

Modificación de electrodo con nanopartículas de Au soportadas en nanotubos de C para cuantificar  $As^{3+}$  en agua de manantial

2019

**Autora: Fabiola González Nieves**



**Universidad Autónoma de Querétaro**

*Facultad de Ingeniería*

TESIS

**“Modificación de electrodo con nanopartículas de Au soportadas en nanotubos de C para cuantificar  $As^{3+}$  en agua de manantial”**

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de **Ingeniera en Nanotecnología**

**Presenta**

Fabiola González Nieves

**Dirigida por**

Dr. Carlos Guzmán Martínez



Querétaro, Qro., noviembre del 2019



**Universidad Autónoma de Querétaro**

*Facultad de Ingeniería*

Ingeniería en Nanotecnología



**“Modificación de electrodo con nanopartículas de Au soportadas en nanotubos de C para cuantificar  $As^{3+}$  en agua de manantial”**

T E S I S

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

**Ingeniera en Nanotecnología**

**Presenta**

Fabiola González Nieves

**Dirigida por**

Dr. Carlos Guzmán Martínez

Dr. Carlos Guzmán Martínez  
Presidente

\_\_\_\_\_

Firma

Dra. Minerva Guerra Balcázar  
Secretaria

\_\_\_\_\_

Firma

Dr. José Alberto Rodríguez Morales  
Vocal

\_\_\_\_\_

Firma

Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara  
Suplente

\_\_\_\_\_

Firma

Centro Universitario, Querétaro, Qro.

Noviembre 2019

México

## RESUMEN

Existe una necesidad urgente de técnicas económicas, sensibles (bajo límite de detección) rápidas y reproducibles para la cuantificación arsénico en agua dulce. Una técnica de medición con esas características es parte fundamental de una estrategia de remediación del problema ambiental y sanitario mundial de envenenamiento por arsénico. El panorama mundial ha llevado a organismos normativos como la OMS a establecer 10 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) como concentración límite de arsénico en agua para consumo.

La técnica electroquímica tradicional para cuantificar arsénico es la voltamperometría de redisolución anódica (VRA) que emplea un electrodo de oro, cuyo elevado costo es una desventaja considerable. En el nanohíbrido AuNPs/NTC obtenido por síntesis de reducción *in situ* asistida por sonoquímica, se aprovecha la gran área superficial de las AuNPs para cuantificar  $\text{As}^{3+}$ . Al utilizarse el nanohíbrido en la superficie de un electrodo de carbón vítreo (ECV) con la técnica VRA se obtuvo un límite de detección (LD) de 0.83 ppb y un límite de cuantificación (LC) de 2.76 ppb. El costo del método propuesto es considerablemente menor al del electrodo de oro y su LD 46% menor.

Utilizando el ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC en el método VRA, previamente calibrado con el método de adiciones estándar y realizando el cálculo de concentración por factor de dilución, se determinó que la concentración de  $\text{As}^{3+}$  en el agua de un manantial ubicado en el municipio de Pinal de Amoles, Qro. es mayor al límite establecido por la OMS (10 ppb):  $224.88 \pm 96.2$  ppb. La técnica propuesta es una potencial alternativa a la VRA tradicional con electrodo de oro para la cuantificación de arsénico en agua dulce. El nanohíbrido se caracterizó con las técnicas de voltamperometría cíclica, SEM, XRD y TGA.

**Palabras clave:** nanopartículas de oro, nanotubos de carbono, voltamperometría, arsénico

## ABSTRACT

Nowadays, there is an urgent need of economic, sensitive (with low detection limit), quick and reproducible techniques for arsenic determination in fresh water. A quantification technique with the previous characteristics may be a fundamental part of a remediation strategy that addresses the environmental and public-health-related issue that arsenic poisoning is. The global current state in this issue has led normative institutions such as the WHO to establish 10 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) as the limit concentration of arsenic in drinking water.

The traditional electrochemical technique for arsenic determination is the anodic stripping voltammetry (ASV) using a gold electrode, whereas its high cost is a great disadvantage. In the nanohybrid AuNPs/CNT obtained through *in situ* reduction with sonochemistry it is seized the nanoparticle's high surface area for  $\text{As}^{3+}$  determination. When used in the surface of a glassy carbon electrode (GCE), the nanohybrid allow us to quantify  $\text{As}^{3+}$  through ASV with a detection limit (DL) of 0.83 ppb and a quantification limit (QL) of 2.76 ppb. The proposed method has a considerably lower cost than the traditional technique cost (ASV) and a detection limit 46% lower than the ASV detection limit.

Using the nanohybrid modified GCE with the method ASV previously calibrated with the standard addition method and the calculation by dilution factor, the  $\text{As}^{3+}$  concentration in real spring water samples was determined. The concentration of the spring water from Pinal de Amoles, Qro. exceeds the limit established by WHO (10 ppb):  $224.88 \pm 96.2$  ppb. The proposed technique is a potential alternative method for arsenic quantification in freshwater. The nanohybrid was characterized by means of cyclic voltammetry, SEM, XRD and TGA.

