óxido de grafeno neutralizado al 20%
PAA/IA	Hidrogel de poli(ácido acrílico)/ácido itacónico o hidrogel puro
PAA/IA/B-MWCNT	Hidrogel de poli(ácido acrílico)/ácido itacónico/nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno o hidrogel modificado

PCC	Punto de carga cero
pK_a	Constante de disociación ácida
q_{max}	Capacidad máxima de adsorción
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido (por sus siglas en inglés)
SWCNT	Nanotubos de pared simple (por sus siglas en inglés)
SWV	Voltamperometría de Onda Cuadrada (por sus siglas en inglés)
TGA	Analizador Termogravimétrico (por sus siglas en inglés)
THF	Tetrahidrofurano
v	Velocidad de barrido de potencial
V-50	2-2-Azobis(2-metilpropionamida)dihidroclorato (por sus siglas en inglés)
WHO	Organización Mundial de la Salud (por sus siglas en inglés)

Resumen

Detección electroquímica de cadmio mediante electrodos de pasta de carbón modificados con hidrogeles de poli(ácido acrílico)/ácido itacónico/nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno

El cadmio es un elemento tóxico que puede estar presente en agua, aire y suelo debido a procesos naturales y antropogénicos, por tan razón, la EPA recomienda 0.005 mgL^{-1} como límite máximo permisible en agua para uso y consumo humano. Entre las técnicas que se han empleado para detectarlo o cuantificarlo, se encuentran las electroanalíticas que, permiten efectuar diagnósticos en campo ya que su aplicación se fundamenta en la utilización de dispositivos portátiles acoplados a sensores electroquímicos. Recientemente, en la fabricación de sensores electroquímicos se han empleado nanotubos de carbono pues no sólo sirven como agentes pre-concentradores sino también como amplificadores de señal eléctrica. Un tipo especial de nanotubos de carbono son los tipo bambú (B-MWCNT), éstos se han empleado en la construcción de biosensores para la detección de biomoléculas; sin embargo, no se han usado en la detección electroquímica de Cd(II) pero si para su remoción. Por otro lado, se sabe que hidrogeles de poli(ácido acrílico)/ácido itacónico (PAA/IA) sirven como agentes pre-concentradores de cadmio pues poseen grupos funcionales carboxilo capaces de formar compuestos de coordinación con Cd(II) en solución. En este trabajo se construyó un sensor electroquímico capaz de detectar Cd(II), a partir de un pasta de carbón modificada con composito de PAA/IA/B-MWCNT, para el cual se obtuvo un LOD de $19.24 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ y una sensibilidad de $0.15 \text{ } \mu\text{C ppb}^{-1}$.

PALABRAS CLAVE: sensor electroquímico, nanotubos de carbono tipo bambú, biosensor.

Abstract

Electrochemical detection of cadmium through carbon paste electrodes modified with poly(acrylic acid)/itaconic acid/nitrogen doped bamboo-type multiwalled carbon nanotubes hydrogels

Cadmium is a toxic element present in water, air and soil because of natural and anthropogenic processes, for that reason, EPA recommends 0.005 mgL^{-1} as maximum permitted level in water for human use and consumption. Between techniques that have been used for its detection and quantification are the electroanalytical ones that, permit diagnostics ex situ due to their application is based on the use of portable devices coupled to electrochemical sensors. Recently, in the making of electrochemical sensors, carbon nanotubes have not only been used as pre-concentration agents but also as electrical signal amplifiers. A special kind of carbon nanotubes is the bamboo-type (B-MWCNT), these have been used in biosensors construction for biomolecules detection; however, they have not been used in electrochemical detection of Cd(II) but they have been applied for its removal. On the other hand, it has been known poly(acrylic acid)/itaconic acid hydrogels serve as cadmium pre-concentration agents because they have carboxyl functional groups that are able to form coordination compounds with Cd(II) in solution. In this work it was built an electrochemical sensor capable of detecting Cd(II), from a carbon paste modified with PAA/IA/B-MWCNT composite, it was obtained a LOD of $19.24 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ and a sensitivity of $0.15 \text{ } \mu\text{C ppb}^{-1}$.

KEY WORDS: electrochemical sensor, bamboo-type carbon nanotubes, biosensor.

CAPÍTULO I

1.1 Introducción

Actualmente, los nanotubos de carbono son materiales que comúnmente se han utilizado en el desarrollo de sensores electroquímicos puesto que poseen excelentes propiedades mecánicas y eléctricas. Un caso especial de nanotubos son los nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno (B-MWCNT), este tipo de estructuras se han empleado recientemente en la fabricación de biosensores electroquímicos dado que son biocompatibles, poseen gran conductividad eléctrica y aceleran la transferencia de electrón en procesos de oxidación-reducción (Jia et al., 2005; Keihan et al., 2014; Primo et al., 2014; Yang et al., 2014). Si bien los B-MWCNT no se ha usado en la detección de iones metálicos, si se han dispuesto como materiales adsorbentes para la remoción de iones metálicos. En relación a esto, Pérez et al. (2009) encontraron que la capacidad de adsorción de iones plomo y cadmio incremento en función del grado de oxidación de este tipo de nanotubos.

Respecto al cadmio, se sabe que es un elemento químico que forma parte de la familia de los metales de transición y se le considera un metal pesado tóxico ya que incluso a bajas concentraciones puede causar efectos adversos en el cuerpo humano y otros organismos. Por tal razón, tanto la Organización Mundial de la Salud (WHO) como la Agencia de Protección Ambiental (EPA) recomiendan 0.003 y 0.005 mgL⁻¹, respectivamente, como límites máximos permisibles en agua para uso y consumo humano.

No obstante, en México son escasos los estudios que se han hecho en torno a la contaminación por cadmio, uno de ellos fue realizado en las ciudades de Torreón, Monterrey y Chihuahua; para ello se recolectaron muestras de polvo en las cercanías de plantas fundidoras y refinerías. Entre los resultados encontraron que Torreón presentó la concentración más alta de cadmio, 112 µg/g, dicho valor sobrepasa los niveles de referencia de la EPA, de 3 a 20 µg/g, para considerar si un sitio se encuentra contaminado o no (EPA, 1997; Benin et al., 1999). Otra

investigación muy similar se efectuó en la ciudad de San Luis Potosí, en una zona próxima a una fundidora, en esta se encontró cadmio en muestras de cabello de niños, aproximadamente de 0.25 a 3.5 $\mu\text{g/g}$ (Díaz Barragán et al., 1993); de acuerdo a Capel et al. (1981), concentraciones tan altas de cadmio se asocian con problemas de aprendizaje en niños de 11 a 15 años, ya que por lo general una concentración de 0.1 $\mu\text{g/g}$ se considera un valor normal.

Entre los métodos que se han empleado para la detección y cuantificación de cadmio en medio acuoso, destacan los electroanalíticos debido a que pueden ser fácilmente aplicables en campo, mediante el uso de dispositivos portátiles acoplados a sensores electroquímicos. Básicamente, un sensor electroquímico tiene por objetivo proporcionar información acerca de las transformaciones químicas que sufre un determinado analito. De los elementos que lo integran, el agente pre-concentrador desempeña un papel primordial en la detección electroquímica del analito, dado que este debe tener la capacidad de adsorberlo y en el mejor de los casos amplificar su respuesta electroanalítica (Hulanicki et al., 1991).

Los hidrogeles de poli(ácido acrílico)/ácido itacónico (PAA/IA) podrían servir como agentes pre-concentradores de cadmio pues poseen grupos funcionales carboxilo capaces de formar compuestos de coordinación con Cd(II) en solución. Por otro lado, los B-MWCNT son materiales que con anterioridad se han aprovechado en la fabricación de sensores electroquímicos, ya que poseen gran conductividad eléctrica para amplificar señales eléctricas y además presentan reactividad química en presencia de diversos analitos. Es de esperar que la combinación de ambos elementos, hidrogeles de PAA/IA y B-MWCNT, pueda dar lugar a un compuesto con extraordinarias propiedades físicas y químicas, que potencialmente podría aplicarse en sistemas de detección electroquímica de Cd(II).

Hasta ahora, se sabe de un único estudio que reporta la incorporación de compositos de hidrogeles a base de poli(ácido acrílico)/óxido de grafeno (PAA-GO) en la elaboración de sensores electroquímicos para la detección de Cd(II).

Dicho dispositivo se confeccionó a partir de una pasta de carbón modificada con el composito de hidrogel (Bejarano et al., 2014).

En este trabajo resulta de especial interés la construcción de un electrodo de pasta de carbón modificado con un nanocomposito de poli(ácido acrílico)/ácido itacónico/nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno (PAA/Al/B-MWCNT), para la detección electroquímica de Cd(II) en soluciones modelo. Adicionalmente, en este trabajo de tesis se realizó un estudio preliminar para determinar la posibilidad de llevar a cabo detección electroquímica de As(V), los resultados de dicho estudio se detallan el **Anexo I** de esta tesis.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Sensores electroquímicos

Actualmente, en la detección y cuantificación de contaminantes son varias las técnicas que se han empleado para cumplir con dicho propósito, entre ellas destacan la espectrometría de absorción atómica (AAS) y la espectrometría de masas o emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS o ICP-OES) (Martínez & Gasquez, 2005). Si bien estas técnicas brindan límites de detección considerablemente bajos, tienen la desventaja de ser costosas, laboriosas, requieren de personal especializado para el manejo de los equipos y además no pueden ser aplicadas en campo.

En complemento a dichas técnicas se encuentran las electroanalíticas que, no compiten con las anteriores pero si son una herramienta útil para efectuar un diagnóstico fuera del laboratorio, principalmente debido a que su aplicación se basa en la utilización de dispositivos portátiles. Éstas ofrecen la ventaja de ser menos costosas, más sencillas de implementar, rápidas, sensibles y selectivas a elementos traza como el cadmio, en comparación con técnicas tradicionales (Brett, 2011).

Un dispositivo portátil aplicado en electroanálisis está constituido de un agente pre-concentrador, un transductor y un conductor eléctrico, todos estos elementos conforman un sensor electroquímico que transforma un cambio químico en una señal eléctrica que proporciona información acerca del analito (Hulanicki et al., 1991).

Recientemente, en la fabricación de sensores electroquímicos se han empleado diversos nanomateriales que fungen como agentes pre-concentradores, entre los más utilizados se encuentran las nanopartículas metálicas, el grafeno y los nanotubos de carbono. La ventaja de dichos materiales radica en que no sólo son capaces de incrementar considerablemente el área superficial del electrodo, sino también promover una transferencia de electrón más rápida (Simm et al, 2005; Aragay & Merkoçi, 2012).

A continuación se dará una breve explicación de cómo éstos y otros materiales pueden incorporarse en un sensor electroquímico, específicamente para la detección y cuantificación de iones metálicos, como por ejemplo el cadmio.

1.2.2 Cadmio

El cadmio es un elemento tóxico que puede estar presente en agua, aire y suelo debido a procesos naturales y antropogénicos. Industrialmente, se ha utilizado para la fabricación de baterías, pinturas, plásticos y galvanoplastia. Estas actividades no son las únicas que contribuyen a su movilización en el medio ambiente, sino también aquellas que se encuentran asociadas con la minería, la quema de combustibles fósiles y la incineración de residuos municipales (WHO, 2010a).

Actualmente, en respuesta a los efectos perjudiciales que dicho contaminante puede provocar en la salud humana, son varias las entidades que se han encargado de delimitar concentraciones bajo las cuales el cadmio no representa un riesgo a la salud. La Organización Mundial de la Salud (WHO), establece una concentración de 0.003 mgL^{-1} como límite máximo permisible en agua para uso y consumo humano (WHO, 2011); mientras que la Agencia de Protección Ambiental (EPA) recomienda una concentración de 0.005 mgL^{-1} (EPA, 2013). Este último valor concuerda con el que se encuentra dispuesto en la Normativa Mexicana vigente, NOM-127-SSA1-1994.

Por otro lado, cuando se sobrepasan los valores antes mencionados el cuerpo humano es susceptible a desarrollar insuficiencia renal, osteoporosis, síndrome de “itai-itai” y cáncer (ATSDR, 2012). De hecho, la Organización Mundial de la Salud en su Programa Internacional de Seguridad Química tiene clasificado al cadmio como una de las diez sustancias químicas de mayor preocupación para la salud pública (WHO, 2010b).

Entre las medidas que se han propuesto para mitigar los efectos del cadmio en la salud y el medio ambiente destacan su recuperación, reducción de emisiones y gestión integral de residuos (WHO, 2010a). Sin embargo, debido a su toxicidad no

basta con removerlo o limitar su aplicación, también es indispensable poder cuantificarlo y/o detectarlo de manera eficiente.

1.2.3 Hidrogeles

Un hidrogel es una red polimérica que tiene la capacidad de hincharse o de aumentar varias veces su tamaño original, sin disolverse, en presencia de agua. Su gran afinidad por este vital líquido se debe a la existencia de grupos funcionales hidrófilos (-OH, -COOH, -CONH₂ y -SO₃H) contenidos en la estructura tridimensional (Escobar et al., 2002). Su extraordinaria capacidad de absorción, suavidad y flexibilidad han permitido que los hidrogeles puedan incorporarse en un sinnúmero de aplicaciones como por ejemplo sistemas de liberación controlada de fármacos, biosensores, desarrollo de tejidos artificiales, membranas, entre otros (Kabiri et al., 2011).

La naturaleza de un hidrogel permite que este responda a estímulos externos, tales como cambios en temperatura, pH, fuerza iónica, composición del solvente, campo eléctrico y radiación electromagnética, los cuales pueden influenciar la forma en que el gel aumenta o disminuye su tamaño (Peppas et al., 2006; Haider et al., 2007)

1.2.4 Hidrogeles a base de poli(ácido acrílico)

El poli(ácido acrílico) es uno de los polímeros más comúnmente usados en la síntesis de hidrogeles, se caracteriza por contener grupos ácidos carboxílicos, los cuales a pH de aguas naturales (6.5 - 8.5) se encuentran parcial o completamente desprotonados. Los hidrogeles de poli(ácido acrílico) se han utilizado exitosamente en la remoción de colorantes como por ejemplo azul de metileno y azul básico 41, dado que las moléculas de ambos están cargadas positivamente y el hidrogel posee carga negativa puesto que en su estructura contiene grupos carboxilato (-COO⁻) (Bekiari et al., 2008). Adicionalmente, se ha comprobado que el poli(ácido acrílico) es capaz de formar compuestos de coordinación con níquel(II), cadmio(II), cobre(II) y plomo(II) en agua (Morlay et al., 1999).

Por otro lado, en un intento por mejorar las propiedades físicas y químicas de hidrogeles de poli(ácido acrílico), se les han incorporado elementos como acrilamida (Kiatkamjornwong & Wongwatthanasatien, 2004), atapulgita (Li et al., 2004), paja de trigo (Liu et al., 2009), entre otros. Sin embargo, estos disminuyen la capacidad de absorción de agua de los polímeros ya que pueden desempeñarse como agentes entrecruzantes, ocasionando que las cadenas poliméricas sean poco flexibles y más hidrofóbicas. El inconveniente de la mínima absorción de agua se ha solucionado incrementando la fracción de ácido acrílico en la síntesis de los hidrogeles, pero dicha modificación genera estructuras frágiles que carecen de rigidez.

1.2.5 Hidrogeles a base de ácido itacónico

Para la síntesis de un hidrogel es indispensable la utilización de uno o varios monómeros, un iniciador y un agente entrecruzante. Todos estos elementos determinarán las propiedades y potenciales aplicaciones del polímero. Por lo general, el uso de un único monómero es insuficiente para obtener no sólo buenas propiedades mecánicas sino también gran retención de agua. En respuesta a dichos inconvenientes se ha optado por incrementar el grado de entrecruzamiento, no obstante se ha visto que esto disminuye la capacidad de absorción de agua en el gel. Otra alternativa es la copolimerización, la cual consiste en la incorporación de un monómero adicional en el proceso de síntesis del hidrogel. La principal ventaja de esta metodología reside en incrementos considerables en su capacidad de hinchamiento sin comprometer sus propiedades mecánicas (Huglin et al., 1990).

El ácido itacónico es el monómero más empleado en la elaboración de copolímeros para la síntesis de hidrogeles, dado que se caracteriza por impartir mejoras significativas en la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles resultantes. Esencialmente, debido a que puede formar puentes de hidrógeno entre los grupos carboxílicos y moléculas de agua. Comúnmente, se requiere de una mínima cantidad de ácido itacónico para mejorar las propiedades de hinchamiento de un hidrogel, ya que de agregarse en exceso podría ocasionar

mermas en sus propiedades mecánicas, tales como flexibilidad, dureza y fragilidad (Tomic et al., 2014).

La incorporación de ácido itacónico en la preparación de copolímeros ha sido descrita en varios estudios, por ejemplo Pulat & Eksi (2006) prepararon hidrogeles copoliméricos a base de poli(acrilamida)/ácido itacónico y poli(ácido acrílico)/ácido itacónico para estimar el desempeño del ácido itacónico en la gelificación de los hidrogeles. Encontraron que los incrementos en la relación de ácido itacónico con respecto a los otros monómeros dan lugar a una menor densidad de entrecruzamiento en los materiales, en consecuencia provoca disminuciones en su porcentaje de gelificación. Por otra parte, Katime & Rodríguez en dos estudios diferentes (2001 & 2002) evaluaron la absorción de iones metálicos de Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Pb(II) y Hg(II) en hidrogeles de poli(ácido acrílico)/ácido itacónico. Por un lado, determinaron que el grado de hinchamiento es proporcional al contenido de ácido itacónico, y por otro lado se observó que el grado de hinchamiento se reduce a medida que se incrementa la concentración de iones metálicos en solución. Este último comportamiento resultó de la formación de compuestos de coordinación entre los carboxilatos de los hidrogeles y los iones metálicos en solución, de tal manera que las cadenas poliméricas presentaron mayor grado de entrecruzamiento y por ende no se hincharon.

1.2.6 Estudios electroquímicos con poli(ácido acrílico)

Van Leeuwen et al. (1989) realizaron una compilación de los distintos ligantes macromoleculares que se han evaluado a través de técnicas electroquímicas, entre ellos destaca el poli(ácido acrílico). Este polímero sintético se ha utilizado en estudios de especiación de iones metálicos de cobre(II), cadmio(II), plomo(II) y zinc(II). Básicamente, se ha reportado que el poli(ácido acrílico) forma compuestos de coordinación con los iones mencionados, y con ayuda de técnicas electroquímicas como Voltamperometría de Redisolución Anódica o Polarografía se obtienen señales en forma de picos u ondas, las cuales son únicas para cada ion, esto ha permitido identificarlos más fácilmente.

Por otro lado, la capacidad del poli(ácido acrílico) de formar compuestos de coordinación con iones metálicos también fue estudiada por Perret et al. (2000), quienes a través de Polarografía determinaron que el cadmio y plomo se coordinan con los carboxilatos de un poli(ácido acrílico) lineal, hidrosoluble y de alto peso molecular, tal capacidad disminuyó a medida que el pH del medio lo hizo. Paralelamente, Morlay et al. (2000) utilizaron la misma técnica para identificar que dicho comportamiento ocurrió con iones de cobre y níquel en presencia del polímero ya mencionado.

1.2.7 Nanocompositos de hidrogel

Actualmente, la aplicación de hidrogeles continua siendo restringida, principalmente por sus escasas propiedades mecánicas. Por tal razón, se ha recurrido a la utilización de nanomateriales para la elaboración de nanocompositos de hidrogel, los cuales presentan mejores propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y eléctricas, en comparación con hidrogeles puros. Algunos de los materiales que más se han usado para dicho propósito son nanopartículas metálicas, arcillas, cerámicas o materiales carbonosos nanoestructurados como los nanotubos de carbono y el óxido de grafeno (Kabiri et al., 2011; Meenach et al., 2009).

La utilización de nanocompositos de hidrogel se ha centrado primordialmente en aplicaciones biomédicas. Rodríguez et al. (2013), confeccionaron apósitos antibacteriales de algodón y poliéster modificados con hidrogeles de poli(ácido acrílico)/ácido itacónico/nanopartículas de plata, para la recuperación de heridas cutáneas. De igual manera, Bal et al. (2015) fabricaron copolímeros y terpolímeros de plata con acrilamida, ácido acrílico y ácido itacónico. En ambas investigaciones se descubrió que la plata inhibe el crecimiento de bacterias pero disminuye la capacidad de absorción de agua de los hidrogeles.

Además de las nanopartículas de plata, también se han utilizado nanotubos de carbono en la síntesis de hidrogeles, por ejemplo Bellingeri et al. (2015), encontraron que su composito de poli(ácido acrílico)/poliacrilamida/MWCNT/quitosano no causa citotoxicidad en células

intestinales y que incluso los nanotubos de carbono mejoraron su elasticidad; este hecho concuerda con lo reportado por Wang et al. (2005), dado que describen que la adición de una mínima cantidad de MWCNT mejora la elasticidad y resistencia de su material.

Son varios los trabajos que ejemplifican la forma en que los nanotubos de carbono cambian las propiedades mecánicas de hidrogeles. Por ejemplo, Huang et al. (2011) prepararon un hidrogel de alcohol polivinílico/MWCNT que presentó mayor resistencia al desgaste a medida que se aumentó la concentración de nanotubos en la matriz polimérica. Por otra parte, Haider et al. (2007) desarrollaron un compuesto de gelatina/MWCNT capaz de flexionarse reversiblemente bajo la influencia de un campo eléctrico, lo cual hace suponer que dicho compuesto podría aplicarse en la construcción de músculos artificiales.

Si bien se ha reportado que los nanocompuestos de hidrogel/nanotubos de carbono presentan buenas propiedades mecánicas, no se ha hecho hincapié en los efectos que tienen en otras aplicaciones. Por ejemplo, Hosseinzadeh (2015) elaboró un hidrogel de MWCNT/carragenina para la remoción del colorante “violeta cristal”. Se observó que la incorporación de los nanotubos tuvo un doble efecto, acentuar la elasticidad del gel y mejorar la capacidad de adsorción del colorante.

En resumen, el principal uso de nanotubos de carbono en composites de hidrogel es como reforzante polimérico, es decir, actúa como un agente entrecruzante; sin embargo, ocasiona disminuciones en la capacidad de hinchamiento de los nanocompuestos antes mencionados, situación que puede considerarse como ventaja o desventaja dependiendo de la aplicación que se le quiera dar.

Además de los nanotubos de carbono, también se ha empleado óxido de grafeno para mejorar las propiedades mecánicas de hidrogeles sintetizados a base de poli(ácido acrílico) y N-isopropilacrilamida. Se ha reportado que el óxido de grafeno proporciona sitios de entrecruzamiento adicionales, los cuales disminuyen su capacidad de hinchamiento pero aumentan la flexibilidad del material (Wang et al., 2011; Shen et al., 2012). De hecho, Zhu et al. (2012) determinaron que hidrogeles de poli(ácido acrílico)/óxido de grafeno disminuyeron su grado de

hinchamiento en presencia de soluciones salinas, puesto que los cationes presentes en dichas sales formaron compuestos de coordinación con los carboxilatos de los compositos.

1.2.8 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono pueden clasificarse en nanotubos de pared simple (SWCNT) o múltiple (MWCNT) dependiendo del número de láminas de grafeno que se encuentren concéntricamente enrolladas, lo que da lugar a que sus diámetros oscilen de 0.4 a 3.0 y mayores que 100 nm, respectivamente (ver *Figura 1.1*). Los métodos que comúnmente se han empleado en la síntesis de nanotubos de carbono son descarga de arco, ablación láser y deposición química de vapor; este último permite manipular sus propiedades de múltiples formas (Balasubramanian & Burghard, 2005).

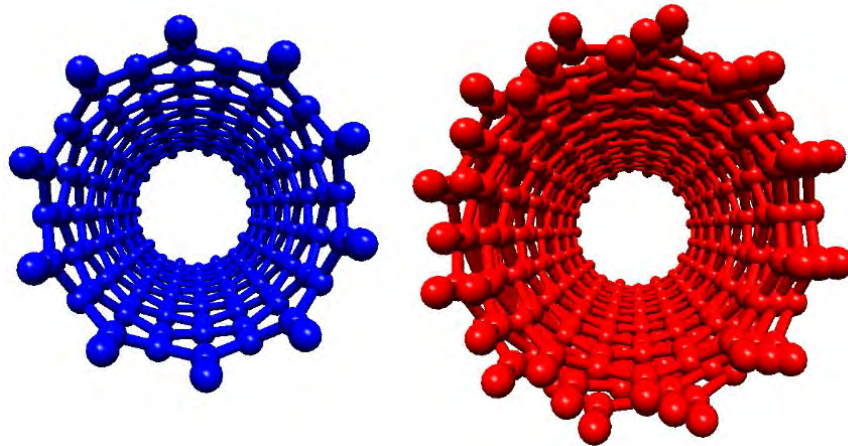


Figura 1.1 Nanotubos de carbono de pared simple y múltiple.

Las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono, tales como resistencia y elasticidad, son atribuidas a la excelente estabilidad de los enlaces C-C correspondientes a hibridaciones sp^2 , en este sentido son capaces de flexionarse y deformarse para después regresar a su forma original. Por otro lado, la conductividad como propiedad eléctrica depende de la orientación de los átomos de carbono en un arreglo hexagonal (quiralidad), la cual determinará si los nanotubos se comportan como metales o semiconductores, éstos pueden distinguirse fácilmente mediante la aplicación de un campo eléctrico, es decir, los metálicos presentaran una menor resistencia al flujo de electrones que los semiconductores. No obstante, un nanotubo metálico presentará una mejor conductividad eléctrica si presenta defectos estructurales (hibridación sp^3), los

cuales tienen lugar si se le aplica un tratamiento oxidativo (térmico o químico) que tiende a inducir la formación de grupos funcionales oxigenados (carboxílicos, hidroxilos, cetonas, etc.) en las puntas y paredes del materia, los cuales posibilitaran que distintas moléculas puedan coordinarse a ellos (**Figura 1.2**) (Dai, 2002; Balasubramanian & Burghard, 2005).

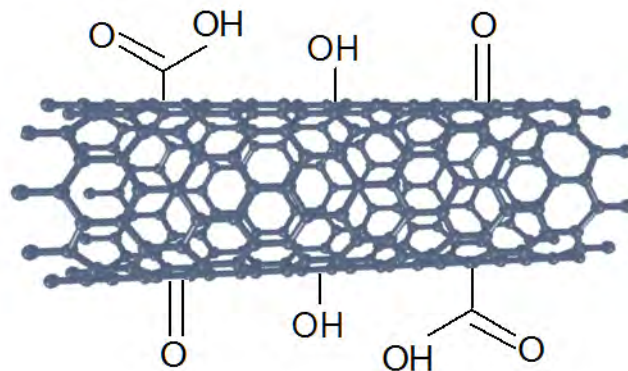


Figura 1.2 Nanotubo de carbono con grupos funcionales oxigenados.

Un caso especial de nanotubos de carbono de pared múltiple son los de tipo bambú, ya que estructuralmente pueden verse como tubos divididos en pequeños compartimientos. Dicha configuración es posible gracias a la sustitución parcial de átomos de carbono por átomos que sirven como agentes dopantes, p. ej. boro o nitrógeno (ver **Figura 1.3**), los cuales modifican las propiedades físicas y químicas del material (Banks et al., 2006). Por ejemplo, si se usa nitrógeno como agente dopante se esperan mejoras significativas en la conductividad eléctrica y reactividad química de los nanotubos, puesto que el nitrógeno posee un par de electrones desapareados (Lee et al., 2010).

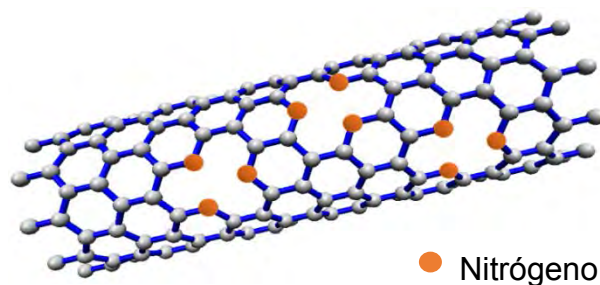


Figura 1.3 Nanotubo de carbono dopado con nitrógeno.

De acuerdo a Yang et al. (2007), mediante estudios teóricos y experimentales determinaron que un nanotubo de carbono puede doparse con nitrógeno en forma de nitrógeno grafítico, nitrógeno piridínico y complejos de nitrógeno (ver **Figura 1.4**). La primera forma consiste en la sustitución de un átomo de carbono por un átomo de nitrógeno, la segunda es un átomo de nitrógeno unido a dos átomos de carbono y la tercera es un conjunto de nitrógenos piridínicos alrededor de un átomo de carbono imaginario. Adicionalmente, propusieron que es posible incorporar átomos de níquel en los arreglos antes mencionados, dado que el nitrógeno posee un par de electrones libres y el níquel carece de ellos (ver **Figura 1.5**).

Ente las aplicaciones que se les han dado a los nanotubos tipo bambú, se sabe que se han usado en la fabricación de semiconductores (Ayala et al., 2010) y biosensores electroquímicos para la detección de Hemoglobina (Jia et al., 2005), Colina (Keihan et al., 2014), Prometazina (Primo et al., 2014) y Dopamina (Yang et al., 2014). Este tipo de materiales se han incorporado en el desarrollo de sensores electroquímicos dado que se ha visto que actúan como electrocatalizadores que aceleran la transferencia de electrón en reacciones redox, proporcionan señales eléctricas amplificadas derivadas de una mayor conductividad eléctrica y son biocompatibles ya que permiten la inmovilización de biomoléculas.

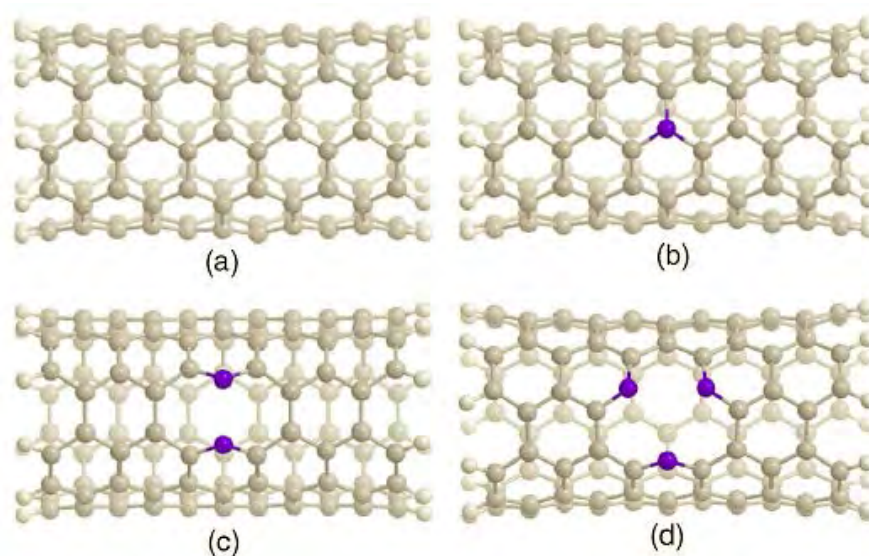


Figura 1.4 Nanotubos de carbono sin nitrógeno (a) y dopados con nitrógeno grafítico (b), nitrógeno piridínico (c) y complejos de nitrógeno (d) (Yang et al., 2007).

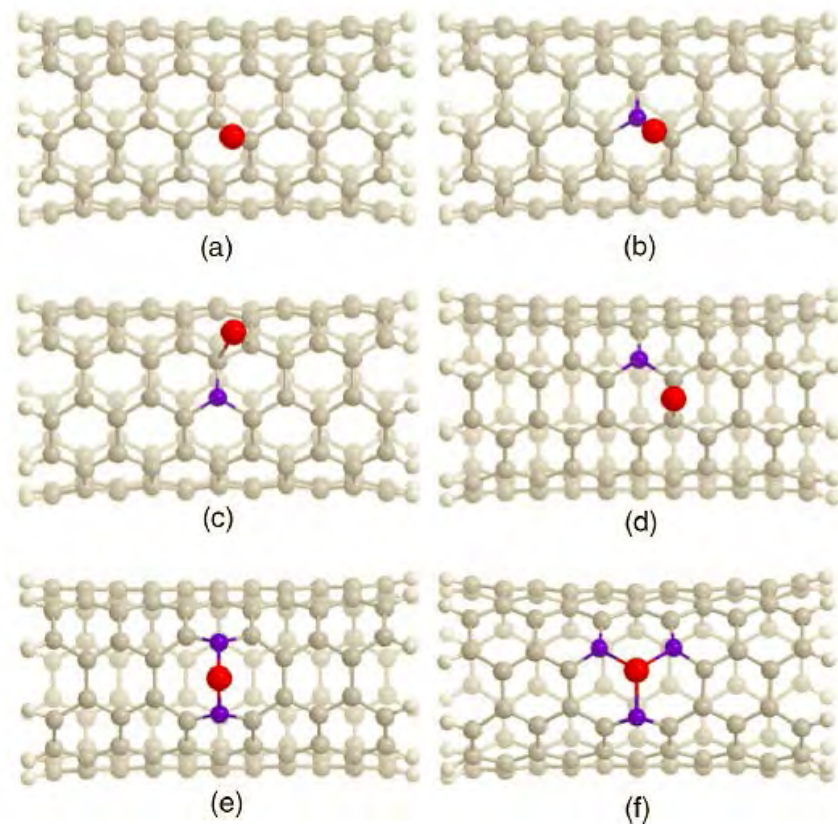


Figura 1.5 Estructuras optimizadas de níquel unido a nanotubos de carbono sin nitrógeno (a) y dopados con nitrógeno grafítico (b-d), nitrógeno piridínico (e) y complejos de nitrógeno (f) (Yang et al., 2007).

Por otro lado, los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno no se han utilizado para detección electroquímica de iones metálicos, pero si se han aplicado para su remoción. Por ejemplo, Osikoya et al. (2015) los utilizaron en su forma prístina para remover Cr(III), mientras que Pérez et al. (2009) determinaron que la adsorción de Cd(II) y Pb(II) a pH 5.0 fue más efectiva después de que el material recibió un tratamiento oxidativo previo a su utilización, dicho tratamiento provocó la formación de grupos funcionales oxigenados (principalmente carboxilatos) en los nanotubos, los cuales cambiaron el PCC de 6.6 a 3.1, posibilitando que a pH 5.0 se diera el anclaje de iones cadmio y plomo sobre el material. Finalmente, los

autores concluyeron que tanto el pH de trabajo del medio, así como el grado de oxidación de los nanotubos fueron factores primordiales para obtener las condiciones bajo las cuales fue más factible remover a los iones metálicos.

1.2.9 Sensores electroquímicos a base de nanotubos de carbono para la detección de cadmio

En relación a los nanotubos de carbono, son varios los autores que han reportado su aplicación como materiales modificadores de sensores que permiten la detección de Cd(II). Por ejemplo, Tsai et al. (2005) modificaron un electrodo de carbón vítreo con MWCNT/Nafion y obtuvieron un límite de detección de 51 nM. Por otra parte, Ouyang et al. (2011) dispusieron una película de SWCNT sobre un electrodo de carbón vítreo y posteriormente electrodepositaron mercurio y bismuto sobre la misma, con este electrodo alcanzaron un límite de detección de 0.98 ppb; mientras que Vu et al. (2015) prepararon un electrodo de platino con una película de MWCNT/Nafion y poli(1,5-diaminonaftaleno) donde detectaron 3.2 ppb, en la **Figura 1.6** se muestra la respuesta voltamperométrica de este electrodo. Sin embargo, la utilización de electrodos de platino o carbón vítreo como medios de soporte para nanotubos de carbono no es la única forma de preparar sensores, también existen otras metodologías para incorporar dicho material nanoestructurado, una de ellas consiste en la elaboración de electrodos de pasta de carbón modificados.

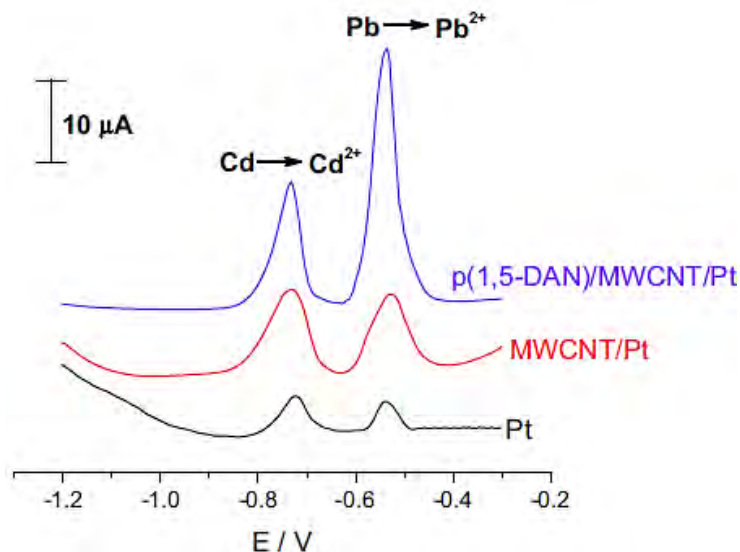


Figura 1.6 Respuesta voltamperométrica de 50 $\mu\text{g/L}$ de Cd^{2+} y Pb^{2+} en electrodos de Pt (línea negra), MWCNT/Pt (línea roja) y p(1.5-DAN)/MWCNT/Pt (línea azul). Condiciones de detección: potencial de reducción -1.2 V por 420 s, buffer de acetatos 0.1 M a pH 4.5 (Vu et al. 2015).

Los electrodos de pasta de carbón modificados con nanotubos de carbono, por lo general se encuentran constituidos de fracciones variables de polvo de grafito, un agente aglomerante y nanotubos de carbono. Tienen la ventaja de ser económicos y de fácil preparación, además su renovación superficial es sencilla ya que no requieren de procesos meticulosos de limpieza (Švancara & Schachl, 1999). De igual forma este tipo de sensores se han utilizado en la detección de cadmio, por ejemplo, Luo et al. (2013) fabricaron un electrodo de pasta de carbón modificado con MWCNT, sobre el cual depositaron una película de bismuto y alcanzaron un límite de detección de 0.3 ppb (ver **Figura 1.7**). En cambio, Ashrafi et al. (2014) confeccionaron un electrodo de pasta de carbón con MWCNT modificados con nanopartículas de antimonio para el que obtuvieron un límite de detección de 0.77 ppb. Por otro lado, Ganjali et al. (2011) así como Afkhami et al. (2012), consiguieron límites de detección de 0.1 μM y 2 nM, respectivamente, con electrodos de pasta de carbón de ion selectivo, modificados con distintas proporciones de MWCNT y nanopartículas de silicio.

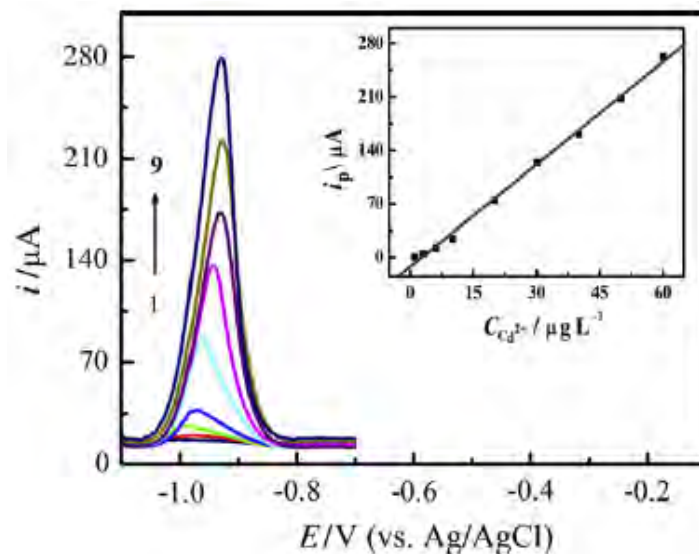


Figura 1.7 Curva de calibración de Cd^{2+} (1 – 60 $\mu\text{g/L}$) en electrodo de Bi/ MWCNT-CPE. Condiciones de detección: potencial de reducción -1.3 V por 200 s, buffer de acetatos 0.1 M a pH 5.0 (Luo et al. 2013).

1.2.10 Electrodos de pasta de carbón modificados con nanocompositos de hidrogel

Hasta la fecha, solamente Bejarano et al. (2014) han reportado la incorporación de hidrogeles como elementos modificadores de electrodos de pasta de carbón para la detección de Cd(II). Los hidrogeles con los que se modificaron los electrodos fueron compositos de hidrogel sintetizados a partir de poli(ácido acrílico) y óxido de grafeno. Los compositos presentaron diferentes grados de neutralización (0, 10 y 20% de acuerdo al autor), dichos grados de neutralización se alcanzaron como resultado de haber neutralizado los porcentajes señalados de la cantidad total de monómeros antes de la polimerización. Además, los autores encontraron que el mayor grado de neutralización provoca incrementos en la capacidad de absorción de agua en hidrogeles sin óxido de grafeno, pero también los vuelve más frágiles. Por el contrario, los compositos de hidrogel presentan una mayor estabilidad mecánica, es decir, fueron más resistentes a la fragmentación debido a que el óxido de grafeno puede actuar como un agente entrecruzante en la red polimérica. Si bien estos electrodos son capaces de detectar cadmio, su principal desventaja reside en que solamente se probaron a altas concentraciones (0.01 a 1.5 mM), en la **Figura 1.8** se muestra las respuestas voltamperométricas de estos electrodos. Básicamente, Bejarano et al. (2014) refieren que la elaboración de electrodos de pasta carbón fue una estrategia útil para poder evaluar las propiedades electroquímicas de los distintos hidrogeles sintetizados, y que su utilización como sensores electroquímicos podría ser una de las muchas aplicaciones que se les puede dar.

Se espera que los hidrogeles sintetizados en este trabajo de tesis en comparación con los de Bejarano et al. (2014) sean más sensibles dado que poseen nanotubos de carbono, excelentes electrocatalizadores en reacciones redox; y un mayor número de grupos funcionales carboxílicos, derivados no sólo de la incorporación

de ácido acrílico sino también de ácido itacónico, los cuales se encuentran disponibles para la formación de compuestos de coordinación con el cadmio(II).

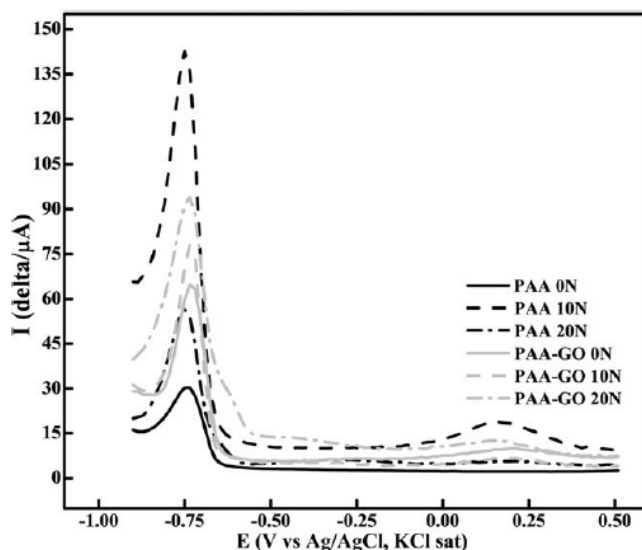


Figura 1.8 Respuesta voltamperométrica de Cd(II) 1.0 mM en electrodos de pasta de carbón modificados con PAA y PAA-GO (0 - 20% de neutralización). Condiciones de detección: tiempo de acumulación 4 min, potencial de reducción - 0.9 V por 40 s, KNO_3 0.2 M a pH 5.0 (Bejarano et al. 2014).

1.2.11 Técnicas electroquímicas aplicadas en la detección de cadmio

Para llevar a cabo la detección electroquímica de cadmio por lo general se utiliza una celda electroquímica con arreglo de tres electrodos, la cual se compone de un electrodo de referencia, un electrodo auxiliar y un electrodo de trabajo; todos estos elementos se conectan a un potenciostato que se encarga de regular el potencial aplicado por el electrodo de trabajo (ver **Figura 1.9**).

Actualmente, existe diversas configuraciones de electrodos de trabajo, estos pueden estar hechos de platino, carbón vítreo, pasta carbón, entre otros. No obstante, sin importar cuál sea el electrodo de trabajo, su objetivo es efectuar la reacción redox que se esté investigando.

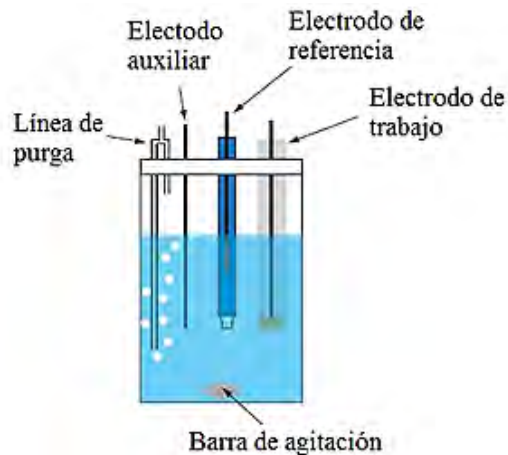


Figura 1.9 Celda electroquímica con arreglo de tres electrodos (Harvery, 2000).

La Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV) es la técnica electroquímica más ampliamente usada en la detección de iones metálicos en solución, como por ejemplo el cadmio(II), dado que se requiere una mínima cantidad de analito. Esta técnica consta de tres etapas, pre-concentración, redisolución y generación de respuestas de potencial (E) vs. corriente (I). Básicamente, durante estas etapas ocurre un proceso de reducción en donde se electrodeposita el ion metálico en la superficie del electrodo de trabajo, y una subsecuente re-oxidación del mismo ion para redisolverlo, tales transformaciones se derivan de la aplicación de potenciales negativos y positivos, por un determinado tiempo, que dan lugar a la formación de respuestas en corriente asociadas a reacciones de óxido-reducción del analito.

Comúnmente, la ASV empleada en la detección de cadmio presenta dos variantes, Voltamperometría de Pulso Diferencial (DPV) y Voltamperometría de Onda Cuadrada (SWV). De acuerdo a Alves (2009), ambas técnicas son extremadamente sensibles debido a que son capaces de minimizar corrientes capacitivas, puesto que la corriente se mide en intervalos de tiempo muy pequeños, dando lugar a repuestas voltamperométricas que solamente reflejan corrientes faradáicas, las cuales se asocian con la transferencia de electrón en la interfase del electrodo.

Tanto la DPV como la SWV se fundamentan en la aplicación de pulsos de potencial que varían con respecto al tiempo. En la DPV como resultado de la

aplicación de un pulso se miden dos intensidades de corriente, una antes del pulso y otra al final del mismo (ver **Figura 1.10**). Por otro lado, en la SWV las corrientes se miden en el instante en que ambas alcanzan el mismo valor de potencial, ya que en esta técnica el potencial se aplica en forma de escalera, es decir, tiende a aumentar y disminuir con respecto a un valor de potencial fijo (ver **Figura 1.11**) (Kounaves, 1997; Alves, 2009).

En este trabajo se recurrió a la utilización de ambas técnicas electroanalíticas para la detección de los analitos de interés empleando electrodos de pasta de carbón modificados.

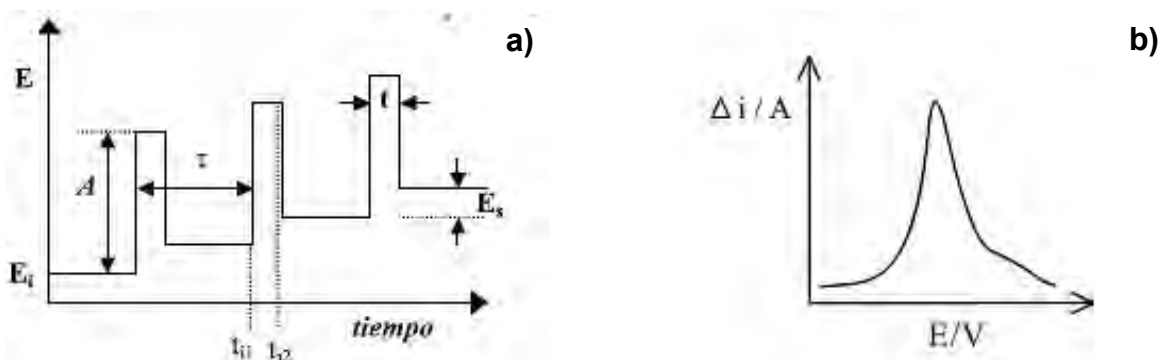


Figura 1.10 Voltamperometría de Pulso Diferencial: a) Perturbación y b) Respuesta obtenida (E_i =potencial de inicio, E_s = potencial en cada ciclo, A = amplitud, t =duración del impulso, t_1, t_2 =instante en que se mide la corriente, τ =intervalo de tiempo en un ciclo) (Alves, 2009).

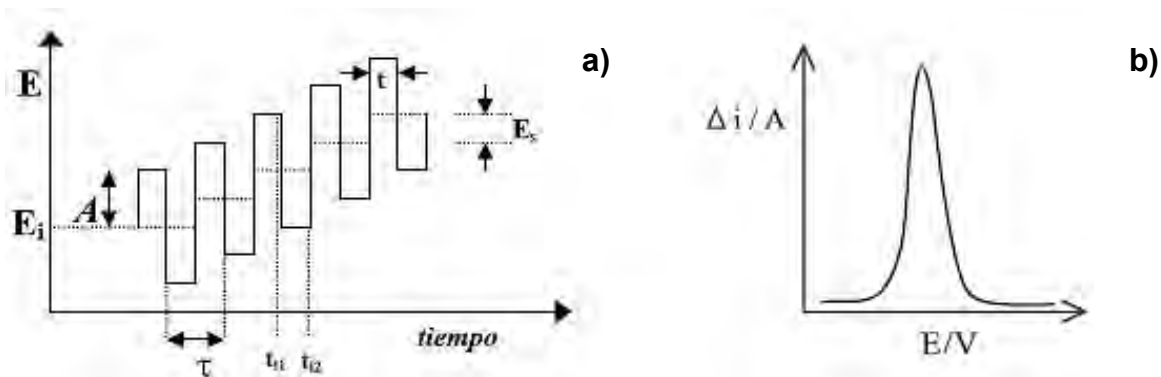


Figura 1.11 Voltamperometría de Onda Cuadrada: a) Perturbación y b) Respuesta obtenida (E_i =potencial de inicio, E_s = potencial en cada ciclo, A = amplitud,

t=duración del impulso, t_1, t_2 =instante en que se mide la corriente, τ =intervalo de tiempo en un ciclo) (Alves, 2009).

CAPÍTULO II

2.1 Justificación

Debido a que el cadmio es un elemento tóxico para los seres vivos, aun en concentraciones mínimas, ha surgido la necesidad de detectarlo de manera rápida, sencilla y eficiente; esta situación ha promovido la fabricación de sensores electroquímicos sensibles a dicho elemento, que no compiten con otros métodos analíticos sino que sirven de complemento.

Recientemente, se han desarrollado materiales con extraordinaria capacidad de absorción de agua y de formar compuestos de coordinación con iones metálicos en la solución, como por ejemplo hidrogeles poliméricos. No obstante, su aplicación se ha visto limitada a causa de sus pobres propiedades mecánicas y eléctricas, las cuales pueden ser enriquecidas mediante la incorporación de materiales nanoestructurados. Adicionalmente, se sabe que materiales como grafeno, nanopartículas metálicas y nanotubos de carbono se han utilizado como agentes modificadores para la construcción de sensores electroquímicos. Es de especial interés mencionar que los nanotubos poseen alta capacidad de adsorción, conductividad eléctrica, resistencia mecánica y gran área superficial, propiedades que les han permitido ser usados en un sinnúmero de aplicaciones, entre ellas su utilización como materiales modificadores de electrodos para detectar algún analito en particular.

Por consiguiente, esta investigación se centrará en determinar el desempeño de nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno (B-MWCNT), incorporados en un hidrogel de poli(ácido acrílico)/ácido itacónico (PAA/IA), como nanocomposito modificador para la elaboración de un electrodo capaz de detectar Cd(II) en solución acuosa.

2.2 Hipótesis

La integración de nanotubos de carbono tipo bambú dopados con nitrógeno (B-MWCNT) así como la de ácido itacónico (IA) a una red polimérica de poli(ácido acrílico) (PAA) permitirá la formación de un nanocomposito con gran capacidad de adsorción de cadmio(II), lo cual favorecerá la detección electroquímica del mismo al ser incorporado a un electrodo de pasta de carbón.

2.3 Objetivos

General:

- Estudiar las propiedades de un electrodo de pasta de carbón modificado con un nanocomposito de hidrogel de PAA/Al/B-MWCNT para la detección de cadmio(II) en solución acuosa.

Específicos:

- Síntesis y caracterización de los hidrogeles de PAA/IA y PAA/Al/B-MWCNT.
- Estudiar la influencia de los B-MWCNT en la matriz polimérica, en la detección electroanalítica de Cd(II) con electrodos de pasta de carbón modificados con compositos de hidrogel.
- Determinar los límites de detección de los electrodos preparados.
- Comparar el desempeño de los electrodos elaborados en esta tesis con otros trabajos anteriores.

CAPÍTULO III

3.1 Metodología

3.1.1 Síntesis de hidrogeles

Para llevar a cabo la síntesis de hidrogeles se prepararon 15 mL de una solución compuesta de una mezcla de monómeros (3.5 mol/L) Ácido acrílico (AA)/Ácido itacónico (IA) en una relación 80:20, y N'N'-metilenbisacrilamida (NN'-MBA) como agente entrecruzante (0.008 g), dicha solución se incorporó en un reactor de polipropileno con capacidad de 50 mL, posteriormente se adicionaron 3.7 mL de NaOH 1.0 M para neutralizar el 7% de monómeros totales (0.25 mol/L). Inmediatamente después, se integró el 2-2-Azobis(2-metilpropionamida)dihidroclorato (V-50) como iniciador a la mezcla (0.016 g) para promover una copolimerización por radicales libres (**Tabla 3.1**).

Las relaciones de monómeros (80% AA y 20% IA), entrecruzante (0.18%), neutralizante (7%) e iniciador (0.36%), son las que optimizó Olvera (2016). Estos valores se obtuvieron después de probar cuidadosamente distintas proporciones de cada uno de los componentes que integran a los hidrogeles, con especial atención en el contenido de AI y entrecruzante, pues de agregarse en exceso podría generar polímeros muy frágiles o extremadamente rígidos.

Tabla 3.1 Reactivos utilizados en el proceso de síntesis de hidrogeles.

Componente	Reactivo	Marca
Monómeros	Ácido acrílico (AA)	Fluka
	Ácido itacónico (IA)	Sigma Aldrich
Neutralizante	NaOH 1.0 M	Fermont
Entrecruzante	N'N'-metilenbisacrilamida (NN'-MBA)	Sigma Aldrich
Iniciador	2-2-Azobis(2-metilpropionamida)dihidroclorato (V-50)	Sigma Aldrich
Modificante	Nanotubos de carbono multipared tipo bambú dopados con nitrógeno (B-MWCNT)	Pérez et al. (2009)

La reacción descrita previamente se mantuvo en agitación constante a 60 °C en baño de glicerina durante 3 horas. Al concluir la polimerización es indispensable lavar el material repetidamente en agua desionizada con la finalidad de remover cualquier reactivo remanente, finalmente los hidrogeles se dejaron secar a 50 °C por cinco días.