**Keywords:** gold nanoparticles, carbon nanotubes, voltammetry, arsenic

*A mis padres, Armando y Lulú*

Dirección General de Bibliotecas UAQ

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres por el apoyo que me han brindado durante toda mi vida, por su continua guía y por siempre preocuparse porque mi hermano y yo tuviéramos todo lo necesario para nuestra formación y desarrollo en todos los aspectos. Este trabajo es un pequeño símbolo de mi agradecimiento con ustedes y también de este ciclo de formación que se cierra y que sin su ayuda no habría podido culminar. Gracias por tanto y por todo, papás.

En segundo lugar, a mi hermano Javier, que siempre ha sido un hermano con quien puedo hablar y una compañía constante desde que éramos niños. Gracias por ser un hermano con quien puedo contar.

Agradezco al Dr. Carlos Guzmán Martínez por su confianza y ofrecerme la oportunidad de realizar este trabajo, por su tiempo y atención dedicados a guiarme y ayudarme. Gracias también al sínodo por el apoyo y el tiempo que me dedicaron durante la realización de este trabajo, resolviendo mis dudas, dándome recomendaciones, observaciones y ayudándome a encontrar soluciones.

Quiero agradecer también a todos mis amigos que fueron un gran apoyo y motivación para mí en este tiempo, gracias por acompañarme y ayudarme siempre que los necesité. Especialmente quiero agradecer a mi amigo Alejandro Martínez que dentro y fuera del laboratorio siempre estuvo al pendiente de mi progreso en el proyecto, me motivó y siempre estuvo dispuesto a ayudarme si llegaba a necesitar algo, sus recomendaciones y consejos me dieron la mejor solución en varias situaciones sin las que este trabajo no podría haberse realizado. Gracias también a Diego Buoker por todo el apoyo moral, por escucharme en los momentos en los que dudaba sobre el rumbo de mi tesis y por todas las veces que me ayudó.

Gracias a todas las personas que me apoyaron con materiales, me ayudaron a realizar un análisis o me enseñaron a utilizar un equipo, gracias al Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales, especialmente a la Dra. Karen Esquivel que siempre estuvo al pendiente del curso de mi trabajo y me apoyó en numerosas ocasiones. Gracias también al Dr. Eduardo Elizalde por su apoyo con los materiales para las síntesis, parte fundamental del proyecto.

Gracias al Laboratorio Nacional de Micro y Nanofluidica (LabMyN), especialmente a la Dra. Minerva Guerra, por su apoyo con la microscopía SEM y el análisis XRD, así como con los materiales utilizados para síntesis.

Agradezco a todos mis profesores, por compartirnos su conocimiento y por tener confianza en el potencial de las generaciones futuras, por dedicar su tiempo y vida profesional a enseñarnos cómo desarrollarlo, por enseñarme que un gran profesional también debe ser un gran humano. Gracias a la Universidad Autónoma de Querétaro por todas las oportunidades que me brindó para mi crecimiento y por el ser el recinto y la institución que alberga miles de recuerdos y aprendizajes que contribuyeron a mi formación.

Finalmente, gracias a los programas y becas de los cuales fui beneficiaria durante el desarrollo de este trabajo: Jóvenes de Excelencia Banamex, FOFI-UAQ 2017 y Apoyo para Inicio de Titulación 2018 (UAQ).

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>iv</b>
<b>DEDICATORIA</b>	<b>iv</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>vi</b>
<b>ÍNDICE</b>	<b>viii</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>xi</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE ABREVIACIONES</b>	<b>xiv</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES TEÓRICOS</b>	<b>3</b>
<b>2.1 El arsénico en el agua</b>	<b>3</b>
2.1.1 Distribución de arsénico en aguas superficiales	3
2.1.2 Situación a nivel mundial	5
2.1.3 Situación en México	6
2.1.4 Impacto en la salud	7
<b>2.2 Legislación ambiental relacionada con arsénico en agua</b>	<b>11</b>
2.2.1 Límite internacional de arsénico en agua	12
2.2.2 Límite nacional de arsénico en agua	13
2.2.3 Legislación nacional de muestreo de agua	13
<b>2.3 Generalidades de la electroquímica</b>	<b>14</b>
2.3.1 Fundamentos	15
2.3.2 Celdas electroquímicas	15
2.3.3 Celdas electrolíticas	16
2.3.4 Técnicas electroquímicas	18
2.3.5 Tipos de Voltamperometrías	21
<b>2.4 Técnicas analíticas de cuantificación de arsénico</b>	<b>27</b>
2.4.1 Técnicas tradicionales	28

2.4.2 Ventajas de la VRA	30
2.4.3 Nanotecnología y Voltamperometría para cuantificar As	30
2.4.4 VRA alternativa: ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC	31
<b>3. JUSTIFICACIÓN</b>	<b>34</b>
<b>4. HIPÓTESIS</b>	<b>35</b>
<b>5. OBJETIVOS</b>	<b>36</b>
<b>5.1 Generales</b>	<b>36</b>
<b>5.2 Específicos</b>	<b>36</b>
<b>6. CAPÍTULO I. VRA con electrodo de Au</b>	<b>37</b>
<b>6.1 Instrumentación</b>	<b>37</b>
<b>6.2 Materiales y reactivos</b>	<b>37</b>
<b>6.3 Metodología</b>	<b>37</b>
6.3.1 Limpieza de electrodo de oro	37
6.3.2 Preparación de solución madre As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38
6.3.3 Preparación de la solución estándar As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38
6.3.4 Respuesta a arsénico: Adiciones estándar	39
6.3.5 Curva de calibración	40
<b>6.4 Resultados y discusión</b>	<b>41</b>
6.4.1 Voltamperograma de Au	41
6.4.2 Curva de calibración	42
6.4.3 Límite de detección y límite de cuantificación	44
<b>6.5 Conclusiones preliminares</b>	<b>47</b>
<b>7. CAPÍTULO II. VRA alternativa: ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC</b>	<b>48</b>
<b>7.1 Instrumentación</b>	<b>48</b>
<b>7.2 Materiales y reactivos</b>	<b>48</b>
<b>7.3 Metodología</b>	<b>48</b>
7.3.1 Síntesis de AuNPs/NTC por reducción in situ asistida con sonoquímica	48
7.3.2 Preparación de ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC	49
7.3.3 Respuesta a arsénico: adiciones estándar	50

7.3.4 Curva de calibración	51
7.3.5 Cuantificación de arsénico en agua de manantial de Pinal de Amoles	51
<b>7.4 Resultados y discusión</b>	<b>52</b>
7.4.1 Caracterización de nanohíbrido AuNPs/NTC	52
-Difracción de Rayos X (XRD)	52
-Análisis termo-gravimétrico (TGA)	55
-Microscopía electrónica de barrido (SEM)	56
-Voltamperometría cíclica	57
7.4.2 Curva de calibración	59
7.4.3 Límite de detección y límite de cuantificación	61
7.4.4 Cuantificación de arsénico en agua de manantial de Pinal de Amoles	64
7.4.4.1 Dilución de muestra problema (agua de manantial de Pinal de Amoles)	66
<b>7.5 Conclusiones preliminares</b>	<b>68</b>
<b>8. CAPÍTULO III. Conclusiones</b>	<b>70</b>
<b>8.1 Conclusiones generales</b>	<b>70</b>
<b>8.2 Perspectivas</b>	<b>72</b>
<b>8.3 Anexos</b>	<b>73</b>
8.3.1 Fotografías	73
<b>8.4 Referencias</b>	<b>75</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Fig. 1</b> Países con fuentes superficiales con contenido de arsénico > 50 ppb	<b>6</b>
<b>Fig. 2</b> Localidades con altas concentraciones de arsénico en agua	<b>7</b>
<b>Fig. 3</b> Especies de arsénico identificadas en análisis de agua, en orden decreciente de toxicidad, de izq. a der.: Arsina ( $\text{AsH}_3$ ), oxoanión arsenito ( $\text{AsO}_3$ ) <sup>-3</sup> , oxoanión arsenato ( $\text{AsO}_4$ ) <sup>-3</sup> , ácido monometilarsónico ( $\text{AsCH}_5\text{O}_3$ ) y ácido dimetilarsínico ( $\text{AsC}_2\text{H}_5\text{O}_2$ )	<b>8</b>
<b>Fig. 4</b> Hiperpigmentación de las palmas causada por envenenamiento con arsénico	<b>9</b>
<b>Fig. 5</b> Ejes principales que constituyen una estrategia de remediación ambiental	<b>12</b>
<b>Fig. 6</b> Celda electrolítica	<b>16</b>
<b>Fig. 7</b> Celda electrolítica con configuración de tres electrodos para voltamperometría	<b>20</b>
<b>Fig. 8</b> Función del potencial aplicado a celda en diferentes tipos de voltamperometría	<b>21</b>
<b>Fig. 9</b> (izq.) Barrido de potencial en función al tiempo; (der.) Voltamperograma obtenido, se observa una corriente máxima en el potencial formal ( $E_p$ ) de reducción del analito	<b>22</b>
<b>Fig. 10</b> Voltamperometría cíclica (der.) Barrido de potencial (izq.)	<b>23</b>
<b>Fig. 11</b> Etapas principales de una voltamperometría de redisolución anódica	<b>26</b>
<b>Fig. 12</b> (izq.) Potencial aplicado; (der.) Voltamperograma obtenido en una VPD	<b>27</b>
<b>Fig. 13</b> Ilustración esquemática del depósito selectivo de $\text{As}^{3+}$ sobre las nanopartículas de oro (GNPs) en el nanohíbrido AuNPs/NTC en la superficie de un ECV	<b>32</b>
<b>Fig. 14</b> Voltamperometría cíclica de electrodo de oro	<b>40</b>
<b>Fig. 15</b> Voltamperogramas de adiciones estándar de $\text{As}_2\text{O}_3$ de 0-16 ppb	<b>41</b>