Para la síntesis del nanocomposito de hidrogel PAA/IA/B-MWCNT se siguió la metodología antes descrita, con la única variante de que los nanotubos (0.0004 g) se incorporaron a la mezcla 30 segundos después del iniciador. El porcentaje total de nanotubos en el hidrogel fue del 0.01% con respecto al porcentaje total de monómeros.

Los B-MWCNT requirieron una oxidación térmica previa a su utilización, mediante un 10% de pérdida en peso con el Analizador Termogravimétrico (TGA) modelo Thermo Cahn Versa Therm HS, debido a que no se dispersaban en medios como agua o etanol. La oxidación dio lugar a una dispersión más homogénea, sin embargo aún presentaban cierta hidrofobicidad ya que su dispersión en agua fue mínima, por tal razón fue indispensable suspenderlos en un medio orgánico; para ello 3 mg de B-MWCNT se sonicaron en 1 mL de N,N-dimetilformamida (DMF, marca Fermont), para facilitar su manejo e incorporación en el polímero. Se decidió trabajar con B-MWCNT al 10% de oxidación dado que en base al **Anexo I**, la elección del disolvente y las pruebas con el par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sirvieron para determinar que este material presentó un desempeño electroquímico más confiable, para más detalles consúltese la sección mencionada.

En la **Figura 3.1** se puede apreciar que el hidrogel sin modificación (PAA/IA) es traslucido cuando esta húmedo y al secarse se vuelve ligeramente amarillo; mientras que el nanocomposito de hidrogel PAA/IA/B-MWCNT es color gris al estar húmedo y cambia a café cuando se seca. De este último polímero se puede observar que el tono grisáceo no es homogéneo, dado que los nanotubos no se dispersaron del todo bien, es posible que los B-MWCNT requieran un mayor grado

de oxidación para mejorar la dispersión y así minimizar la formación de conglomerados en la matriz polimérica.

Posteriormente, para continuar con la caracterización de los materiales y preparación de los electrodos, los polímeros se trituraron completamente en un molino de bolas modelo Retsch-MM2000 y se hicieron pasar por tamices con tamaño de poro en el siguiente orden <500, <250 y <90 μm para reducir el tamaño de grano y favorecer su dispersión en la pasta de carbón, para así propiciar que su distribución sea lo más homogénea posible.

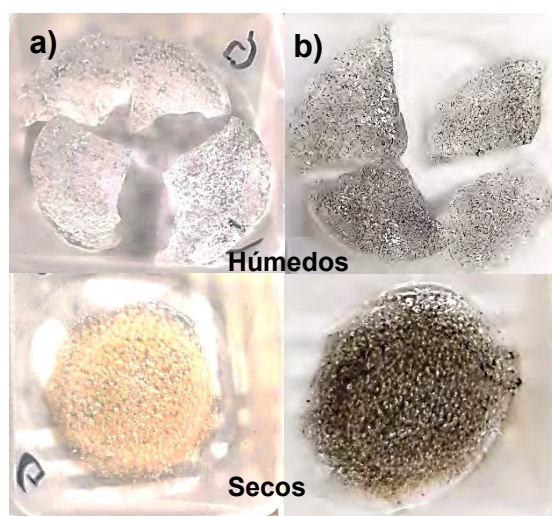


Figura 3.1 Fotografía de los hidrogel sintetizados: a) sin modificar (PAA/IA) y b) modificado (PAA/IA/B-MWCNT).

3.1.2 Análisis por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Mediante un Espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), modelo Agilent Technologies Cary 660, se obtuvieron los espectros de infrarrojo de los hidrogel PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT en un intervalo espectral de 4000 a 400 cm^{-1} con 32 barridos para cada material. Individualmente, cada uno de los materiales se colocó sobre una platina con cristal de diamante ATR, que sirvió de porta muestras para obtención de los espectros. El ATR es un accesorio que posee un alto índice de refracción, dicha cualidad permite la total reflexión de un

haz de infrarrojo, posibilitando que muestras sólidas no requieran preparación alguna previa a su análisis.

3.1.3 Capacidad de hinchamiento de los hidrogeles

Las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados se realizaron de manera independiente para cada material a temperatura ambiente y a dos pHs de trabajo diferentes, 6.6 y 5.0. En bolsas filtrantes de Nylon se pesaron 0.1 g de muestra, posteriormente éstas se introdujeron en 50 mL de agua desionizada, de tal forma que cada una de las bolsas quedara completamente cubierta por el agua (ver **Figura 3.2**).

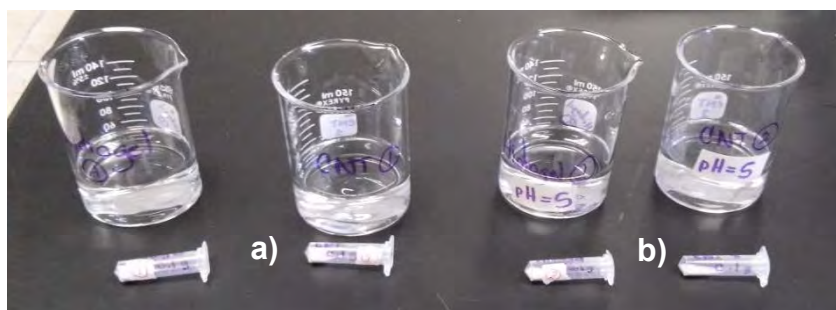


Figura 3.2 Fotografía de las pruebas de hinchamiento en hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT a pH: a) 6.6 y b) 5.0.

Durante la primera hora del experimento las bolsas se pesaron cada 15 min, en la segunda cada 20 min, en la tercera cada 30 min y después cada hora, hasta completarse 16 horas. Para determinar la capacidad de hinchamiento de cada hidrogel se registró su peso inicial (w_i) y peso húmedo a lo largo del experimento (w_t), a este último se le restó el peso de la bolsa humedecida sin material (Sarandí, 2001). Finalmente, mediante la **Ecuación (1)** se calculó el porcentaje de hinchamiento (S) de los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT a diferentes pHs.

$$S(\%) = \frac{w_t - w_i}{w_i} \times 100 \quad (1)$$

3.1.4 Análisis termogravimétrico

La descomposición térmica de los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT se evaluó a través de un Analizador Termogravimétrico (TGA) modelo Thermo Cahn Versa Therm HS. Para ello una pequeña cantidad de cada polímero se sometió a

un calentamiento gradual a una velocidad de 10 °C/min en un intervalo de 25 a 650 °C con un flujo de nitrógeno de 20 mL/min.

3.1.5 Análisis morfológico

La morfología de los materiales sintetizados se observó con ayuda de un Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (ESEM) modelo Quanta 250, equipado con un detector LFD y en modo de bajo vacío, presión aproximada de 200 Pa. Los hidrogeles previamente hidratados se colocaron individualmente sobre un porta muestras, al cual se le adicionó un poco de agua para evitar que la muestra se seque rápidamente; enseguida, se cubrieron parcialmente con cinta de carbón para impedir que una vez dentro de la cámara del ESEM, estos se salieran al hacer incidir el haz de electrones.

3.1.6 Punto de carga cero

El Punto de Carga Cero (PCC) de los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT se determinó por titulación de masas. En distintos vasos de precipitados se añadieron 10 mL de agua desionizada, después se procedió a desoxigenarla con argón. Posteriormente, a cada vaso se le agregó hidrogel PAA/IA o PAA/IA/B-MWCNT (0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.03 y 0.035 g), enseguida se taparon. El experimento se mantuvo en incubación a temperatura ambiente por 48 horas, al concluir dicho periodo se registró el pH de cada muestra. Finalmente, se graficó el valor de pH vs. masa de las muestras, el PCC de cada una se alcanzó cuando su pH se mantuvo invariable (ver **Figura 3.3**).

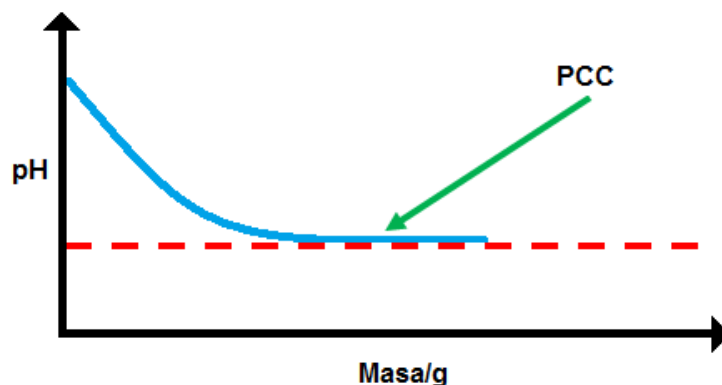


Figura 3.3 Diagrama de la obtención del PCC por titulación de masas.

3.1.7 Detección electroquímica de Cd(II) con electrodos de pasta de carbón modificados con hidrogeles

3.1.7.1 Elaboración de electrodos de pasta de carbón modificados

Los electrodos de pasta de carbón se prepararon de acuerdo a la metodología empleada por Bejarano et al., (2014) (**Tabla 3.2**). En un mortero de ágata se trituró polvo de grafito y agente modificante (hidrogel PAA/IA o PAA/IA/B-MWCNT) para tratar de homogenizar ambos materiales, lentamente se le fue incorporando aceite de parafina hasta obtener una pasta con consistencia similar a la plastilina. Al final, cada una de las pastas se empacó y compactó en un tubo de polipropileno, con longitud de 8 cm y diámetro de 0.15 cm, al cual se le insertó un alambre de cobre para crear el contacto eléctrico entre el electrodo y el potencióstato. En la **Tabla 3.3** se indican los reactivos que se utilizaron en detección de Cd(II).

Tabla 3.2 Relación de componentes utilizados en la elaboración de electrodos de pasta de carbón modificados.

Componente	Proporción (% en peso)
Polvo de grafito	56
Aceite de parafina	40
Agente modificante	4

Tabla 3.3 Reactivos empleados en la detección electroquímica de Cd(II).

Reactivo	Marca
Polvo de grafito	Sigma Aldrich
Aceite de parafina	Sigma Aldrich
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Fluka
KNO_3	Fermont

3.1.7.2 Análisis electroquímico

Los experimentos de electroanálisis se llevaron a cabo en una celda electroquímica con arreglo de tres electrodos, conectada a un

Potenciostato/Galvanostato modelo VMP3 Bio-Logic SAS acoplado al software EC-Lab versión 10.23. El electrodo de trabajo consistió de una pasta de carbón modificada con hidrogel PAA/IA o PAA/IA/B-MWCNT, un sistema de Ag/AgCl/KCl(sat.), en un contenedor con solución electrolítica libre de cadmio, como electrodo de referencia y una barra de carbón vítreo como electrodo auxiliar (**Figura 3.4**).

Previo a la detección electroquímica de cadmio(II), se evaluó el desempeño electroquímico de los electrodos modificados con PAA/IA o PAA/IA/B-MWCNT a través de Voltamperometría Cíclica de un estándar electroquímico de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.01 M y KCl 0.1 M a pH 6.4, a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} y una ventana de potencial de -0.4 a 1.0 V.

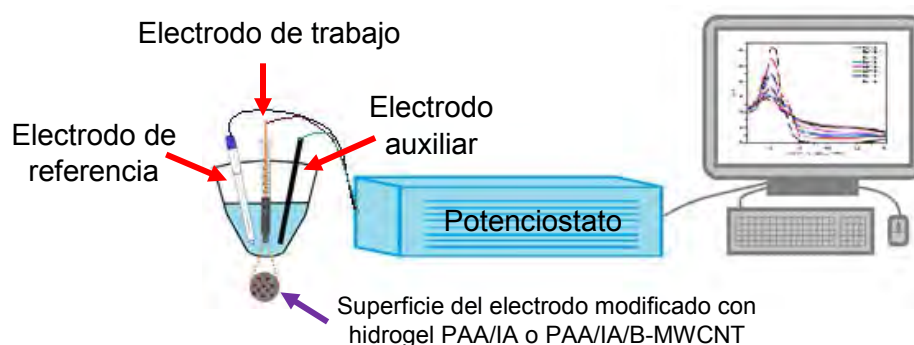


Figura 3.4 Celda electroquímica con arreglo de tres electrodos.

Para la detección electroquímica de cadmio, se prepararon soluciones electrolíticas a partir de un estándar de Cd(II) y KNO_3 0.1 M como electrolito soporte, las cuales se desoxigenaron con argón durante 10 min antes de cada prueba. Como parte de la evaluación electroquímica, se optimizaron las condiciones de detección del analito mediante Voltamperometría de Redisolución Anódica de Pulso Diferencial (DPV), en base a modificaciones hechas a la metodología descrita por Bejarano et al., (2014), la cual especifica que el procedimiento de detección se realiza en tres etapas: Pre-tratamiento, Acumulación y Redisolución. Al optimizar las condiciones de detección se valoraron efectos tales como la reutilización de la superficie del electrodo (1 a 8 veces), el pH (3.5, 5.0 y 6.5), el potencial de reducción catódico (-0.9, -0.95 y -1.0

V) y el tiempo de acumulación de Cd(II) (30, 60, 120, 180 y 300 s). El análisis de todos los resultados se efectuó con el software OriginPro 8.

Las condiciones de detección optimizadas que se utilizaron para realizar las curvas de calibración a diferentes concentraciones de cadmio(II) fueron las siguientes: el pH de trabajo de todas las soluciones se fijó en 5.0, cada uno de los electrodos recibió un pre-tratamiento superficial en KNO₃ 0.1 M sin cadmio a -1.0 V por 20 s con un barrido en dirección anódica de -1.0 a 1.3 V a una velocidad de barrido de potencial de 100 mVs⁻¹. La pre-concentración consistió en un periodo de acumulación a circuito abierto bajo agitación constante de 2 a 14 min (dependiendo de la concentración del analito) en medio electrolítico de Cd(II) + KNO₃ 0.1 M; y por último, la reducción de Cd(II) a Cd(0) a -0.95 V por 40 s, seguida de la redisolución mediante un barrido en dirección anódica de -0.95 a 0.1 V a una velocidad de 30 mVs⁻¹ en KNO₃ 0.1 M libre de cadmio(II). Adicionalmente, al terminar cada experimento se renovó la superficie de los electrodos con ayuda del alambre de cobre, sólo se empujó un poco de la pasta y esta retiró al presionar el electrodo sobre un hoja encerada. La **Figura 3.5** muestra un diagrama de flujo que contiene la secuencia de las etapas descritas en el proceso de detección de Cd(II). Finalmente, los LODs (límites de detección) y LOQs (límites de cuantificación) de cada curva de calibración se calcularon con las **Ecuaciones 2 y 3**, donde s es el error estándar de la regresión lineal y m es la pendiente.

$$LOD = \frac{3.3 \cdot s}{m} \quad (2)$$

$$LOQ = \frac{10 \cdot s}{m} \quad (3)$$

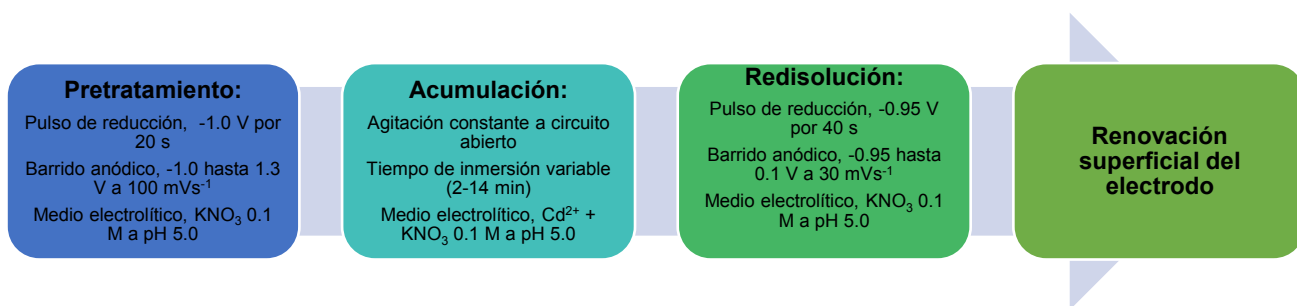


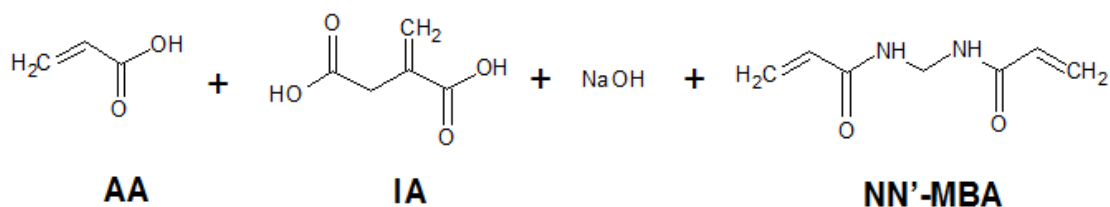
Figura 3.5 *Etapas en la detección electroquímica de Cd(II) para electrodos de pasta de carbón modificados con hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT.*

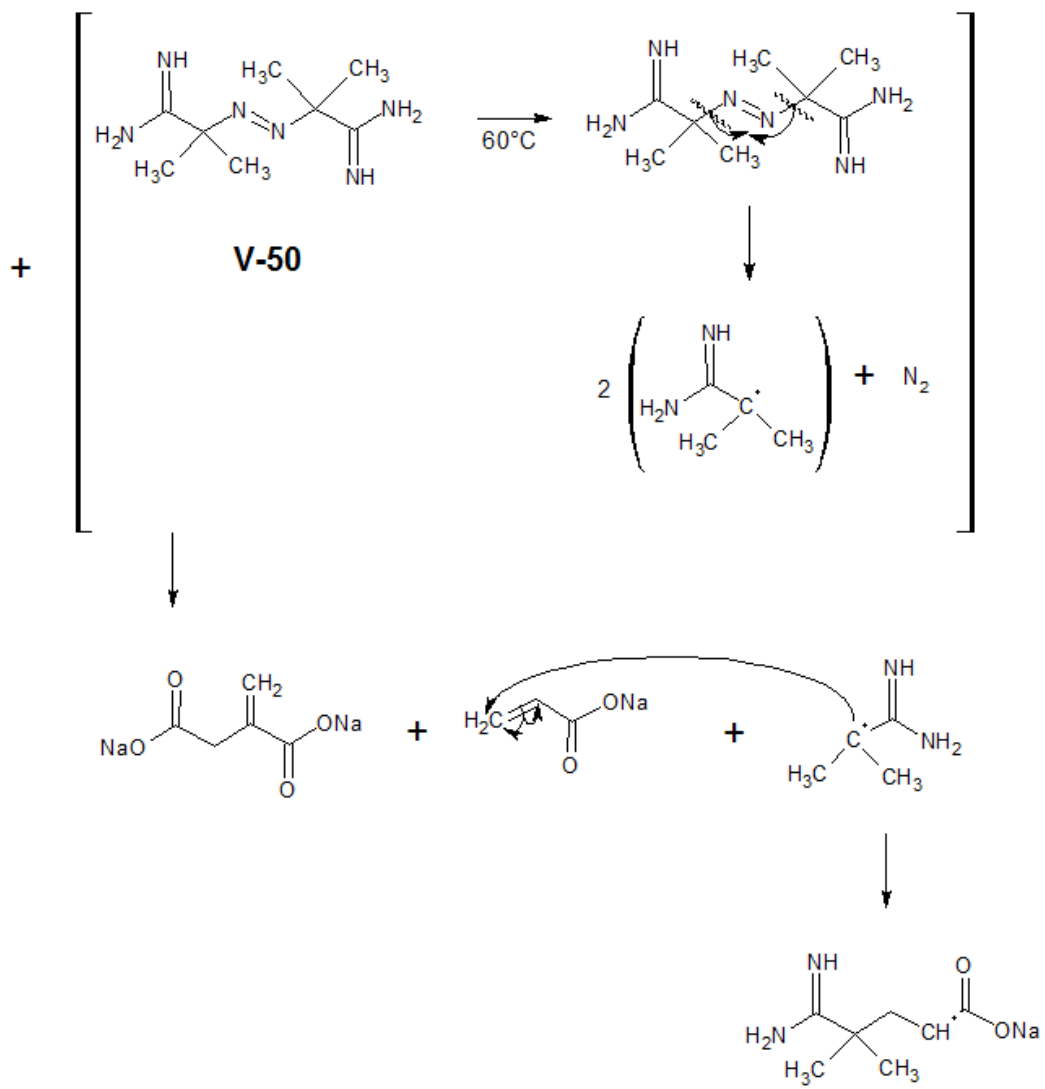
4.1 Resultados y discusión

4.1.1 Síntesis de hidrogeles

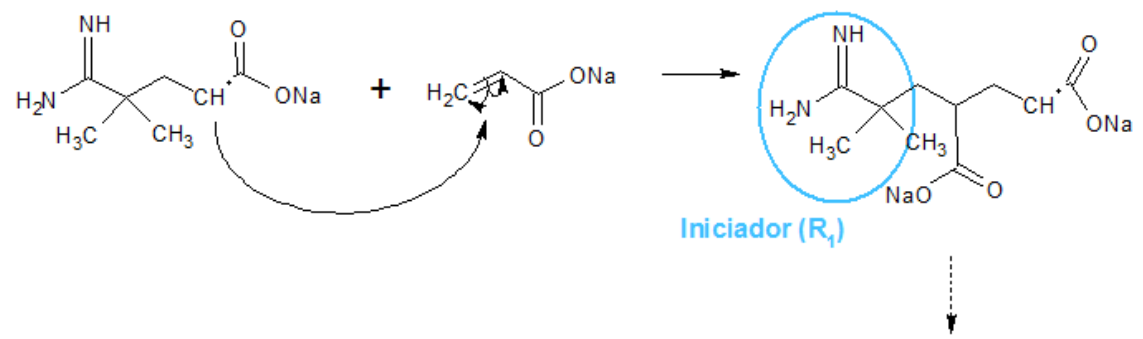
Los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT se sintetizaron vía Polimerización por Radicales Libres, en donde el mecanismo de formación consiste en tres etapas: iniciación, propagación y terminación, las cuales se describen en la **Figura 4.1**. En la primera etapa, el iniciador (V-50) se descompone térmicamente mediante la ruptura de los enlaces C-N, dando lugar a fragmentos de iniciador que poseen un electrón desapareado (radical libre). Posteriormente, uno de dichos fragmentos se combina con una molécula de AA (ácido acrílico) ya que ataca su enlace doble C=C, generándose así un nuevo radical. En la segunda etapa, el nuevo radical reacciona con otro monómero de AA, esto da pie a la formación de otro nuevo radical, el cual ahora reacciona con una molécula de ácido itacónico (IA) induciendo la ruptura homolítica de su enlace doble C=C. Básicamente, esta etapa consiste en hacer crecer una cadena polimérica a través de la adición constante de monómeros de AA y IA. Finalmente, en la tercera etapa, la propagación culmina una vez que los monómeros se agotan, entonces lo que ocurre a continuación es que dos cadenas poliméricas en crecimiento se unen a través de sus electrones desapareados, formando una sola cadena. No obstante, fue necesario adicionar un agente entrecruzante (NN'-MBA) para unir cadenas poliméricas individuales, las cuales en conjunto constituyen una estructura reticulada, típica en hidrogeles.

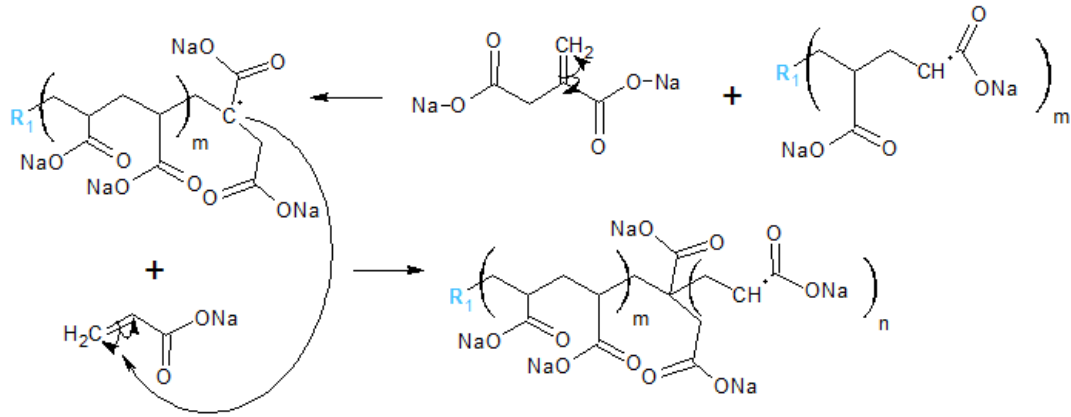
ETAPA I (Iniciación)





ETAPA II (Propagación)





ETAPA III (Terminación)

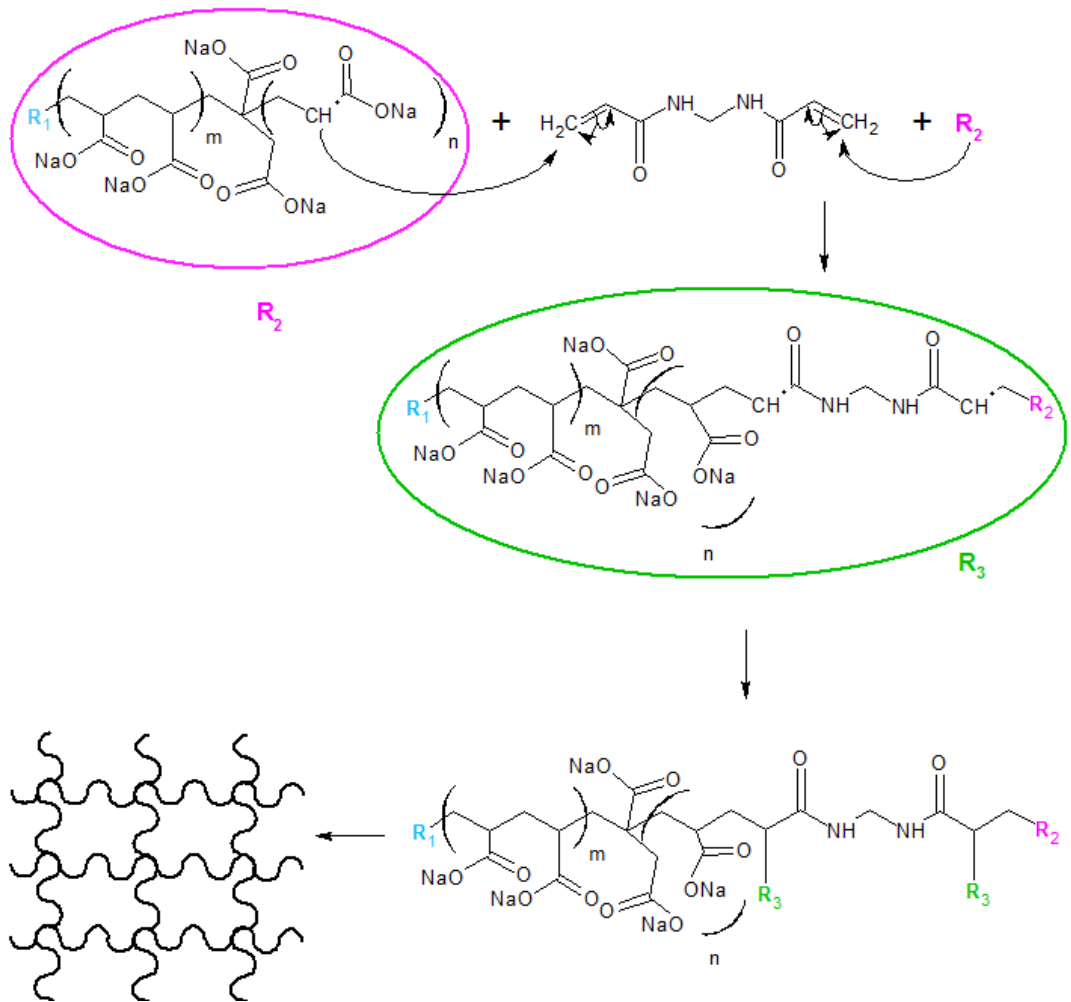


Figura 4.1 Etapas del mecanismo de formación del hidrogel PAA/IA (adaptado de Olvera, 2016).