<b>Fig. 16</b> Curva de calibración de 0 a 16 ppb de $As_2O_3$	<b>42</b>
<b>Fig. 17</b> Ampliación de curva de calibración con el límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC)	<b>45</b>
<b>Fig. 18</b> Difractograma XRD de nanohíbrido AuNPs/NTC	<b>51</b>
<b>Fig. 19</b> TGA de nanohíbrido AuNPs/NTC; 25-800°C	<b>53</b>
<b>Fig. 20</b> Micrografías SEM; AuNPs/NTC x7000 (izq. sup.), AuNPs/NTC x8000 (izq. inf.), NTC x4300 (der. sup.), NTC x10000 (der. inf.)	<b>54</b>
<b>Fig. 21</b> Voltamperometría cíclica de electrodo ECV y ECV con nanotubos de carbono de pared múltiple (NTC/ECV)	<b>55</b>
<b>Fig. 22</b> Voltamperometría cíclica de ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC; 100 mV/s	<b>56</b>
<b>Fig. 23</b> Voltamperometrías lineales de adiciones estándar de $As_2O_3$	<b>57</b>
<b>Fig. 24</b> Voltamperogramas de adiciones estándar de $As_2O_3$	<b>58</b>
<b>Fig. 25</b> Ampliación de curva de calibración con el límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC)	<b>59</b>
<b>Fig. 26</b> Voltamperometría lineal de muestras de manantial en Pinal de Amoles, Qro.; análisis por triplicado; ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC; 100 mV/s	<b>62</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Comparación de las diferentes técnicas respecto a las características de la técnica ideal para la detección de arsénico	<b>28</b>
<b>Tabla 2.</b> Parámetros ajuste lineal de adiciones estándar de VRA con Au para $As_2O_3$	<b>42</b>
<b>Tabla 3.</b> Cálculo de desviación estándar de blancos	<b>43</b>
<b>Tabla 4.</b> Ancho medio de señales de XRD de AuNPs/NTC	<b>52</b>
<b>Tabla 5.</b> Parámetros ajuste lineal de adiciones estándar de VRA con Au para $As_2O_3$	<b>58</b>
<b>Tabla 6.</b> Cálculo de desviación estándar de blancos	<b>59</b>
<b>Tabla 7.</b> Cálculo de corriente pico promedio de muestra de manantial por triplicado	<b>63</b>
<b>Tabla 6.</b> Cálculo de corriente pico promedio de muestra de manantial diluida por triplicado	<b>64</b>

## LISTA DE ABREVIACIONES

<b>AuNPs</b>	Nanopartículas de oro
<b>AuNPs/NTC</b>	Nanopartículas de oro sobre nanotubos de carbono
<b>EAA</b>	Espectroscopía de Absorción Atómica
<b>ECV</b>	Electrodo de carbón vítreo
<b>EM</b>	Espectroscopía de masas
<b>ENH</b>	Electrodo normal de hidrógeno
<b>LC</b>	Límite de cuantificación
<b>LD</b>	Límite de detección
<b>NTC</b>	Nanotubos de carbono
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>VPD</b>	Voltamperometría de pulso diferencial
<b>VRA</b>	Voltamperometria de redisolución anódica
<b>XRD</b>	Difracción de Rayos X

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente el panorama mundial de abastecimiento hídrico para las comunidades presenta un problema que impacta en el ambiente y en la salud de la población: la presencia de arsénico en fuentes hídricas.

Los padecimientos poblacionales relacionados al consumo de agua contaminada por arsénico han forzado a organismos normativos como la Organización Mundial de la Salud (OMS) a establecer 10 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) como concentración límite de arsénico en agua para consumo en el 2010, lo cual a nivel nacional se encuentra en conformidad con la NOM-127-SSA1-1994.

Los países con mayor cantidad de individuos afectados por la ingesta de agua contaminada con arsénico en orden descendente incluye a Bangladesh, India, Vietnam, Argentina, Chile, México y Hungría. Una mayoría de los países afectados por la presencia de arsénico en agua están en vías de desarrollo, lo que dificulta la implementación y aplicación de estrategias de remediación de alto costo.