4.1.2 Análisis espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En la **Figura 4.2** se muestran los espectros de infrarrojo de los hidrogeles sintetizados, PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT. Para el hidrogel PAA/IA se puede observar una banda asociada al alargamiento de grupos amino (N-H) a 3457 cm^{-1} , la cual proviene del agente entrecruzante utilizado durante el proceso de síntesis del hidrogel. También se aprecia una banda a 2932 cm^{-1} que concuerda con la extensión de enlaces $-\text{CH}_2-$ en las cadenas poliméricas del hidrogel, así como bandas a 1400 y 800 cm^{-1} que indican deformaciones a enlaces C-H. Por otro lado, se distinguen bandas a 2541 , 1701 y 1160 cm^{-1} correspondientes al alargamiento de enlaces O-H, C=O y C-O, respectivamente, propios de grupos ácidos carboxílicos. Además, de acuerdo a Bejarano et al. (2014) la banda localizada aproximadamente a 1540 cm^{-1} está relacionada con la ionización de los grupos ácidos carboxílicos, como consecuencia de la neutralización del 7% de la cantidad total de monómeros con NaOH, previo a la síntesis del polímero. Dicha banda se aprecia con un hombro, y su baja intensidad se asocia al hecho de que sólo una parte de la matriz polimérica, de acuerdo al porcentaje antes mencionado, se encuentra en estado aniónico; lo cual también es observable en los materiales poliméricos sintetizados por Bejarano et al. (2014).

Con respecto al espectro de PAA/IA/B-MWCNT se distingue que aunque ocurrió una disminución significativa en la intensidad de las bandas, en comparación con el espectro del hidrogel puro, estas se ubican en los mismos valores de número de onda, incluso la banda del carboxilato a 1540 cm^{-1} está presente como un pequeño hombro. La banda que más se aprecia en el espectro es la ubicada a 1632 cm^{-1} , este valor pertenece a enlaces dobles C=C característicos de nanotubos de carbono, lo cual confirma su presencia en la matriz polimérica.

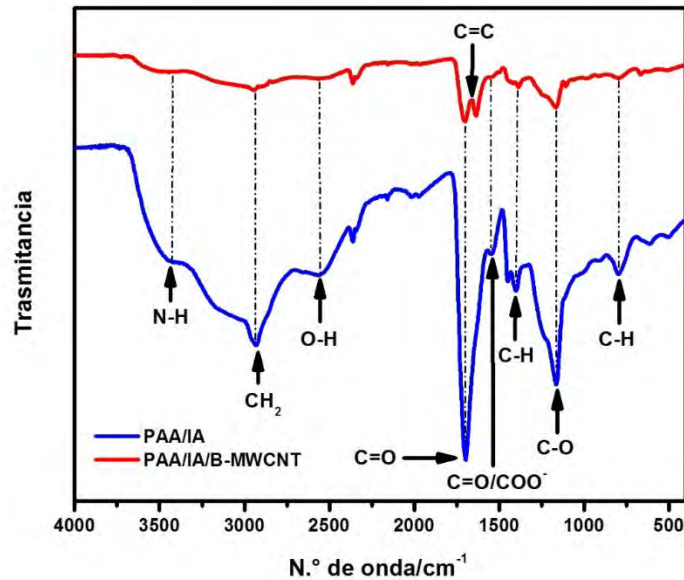


Figura 4.2 Espectro de infrarrojo del hidrogel puro PAA/IA y modificado con nanotubos PAA/IA/B-MWCNT.

4.1.3 Capacidad de hinchamiento de los hidrogeles

En la **Figura 4.3** se puede observar que tanto el hidrogel puro (PAA/IA) como el modificado (PAA/IA/B-MWCNT) siguen la misma tendencia al absorber agua, es decir, aumentan considerablemente su porcentaje de hinchamiento durante los primeros 80 minutos para después mantener un tamaño constante que indica que se ha alcanzado el hinchamiento máximo a partir de la sexta hora.

De la gráfica anterior, hay dos aspectos que deben considerarse, el primero es que los B-MWCNT disminuyeron la capacidad de hinchamiento del hidrogel en el cual se encuentran embebidos, posiblemente debido a que pueden actuar como agentes entrecruzantes en la red polimérica. Haider et al. (2007) propusieron que los nanotubos de tipo MWCNT dispuestos en un compuesto de gelatina/MWCNT aumentan el número de puntos de entrecruzamiento, lo cual ocasiona una disminución en la capacidad de expansión de las cadenas poliméricas provocando una menor difusión de agua en el hidrogel. El segundo aspecto se relaciona con la capacidad de absorción de agua de los hidrogeles (PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT) ante dos diferentes valores de pH, en donde se aprecia que la capacidad de

hinchamiento es mayor a pH 6.6 que a pH 5.0. La razón de esto podría ser que al incrementar el pH aumenta el grado de ionización de los grupos ácido carboxílico en los hidrogeles; en base a las constantes de disociación del ácido acrílico ($pK_a = 4.25$) y ácido itacónico ($pK_{a1} = 3.85$ y $pK_{a2} = 5.44$) es de esperar que a valores de pH mayores a estos pK_a 's, la disociación de los grupos ácidos carboxílicos en el hidrogel sea mayor, provocando una mayor expansión en la red polimérica derivada de las repulsiones electrostáticas de las cadenas poliméricas. A su vez, al incrementar la ionización de los grupos carboxílicos aumenta la afinidad por las moléculas de agua (Pulat et al, 2006). Se decidió realizar esta prueba de hinchamiento a pH 5.0, puesto que dicho valor fue el que se utilizó para realizar la detección electroquímica de Cd(II).

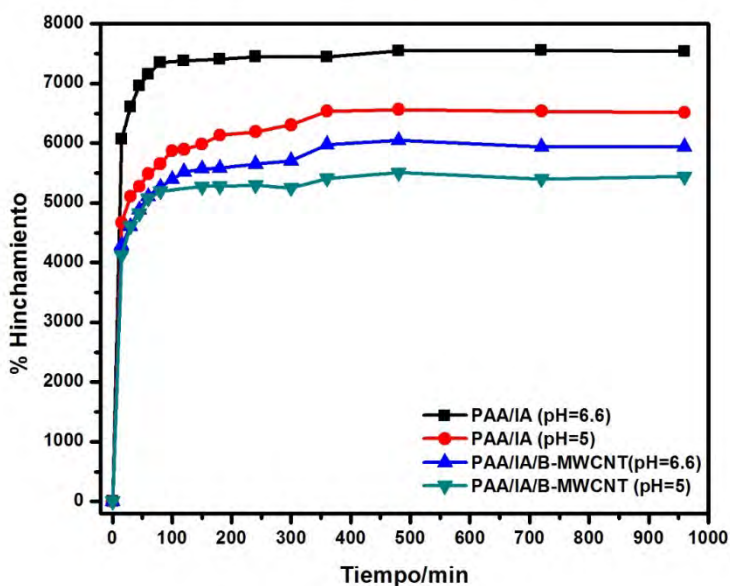


Figura 4.3 Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo para los hidrogeles puro y modificado en solución acuosa a diferentes pHs.

Por otro lado, los hidrogeles sintetizados en este trabajo presentaron una absorción de agua superior a la de aquellos sintetizados por Bejarano et al. (2014), ya que los primeros no sólo contienen monómeros de ácido acrílico sino también monómeros de ácido itacónico, lo cual aumenta el número de grupos carboxílicos en la red polimérica, a pesar de que el grado de neutralización es menor (7%) en los polímeros de este trabajo. Los hidrogeles a base de ácido

acrílico sintetizados por estos autores fueron preparados con tres diferentes grados de neutralización, 0, 10 y 20%. Además paralelamente, se elaboraron estas mismas matrices poliméricas con un contenido de hojuelas de óxido de grafeno del 1%. Entre sus resultados obtuvieron que al incrementar el grado de neutralización aumentó la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles, debido a que un mayor porcentaje de neutralización de la cantidad total del monómero con NaOH, favoreció la formación de una mayor cantidad de grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$), dando lugar a un mayor número de repulsiones electrostáticas que derivan en cadenas poliméricas más elásticas y expandibles. Adicionalmente, estudiaron el efecto del pH (4 – 10) en el porcentaje de hinchamiento de sus hidrogeles, encontrando que a pHs ácidos el porcentaje fue menor en respuesta a la formación de grupos ácidos carboxílicos protonados ($-\text{COOH}$), lo cual a su vez disminuyó el grado de repulsiones electrostáticas entre las cadenas poliméricas, ocasionando una menor expansión al contacto con el agua. Contrariamente, identificaron que el óxido de grafeno puede fungir como agente entrecruzante, debido a que provee sitios reactivos como lo son sus grupos funcionales oxigenados superficiales, estos posibles sitios de entrecruzamiento provocaron una disminución en la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles con dicho material carbonoso.

Como se mencionó con anterioridad, los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT presentaron un mayor porcentaje de hinchamiento en comparación con los de Bejarano et al. (2014) a pH 6, ya que a los 60 min su hidrogel modificado con óxido de grafeno y 10% de neutralización, exhibió un 2000% de hinchamiento, mientras que para los hidrogeles de este trabajo, PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT, se obtuvieron porcentajes de 7154 y 5108%, respectivamente. Esto comprueba que el ácido itacónico contribuye significativamente a mejorar la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados en esta tesis. En la **Figura 4.4** se muestra la apariencia de los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT antes y después de absorber agua, en donde es notable el aumento de su tamaño en presencia de agua.

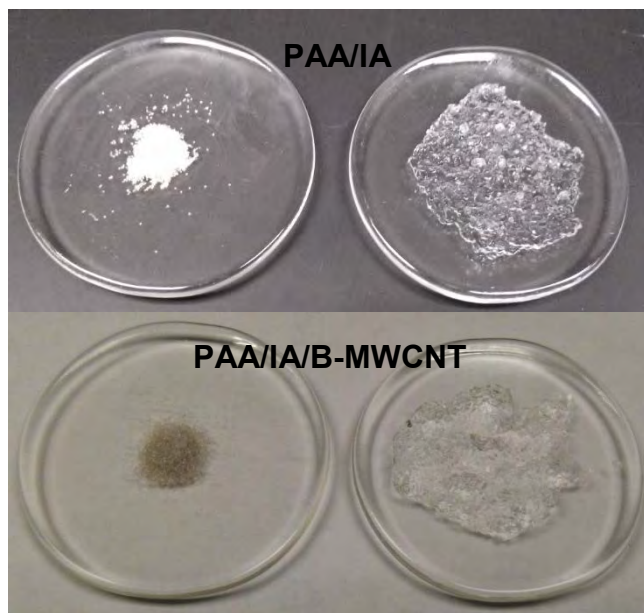


Figura 4.4 Fotografía de hidrogeles antes y después de pruebas de hinchamiento.

4.1.4 Análisis termogravimétrico

Los termogramas que se muestran en la **Figura 4.5** de los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT exhibieron el mismo comportamiento, ambos se mantuvieron estables hasta una temperatura aproximada de 100 °C, enseguida se puede observar una rápida descomposición en tres etapas, la primera alrededor de 140 °C y la tercera aproximadamente a 270 °C, que pueden asociarse con la disgregación del ácido acrílico; mientras que la segunda alrededor de 215 °C, puede corresponder a la descomposición del ácido itacónico para después alcanzar un valor casi invariable de 20% de pérdida en masa a los 350 °C (Olvera, 2016). Por otro lado, Hosseinzadeh (2015) reportó un hidrogel de poli(ácido acrílico)/carragenina/MWCNT (0.04%) que presentó mayor estabilidad térmica que un hidrogel sin nanotubos, es decir, el hidrogel modificado con 0.04% de MWCNT perdió el 63% de su masa y el hidrogel sin modificar disminuyó en un 79% su peso. Se cree que no hubo diferencias significativas en los termogramas de los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT, debido a que el porcentaje de modificación (0.01%) con B-MWCNT es menor en comparación con el contenido de MWCNT utilizados en el trabajo antes mencionado. Por otro lado, de acuerdo a Pérez et al. (2009), B-MWCNT oxidados químicamente experimentaron pérdidas

en peso del 1% a 250 °C, del 22% de 300 a 650 °C, del 8% de 750 a 850 °C y del 3% a 900 °C, relacionadas a la descomposición de grupos nitro, carboxílicos, carbonilos y fenólicos, y neutros, respectivamente. Entonces es factible que no se alcance a ver la presencia de los B-MWCNT dado que su contenido en el hidrogel es mínimo y porque el termograma del hidrogel PAA/IA/B-MWCNT no llegó a temperaturas tan altas.

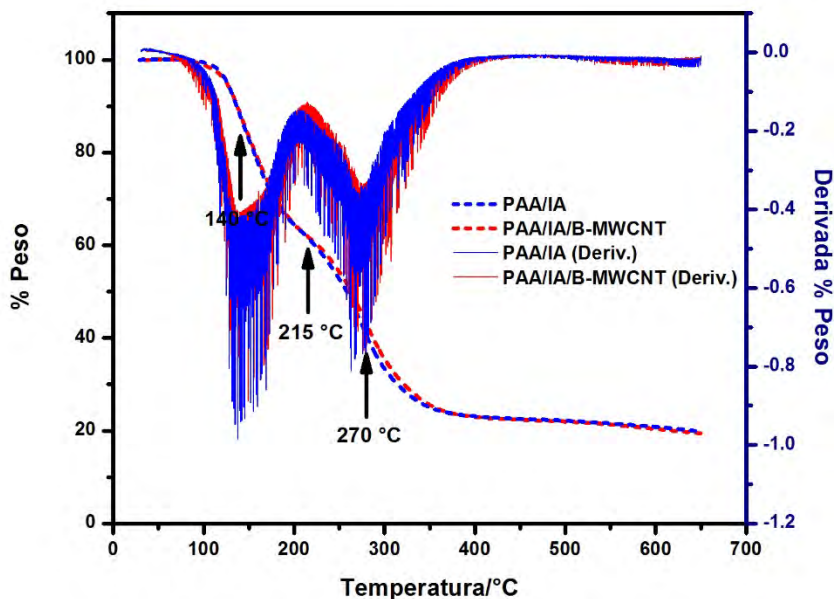


Figura 4.5 Curvas de TGA con derivada del porcentaje en peso respecto a la temperatura para hidrogeles puro y modificado.

4.1.5 Análisis morfológico

La caracterización morfológica que se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) reveló que el hidrogel puro (PAA/IA) presenta una estructura muy porosa, similar a la de una esponja (ver **Figura 4.6**). No obstante, no fue posible obtener imágenes adicionales tanto de este hidrogel como del modificado, puesto que para poder observarlos es indispensable que se encuentren completamente húmedos. Las condiciones de operación del equipo (ESEM QUATA 250) no permitieron que los hidrogeles preservaran humedad, ya que se secaron instantáneamente dando lugar a estructuras completamente lisas. Aun así, la morfología porosa de este hidrogel evidencia que el material tiene

capacidad de absorber agua, por ende es factible que cuando entre en contacto con una solución rica en Cd(II) sea posible que el analito pueda difundir libremente a través de sus poros, para después anclarse a su estructura y formar compuestos de coordinación con sus grupos carboxílicos.

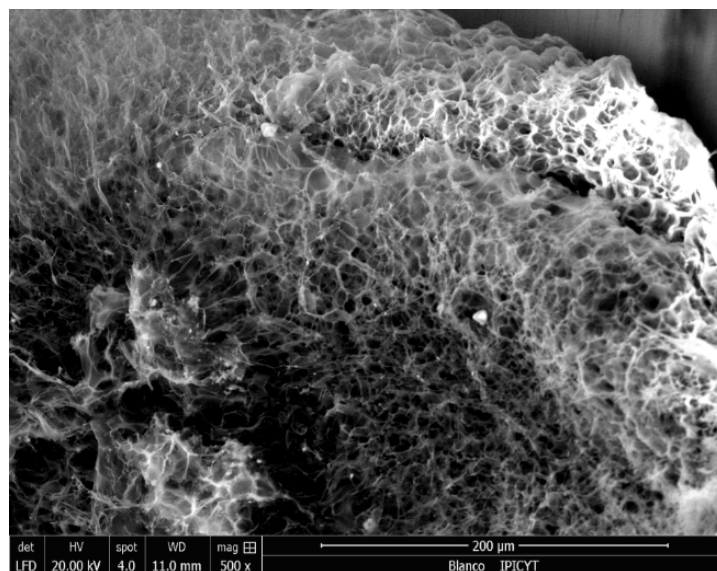


Figura 4.6 Imagen SEM del hidrogel PAA/IA.

Si bien no se pudo observar la forma en que los B-MWCNT se encuentra inmersos en el hidrogel de PAA/Al/B-MWCNT, si es posible plantear como éstos podrían entrecruzarse en las cadenas del polímero. Mediante el análisis por espectroscopia de infrarrojo se pudo identificar que el hidrogel PAA/Al/B-MWCNT es rico en grupos funcionales carboxílicos, propios no sólo de los monómeros sino también de los B-MWCNT, entonces es viable suponer que los nanotubos, al igual que el AA y el IA, participan en el proceso de polimerización por radicales libres, es decir, contribuyen a hacer crecer la cadena polimérica cuando sus grupos carboxílicos se combinan con los radicales libres del iniciador. Con anterioridad, en la **sección 1.2.7** se mencionó que la principal función los nanotubos de carbono en una matriz polimérica es como agente reforzante, pues proporcionan sitios de entrecruzamiento adicionales los cuales le confieren mayor elasticidad, sin embargo disminuyen su capacidad de hinchamiento, hecho que concuerda con

lo reportado en la **sección 4.1.3** Entonces, es viable que la **Figura 4.7** ejemplifique la estructura del hidrogel PAA/IA/B-MWCNT.

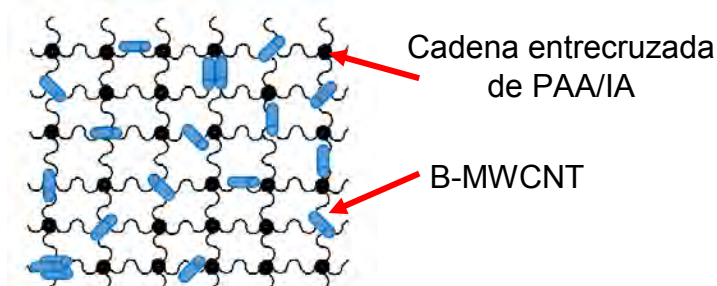


Figura 4.7 Estructura del hidrogel PAA/IA/B-MWCNT.

4.1.6 Punto de carga cero

En la **Figura 4.8** se presenta la determinación de punto de carga cero (PCC) de los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT por titulación de masas, en ella se aprecia como el pH se ve modificado como resultado de la variación de la cantidad de masa de los materiales, los cuales tienden a alcanzar un valor de pH constante que alude al PCC. Este valor de pH corresponde al balance de cargas superficiales positivas y negativas de los hidrogeles, así que cuando el pH de la solución de trabajo es menor que el PCC es factible que los materiales tenga una carga superficial positiva; mientras que sí el pH de trabajo es mayor que el PCC entonces su carga superficial será negativa. Para los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT, el PCC fue 3.7 y 4.7, respectivamente, por lo tanto si se considera que el pH de trabajo de las soluciones que se utilizaron para la detección de Cd(II) en este estudio fue a pH 5.0, entonces es viable que los hidrogeles posean una carga superficial negativa.

Se eligió trabajar a pH 5.0 porque a dicho valor existe la garantía de que el cadmio en solución acuosa se encuentre en su forma iónica de Cd^{2+} , lo cual se demuestra a través del diagrama de la **Figura 4.9**, situación que posibilita la formación de compuestos de coordinación con los grupos carboxilato presentes en los hidrogeles. Estas mismas condiciones de estudio se emplearon en el trabajo de Bejarano et al. (2014) para la detección de Cd(II).

Por otro lado, de acuerdo a Katime & Rodríguez (2002) en hidrogeles a base de ácido acrílico y ácido itacónico, la adsorción de iones metálicos (Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Pb(II) y Hg(II)) se ve favorecida en solución a pH mayor que 4.0, puesto que los grupos ácidos carboxílicos se encuentran completamente disociados ($-\text{COO}^-$); mientras que a pH entre 2.0 y 3.0, se observaron mermas en la adsorción de los iones, probablemente a causa de que sus hidrogeles estuvieron positivamente cargados en su superficie.

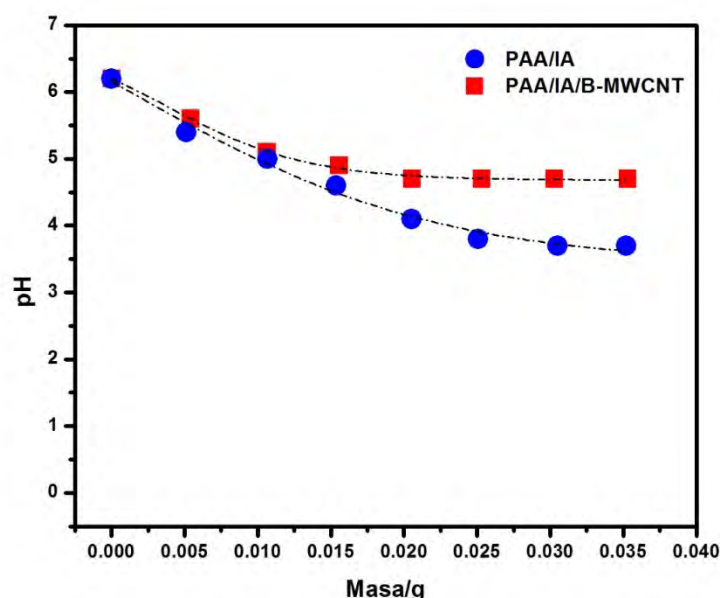


Figura 4.8 Punto de carga cero para hidrogeles puro y modificado.

En el trabajo de Bejarano et al. (2014), se estimó el PCC de los hidrogeles sin modificación, es decir sin material carbonoso, que fue de 3.6, 3.8 y 3.9 para hidrogeles de poli(ácido acrílico) con 0, 10 y 20% de neutralización, respectivamente. En dicha investigación fue notorio que la neutralización juega un papel importante en el PCC de los materiales, dado que éstos se vuelve ligeramente menos ácidos a medida que aumenta el grado de neutralización del total de la concentración de monómeros. Se propone, que cuando los grupos ácidos carboxílicos de los hidrogeles entran en contacto con soluciones acuosas, la liberación de iones hidrógeno disminuye debido a que los grupos ácidos ya se encuentran parcialmente neutralizados. El hidrogel PAA/IA que se sintetizó en este trabajo presentó un PCC (3.7) similar al del hidrogel con 10% de neutralización

(3.8) de Bejarano et al. (2014), posiblemente porque tiene un porcentaje de neutralización similar (7%). En cambio, para el hidrogel PAA/IA/B-MWCNT no hay ningún estudio que permita comparar el PCC obtenido (4.7); sin embargo, Pérez et al. (2009) determinaron que el PCC de B-MWCNT prístinos se vio modificado al someterlos a un tratamiento oxidativo, la oxidación generó que su PCC disminuyera de 6.6 a 3.1 para B-MWCNT con 5 horas de oxidación química. Por lo tanto, es factible suponer que el PCC de los B-MWCNT utilizados en este trabajo, con 10% de pérdida en peso por oxidación térmica, se encuentra entre 6.6 y 3.1, tomando en cuenta que las condiciones de oxidación son diferentes. Adicionalmente, es posible plantear que los B-MWCNT brindan cierta basicidad al hidrogel, ya que al estar parcialmente oxidados (10% de oxidación) proveen cierta carga negativa al material, como resultado de su contenido en grupos funcionales oxigenados.

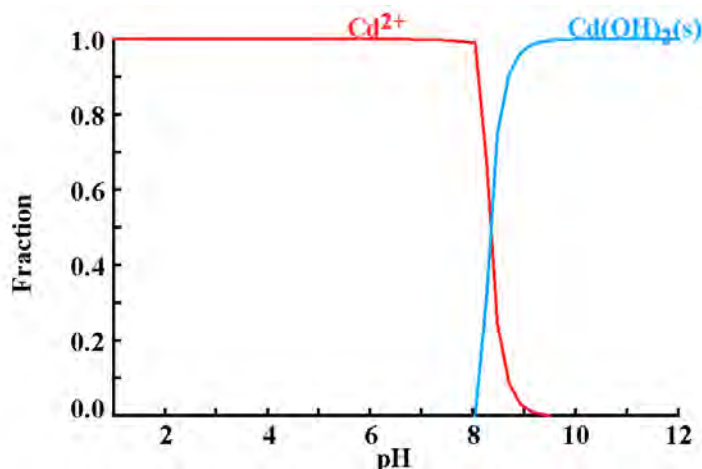


Figura 4.9 Diagrama de distribución de especies de cadmio.

4.1.7 Detección electroquímica de Cd(II) con electrodos de pasta de carbón modificados con hidrogeles

La **Figura 4.10** muestra la respuesta voltamperométrica del par redox $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, que se usa como estándar electroquímico, sobre electrodos de pasta de carbón modificados con 4% de hidrogel PAA/IA y 4% de hidrogel PAA/IA/B-MWCNT para evaluar la influencia de los B-MWCNT. La respuesta se obtuvo a partir de un barrido de potencial que inició en un valor de circuito abierto de -0.07 y

0.02 V para PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT, respectivamente, en dirección anódica hasta alcanzar un potencial de inversión de $E_{\lambda} = 1.0$ V para continuar en dirección catódica hasta $E_{\lambda} = -0.4$ V, y finalmente regresar el valor inicial para completar el ciclo. La respuesta es típica de un sistema que lleva a cabo una transferencia de monoelectrón reversible, que presentó un pico anódico asociado con la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y un pico catódico relacionado con la reducción de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; dicha respuesta fue muy similar para ambos electrodos, pues tanto una como la otra presentaron la misma intensidad de corriente pico a los mismos potenciales pico. Estas respuestas permitieron confirmar que la proporción de los componentes de los electrodos fue adecuada para obtener una superficie electroactiva sobre la cual se favorezcan los procesos redox asociados a la detección de Cd(II). Sin embargo, la respuesta voltamperométrica del electrodo de pasta de carbón (EPC) sin modificar presentó intensidades de corriente más grandes, lo cual indica que los hidrogeles disminuyeron la conductividad de los electrodos modificados con PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT. La intensidad de corriente de pico anódica y catódica del EPC sin modificar fue hasta mil veces mayor que las que exhibió el par redox sobre los electrodos modificados, quizás debido a que al pH de trabajo del estándar la carga de los hidrogeles era negativa, al igual que la del anión ferricianuro, entonces es viable una repulsión electrostática que resultó en disminuciones de corriente.

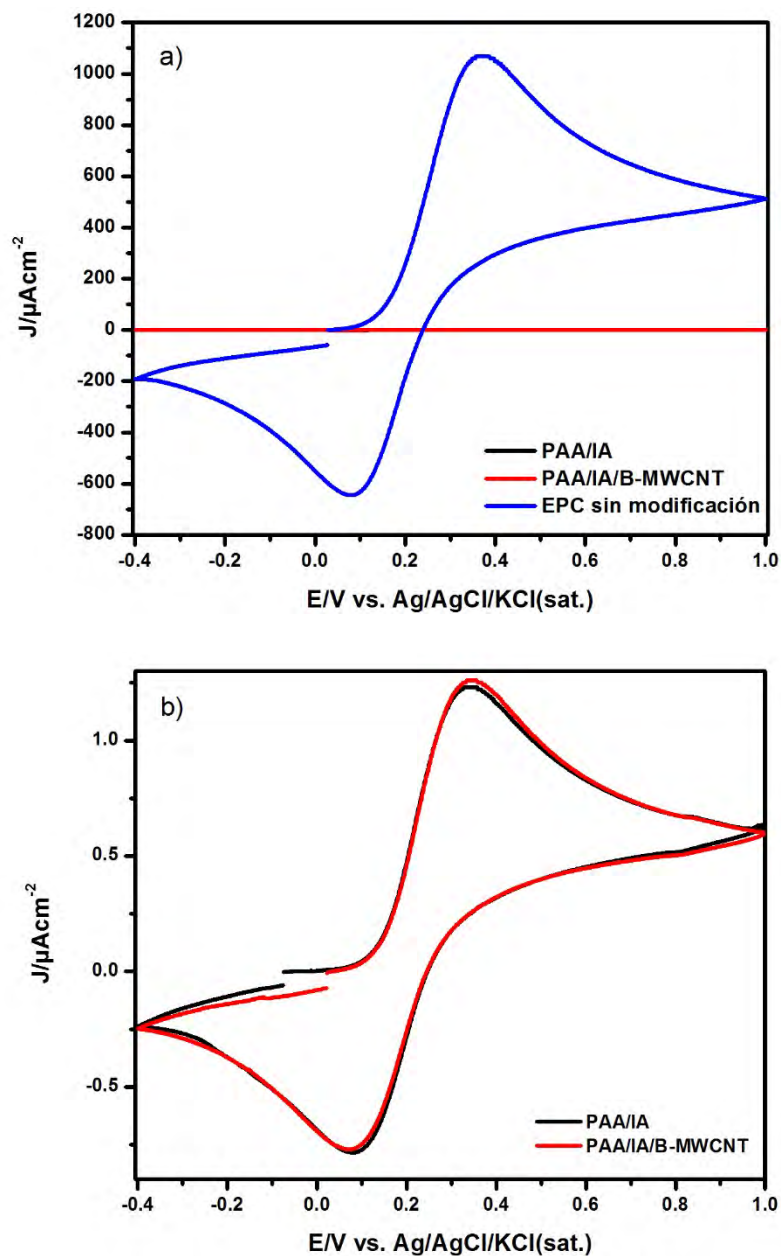


Figura 4.10 Respuestas voltamperométricas de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 0.01 M + KCl 0.1 M a pH=6.4 en electrodos de pasta carbón: a) sin modificar y b) modificados con 4% de hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWNCT, respectivamente, a una $\nu=20 \text{ mVs}^{-1}$ en dirección anódica.

4.1.7.1 Optimización de las condiciones de detección electroquímica de Cd(II)

Con el objetivo de llevar a cabo la detección electroquímica de Cd(II) fue indispensable identificar las condiciones bajo las cuales es factible obtener la mejor respuesta voltamperométrica del analito de estudio. Dichas condiciones fueron optimizadas únicamente para el electrodo modificado con PAA/IA/B-MWCNT, el cual fue el de principal interés.

Efecto de la reutilización de la superficie del electrodo

En la **Figura 4.11** se presenta la respuesta voltamperométrica de Pulso Diferencial asociada a la redisolución de Cd(II) en una solución electrolítica libre de este analito. En dicha respuesta se exhibe un pico anódico alrededor de -0.8 V. En este caso, el Cd(II) se pre-concentró en la superficie del electrodo sumergido en una solución con concentración 2.0 mM (2.3×10^5 ppb) de Cd(II). Este mismo procedimiento de detección se realizó hasta 8 veces sobre la misma superficie del electrodo. Se observó que al reutilizar la misma superficie del electrodo de pasta, el pico anódico disminuyó en función de cada barrido voltamperométrico, lo cual confirmó que es necesario renovar la superficie del electrodo en cada prueba.

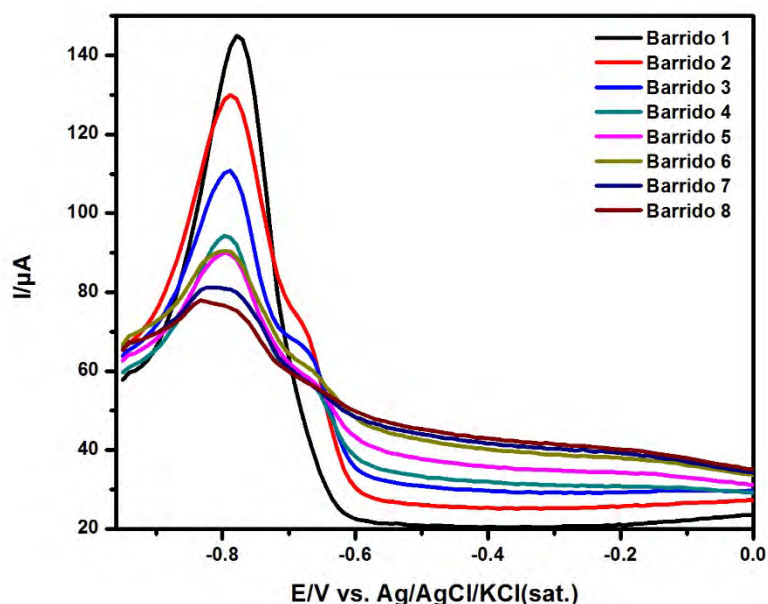


Figura 4.11 Voltamperometría de Pulso Diferencial sobre electrodo de pasta de carbón modificado con 4% PAA/IA/B-MWCNT en solución de Cd(II) 2.0 mM +

KNO₃ 0.1 M, a un pulso de reducción de -0.95 V por 40 s, una $v=30 \text{ mVs}^{-1}$, tiempo de acumulación de 2 min y pH=5.

Posiblemente, la intensidad de corriente decreció en cada barrido a consecuencia de que la cantidad de Cd(II) re-oxidado fue menor, se cree que entre cada barrido una fracción del analito en solución se ancló irreversiblemente a la superficie del electrodo, es decir, se formaron compuestos de coordinación entre el Cd(II) y los carboxilatos del hidrogel. Esto dio lugar mermas en la superficie electroactiva disponible para la pre-concentración de Cd(II).

Efecto del pH

En la **Figura 4.12** se muestra que la intensidad de corriente del pico de oxidación de Cd(II) disminuyó a pH ácido de 3.5 y se mantuvo constante en un intervalo de pH ente 5.0 y 6.5, por lo tanto se estableció este intervalo de trabajo en donde los cambios de la corriente del pico fueron imperceptibles. Las pruebas voltamperométricas a pH menor que 5.0 permitieron corroborar la influencia que tiene la carga superficial del material, ya que como se mencionó anteriormente se espera que a un pH más ácido la carga superficie del hidrogel sea predominantemente positiva, lo que ocasionaría un aumento de las repulsiones electrostáticas entre el material polimérico y los iones Cd(II), disminuyendo la capacidad de pre-concentración de este analito en la matriz del hidrogel.

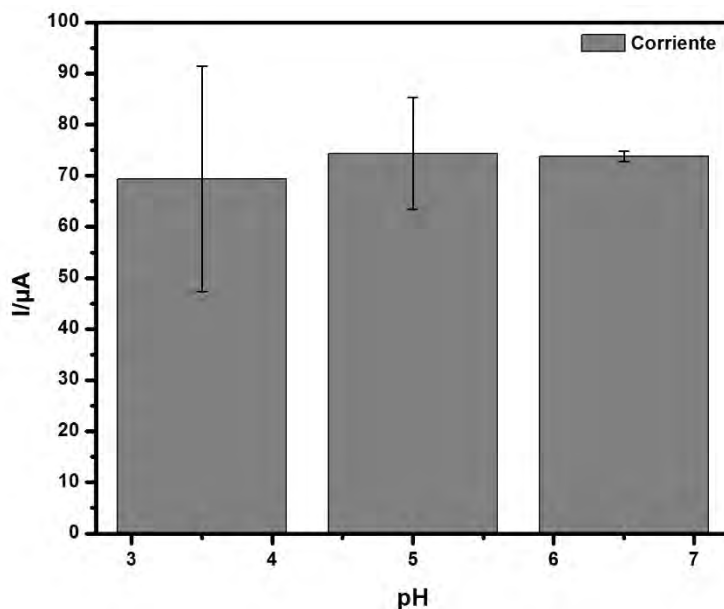


Figura 4.12 Efecto de la variación de pH en electrodo de pasta de carbón modificado con 4% PAA/IA/B-MWCNT en solución de Cd(II) 2.0 mM + KNO₃ 0.1 M, con DPV a un pulso de reducción de -0.95 V por 40 s, una $v=30 \text{ mVs}^{-1}$ y tiempo de acumulación de 2 min.

Efecto del potencial de reducción de Cd(II)

En la **Figura 4.13** se ofrecen los valores de corriente pico en función del potencial de electrodeposición de Cd(II), la máxima intensidad de corriente se alcanzó a un valor de -0.95 V, mientras que a valores de potencial más negativo (-1.0 V) o positivo (-0.9 V) la corriente disminuyó. Es factible que a potenciales más negativos, como por ejemplo -1.0 V, la reducción de iones hidrógeno se vea favorecida, produciendo burbujas de gas H₂ que pueden interferir con el proceso de acumulación de Cd(II) en la superficie del electrodo.

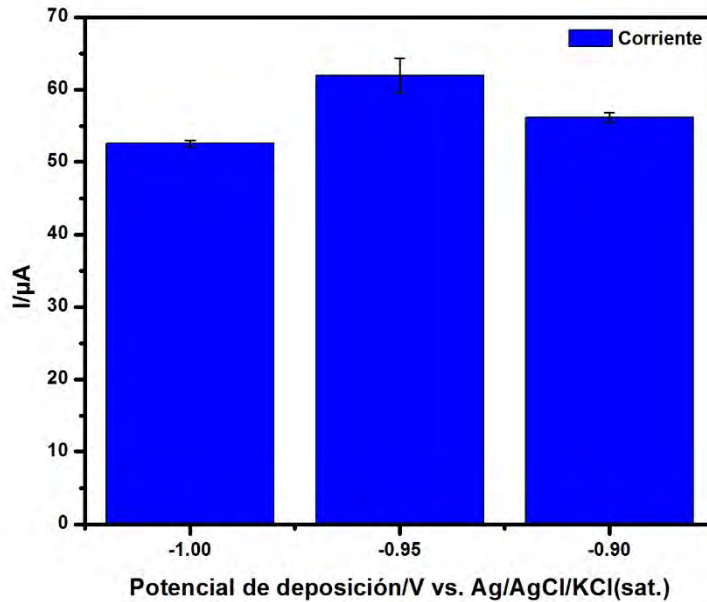


Figura 4.13 Efecto del potencial de reducción en electrodo de pasta de carbón modificado con 4% PAA/IA/B-MWCNT en solución de Cd(II) 2.0 mM + KNO₃ 0.1 M, con DPV a un tiempo de pulso de reducción de 40 s, una $v=30 \text{ mVs}^{-1}$, tiempo de acumulación de 2 min y pH=5.

Efecto del tiempo de acumulación

A pesar de que en la **Figura 4.14** se puede apreciar que el mejor tiempo de acumulación fue de 3 minutos, esto no es del todo confiable, ya que a ese valor la señal de detección cambia constantemente, probablemente a causa de que el hidrogel contenido en la superficie del electrodo comenzó a fragmentarse. Este mismo comportamiento se observó a 5 minutos, por tal razón se seleccionó 2 minutos como tiempo óptimo de acumulación de Cd(II), puesto que en comparación con 0.5 y 1 minutos, dicho tiempo arrojó valores de corriente más altos con una mejor reproducibilidad.

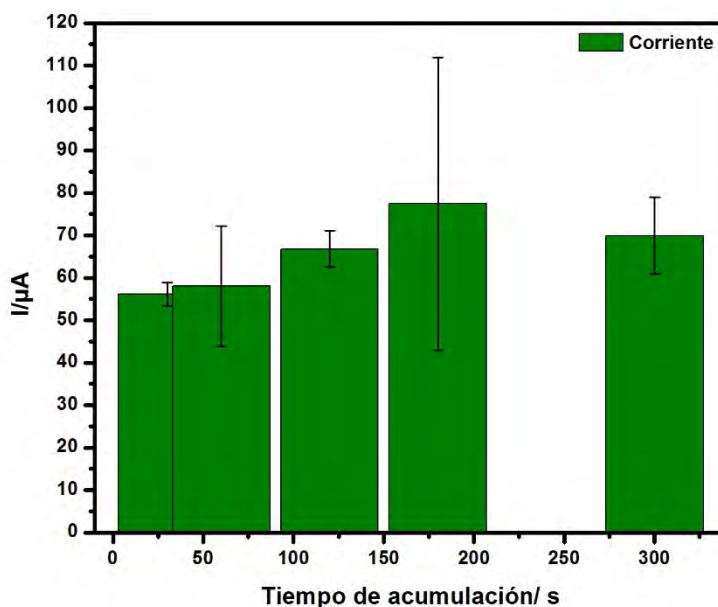


Figura 4.14 Efecto del tiempo de acumulación a circuito abierto en electrodo de pasta de carbón modificado con 4% PAA/IA/B-MWCNT en solución de Cd(II) 2.0 mM + KNO₃ 0.1 M, con DPV a un pulso de reducción de -0.95 V por 40 s, una $\nu=30 \text{ mVs}^{-1}$ y pH=5.

Adicionalmente, se pudo identificar que el tiempo de acumulación desempeña un rol primordial en la detección de Cd(II), dado que a concentraciones menores a 0.9 mM (1.01×10^5 ppb) se requirieron tiempos de acumulación prolongados. Se observó que 10 minutos fue el tiempo mínimo necesario para obtener respuestas voltamperométricas de Cd(II) a concentraciones entre 8.89×10^{-5} y 0.13 mM (10 ppb y 1.46×10^4 ppb).

4.1.7.2 Detección electroquímica de cadmio

Para confirmar que el pico anódico alrededor de -0.8 V (ver **Figura 4.15**) está asociado con el proceso de oxidación de Cd(0) a Cd(II) se procedió a calibrar los electrodos modificados con PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT, mediante ajustes lineales de la carga acumulada durante la electrodeposición de cadmio metálico en función de la concentración de cadmio en solución. Este procedimiento también permitió determinar tanto la sensibilidad como el límite de detección de los electrodos.

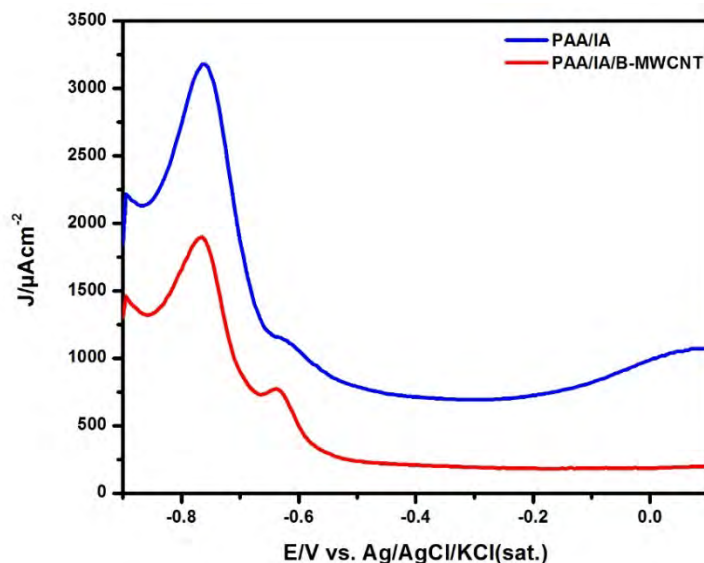


Figura 4.15 Voltamperometría de onda cuadrada sobre electrodos de pasta de carbón modificados con 4% de hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT, en solución de Cd(II) 1.0 mM + KNO₃ 0.1 M, a un pulso de reducción de -0.95 V por 40 s, una $\nu=30$ mVs⁻¹, tiempo de acumulación de 2 min y pH=5.

La detección electroquímica de Cd(II) se llevó a cabo en base a la metodología descrita en la **Figura 4.16**, para ello se utilizó Voltamperometría de Redisolución Anódica de Pulso Diferencial como técnica de detección, ésta consiste en realizar un pre-tratamiento a la superficie del electrodo, en una solución libre de Cd(II), para suprimir corrientes de fondo que pueden interferir en el proceso de detección del analito, así como mejorar la sensibilidad del electrodo (Bejarano et al., 2014). A continuación se sumerge el electrodo en un solución de Cd(II) por un determinado tiempo para favorecer la acumulación del analito, enseguida el electrodo se traslada a una solución libre de cadmio para reducir/oxidar todo lo que se haya depositado en la superficie del electrodo, finalmente se renueva la superficie del mismo para continuar haciendo más pruebas de detección.

En base al esquema de la **Figura 4.16**, durante la acumulación y la redisolución ocurre lo que se muestra en la **Figura 4.17**. Básicamente, en la acumulación se pre-concentra cadmio sobre la superficie del electrodo, esto permite que el hidrogel (PAA/IA o PAA/IA/B-MWCNT) se impregne con los iones Cd(II) de la

solución electrolítica. Posteriormente, en la redisolución, sobre la superficie del electrodo ocurre un intercambio iónico, los iones H^+ y Na^+ son desplazados de la matriz polimérica para que se pueda coordinar el $Cd(II)$ a los carboxilatos ($-COO^-$) del hidrogel, luego se aplica un pulso de reducción que induce al $Cd(II)$ a transformarse en $Cd(0)$, provocando que los carboxilatos liberen al $Cd(II)$; finalmente, la re-oxidación tiene lugar cuando se aplica un barrido de potencial en dirección anódica para re-oxidar el $Cd(0)$ depositado sobre la superficie del electrodo a $Cd(II)$.

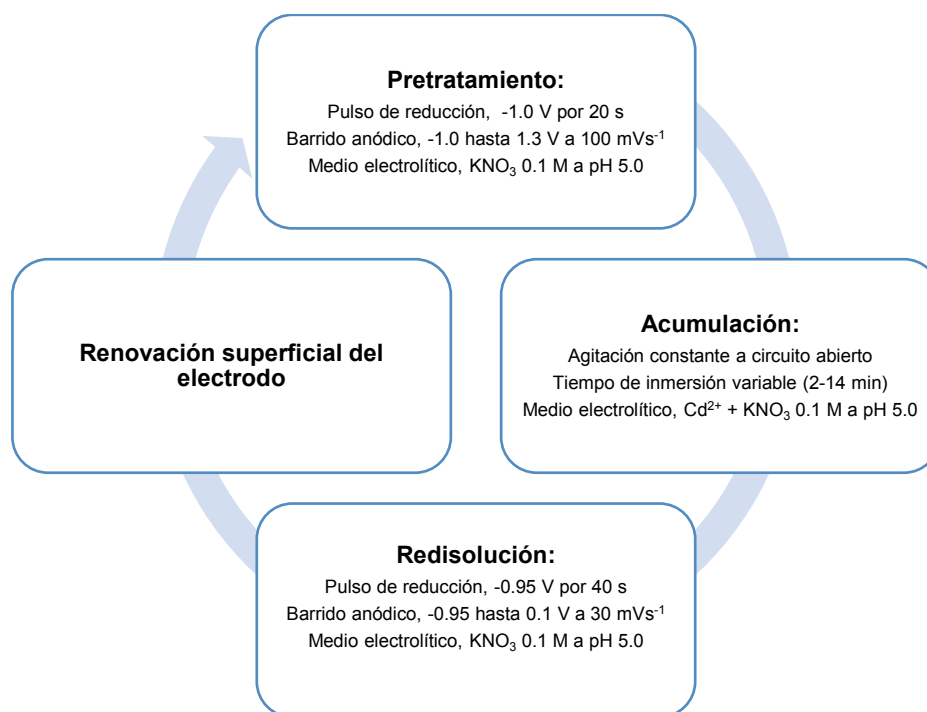


Figura 4.16 Esquema de detección electroquímica de $Cd(II)$ para electrodos de pasta de carbón modificados con hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT.

Retomando las etapas que dan pie a la detección electroquímica de $Cd(II)$ es factible plantear un mecanismo que describa el proceso de detección del analito, el cual consta de ocho pasos (**Figura 4.18**): 1) el $Cd(II)$ de la solución electrolítica entra en contacto con el polímero (hidrogel PAA/IA o PAA/IA/B-MWCNT) presente en el EPC, 2) el $Cd(II)$ impregnado en el polímero se coordina con los carboxilatos del mismo, 3) una vez que el $Cd(II)$ se ha coordinado se dice que esta pre-concentrado en el electrodo, 4) al aplicar un pulso de reducción el $Cd(II)$ se reduce

a Cd(0), 5) al concluir el pulso de reducción se aplica un barrido de potencial en dirección anódica (redisolución) que propicia que el Cd(0) se re-oxide a Cd(II), 6) una parte del Cd(II) se vuelve a coordinar con los carboxilatos del polímero, 7) la otra no se coordina y 8) tiende a ser devuelta al medio electrolítico.

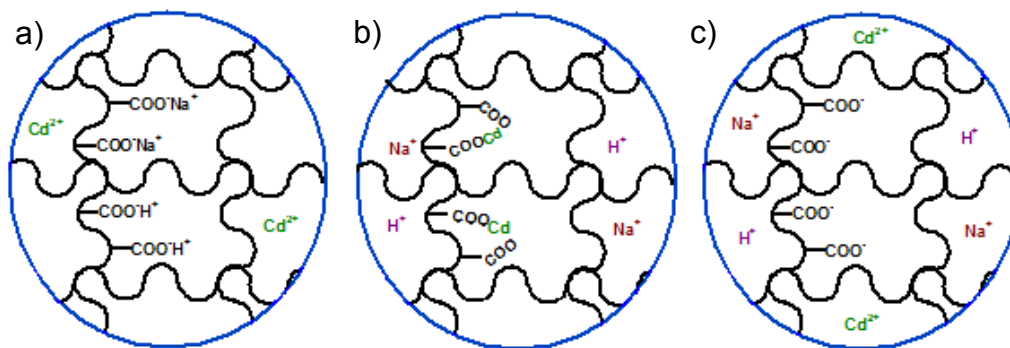


Figura 4.17 Etapas de la detección electroquímica de Cd(II) sobre la superficie de electrodos modificados con hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT: a) Pre-concentración de Cd(II), b) Reducción Cd(II) a Cd(0) y c) Re-oxidación de Cd(0) a Cd(II).

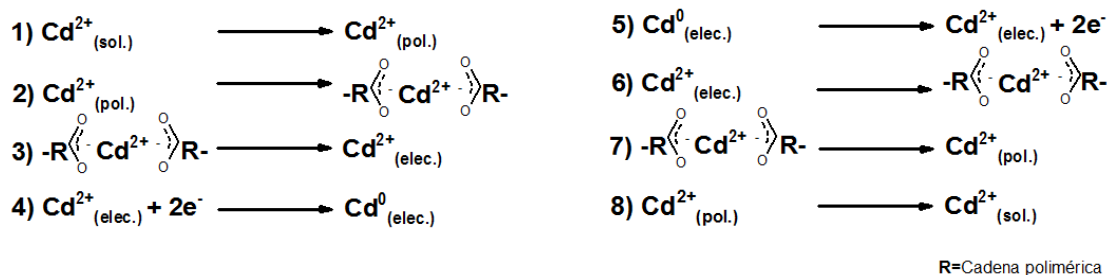


Figura 4.18 Mecanismo de detección de Cd(II) para EPCs modificados con hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT.

Con respecto a la interacción de Cd(II) con los B-MWCNT, Pérez et al. (2011) sugieren que su adsorción puede ocurrir como se describe en la **Figura 4.19**. Para el caso de nanotubos independientes se da una transferencia de masa externa desde el seno de la solución hasta superficie del material, seguida de una difusión intraparticular que consiste en que los poros del adsorbente se impregnen con la solución de cadmio, la cual paralelamente interactúa con los sitios activos del adsorbente para que se lleve a cabo la adsorción. Por otro lado, para

conglomerados de nanotubos propusieron que la difusión se da entre los espacios que separan a cada uno de los nanotubos.

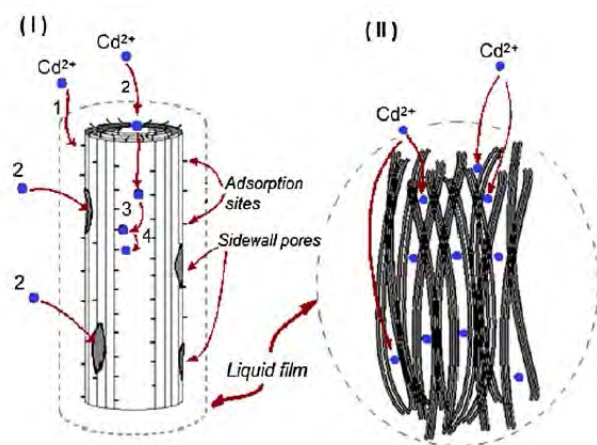


Figura 4.19 Procesos de transporte de masa en la adsorción de cadmio por nanotubos de carbono. (I) La adsorción en un nanotubo de carbono implica: (1) transferencia de masa externa (2) difusión de poro en dirección axial o radial, (3) adsorción sobre un sitio activo y (4) difusión superficial; (II) conglomerados de nanotubos de carbono pueden permanecer suspendidos en la solución acuosa, en este caso, el proceso de adsorción incluye difusión de poro a través de espacio entre nanotubos (Pérez et al., 2011).

Las figuras que se presentan a continuación (**Figura 4.20** y **4.21**) son curvas de calibración de Cd(II) con dos unidades de concentración diferentes, ppb y mM. La primera gráfica de cada figura se realizó en ppb, dado que a dicha concentración es que se encuentra expresado el límite máximo permisible de cadmio en agua para uso y consumo humano, de 3 a 5 ppb (WHO, 2011; EPA, 2013). Mientras que las gráficas restantes se elaboraron en concentración mM para permitir una fácil comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los de Bejarano et al. (2014).

En la **Figura 4.20** se muestran cuatro diferentes curvas de calibración para el electrodo PAA/IA/B-MWCNT, en los incisos **a)** y **b)** se presentan aquellas que se obtuvieron para una concentración de 10 a 70 ppb (de 8.89×10^{-5} a 6.23×10^{-4} mM) y de 1.12×10^3 a 1.46×10^4 ppb (de 0.01 a 0.13 mM), respectivamente, con

periodos de **acumulación a circuito abierto** de 10 min, ya que a tiempos menores no fue posible apreciar el pico de oxidación de Cd(II). Los incisos **c)** y **d)** se realizaron para concentraciones de 1.12×10^4 a 7.87×10^4 ppb (de 0.1 a 0.7 mM) y de 1.01×10^5 a 2.36×10^5 ppb (de 0.9 a 2.1 mM), respectivamente, con acumulación a circuito abierto de 2 min.