Para la determinación de concentraciones de arsénico en muestras de agua tradicionalmente se han utilizado diferentes técnicas a nivel laboratorio: espectroscopía de absorción atómica (EAA, por sus siglas en inglés), espectroscopía de masas (EM), electroforesis, cromatografía, potenciometría y voltamperometría. En su mayoría, las técnicas tienen un límite de detección (LD) de 1  $\mu\text{g/L}$  o 1 parte por billón (ppb) y pueden realizar análisis con una buena reproducibilidad. Las técnicas predilectas han sido las espectroscópicas (debido a que fueron las primeras técnicas en lograr un límite de detección tan bajo y por lo tanto, las establecidas por las normas ambientales); sin embargo, este poder de detección conlleva una gran desventaja especialmente para los países en vías de desarrollo: un elevado costo de operación, elevado costo del mantenimiento del equipo y su uso requiere de personal especializado, lo que limita su posibilidad de aplicación.

Existe una necesidad urgente de técnicas económicas, seguras, sensibles, rápidas y reproducibles para la cuantificación de concentración de arsénico en agua dulce. Una técnica de medición con esas características en conjunto con un plan de remediación y constante monitoreo constituyen la estrategia de remediación ambiental para mitigar el problema ambiental y sanitario mundial de envenenamiento por arsénico.

El uso del material nanohíbrido AuNPs/CNTs depositado en un electrodo de carbón vítreo (ECV) en la técnica electroquímica voltamperometría de redisolución anódica (VRA) reporta una mayor sensibilidad y un menor límite de detección que la misma técnica sin modificación nanotecnológica. Adicionalmente, la una ventaja considerable es un costo notablemente menor por el uso del ECV en vez del electrodo de oro que se utiliza tradicionalmente.

De esta manera, en el presente trabajo se realiza una modificación de un ECV con el nanohíbrido y se utiliza para la cuantificación de  $\text{As}^{3+}$  en agua de manantial. Se realiza una caracterización del material nanohíbrido sintetizado AuNPs/NTC mediante las técnicas XRD, SEM, voltamperometría cíclica y TGA. Asimismo, se realiza el cálculo y comparación de los valores de límite de detección y límite de cuantificación de la técnica tradicional VRA con electrodo de oro y la técnica VRA propuesta.

El presente trabajo se limita a la cuantificación de arsénico en muestras de agua destilada y agua de manantial (proveniente de Pinal de Amoles, Qro). La cuantificación con la técnica propuesta se realiza con alto nivel de confianza en concentraciones de arsénico de 0-16 ppb y con una mayor incertidumbre para concentraciones mayores, pero permite la cuantificación mediante dilución de la muestra. Por lo tanto, la técnica puede ser utilizada para identificar fuentes de agua aptas para consumo humano; debido a que realiza mediciones de concentración mayores y menores al límite establecido por la OMS (10 ppb). La técnica propuesta es una potencial alternativa de medición en estrategias de remediación ambiental en países en vías de desarrollo debido a su bajo costo y alta sensibilidad en comparación con las técnicas de medición tradicionales.

## 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS

### 2.1 El arsénico en el agua

El arsénico es un elemento de presencia extendida en la atmósfera, en minerales y en suelos, en masas de agua y en general, en la biósfera. Su presencia en el ambiente es causada tanto por procesos naturales como por procesos antropogénicos.

Algunos de los procesos antropogénicos que movilizan el arsénico en el planeta es el uso de combustibles fósiles, pesticidas, aditivos de alimento de ganado, la actividad minera y la fabricación de colorantes y materiales semiconductores por mencionar algunos. Sin embargo, el principal origen de arsénico es geogénico. El arsénico se encuentra en minerales como las rocas y es movilizado por su desintegración natural o la lixiviación y liberado al ambiente, específicamente afectando el agua subterránea y superficial [14].

La toxicidad y movilidad del arsénico, características que determinan en nivel de riesgo de exposición, dependen del pH, reacciones de óxido-reducción, adsorción-desorción y de intercambio iónico que se encuentren en el medio natural.

#### *2.1.1 Distribución de arsénico en aguas superficiales*

La presencia de arsénico en fuentes de abastecimiento de agua para consumo humano es un serio problema ambiental y de salud pública a nivel mundial debido a la no-biodegradabilidad y alta toxicidad de este elemento químico [12]. Las fuentes de abastecimiento de agua pueden ser superficiales (ríos, manantiales, ojos de agua e incluso fuentes de abastecimiento construidas por el hombre como las presas) o subterráneas (pozos profundos); en ambas fuentes podemos encontrar altos niveles de concentración de arsénico por diferentes causas. En el caso de las fuentes superficiales la contaminación es principalmente por contacto con minerales naturales que contienen arsénico y que se encuentran en la corteza terrestre o por intervención humana (disposición de efluentes industriales tóxicos en masas de agua o suelos permeables).

En algunas aguas superficiales (arroyos, ríos, lagos, manantiales) donde la concentración de oxígeno es alta, la especie más común de arsénico es la pentavalente o arsenato  $\text{As}^{+5}$ . En aguas donde predominan las condiciones de reducción (aguas con pH ácido) la especie predominante es el arsénico trivalente o arsenito  $\text{As}^{+3}$  [16].