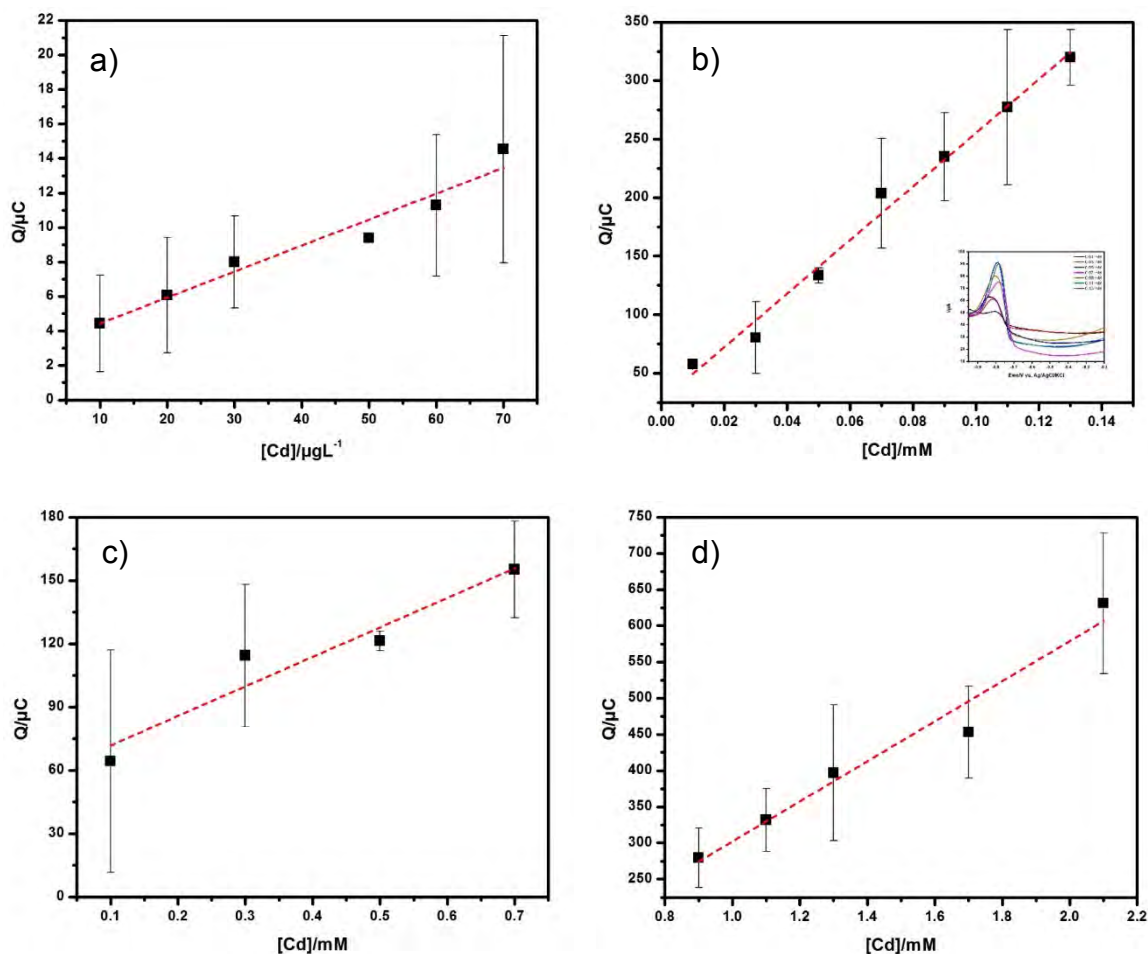


Figura 4.20 Curva de calibración de Cd(II) + KNO₃ 0.1 M, a un pulso de reducción de -0.95 V por 40 s, una $v=30 \text{ mVs}^{-1}$ y pH=5, sobre electrodo de pasta carbón modificado con 4% PAA/IA/B-MWCNT. A diferentes concentraciones de Cd(II): a) 10-70 ppb (8.89×10^{-5} a 6.23×10^{-4} mM), b) 1.12×10^3 a 1.46×10^4 ppb (0.01-0.13 mM), c) 1.12×10^4 a 7.87×10^4 ppb (0.1-0.7 mM) y d) 1.01×10^5 a 2.36×10^5 ppb (0.9 a 2.1 mM).

De igual modo en la **Figura 4.21** se presentan las curvas de calibración para el electrodo modificado con PAA/IA, en donde los incisos **a)** y **b)** representan los ajustes lineales para 10 min de **acumulación a circuito abierto** para concentraciones de 10 a 50 ppb (de 8.89×10^{-5} a 4.45×10^{-4} mM) y de 1.12×10^3 a 1.24×10^4 ppb (de 0.01 a 0.11 mM), respectivamente. Por otro lado, las gráficas de los incisos **c)** y **d)** son calibraciones de 1.12×10^4 a 1.01×10^5 ppb (de 0.1 a 0.9 mM) y de 1.24×10^5 a 2.36×10^5 ppb (de 1.1 a 2.1 mM), respectivamente, con intervalos de acumulación a circuito abierto de 2 min.

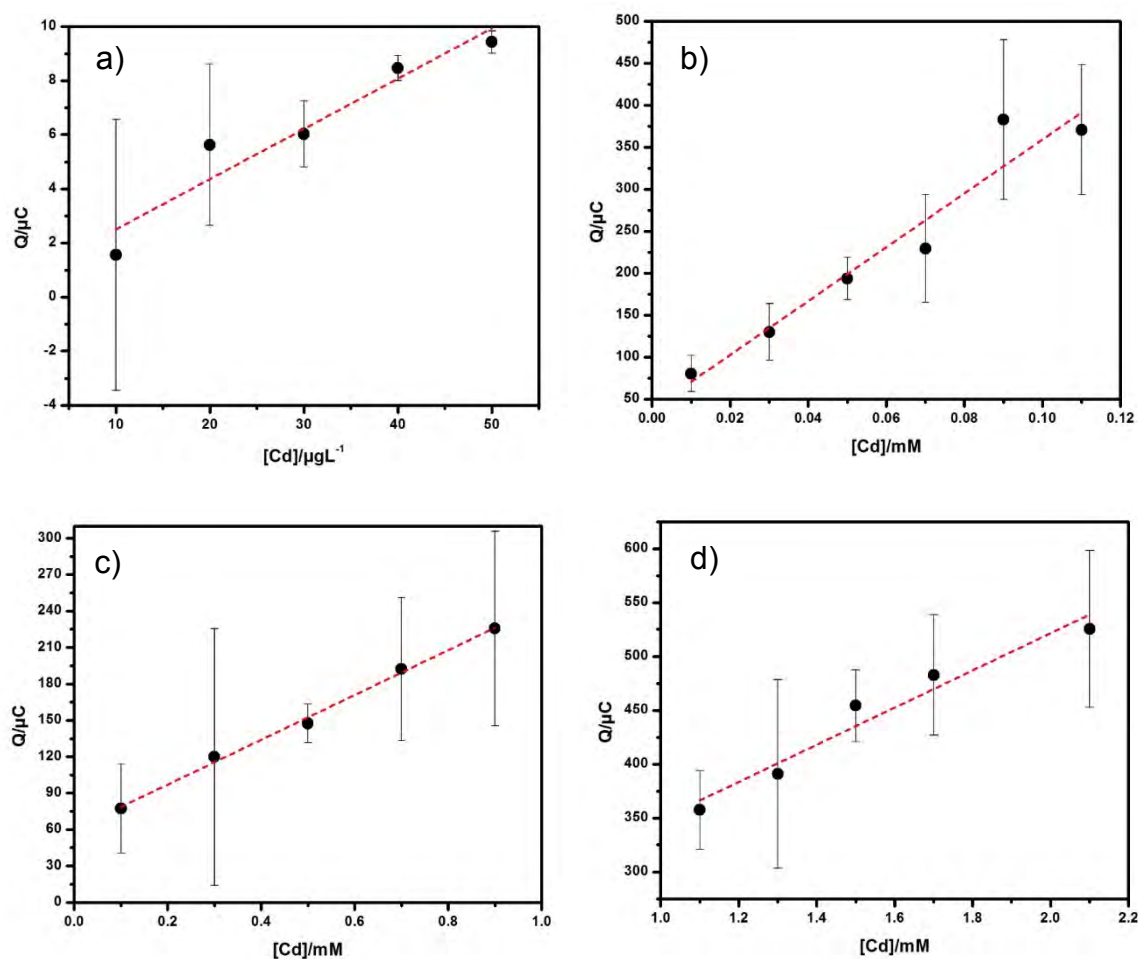


Figura 4.21 Curva de calibración de Cd(II) + KNO₃ 0.1 M, a un pulso de reducción de -0.95 V por 40 s, una $v=30$ mVs⁻¹ y pH=5, sobre electrodo de pasta carbón modificado con 4% PAA/IA. A diferentes concentraciones de Cd(II): a) 10-50 ppb (8.89×10^{-5} a 4.45×10^{-4} mM), b) 1.12×10^3 - 1.24×10^4 ppb (0.01-0.11 mM), c) 1.12×10^4 a 1.01×10^5 ppb (0.1-0.9 mM) y d) 1.24×10^5 a 2.36×10^5 ppb (1.1 a 2.1 mM).

En la **Tabla 4.1** se reportan los parámetros de los ajustes lineales de los datos experimentales obtenidos en la realización de curvas de calibración a diferentes concentraciones de Cd(II), de 8.89×10^{-5} a 2.1 mM, en electrodos de pasta de carbón modificados con PAA/IA/B-MWCNT y PAA/IA. Para cada concentración se repitió el procedimiento de detección por duplicado y/o triplicado.

Electrodo	Concentración de Cd(II)		Ecuación de ajuste lineal	R ²	Sensibilidad	LOD	LOQ
	Mín. (ppb)	Máx. (ppb)					
PAA/IA/B-MWCNT	10	70	$y = 0.15x + 2.93$	0.95	0.15	19.24	58.31
PAA/IA	10	50	$y = 0.19x + 0.64$	0.92	0.19	17.63	53.44
Electrodo	Mín. (mM)	Máx. (mM)	Ecuación de ajuste lineal	R ²	Sensibilidad	LOD	LOQ
	($\mu\text{C mM}^{-1}$)	(mM)					
PAA/IA/B-MWCNT	0.01	0.13	$y = 2289.1x + 26.49$	0.98	2289.1	0.016	0.049
	0.1	0.7	$y = 139.85x + 57.856$	0.92	139.85	0.294	0.89
	0.9	2.1	$y = 276.61x + 25.62$	0.96	276.61	0.351	1.064
PAA/IA	0.01	0.11	$y = 3205.8x + 38.58$	0.93	3205.8	0.035	0.108
	0.1	0.9	$y = 184.41x + 60.257$	0.99	184.41	0.074	0.226
	1.1	2.1	$y = 172.56x + 176.44$	0.95	172.56	0.326	0.99

Tabla 4.1 Parámetros de ajustes lineales de datos experimentales de la detección electroquímica de Cd(II), sobre los electrodos de pasta carbón modificados con 4% de PAA/IA/B-MWCNT y 4% de PAA/IA.

Con respecto a las **Figuras 4.20** y **4.21**, y en base a la **Tabla 4.1** se puede observar que a concentraciones pequeñas de cadmio, alrededor del límite máximo permisible [8.89×10^{-5} a 0.13 mM (10 ppb a 1.49×10^4 ppb)], acompañadas de un periodo de acumulación de 10 min, el electrodo PAA/IA fue más sensible que el electrodo PAA/IA/B-MWCNT, a pesar de presentar correlaciones lineales (R^2) menores. Igualmente, este mismo comportamiento es visible a concentraciones más altas con tiempos de acumulación de 2 min, de 0.1 a 0.9 mM (de 1.12×10^4 a 1.01×10^5 ppb), es decir, el electrodo modificado con PAA/IA presento una mayor sensibilidad y un mejor ajuste en comparación con el electrodo PAA/IA/B-MWCNT. Sin embargo, en un intervalo de concentración de 0.9 a 2.1 mM (de 1.01×10^5 a 2.36×10^5 ppb), el electrodo PAA/IA/B-MWCNT brindó una mejor sensibilidad que

el electrodo PAA/IA a pesar de presentar correlaciones lineales similares. En vista de lo anterior, se propone que las variaciones en las R^2 podrían estar asociadas con el hecho de que los hidrogeles no se encuentran distribuidos uniformemente en las pastas de carbón (Bejarano et al., 2014). Este comportamiento es similar al que reportó Katime & Rodríguez (2002), ya que dichos autores describieron que la adsorción de Cd(II) y otros iones metálicos es imperceptible a concentraciones menores que 0.01 mM, al rebasar dicha concentración es más probable que se produzcan interacciones entre los grupos carboxílicos del hidrogel y el Cd(II) en solución, dando lugar a la formación de compuestos de coordinación. De hecho, especificaron que este fenómeno es notorio dado que va acompañado de disminuciones en el pH de la solución donde se encuentra inmerso el hidrogel. Adicionalmente, explicaron que la formación de los compuestos de coordinación es inversamente proporcional al hinchamiento del polímero, es decir, ambos procesos son competitivos. En primera instancia cuando el hidrogel entra en contacto con una solución rica en Cd(II), este tiende a hincharse pero posteriormente disminuirá su tamaño debido a que se forman compuestos de coordinación que originan que el hidrogel disminuya su tamaño.

Aunado a lo anterior es posible que los B-MWCNT contenidos en la red polimérica no sean sensibles a concentraciones bajas de cadmio. En este sentido, es importante mencionar que estos nanotubos fueron utilizados para la remoción de Cd(II) en soluciones modelo a concentraciones mayores que 0.1 mM (Pérez et al., 2009). Por otro lado, no existe un estudio que ejemplifique su utilización para la elaboración de sensores electroquímicos de iones metálicos. Contrariamente, se han usado en la construcción de biosensores para la detección de Hemoglobina (Jia et al., 2005), Colina (Keihan et al., 2014), Prometazina (Primo et al., 2014), Dopamina (Yang et al., 2014) y ADN (Liu et al., 2014).

Retomando la **Tabla 4.1**, se puede apreciar que los LODs y LOQs que ahí se presentan en su mayoría son menores para electrodo PAA/IA que para el electrodo PAA/IA/B-MWCNT, a excepción del intervalo que va 0.01 a 0.13 mM (de 1.12×10^3 a 1.46×10^4 ppb), donde dichos valores son menores para el electrodo

modificado con PAA/IA/B-MWCNT. En relación a los LODs que se obtuvieron en este trabajo en comparación con los de la **sección 1.2.9**, es observable que los de los electrodos PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT son mucho mayores. Además, es importante mantener en consideración que en dichos estudios no se utilizaron sensores elaborados a base de hidrogeles y que su contenido en nanotubos fue mayor, este último aspecto pudo haber contribuido a que se obtuvieran límites de detección muchísimo más bajos, p.ej. 0.3 ppb (Luo et al., 2013). Asimismo, las futuras aplicaciones que se le puedan dar a los sensores elaborados en esta tesis podrían repercutir en su desempeño, ya que si lo que se desea es que detecte Cd(II) en muestras de agua potable, será necesario que estos dispositivos posean LODs más pequeños. Por el contrario, si lo que se busca es detectar cadmio en una muestra de agua residual, bien podrían ser útiles puesto que detectan concentraciones altas, sin embargo se tendrían que evaluar las mermas que originarían la interferencia de otros iones en la respuesta de los electrodos.

Por otra parte, como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, Bejarano et al. (2014) emplearon electrodos de pasta de carbón modificados con hidrogeles de poli(ácido acrílico)/óxido de grafeno para la detección de Cd(II), y entre sus resultados obtuvieron que dichos hidrogeles fueron capaces de detectar concentraciones menores que 0.1 mM. Asimismo, mencionan que su hidrogel modificado con óxido de grafeno y 10% de neutralización, es más sensible que uno sin modificación, debido a que el óxido de grafeno provee sitios reactivos que mejoran la conductividad eléctrica del material y por ende la detección de Cd(II) resulta favorecida; adicionalmente, sugieren que los grupos funcionales oxigenados del óxido de grafeno pueden servir como sitios de adsorción de Cd(II).

En la **Tabla 4.2** se presentan los ajustes lineales de los datos experimentales obtenidos en la realización de curvas de calibración de Cd(II) a concentraciones de 0.01 a 1.5 mM para electrodos de pasta de carbón modificados con PAA-OG a diferentes porcentajes de neutralización, 0, 10 y 20%.

Electrodo	Concentración de Cd(II)		Ecuación de ajuste lineal	R ²
	Mín. (mM)	Máx. (mM)		
PAA-GO 0N	0.01	1.0	$y = 30.84x - 0.215$	0.99
PAA-GO 10N	0.01	1.5	$y = 24.33x - 1.247$	0.98
PAA-GO 20N	0.1	1.0	$y = 11.06x - 1.194$	0.96

Tabla 4.2 Parámetros de ajustes lineales de datos experimentales de la detección electroquímica de Cd(II), sobre los electrodos de pasta carbón modificados con 4% de PAA-GO 0N, PAA-GO 10N y PAA-GO 20N (Bejarano et al., 2014).

Comparando las **Tablas 4.1** y **4.2**, se puede observar que el electrodo modificado con PAA/IA/B-MWCNT presentó mejores sensibilidades que los de Bejarano et al. (2014), además fue capaz de detectar concentraciones más pequeñas de Cd(II), en el orden de ppb. Por ejemplo, si tomamos en consideración que el PAA-GO 10N y el PAA/IA/B-MWCNT (7% de neutralización) tiene porcentajes de neutralización similares, el electrodo PAA/IA/B-MWCNT obtuvo una sensibilidad 94 veces mayor que el PAA-GO 10N, en un intervalo de 0.01 a 0.13 mM.

Efecto del tiempo de acumulación de Cd(II) en los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT

En esta sección se retomó el efecto del tiempo de acumulación de cadmio sobre los electrodos de pasta de carbón modificados con los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT, para evaluar el rol que desempeñan los B-MWCNT en la red polimérica. En la **Figura 4.22** se muestran las variaciones de carga eléctrica consumida durante la microelectrólisis de Cd(II), en función de distintos intervalos de acumulación para una concentración 1.0 mM (1.16×10^5 ppb) de este analito. En la gráfica se puede observar que el hidrogel PAA/IA alcanzó su máxima capacidad de acumulación a los 6 minutos, después de ese tiempo la carga disminuyó, posiblemente debido a que se saturaron los carboxilatos disponibles para la formación de compuestos de coordinación con Cd(II). En cambio, el electrodo modificado con PAA/IA/B-MWCNT logró una saturación a los 12 minutos, enseguida la carga también decreció, ya que probablemente este

material requirió más tiempo para lograr un equilibrio dado que contiene un mayor número de grupos carboxílicos, gracias a que los B-MWCNT también poseen este tipo de funcionalización, lo cual hace que el hidrogel tenga una mayor capacidad de formación de compuestos de coordinación con Cd(II). Esto concuerda con lo reportado por Pérez et al. (2009), es decir, que los B-MWCNT fueron capaces de remover Cd(II). Además, es importante recordar que los nanotubos actúan como agentes entrecruzantes, entonces confieren cierta resistencia a la difusión de agua en el PAA/IA/B-MWCNT, por lo tanto se retarda su tiempo de saturación.

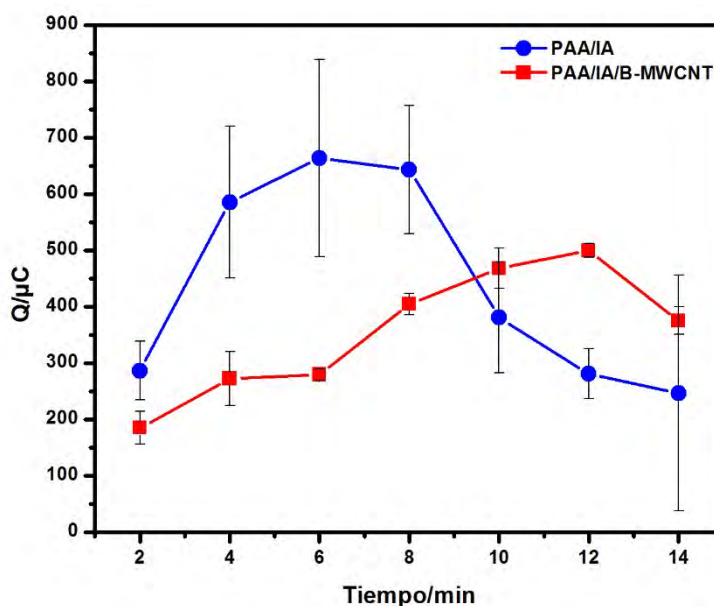


Figura 4.22 Efecto del tiempo de acumulación en electrodos de pasta de carbón modificados con PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT en solución de Cd(II) 1.0 mM + KNO₃ 0.1 M, a un pulso de reducción de -0.95 V por 40 s, una $v=30 \text{ mVs}^{-1}$ y pH=5.

Al comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los de Bejarano et al. (2014), es notable que a 6 minutos de acumulación su electrodo modificado con hidrogel de poli(ácido acrílico) neutralizado al 10% (PAA 10N), alcanzó una corriente de 37.0 μA ; en contraste, el electrodo de PAA/IA brindó una corriente de 62.5 μA . Por otro lado, su electrodo modificado con hidrogel de poli(ácido acrílico)/óxido de grafeno neutralizado al 10% (PAA-GO 10N), exhibió una corriente de 71.5 μA para 12 minutos de acumulación; mientras que, el electrodo PAA/IA/B-MWCNT de este trabajo alcanzó una corriente de 70.3 μA . Es evidente

que el electrodo modificado con PAA/IA posee una mayor capacidad adsorción de Cd(II), en comparación con el PAA 10N, la cual podría estar vinculado con un mayor número de grupos carboxílicos contenidos en el hidrogel de PAA/IA. Contrariamente, el electrodo PAA/IA/B-MWCNT presentó una corriente muy similar a la del PAA-GO 10N, esto podría indicar que los materiales carbonosos contenidos en sus estructuras mejoran la capacidad de absorción de los hidrogeles y amplifican la señal de detección de Cd(II); no obstante, debido a que tanto el OG como los B-MWCNT se comportan como agentes entrecruzantes en los polímeros, estos podrían estar restringiendo el proceso de difusión del analito dentro de los hidrogeles, quizás esta es la razón por la cual requieren más tiempo para saturarse. Asimismo, los resultados obtenidos en este experimento son comparables con los de las pruebas de hinchamiento, ya que a pH 5.0 el hidrogel PAA/IA absorbió más agua el PAA/IA/B-MWCNT.

En resumen, esta prueba sirvió para identificar que la utilización de un tiempo de acumulación de 2 minutos garantiza que la superficie del electrodo no se sature por completo. Además, como se mencionó en la **sección 4.1.7.1**, la aplicación de tiempos mayores a 2 minutos podría ocasionar que los hidrogeles comiencen a fragmentarse, situación que no es deseable dado que podría ocasionar lecturas poco confiables y carentes de reproducibilidad.

5.1 Conclusiones

- Se sintetizaron exitosamente hidrogeles de PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT mediante polimerización por radicales libres.
- El análisis por espectroscopia de infrarrojo demostró que los hidrogeles sintetizados contienen grupos ácidos carboxílicos, los cuales en su forma ionizada son capaces de coordinarse con iones Cd(II).
- Los B-MWCNT embebidos en la red polimérica de PAA/IA/B-MWCNT actuaron como agentes entrecruzantes, ocasionando disminuciones en su capacidad de hinchamiento, esto en comparación con un hidrogel sin modificación (PAA/IA).
- La capacidad de absorción de agua de los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT fue dependiente del pH de trabajo, siendo mejor a un pH de 6.6 que a pH 5.0, debido a que a dicho valor de pH aumentó el número de repulsiones electrostáticas que generaron una mayor extensión de las cadenas poliméricas.
- Los hidrogeles sintetizados en este trabajo, en comparación con los de Bejarano et al. (2014), presentaron una mayor absorción de agua, dado que el IA les proporcionó más grupos carboxílicos a su red polimérica, pese a que su grado de neutralización fue ligeramente menor (7%).
- El análisis morfológico reveló que el hidrogel PAA/IA posee una estructura porosa, a través de la cual es factible que el Cd(II) pueda difundir para formar compuestos de coordinación con los grupos carboxílicos del material.
- Mediante el PCC se confirmó que trabajar a pH 5.0 garantizó que los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT tuvieran carga negativa, por lo tanto fue posible que el Cd(II) formara compuestos de coordinación con los grupos carboxilato de los polímeros.
- La detección electroquímica de cadmio mediante electrodos de pasta de carbón modificados con hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT, permitió

confirmar que dichos materiales son capaces de pre-concentrar Cd(II), y en consecuencia brindar señales electroanalíticas derivadas de su re-oxidación mediante técnicas voltamperométricas de redisolución anódica.

- Al igual que Bejarano et al. (2014), se consideró que los problemas de reproducibilidad en electrodos de pasta de carbón modificados con hidrogeles, como los de este trabajo, están asociados a la poca homogeneidad de los componentes que los integran.
- En la realización de las curvas de calibración de Cd(II) se identificó que la reproducibilidad en las repeticiones, por duplicado y/o triplicado, para cada punto de concentración se dificultaba debido a que la dispersión de los nanocompositos no es tan homogénea en la pasta de carbón. Sin embargo, fue posible obtener curvas de calibración para los electrodos PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT, ya que hubo aumentos en la carga acumulada derivados del incremento en la concentración de Cd(II) en solución.
- Los electrodos elaborados en este trabajo fueron capaces de detectar 10 ppb de Cd(II). No obstante, es necesario continuar optimizando sus condiciones de trabajo para poder alcanzar niveles de detección más bajos, similares a los que están estipulados como límite máximo permisible en agua para uso y consumo humano (3 - 5 ppb).
- Los electrodos de pasta de carbón modificados con hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT, presentaron mayor sensibilidad y capacidad de absorción de agua que los de Bejarano et al. (2014).

5.2 Perspectivas

- Encontrar una metodología más apropiada para dispersar a los B-MWCNT, previo a su utilización como materiales modificadores en electrodos de pasta de carbón y carbón vítreo, ya que si se garantizará una dispersión completamente homogénea se obtendrían respuestas voltamperométricas más definidas en la detección de Cd(II).
- Explorar nuevas metodologías para inmovilizar a los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT en electrodos de pasta de carbón, dado que la trituración mecánica y el tamizado de los polímeros podrían no ser estrategias efectivas en la obtención de respuestas más reproducibles, pues si en la preparación de los electrodos no se mezclan todos los componentes de manera uniforme los problemas de reproducibilidad persistirán.
- Evaluar si un mayor contenido de B-MWCNT en el hidrogel PAA/IA/B-MWCNT, mayor que el 0.01%, amplifica la señal de detección de Cd(II).
- Determinar el rol que desempeñan los hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT como agentes modificantes en electrodos de pasta de carbón al incrementar su porcentaje de modificación en los electrodos, mayor que el 4%, para delimitar si estos merman la señal de detección de Cd(II).
- Determinar si un mayor grado de oxidación en los B-MWCNT permite que se dispersen mejor en una matriz polimérica de PAA/IA.
- Identificar si alguno de los puntos anteriores contribuye en la obtención de LODs más cercanos a los niveles recomendados de cadmio en agua potable, de 3 a 5 ppb.

ANEXO I. Detección electroquímica de arsénico

Al igual que el cadmio, el arsénico es un elemento perjudicial para la salud. En países como China, Argentina, Japón, la India, Bangladesh y México, la contaminación de agua subterránea con arsénico supera el límite recomendado por la Organización Mundial de la Salud, $10 \mu\text{gL}^{-1}$ (WHO, 2011). En el caso particular de México, son varios los estados que se han visto impactados por la presencia de arsénico, por ejemplo, en San Luis Potosí se han identificado concentraciones entre 4800 y 7000 μgL^{-1} de arsénico en muestras de agua de pozo y canales de agua de mina (Monroy et al., 2002); asimismo en Chihuahua, Sonora, Hidalgo, Baja California Sur, Michoacán, Puebla, Coahuila y Durango se han reportado concentraciones de 2 - 1000 μgL^{-1} de dicho contaminante (CONAGUA, 2000; CONAGUA-IMTA, 1992; Wyatt, 1998; Armienta, 2001; Carrillo et al., 2000; Birkle & Merkel, 2000; González et al., 2001).

Dada la toxicidad del arsénico, también es indispensable contar con instrumentos apropiados para su cuantificación, como por ejemplo sensores electroquímicos, los cuales pueden modificarse con nanomateriales para hacerlos más afines a dicho elemento. Los nanotubos de carbono son un material que se ha utilizado exitosamente en el desarrollo de sensores electroquímicos, ya que presentan excelentes propiedades físicas y químicas; adicionalmente, dichas propiedades pueden mejorarse si se les modifica. En este sentido, los B-MWCNT sintetizados por Pérez et al. (2009) no sólo contienen nitrógeno, sino también óxidos de hierro. Este material se usó en su forma oxidada para la remoción de Cd(II) y Pb(II) en soluciones modelo, mediante isoterma de adsorción se determinó una capacidad máxima de adsorción (q_{max}) de 9.33×10^3 y $2.88 \times 10^4 \mu\text{g/g}$, respectivamente, a pH 5.0.

En relación a los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), diversos autores han reportado su aplicación como materiales modificadores para la elaboración de sensores en la detección de arsénico, por ejemplo Yusof et al. (2011) y Daud et al. (2012) los usaron para modificar electrodos de platino; mientras que Xiao et al. (2008), así como Shin y Hong (2010) los depositaron

sobre electrodos de carbón vítreo. Asimismo, Teixeira et al. (2014) los utilizaron para confeccionar un electrodo de pasta de carbón modificado.

Por otro lado, se han reportado que la reducción electroquímica de arsénico se ve favorecida en presencia de distintos oxi(hidróxidos) de hierro cuando estos son incorporados en la construcción de sensores electroquímicos, lo cual ha permitido alcanzar límites de detección bastante bajos (Cepriá et al., 2007; Cepriá et al., 2009; Noskova et al., 2012; Gao et al., 2013; Toral, 2013). Sin embargo, hasta la fecha no existe estudio alguno que reporte la cuantificación de arsénico en presencia de nanotubos tipo bambú, pero si para la detección de biomoléculas (Keihan et al., 2014; Primo et al., 2014; Yang et al., 2014; Liu et al., 2014).

Como parte de este trabajo de tesis también se llevó a cabo detección electroquímica de As(V), ya que se estimó que los B-MWCNT permitirían la detección electroquímica del analito mediante electrodos de pasta de carbón en concentraciones menores a las recomendadas en agua para uso y consumo humano, debido a que tanto el nitrógeno como los óxidos de hierro favorecen la reducción electroquímica del arsénico sobre la superficie de los electrodos. Esta hipótesis surgió a partir experimentos de adsorción de As(V), de los cuales se obtuvo una isoterma de adsorción, que se muestra en la **Figura 1**, previo a la detección electroquímica del mismo. **Mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir, adsorción en monocapa, se confirmó que los B-MWCNT adsorben arsénico, alcanzándose una q_{max} (capacidad máxima de adsorción) de 60.074 $\mu\text{g/g}$, entonces es factible su utilización como material modificante para la elaboración de electrodos dado que los B-MWCNT son capaces de pre-concentrar As(V) y por consiguiente favorecer su detección electroquímica.**

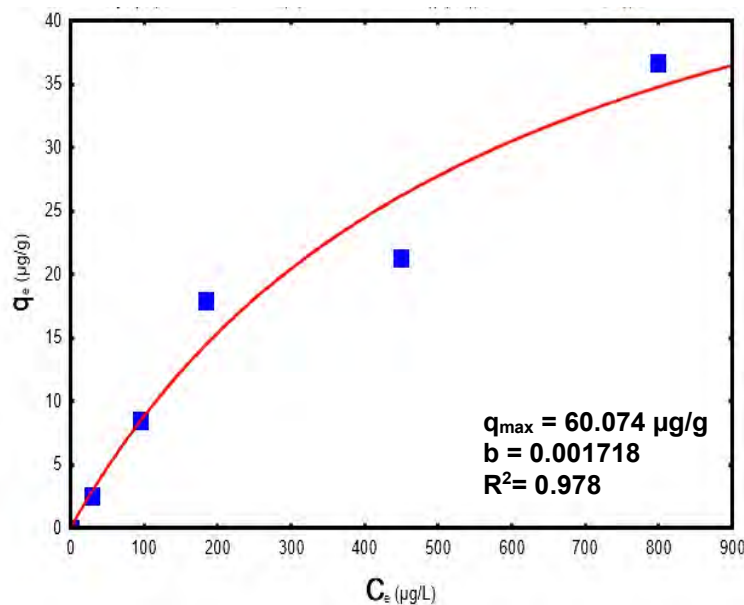


Figura 1. Isoterma de adsorción de As(V) en B-MWCNT prístinos a 25°C y pH 7.0.

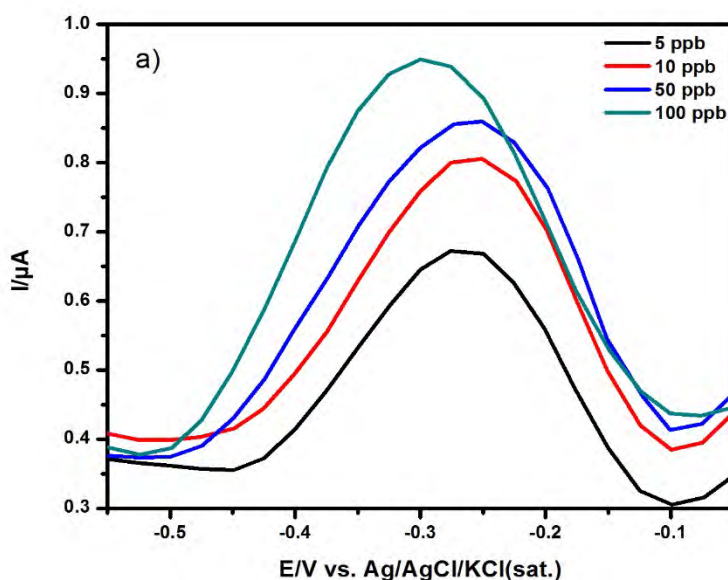
En la **Figura 2** se muestran las respuestas voltamperométricas de As(V) para concentraciones de 5 - 100 µg/L y el ajuste lineal de valores de corriente en función de la variación de concentración de As(V) en un electrodo de pasta de carbón modificado con 10% de B-MWCNT prístinos, se obtuvo un R^2 de 0.98 en un intervalo de detección de 5 - 100 µg/L con una sensibilidad de 0.002 µA/µg/L⁻¹. No obstante, la reproducibilidad en las mediciones es mínima ya que tanto la línea base como la anchura de los picos son variables y tienden a modificarse al incrementar la concentración de arsénico (5 - 1500 µg/L⁻¹), situación que no es deseable debido a que afecta la evaluación de las respuestas voltamperométricas (**Figura 3**). La baja reproducibilidad pudo ser consecuencia de una distribución poco homogénea de los B-MWCNT en la pasta de carbón, dado que para la preparación del electrodo todos los componentes (grafito, parafina y B-MWCNT) se mezclaron de forma manual.

Adicionalmente, es importa aclarar que el contenido en hierro (5.6% en peso) de los B-MWCNT no tuvo algún efecto significativo en la detección de As(V), se esperaba que los óxidos de hierro mejoraran su señal de detección brindando respuestas definidas como las de Toral (2013), pero no fue así, probablemente

este efecto no fue visible dado que el contenido de los B-MWCNT dentro de la pasta fue mínimo (10%), por consiguiente el porcentaje de hierro fue aún menor.

Con la finalidad de solucionar los problemas de reproducibilidad en la detección de As(V), se buscó hacer a los B-MWCNT más hidrófilos para dispersarlos de manera más efectiva en la pasta de carbón. Los nanotubos se oxidaron parcialmente mediante una oxidación térmica, con 10 y 20% de pérdida en peso, no sólo para promover la formación de grupos oxigenados, sino también para remover carbono amorfo y preservar el contenido en óxidos hierro del material, ya que se sabe que estos compuestos facilitan la reducción electroquímica de arsénico.

Los disolventes que se utilizaron para dispersar a los B-MWCNT con 10% de oxidación en solución (3 mgmL^{-1}) fueron agua desionizada, isopropanol, THF y DMF. En la **Figura 4** se puede observar que la mejor dispersión se obtuvo con DMF, aunque esta no fue completamente homogénea si fue la que permaneció estable (sin precipitar) por más tiempo. Para evaluar el efecto de los B-MWCNT como elementos amplificadores de una señal eléctrica, estos se depositaron sobre un electrodo de carbón vítreo por goteo de la suspensión de B-MWCNT/DMF, y se estudió su respuesta voltamperométrica con el par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ después de la evaporación del disolvente.



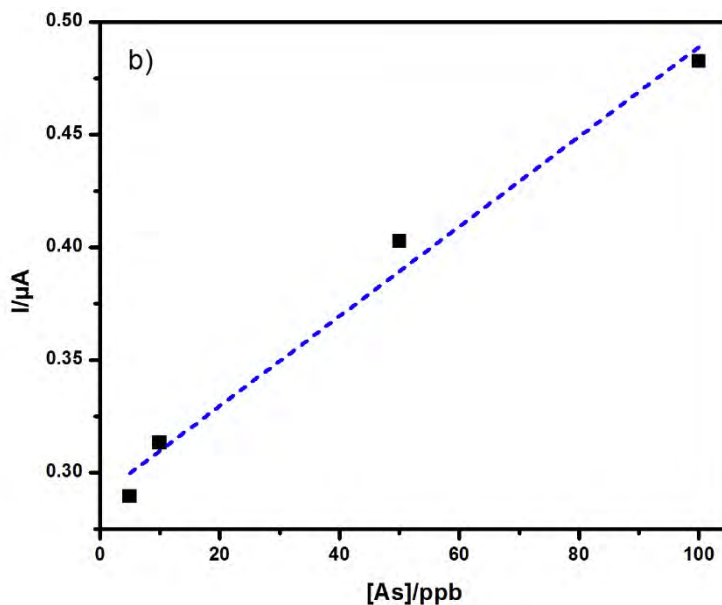


Figura 2. a) Respuestas voltamperométricas de onda cuadrada y b) curva de calibración de As(V) + NaNO₃ 0.1 M, a un pulso de reducción de -0.7 V por 120 s, una $\nu=100 \text{ mVs}^{-1}$ y pH=2.5, sobre electrodo de pasta de carbón modificado con 10% de B-MWCNT prístinos.

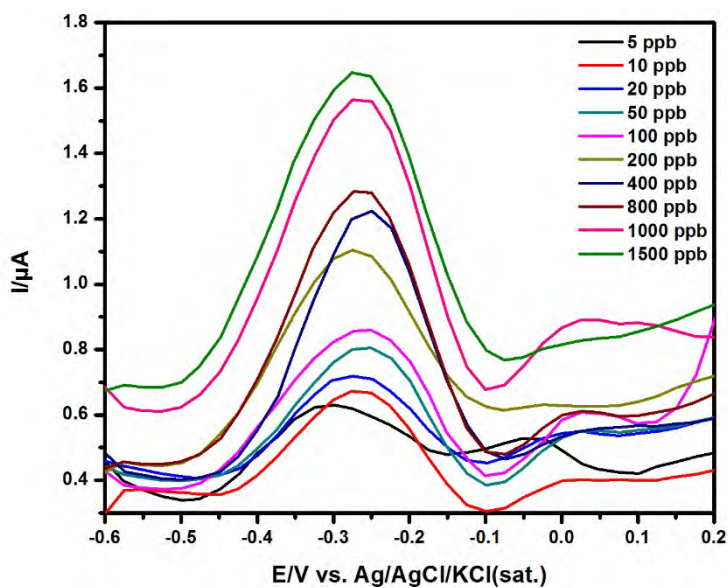


Figura 3. Respuestas voltamperométricas de onda cuadrada sobre electrodo de pasta de carbón modificado con 10% de B-MWCNT prístinos, en solución de As(V) + NaNO₃ 0.1 M, a un pulso de reducción de -0.7 V por 120 s, una $\nu=100 \text{ mVs}^{-1}$ y pH=2.5.



Figura 4. *Dispersión de B-MWCNT con 10% de oxidación en agua desionizada, isopropanol, THF y DMF.*

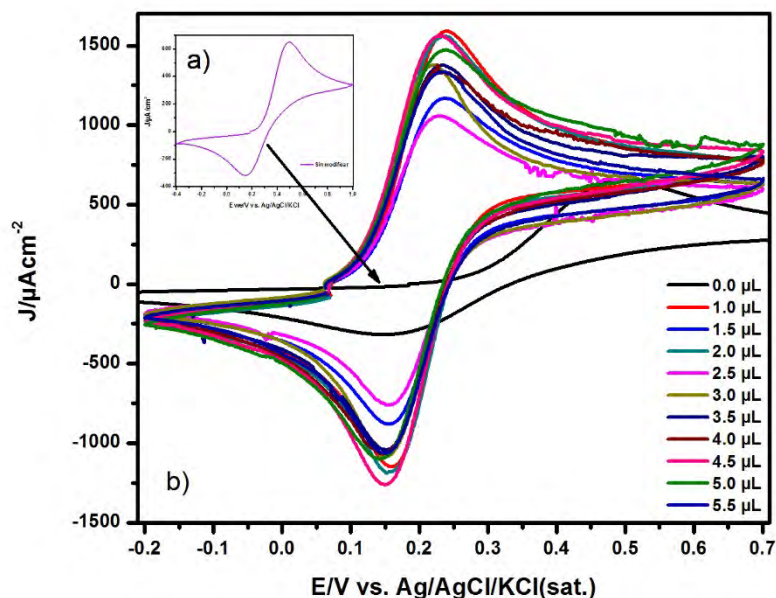
En la **Figura 5** se puede apreciar que el carbón vítreo desnudo (**5-a**) brinda una densidad de corriente anódica muy pequeña de $643.4 \mu\text{Acm}^{-2}$, con una separación de picos de ΔE_p de 0.35 V. En cambio, cuando se depositó una película de B-MWCNT sobre la superficie del electrodo, la respuesta en corriente incrementó en función del grado de oxidación del material y además la separación de picos anódico y catódico disminuyó, 0.08, 0.079 y 0.073 V para B-MWCNT-p, B-MWCNT-10x y B-MWCNT-20x, respectivamente, comportamiento que indica un aumento en la velocidad de transferencia de electrón en la superficie del electrodo. En la **Tabla 1** se muestran los valores de densidad de corriente para la primera ($1.0 \mu\text{L}$) y última ($5.5 \mu\text{L}$) adición de 3 mgmL^{-1} de B-MWCNT. En todos los casos es notorio que la corriente tiende amplificarse al aumentar la concentración de nanotubos depositada en el electrodo. Si bien los B-MWCNT con 20% de oxidación incrementaron la intensidad de corriente considerablemente después de depositar un volumen de hasta $4.5 \mu\text{L}$, también se observó que en las adiciones consecutivas (5.0 y $5.5 \mu\text{L}$) la corriente empezó a disminuir (**5-d**). Este mismo efecto es visible para los nanotubos prístinos, sólo que estos no presentan una tendencia definida ya que la corriente aumenta y disminuye constantemente (**5-b**). Cabe mencionar que este mismo comportamiento fue evidente en electrodos de pasta de carbón modificados con B-MWCNT prístinos utilizados en la detección de As(V). Los B-MWCNT con 10% de oxidación mostraron el mejor desempeño (**5-c**), dado que a medida que se incrementó la concentración de nanotubos se amplificó la respuesta del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, por ende se decidió utilizar este material

para futuras pruebas; sin embargo cuando los B-MWCNT con 10% de oxidación se emplearon en la detección de As(V), las respuestas voltamperométricas obtenidas continuaron siendo irreproducibles, entonces se decidió probar otro ion.

El ion seleccionado fue Cd(II), ya que se sabe que los B-MWCNT usados en esta tesis fueron utilizados con anterioridad para remoción de Cd(II) en soluciones modelo (Pérez et al., 2009). En dicho estudio se encontró que los B-MWCNT oxidados poseen una q_{\max} de 9329.2 $\mu\text{g/g}$, por lo tanto es viable aplicarlos como agentes pre-concentradores en la detección de Cd(II).

B-MWCNT	J_{pa} (μAcm^{-2})	
	Inicial (1.0 μL)	Final (5.5 μL)
Prístinos	1615.9	1367.5
10% oxidación	1835.6	6090.4
20% oxidación	3475.4	7042.6

Tabla 1. Evaluación de densidad de corriente del pico anódico con $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para 3 mgmL^{-1} de B-MWCNT.



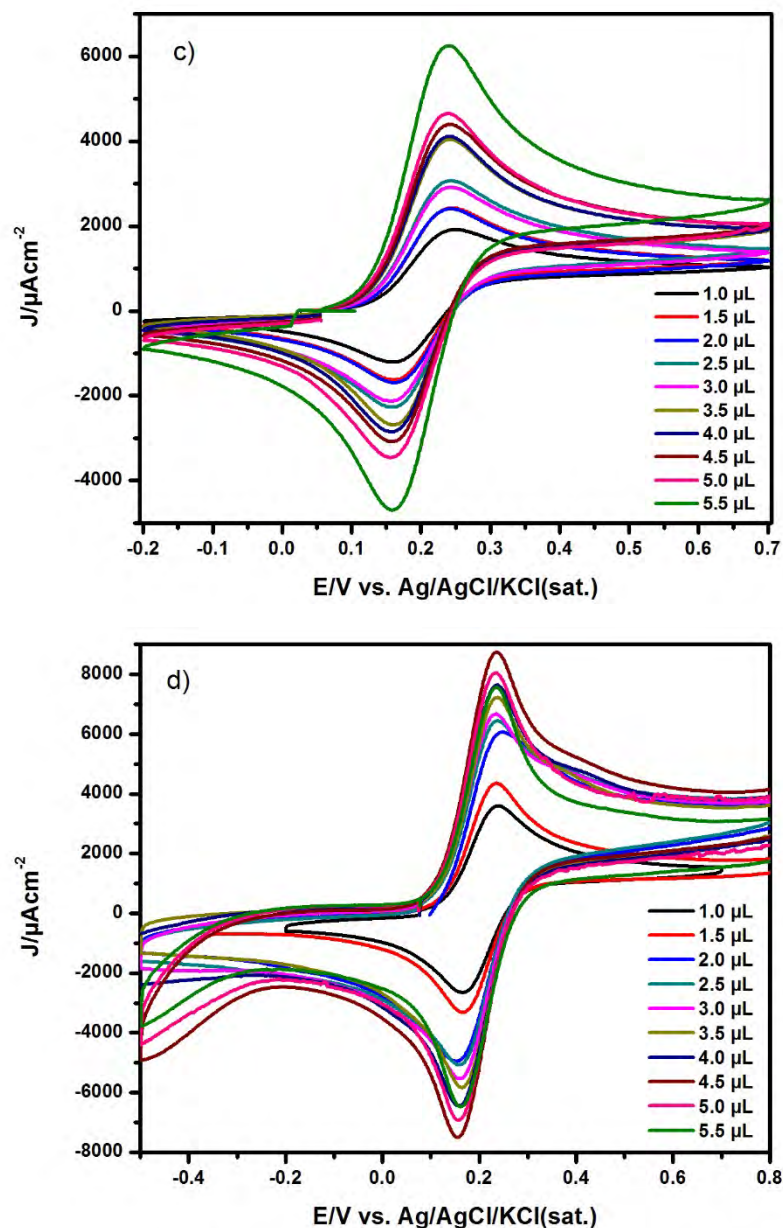


Figura 5. Respuestas voltamperométricas de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 0.01 M + KCl 0.1 M en electrodos de carbón vítreo modificados con: b) B-MWCNT prístinos, c) B-MWCNT con 10% oxidación y d) B-MWCNT con 20% oxidación, y electrodo de carbón vítreo sin modificación: a) sin nanotubos, a una $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ en dirección anódica.

En la **Figura 6** se muestran las respuestas voltamperométricas de onda cuadrada de Cd(II) sobre electrodos de carbón vítreo modificados con 3.5 μL de B-MWCNT, cantidad suficiente para cubrir la superficie de los electrodos, se observó un pico

de oxidación más intenso y definido a un potencial pico de -0.65 V con una densidad de corriente de $1454.8\ \mu\text{Acm}^{-2}$ para el electrodo modificado con B-MWCNT al 10% de oxidación; mientras que para el electrodo con B-MWCNT prístinos, el pico de oxidación se desplazó a -0.63 V con una densidad de corriente aproximada de $447.6\ \mu\text{Acm}^{-2}$; contrariamente, el pico no se pudo distinguir en el electrodo modificado con B-MWCNT al 20% de oxidación. No obstante, se decidió no continuar trabajando con estos electrodos porque los problemas de reproducibilidad persistieron, es decir, tanto la línea base como la anchura de los picos se mantuvieron variables en cada prueba, además no fue posible volver a reutilizar la superficie más de una vez puesto que la señal de detección disminuía o simplemente no se observaba, se cree que los problemas de irreproducibilidad derivaron de la distribución poco homogénea de los B-MWCNT en DMF, por ende no se pudo garantizar que siempre se depositó la misma cantidad de nanotubos en la superficie del carbón vítreo.

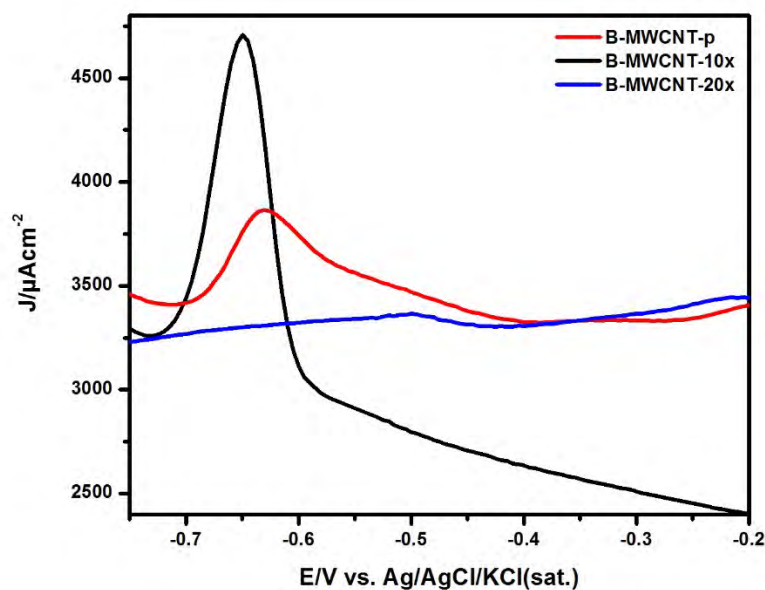


Figura 6. Voltamperometría de onda cuadrada sobre electrodos de carbón vítreo modificados con B-MWCNT prístinos y oxidados, en solución de $\text{Cd(II)}\ 2.0\ \text{mM} + \text{KNO}_3\ 0.1\ \text{M}$, a un pulso de reducción de $-0.9\ \text{V}$ por $2\ \text{min}$, una $\nu=33.3\ \text{mVs}^{-1}$ y $\text{pH}=5$.

Estos resultados, dieron indicio de que se requería de una matriz con naturaleza polielectrolítica que permitiera no solamente mejorar la dispersión de los B-MWCNT, sino también una mejor humectación en una solución electrolítica. Para ello se propuso el uso de hidrogeles.

Electrodos de pasta de carbón modificados con B-MWCNT, PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT

En la **Figura 7** se presentan las respuestas voltamperométricas de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en electrodos de pasta de carbón (EPC) sin modificar y modificados con 1% de B-MWCNT prístinos y oxidados al 10 y 20%. En dicha figura es visible que cuando los B-MWCNT se encuentran inmersos en una pasta de carbón, estos no mejoran la respuesta de los electrodos de pasta modificados, más bien tienden a minimizarla, por el contrario un electrodo de pasta de carbón sin modificación presentó una densidad de corriente anódica y catódica ligeramente mayor que la del modificado con B-MWCNT al 20% de oxidación. Aparentemente, la forma en que se inmovilizaron los nanotubos no fue del todo efectiva, las pastas de carbón se elaboraron dispersando B-MWCNT, grafito y agente aglomerante en DMF, la mezcla resultante se mantuvo en agitación constante a 50 °C hasta la total evaporación del disolvente, posteriormente se trituró manualmente y se empaco un tubo plástico. Otra opción es emplear un mayor contenido de B-MWCNT en la preparación de los electrodos para poder apreciar una contribución significativa de ellos al evaluar su respuesta con el par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, puesto que una modificación al 1% podría no ser representativa.

Por otro lado, en la **Figura 8** se muestra la respuesta voltamperométrica de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sobre electrodos de pasta de carbón modificados con 4% de hidrogel PAA/IA y 4% de hidrogel PAA/IA/B-MWCNT para evaluar la influencia de los B-MWCNT. Como se mencionó en la **sección 4.1.7**, la intensidad de corriente de pico anódica y catódica del EPC sin modificar fue hasta mil veces mayor que las que exhibió el par redox sobre los electrodos modificados con hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT, quizás debido a que al pH de trabajo del estándar la carga de los hidrogeles era negativa, al igual que la del anión

ferricianuro, entonces ocurrió una repulsión electrostática que resulto en disminuciones de corriente.

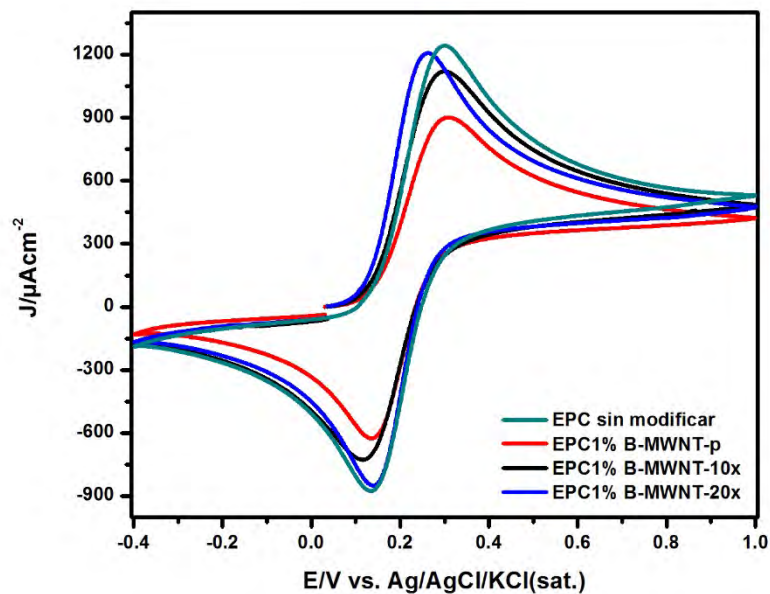


Figura 7. Respuestas voltamperométricas de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 0.01 M + KCl 0.1 M a $\text{pH}=6.4$ en electrodos de pasta de carbón sin nanotubos y modificados con 1% de B-MWCNT prístinos y oxidados, a una $\nu=20 \text{ mVs}^{-1}$ en dirección anódica.

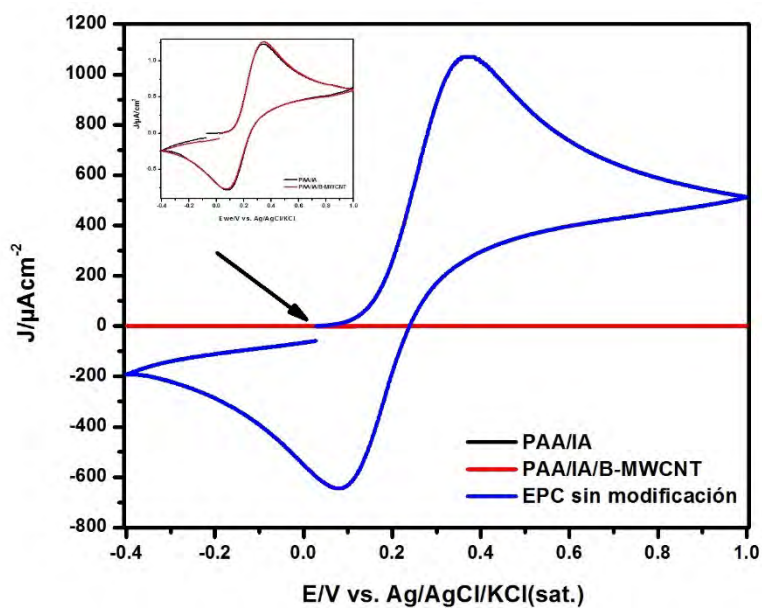


Figura 8. Respuestas voltamperométricas de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 0.01 M + KCl 0.1 M a pH=6.4 en electrodos de pasta carbón sin modificar y modificados con 4% de hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWNCT, a una $\nu=20 \text{ mVs}^{-1}$ en dirección anódica.