Por lo anterior, el arsenito y el arsenato son las especies más frecuentes en el agua; además, ambas especies son lábiles y de alta toxicidad. La concentración de arsénico en aguas superficiales naturales es muy variable ya que depende de las condiciones geológicas de la zona [19].

Los manantiales son una fuente natural de agua que brota de la tierra o entre las rocas, y que puede ser permanente o temporal, la cual es aprovechada para el riego de los cultivos o consumo dependiendo de la calidad del agua. De manera general, el agua que se capta de fuentes superficiales se denomina agua dulce, la cual se caracteriza por tener un bajo contenido de sales y sustancias tóxicas. Sin embargo, el agua dulce no se considera agua potable debido a que ésta última se caracteriza por ser incolora, inodora, oxigenada y libre de bacterias; por lo que para la obtención de agua potable es necesario someter al agua dulce al proceso de potabilización de agua, que consiste en varios mecanismos tanto físicos como químicos que garanticen las propiedades necesarias para asegurar que su consumo sea una práctica salubre y segura.

En México, los manantiales son comúnmente aprovechados por las comunidades cercanas (sobre todo si dichas comunidades no cuentan con servicios básicos) como abastecimiento de agua para todas sus actividades, incluyendo el consumo a pesar de que el agua no haya sido potabilizada. Esto por supuesto representa un riesgo para la salud de los consumidores, pues en el mejor de los casos estarán ingiriendo agua que contiene una inmensa variedad y cantidad de bacterias que pueden ocasionarles diversos padecimientos; por otra parte, en el peor de los escenarios podrían estar consumiendo una gran cantidad de elementos y compuestos tóxicos letales como el arsénico.

Los valores de contenido de arsénico en fuentes superficiales de agua son relativamente bajos, de manera general, inferiores a 0.8 ppb; sin embargo, lo anterior varía de acuerdo a factores como la litología de cuenca, drenaje de zonas mineralizadas, actividad minera y disposición de residuos urbanos e industriales. En zonas de clima árido, la concentración de arsénico es mayor debido a la evaporación, lo que también aumenta la salinidad y pH de las aguas [5]. Otro factor ambiental que favorece el incremento de la concentración de arsénico es el uso de plaguicidas arsenicales.

### ***2.1.2 Situación a nivel mundial***

La demanda de agua potable a nivel mundial va en constante aumento, por lo que, en la actualidad, la disponibilidad de agua superficial no satisface las necesidades hídricas de la población. Ante esto, la alternativa más común es obtener agua de fuentes subterráneas, la cual, con mayor frecuencia posee una alta concentración de arsénico que convierte al agua en una fuente insegura para el consumo. Si bien el origen del arsénico tiene un marcado motivo en los procesos naturales como la erosión mineral, desde el inicio de la expansión industrial la presencia de arsénico de origen antropogénico en fuentes de agua se ha disparado. Lo anterior puede justificarse por el uso generalizado de pesticidas, disposición de desechos, extracción de minerales y otros procesos altamente frecuentes a nivel mundial.

Los países con mayor cantidad de individuos afectados por la ingesta de agua contaminada con arsénico en orden descendente incluye a Bangladesh, India, Vietnam, Argentina, Chile, México y Hungría [11].



**Fig. 1** Países con fuentes superficiales con contenido de arsénico > 50 ppb [19]

La presencia de arsénico en el agua es una problemática de gran interés a nivel mundial debido a la extensión de enfermedades vinculadas a la ingesta de arsénico por las poblaciones, la cual permitió identificar la escala del problema a partir de la gran cantidad de diagnósticos de envenenamiento.

### **2.1.3 Situación en México**

En la actualidad se estima que las personas expuestas a arsénico vía ingestión es de aproximadamente 2 millones; con concentraciones entre 0.03 y 0.59 ppm. Las localidades afectadas se encuentran señaladas en el mapa de la **Fig. 2**.



Fig. 2 Localidades con altas concentraciones de arsénico en agua [20]

El panorama actual requiere una estrategia de remediación basada en una extensa investigación para lograr un manejo óptimo de las fuentes de agua y mitigar los riesgos a la salud humana. Es preciso conocer la distribución de arsénico en el territorio nacional y relacionarlo con los parámetros de las fuentes de agua que determinan el nivel de riesgo asociado a su presencia, como el pH, temperatura y oxígeno disuelto.

En la mayoría de los casos de las localidades afectadas aún no se implementa una estrategia de remediación debido a varias razones, como un presupuesto insuficiente para cubrir los costos de inversión inicial de la operación, del mantenimiento de plantas de remediación y de los equipos de tratamiento y medición [20].