En la **Figura 9** se puede apreciar que todos los electrodos de pasta de carbón modificados con 1% de B-MWCNT así como uno sin modificación presentaron respuestas voltamperométricas con picos anódicos asociados a la re-oxidación del Cd(0) en solución a una concentración 2.0 mM de este analito, siendo el electrodo con 10% de oxidación el que exhibe el pico más intenso. Las respuestas voltamperométricas que se observan en las **Figuras 10 y 11** fueron las únicas que presentaron picos de oxidación a concentraciones menores que 2.0 mM, tales respuestas pertenecen a electrodos de pasta de carbón modificados con hidrogeles PAA/IA y PAA/IA/B-MWCNT, por tal razón se decidió que estos materiales se emplearían como electrodos de trabajo para la detección de Cd(II).

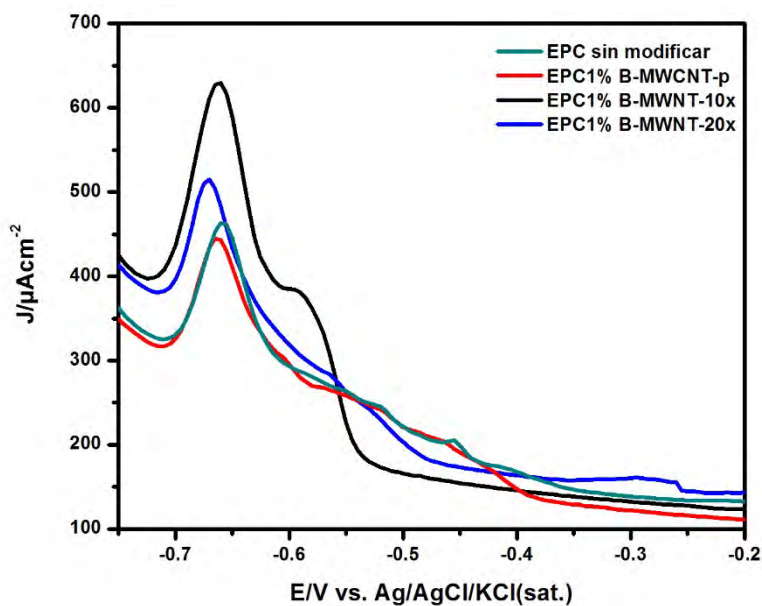


Figura 9. Voltamperometría de onda cuadrada sobre electrodos de pasta de carbón con y sin modificación de B-MWCNT prístinos y oxidados, en solución de Cd(II) 2.0 mM + KNO_3 0.1 M, a un pulso de reducción de -0.9 V por 2 min, una $\nu=33.3 \text{ mVs}^{-1}$ y pH=5.

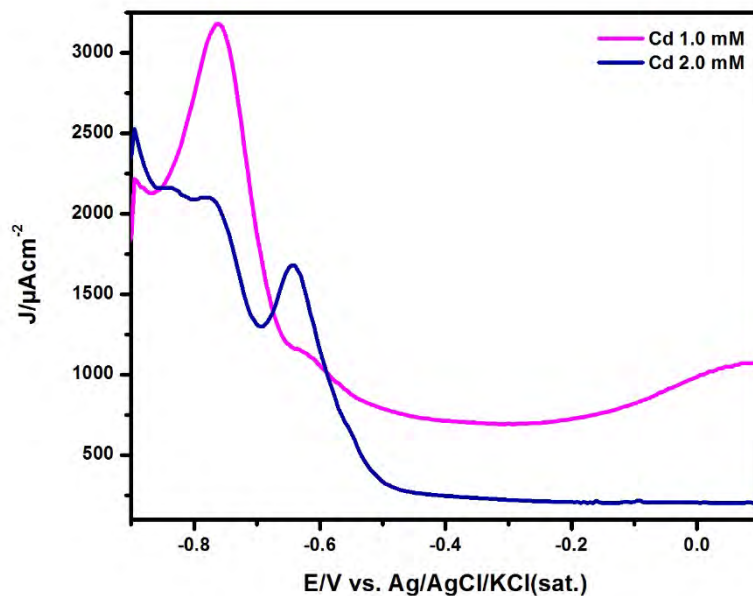


Figura 10. Voltamperometría de onda cuadrada sobre electrodo de pasta de carbón modificado con 4% de PAA/IA en soluciones de Cd(II) 1.0 y 2.0 mM + KNO_3 0.1 M, a un pulso de reducción de -0.9 V por 2 min, una $\nu=33.3 \text{ mVs}^{-1}$ y $\text{pH}=5$.

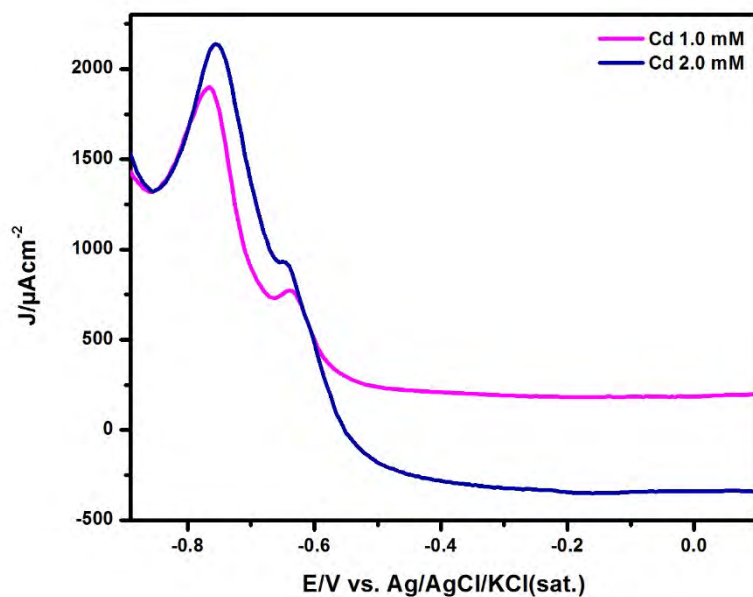


Figura 11. Voltamperometría de onda cuadrada sobre electrodo de pasta de carbón modificado con 4% de PAA/IA/B-MWCNT en soluciones de Cd(II) 1.0 y 2.0 mM + KNO_3 0.1 M, a un pulso de reducción de -0.9 V por 2 min, una $\nu=33.3 \text{ mVs}^{-1}$ y $\text{pH}=5$.

Referencias

AFKHAMI, A., BAGHERI, H., SHIRZADMEHR, A., KHOSHSAFAR, H. & HASHEMI, P., 2012. A potentiometric sensor for Cd²⁺ based on carbon nanotube paste electrode constructed from room temperature ionic liquid, ionophore and silica nanoparticles. *Electroanalysis*, Vol. 24, pp. 2176-2185.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES & DISEASE REGISTRY, 2012. Cadmium. Recuperado de: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts5.pdf>

ALVES, M.A., 2009. Capítulo 10: Técnicas electroquímicas para la determinación y especiación de arsénico en aguas. En LITTER, M.I., ARMIENTA, M.A. & FARÍAS, S.S. (Ed.), *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*, pp. 185-187, Argentina, Editorial CYTED.

ARAGAY, A. & MERKOÇI, A., 2012. Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals. *Electrochemical Acta*, Vol. 84, pp. 49-61.

ARMIENTA, M.A., VILLASEÑOR, G., RODRÍGUEZ, R., ONGLEY, L.K. & MANGO, H., 2001. The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, Mexico. *Environmental Geology*, Vol. 40, pp. 571-581.

ASHRAFI, A.M., CEROVAC, S., MUDRIC, S., GUZSVANY, V., HUSÁKOVÁ, L., URBANOVÁ, I. & VYTRAS, K., 2014. Antimony nanoparticle-multiwalled carbon nanotubes composite immobilized at carbon paste electrode for determination of trace heavy metals. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 191, pp. 320-325.

AYALA, P., ARENAL, R., RÜMMELI, M., RUBIO, A. & PICHLER, T., 2010. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon*, Vol. 48, pp. 575-586.

BAL, A., ÇEPNI, F.E., ÇAKIR, Ö., ACAR, I. & GÜÇLÜ, G., 2015. Synthesis and characterization of copolymeric and termpolymeric hydrogel-silver nanocomposites base on acrylic acid, acrylamide and itaconic acid: Investigation of their antibacterial activity against gram-negative bacteria. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 32, pp. 509-518.

BALASUBRAMANIAN, K. & BURGHARD, M., 2005. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small*, Vol. 2, pp. 180-192.

BANKS, C.E., JI, X., CROSSLEY, A. & COMPTON, R.G., 2006. Understanding the electrochemical reactivity of bamboo multiwalled carbon nanotubes: the presence of oxygenated species at tube ends may not increase electron transfer kinetics. *Electroanalysis*, Vol. 21, pp. 2137-2140.

BEKIARI, V., SOTIROPOULOU, M., BOKIAS, G. & LIANOS, P., 2008. Use of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-sodium acrylate) hydrogel to extract cationic dyes and metals from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 312, pp. 214-218.

BEJARANO, A., ESCOBAR, V.A., KLEIJN, J.M., ORTÍZ, C.A. & CHÁZARO, L.F., 2014. Electroactive Behavior Assessment of Poly(acrylic-acid)-Graphene Oxide Composite Hydrogel in the Detection of Cadmium. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, pp. 40846.

BELLINGERI, R., ALUSTIZA, F., PICCO, N., ACEVEDO, D., MOLINA, M.A., RIVERO, R., GROSSO, C., MOTTA, C., BARBERO, C. & VIVAS, A., 2015. In vitro toxicity evaluation of hydrogel-carbon nanotubes composites on intestinal cells. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 132, pp. 1-7.

BENIN, A.L., SARGENT, J.D., DALTON, M. & RODA, S., 1999. High concentrations of heavy metals in neighborhoods near ore smelters in northern Mexico. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 107, pp. 279-284.

BIRKLE, P. & MERKEL, B., 2000. Environmental impact by spill of geothermal fluids at the geothermal field Los Azufres, Michoacán, Mexico. *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 124, pp. 371-410.

BRETT, C.M.A., 2001. Electrochemical sensing for environmental monitoring. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 73, pp. 1969-1977.

CAPEL, I.D., PINNOCK, M.H., DORRELL, H.M., WILLIAMS, D.C. & GRANT, E.C., 1981. Comparison of concentrations of some trace, bulk, and toxic metals in the hair of normal and dyslexic children. *Clinical Chemistry*, Vol. 27, pp. 879-881.

CARRILLO, A., DREVER, J.I. & MARTÍNEZ M., 2000. Arsenic content and groundwater geochemistry of San Antonio el Triunfo, Carrizal y los Planes aquifers in southernmost Baja California, Mexico. *Environmental Geology*, Vol. 39, pp. 1295-1303.

CEPRIÁ, G., HAMIDA, S., LABOADA, F. & CASTILLO J.R., 2007. Direct reduction of As(V) physically attached to a graphite electrode mediated by Fe(III). *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 37, pp. 1171-1176.

CEPRIÁ, G., HAMIDA, S., LABOADA, F. & CASTILLO J.R., 2009. Electroanalytical determination of arsenic(III) and total arsenic in 1 mol L⁻¹ HCl using a carbonaceous electrode without a reducing agent. *Analytical letters*. Vol. 42, pp. 1971-1985.

CONAGUA, 2000. Prospección hidrogeológica e hidrogeoquímica en el bolsón de la Mesilla, Chihuahua, Zona de Conejos-Médanos. Junta municipal de agua y saneamiento de Juárez.

CONAGUA & IMTA, 1992. Estudio hidroquímico e isotópico del acuífero granular de la Comarca, Lagunera. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

DAI, H., 2002. Carbon nanotubes: synthesis, integration and properties. *Accounts on Chemical Research*, Vol. 35, pp. 1035-1044.

DAUD, N., YUSOF, N.A., TEE, T.W. & ABDULLAH, A.H., 2012. Electrochemical sensor for As (III) utilizing CNTs / Leucine / Nafion modified electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, pp. 175-185.

DÍAZ-BARRAGÁN, F., SANTOS, M.A., MEJIA, J.D., BATRES, L., YAÑEZ, L., CARRIZALES, L., VERA, E., DEL RAZO, L.M. & CEBRIAN, M.E., 1993. Arsenic and cadmium exposure in children living near a smelter complex in San Luis Potosí, Mexico. *Environmental Research*, Vol. 62, pp. 242-250.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Basic information about Cadmium in drinking water. Recuperado de: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/cadmium.cfm>

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Engineering Bulletin: Technology alternatives for the remediation of soils contaminated with As, Cd, Cr, Hg, and Pb. Recuperado de: <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=10002DZQ.txt>

ESCOBAR, J.L., GARCÍA, D.M., ZALDIVAR, D. & KATIME, I., 2002. Hidrogeles: principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Vol. 3, pp. 1-25.

GANJALI, H., GANJALI, M.R., ALIZADEH, T., FARIDBOD, F. & NOROUZI, P., 2011. Bio-mimetic cadmium ion imprinted polymer based potentiometric nanocomposite sensor. *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 6, pp. 6085-6093.

GAO, C., YU, X., XIONG, S., LIU, J. & HUANG, X., 2013. Electrochemical detection of arsenic(III) completely free from noble metal: Fe₃O₄ microspheres-room temperature ionic liquid composite showing better performance than gold. *Analytical Chemistry*, Vol. 85, pp. 2673-2680.

GONZÁLEZ, E., HINOJOSA, T.E. & VERMA, M.P., 2001. Interacción agua geotérmica – manantiales en el campo geotérmico Los Humeros, Puebla, México. *Ingeniería hidráulica*, Vol. 16, pp. 185-194.

HAIDER, S., PARK, S.Y., SAEED, K. & FARMER, B.L., 2007. Swelling and electroresponsive characteristics of gelatin immobilized onto multi-walled carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B*, Vol. 124, pp. 517-528.

HARVEY, D. *Modern Analytical Chemistry*. U.S.A., McGraw-Hill Companies, 2000, 798 p.

HOSSEINZADEH, H., 2015. Synthesis of carrageenan/multi-walled carbon nanotubes hybrid hydrogel nanocomposite for adsorption of crystal violet from aqueous solution. *Polish Journal of Chemical Technology*, Vol. 17, pp. 70-76.

HUANG, Y., ZHENG, Y., SONG, W., MA, Y., WU, J. & FAN, L., 2011. Poly(vinyl pyrrolidone) wrapped multi-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite hydrogels. *Composites: Part A*, Vol. 42, pp. 1398-1405.

HUGLIN, M.B., REGO, J.M. & GOODA, S.R., 1990. Comments on thermal transitions in some polyelectrolyte complexes. *Macromolecules*, Vol. 23, pp. 5359-5361.

HULANICKI, A., GLAB, S. & INGMAN, F., 1991. Chemical sensors definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 63, pp. 1247-1250.

JIA, N., WANG, L., LIU, L., ZHOU, Q. & JIANG, Z., 2005. Bamboo-like CNx nanotubes for the immobilization of hemoglobin and its bioelectrochemistry. *Electrochemistry Communications*, Vol.7, pp. 349-354.

KABIRI, K., OMIDIAN, H., ZOHURIAAN-MEHR, M.J. & DOROUDIANI, S., 2011. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review. *Polymer Composites*, Vol. 32, pp. 277-289.

KATIME, I. & RODRÍGUEZ, E., 2001. Absorption of metal ions and swelling properties of poly(acrylic acid-co-itaconic acid) hydrogels. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, Vol. 38, pp. 543-558.

KATIME, I. & RODRÍGUEZ, E., 2002. Behavior of acrylic acid-itaconic acid hydrogels in swelling, shrinking, and uptake of some metal ions from aqueous solution. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, pp. 530-536.

KEIHAN, A.H., SAJJADI, S., SHEIBANI, N. & MOOSAVI-MOVAHEDI, A.A., 2014. A highly sensitive choline biosensor based on bamboo-like multiwalled carbon nanotubes/ionic liquid/Prussian blue nanocomposite. *Sensors and Actuators B*, Vol. 204, pp. 694-703.

KIATKAMJORNWONG, S. & WONGWATTHANASATIEN, R., 2004. Superabsorbent polymer of poly[acrylamide-co(acrylic acid)] by Foamed

Polimerization. Synthesis and water swelling properties. Macromolecular Symposia, Vol. 207, pp. 229-240.

KOUNAVES, S.P., 1997. Capítulo 37: Voltammetric Techniques. En SETTLE, F. (Ed.), Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, pp. 709-725, U.S.A., Editorial Prentice Hall PTR.

LEE, W.J., LEE, D.H., HAN, T.H., LEE, S.H., MOON, H.S., LEE, J.A. & KIM, S.O., 2011. Biomimetic mineralization of vertical N-doped carbon nanotubes. Chemical communications, Vol. 47, pp. 535-537.

LI, A., WANG, A. & CHEN, J., 2004. Studies of poly(acrylic acid)/attapulgate superabsorbent composites. Swelling behaviors of superabsorbent composites in saline solutions and hydrophilic solvent-water mixtures. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 4, pp. 1869-1876.

LIU, Q., PU, Z., ASIRI, A.M., & SUN X., 2014. Bamboo-like nitrogen-doped carbon nanotubes toward fluorescence recovery assay for DNA detection. Sensors and Actuators B, Vol. 206, pp. 37-42.

LIU, Z., MIAO, Y., WANG, Z. & YIN, G., 2009. Synthesis and characterization of a novel super-absorbent base don chemically modified pulverized wheat straw and acrylic acid. Carbohydrate Polymers Journal, Vol. 77, pp. 131-135.

LUO, J.H., JIAO, X.X., LI, N.B. & LUO, H.Q., 2013. Sensitive determination of Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry with in situ bismuth-modified multiwalled carbon nanotubes doped carbon paste electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 689, pp. 130-134.

MARTÍNEZ, L.D. & GASQUEZ, J.A., 2005. Determinación de arsénico en aguas: diferentes técnicas y metodologías. En: Segundo Seminario Hispano-Latino sobre

temas actuales de hidrología subterránea; Sexto Congreso Hidrogeológico Argentino. Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina.

MEENACH, S.A., ANDERSON K.W. & HILT, J.Z., 2009. Hydrogel nanocomposites: biomedical applications, biocompatibility and toxicity analysis. Safety of Nanoparticles, Nanostructure Science and Technology. USA, T.J. Webster (ed.), pp. 131-157.

MONROY, M., DÍAZ-BARRIGA, F., RAZO, I. & CARRIZALES, L., 2002. Evaluación de la contaminación por arsénico y metales pesados (Pb, Cu, Zn) y análisis de riesgo en salud en Villa de la Paz, Matehuala, S.L.P. Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Nota informativa elaborada el 01 de Junio de 2002.

MORLAY, C., CROMER, M. & VITTORI, O., 2000. The removal of copper (II) and nickel (II) from dilute aqueous solution by a synthetic flocculant: a polarographic study of the complexation with a high molecular weight poly(acrylic acid) for different pH values. Water Research, Vol. 34, pp. 455-462.

NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consume humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

NOSKOVA, G.N., ZAKHAROVA, E.A., KOLPAKOVA, N.A. & KABAKEYEV, A.S., 2012. Electrodeposition and stripping voltammetry of arsenic(III) and arsenic(V) on carbon black-polyethylene composite electrode in the presence of iron ions. Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 16, pp. 2459-2472.

OLVERA, M.A., 2016. Remoción de óxidos metálicos a partir de bases poliméricas estructuradas (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí, S.L.P.

OSIKOYA, A.O., WANKASI, D., VALA, R.M.K., DIKIO, C.W., AFOLABI, A.O., AYAWEI, N. & DIKIO, E.D., 2015. Synthesis, characterization and sorption studies of nitrogen-doped carbon nanotubes. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 10, pp. 125-134.

OUYANG, R., ZHU, Z., TATUM, C.E., CHAMBERS, J.Q. & XUE, Z.L., 2011. Simultaneous stripping detection of Zn(II), Cd(II) y Pb(II) using a bimetallic Hg-Bi/single-walled carbon nanotubes composite electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 656, pp. 78-84.

PEPPAS, N.A., HILT, J.Z., KHADEMHOSEINI, A. & LANGER, R., 2006. Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology. Advanced Materials, Vol. 18, pp. 1345-1360.

PÉREZ, N.V., DÍAZ, P.E. & RANGEL, J.R., 2011. Adsorption kinetics of cadmium by three different types of carbon nanotubes. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 364, pp. 279-287.

PÉREZ, N.V., MUÑOZ, E., DÍAZ, P.E. & RANGEL, J.R., 2009. Adsorption of cadmium and lead onto oxidized nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes in aqueous solutions: equilibrium and kinetics. Journal of Nanoparticle Research, Vol. 12, pp. 467-480.

PERRET, S., MORLAY, C., CROMER, M. & VITTORI, O., 2000. Polarographic study of the removal of cadmium(II) and lead(II) from dilute aqueous solution by a synthetic flocculant. Comparison with copper(II) and nickel(II). Water Research, Vol. 34, pp. 3614-3620.

PRIMO, E. N., OVIEDO, M.B., SÁNCHEZ, C.G., RUBIANES, M.D., & RIVAS G.A., 2014. Bioelectrochemical sensing of promethazine with bamboo-type multiwalled

carbon nanotubes dispersed in calf-thymus double stranded DNA. *Bioelectrochemistry*, Vol. 99, pp. 8-16.

PULAT, M. & EKSI, M., 2006. Determination of swelling behaviour and morphological properties of poly(acrylamide-co-itaconic acid) and poly(acrylic acid-co-itaconic acid) copolymer hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, pp. 5994-5999.

RODRÍGUEZ, M.G., YÁÑEZ, I.G, SÁNCHEZ, S., RODRÍGUEZ, O.S., BETANCOURT, R., LOZANO, T., VARGAS, E. & ORTEGA H., 2013. Preparation and characterization of acrylic acid/itaconic acid hydrogel coatings containing silver nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 130, pp. 2713-2721.

SARAYDIN, D., KARADAG, E. & VEN, O.G., 2001. Use of Superswelling acrylamide/maleic acid hydrogels for monovalent cationic dye adsorption. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 79, pp. 1809-1815.

SHEN, J., YAN, B., LI, T., LONG, Y., LI, N. & YE, M., 2012. Mechanical, thermal and swelling properties of poly(acrylic acid)–graphene oxide composite hydrogels. *Soft Matter*, Vol. 8, pp. 1831-1836.

SHIN, S.H., & HONG, H.G., 2010. Anodic Stripping Voltammetric Detection of Arsenic(III) at Platinum-Iron(III) Nanoparticle Modified Carbon Nanotube on Glassy Carbon Electrode. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 31, pp. 3077-3083.

SIMM, A.O., BANKS, C.E., WILKINS, S.J., KAROUSOS, N.G., DAVIS, J. & COMPTON, R.G., 2005. A comparison of different types of gold-carbon composite electrode for detection of arsenic(III). *Analytical and bioanalytical chemistry*, Vol. 381, pp. 979-985

ŠVANCARA, I. & SCHACHL, K., 1999. Testing of unmodified carbon paste electrodes. *Chemické Listy*, Vol. 93, pp. 490-499.

TEIXEIRA, M.C., TAVARES, E.F.L., SACZK, A.A., OKUMURA, L.L., CARDOSO, M.G., MAGRIOTIS, Z.M. & DE OLIVEIRA, M.F., 2014. Cathodic stripping voltammetric determination of arsenic in sugarcane brandy at a modified carbon nanotube paste electrode. *Food chemistry*, Vol. 154, pp. 38-43.

TOMIC, S.L., BABIC, M.M., ANTIC, K.M., JOVASEVIC VUKOVIC, J.S., MELESIC, N.B. & FILIPOVIC, J.M., 2014. pH-sensitive hydrogels based on (meth)acrylates and itaconic acid. *Macromolecular Research*, Vol. 22, pp. 1203-1213.

TORAL, E., 2013. Detección electroquímica de arsénico utilizando electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro (Tesis de Maestría). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. San Luis Potosí, S.L.P.

TSAI, Y.C., CHEN, J.M. & MARKEN, F., 2005. Simple cast-deposited multi-walled carbon nanotube/nafion thin film electrodes for electrochemical stripping analysis. *Microchimica Acta*, Vol. 150, pp. 269-276.

VAN LEEUWEN, H., CLEVEN, R. & BUFFLE, J., 1989. Voltammetric techniques for complexation measurements in natural aquatic media: Role of the size of macromolecular ligands and dissociation kinetics of complexes. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 61, pp. 255-274.

VU, H.D., NGUYEN, L.H., NGUYEN, T.D., NGUYEN, H.B., NGUYEN, T.L. & TRAN, D.L., 2015. Anodic stripping voltammetric determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ using interpenetrated MWCNT/P1,5-DAN as an enhanced sensing interface. *Ionics*, Vol. 21, pp. 571-578.

WANG, B., YANG, D., ZHANG, J.Z., XI, C. & HU, J., 2011. Stimuli-responsive polymer covalent functionalization of graphene oxide by Ce(IV)-induced redox polymerization. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, pp. 24636-24641.

WANG, S.F., SHEN, L., ZHANG, W.D. & TONG, Y.J., 2005. Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites. *Biomacromolecules*, Vol. 6, pp. 3067-3072.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010a. Exposure to cadmium: A major public health concern. Recuperado de: <http://www.who.int/ipcs/features/cadmium.pdf?ua=1>

WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010b. International Programme on Chemical Safety: Ten chemicals of major public health concern. Recuperado de: http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/en/

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for drinking-water quality. Switzerland, WHO Press., 2011, 541 p.

WYATT, C.J., FIMBRES, C., ROMO, L., MENDEZ, R.O. & GRIJALVA, M., 1998. Incidence of heavy metal contamination in water supplies in Northern Mexico. *Environmental Research*, Vol. 76, pp. 114-119

XIAO, L., WILDGOOSE, G.G. & COMPTON R.G., 2008. Sensitive electrochemical detection of arsenic(III) using gold nanoparticle modified carbon nanotubes via anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 620, pp. 44-49.

YANG, H., LI, Y., ZHANG, Y., ZHAO, Y., & ZHAO M., 2014. One-pot chemical blasting synthesis of the bamboo-like multiwalled carbon nanotubes/graphene oxide nanocomposite and its application in electrochemical detection of dopamine. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 19, pp. 145-152.

YANG, S.H., SHIN, W.H., LEE, J.W., KIM, H.S. & KANG, J.K., 2007. Nitrogen-mediated fabrication of transition metal-carbon nanotube hybrid materials. *Applied Physics Letters*, Vol. 90, pp. 013103.

YUSOF, N.A., DAUD, N., TEE, T.W. & ABDULLAH, A.H., 2011. Electrocatalytic characteristic of carbon nanotubes/glutamine/nafion modified platinum electrode in development of sensor for determination of As(III). *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 6, pp. 2385-2397.

ZHU, Z.Q., SUN, H.X., QIN, X.J., JIANG, L., PEI, C.J., WANG, L., ZENG, Y.Q., WEN, S.H., LA, P.Q., LI, A. & DENG, W.Q., 2012. Preparation of poly(acrylic acid)-graphite oxide superabsorbent nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, pp. 4811-4817.