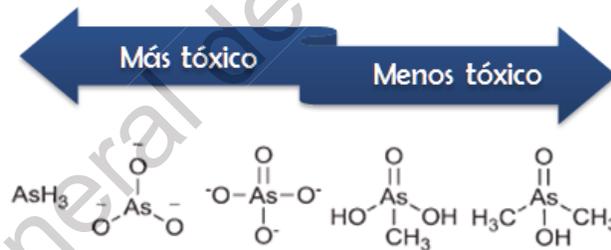
#### ***2.1.4 Impacto en la salud***

Una población es expuesta al arsénico principalmente a través de su ingesta e inhalación. Cuando la exposición de un individuo al arsénico es prolongada y éste se encuentra sobre el límite de concentración establecido por las autoridades ambientales y sanitarias pertinentes, ocurre una acumulación en el organismo que tiene graves consecuencias en la salud del in-

dividuo. La vía específica de envenenamiento por arsénico más frecuente es el consumo de agua proveniente de fuentes hídricas contaminadas [10].

El arsénico es altamente tóxico y carcinógeno. En dosis altas, los efectos del arsénico son letales para el organismo humano y en bajas dosis por periodos prolongados tiene efectos crónicos en la salud. Cuando se encuentra disuelto en agua, el arsénico lo podemos encontrar como diferentes compuestos químicos, cada una de las especies químicas posee un nivel diferente de toxicidad que depende de varios factores: 1) el estado de oxidación del arsénico en el compuesto, 2) la estructura química y 3) la solubilidad del compuesto en el agua [17].

En la **Fig. 3** podemos encontrar las principales especies de arsénico ordenadas por su nivel de toxicidad. Todas ellas, a excepción de la arsina (gas a temperatura y presión normales), las podemos encontrar en el agua.



**Fig. 3** Especies de arsénico identificadas en análisis de agua, en orden decreciente de toxicidad, de izq. a der.: Arsina ( $\text{AsH}_3$ ), oxoanión arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ), oxoanión arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), ácido monometilarsínico ( $\text{AsCH}_5\text{O}_3$ ) y ácido dimetilarsínico ( $\text{AsC}_2\text{H}_5\text{O}_2$ ) [17]

Como se mencionó anteriormente, la toxicidad del arsénico depende de parámetros relacionados con la estructura química de cada especie. Esto se debe a que el efecto fisiológico del arsénico depende de su estado de oxidación [18], tomando eso en cuenta y que los estados de oxidación con mayor presencia en masas de agua son el  $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$  el lograr identificar estas especies y medir su concentración en masas de agua para consumo humano actualmente es de gran interés para las autoridades sanitarias y la comunidad científica.

Las especies de  $\text{As}^{+3}$  y  $\text{As}^{+5}$  se encuentran en forma de los óxidos arsenito ( $\text{AsO}_3$ )<sup>-3</sup> y arsenato ( $\text{AsO}_4$ )<sup>-3</sup> respectivamente. La dosis letal de arsenito ( $\text{AsO}_3$ )<sup>-3</sup>, (de ambos compuestos, es el de mayor toxicidad) es de 1 a 4 mg por kilogramo de peso corporal en adultos: una cantidad muy pequeña y fácilmente rebasada si existe un consumo habitual de una fuente de agua contaminada. De ahí la importancia de la oportuna detección de altas concentraciones de arsénico en masas de agua que se utilice para el abastecimiento de comunidades.

En el caso de el consumo diario de agua contaminada por arsénico, existe una exposición prolongada a bajas concentraciones de arsénico. Los órganos más afectados por el metaloide son la piel, el hígado y los sistemas vascular, pulmonar, nervioso y endócrino. El síntoma que aparece más rápidamente es la alteración en la pigmentación cutánea (**Fig. 4**).



**Fig. 4** Hiperpigmentación de las palmas causada por envenenamiento con arsénico [6]

La intoxicación por arsénico puede ser aguda o crónica. El primer tipo ocurre como consecuencia de la ingesta de una gran cantidad de arsénico en un breve periodo de tiempo, mientras que la intoxicación crónica se debe a la ingesta de bajas concentraciones del metal por un periodo prolongado de tiempo.

El organismo humano cuenta con procesos para eliminar el arsénico elemental por vía urinaria, heces, sudoración y desprendimiento epitelial a un ritmo suficiente para impedir su acumulación cuando la ingesta es menor a la dosis letal. En el caso de las especies orgáni-

cas de arsénico (ácido monometilarsónico  $\text{AsCH}_3\text{O}_3$  y ácido dimetilarsínico  $\text{AsC}_2\text{H}_5\text{O}_2$ ) y el arsenato ( $\text{AsO}_4$ )<sup>-3</sup>, se eliminan por vía renal. Los compuestos orgánicos de arsénico presentan menor toxicidad debido a que la liberación del metal para su absorción en el organismo es muy lenta, confiriendo tiempo suficiente para que el organismo disponga de la toxina sin que alcance una concentración peligrosa.

Por otra parte, en el caso de los compuestos inorgánicos de  $\text{As}^{3+}$  (i.e. arsenito ( $\text{AsO}_3$ )<sup>-3</sup>), el tracto digestivo los absorbe rápidamente. Este hecho aunado a que el tiempo de vida media del arsénico inorgánico es de 2 a 40 días propician que el  $\text{As}^{3+}$  se acumule en el organismo humano.

Los principales padecimientos de salud que pueden observarse en individuos que consumen agua con alta concentración de arsénico son: hiperpigmentación de palmas y plantas de los pies, hiperqueratosis, gangrena, cáncer de piel, problemas de reabsorción renal, afectación de los glóbulos blancos, abortos espontáneos, parálisis, pérdida de audición, inhibición de procesos moleculares como fosforilación oxidativa y reparación del ADN, daños al intestino, entre otros más [14].

Algunas zonas geográficas, por razones geológicas naturales presentan una mayor concentración de arsénico inorgánico natural en sus fuentes hídricas subterráneas (manantiales, pozos), entre los ejemplos más destacados se encuentran los países de China, Pakistán, Argentina, Chile, Perú, El Salvador y México [17]. Estas circunstancias dan origen a una enfermedad común en una población específica debido a la ingestión permanente de agua con alta concentración de arsénico y se denomina hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), situación que actualmente es una crisis de salud pública a nivel mundial.

La HACRE, como enfermedad, puede dividirse en cuatro estadios:

- **Periodo hiperhidrótico.** El individuo afectado presenta descamación acompañada de prurito en palmas y plantas.
- **Periodo hiperqueratósico.** Se presentan engrosamientos localizados de la piel, además de deformaciones más notorias y dolorosas en las palmas y plantas. El individuo desarrolla una dificultad para realizar tareas manuales y su cabello se vuelve quebradizo.
- **Periodo melanodérmico.** Aparecen manchas iniciales en el tronco y con el tiempo se extienden. Esta etapa no se presenta en todas las ocasiones.
- **Periodo final.** Lesiones epidérmicas se transforman en carcinomas. Ocurren cambios degenerativos e inflamatorios crónicos como hepatosis, nefrosclerosis y cardiopatías.

La enfermedad extendida en las poblaciones debido al envenenamiento por arsénico fue identificado por primera vez en la década de 1980. En la actualidad, la presencia de HACRE en poblaciones de todo el mundo constituye un problema sanitario, consecuencia de un problema ambiental [17].

## **2.2 Legislación ambiental relacionada con arsénico en agua**

Una herramienta fundamental para combatir la contaminación ambiental es la normatividad que, en el caso de la contaminación de aguas con arsénico, establece el límite máximo permisible para considerar el líquido apto para consumo humano. Existen diversas autoridades ambientales que generan las normas pertinentes con alcance nacional y/o internacional.

### 2.2.1 Límite internacional de arsénico en agua

El panorama mundial respecto a los padecimientos poblacionales relacionados al consumo de agua contaminada por arsénico es desfavorable: ha llevado a organismos normativos como la Organización Mundial de la Salud, la Unión Europea, la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense (USEPA) y otros más a establecer como concentración límite del metaloide en agua para consumo la cantidad de 10 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) [12].

Tomar acciones ante la urgente situación de altos niveles de concentración de arsénico en agua para consumo es posible: mediante la identificación de las aguas que posean una concentración mayor a la permisible, la creación de campañas de sensibilización y la implementación de estrategias tecnológicas de remediación ambiental (**Fig. 5**).



Fig. 5 Ejes principales que constituyen una estrategia de remediación ambiental

En conjunto, las acciones de medición, remediación y control pueden mitigar la problemática a nivel mundial. El eje que unifica los tres engranes principales para la solución de cualquier problemática ambiental es la legislación: la creación y cumplimiento de normas sanitarias y ambientales son acciones indispensables que, en el caso de una problemática a nivel mundial, requiere de una base en la política internacional, con la participación de las autoridades sanitarias correspondientes.

Las autoridades ambientales alrededor del mundo como la Unión Europea, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), y la Organización Mundial de la

Salud (OMS) [12],[17], establecen como concentración límite de arsénico en agua 0.01 ppm (mg/L).

### **2.2.2 Límite nacional de arsénico en agua**

En nuestro país, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales se encuentra a cargo de la preservación, protección y regulación del medio ambiente. En particular, la Comisión Nacional de Agua (CONAGUA) que depende de la primera, se encarga de los asuntos relacionados con este valioso recurso. Entre las acciones que le corresponden a la CONAGUA está la redacción de la Ley de Aguas Nacionales que determina las Normas Oficiales Mexicanas.

La NOM 127-SSA1-1994 “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano - Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización” establece que el nivel máximo permisible de arsénico en agua es 25 ppb [22]. La discrepancia con el límite establecido por la OMS se atribuye al límite práctico de cuantificación del arsénico y a su dificultad de removerlo del agua. Sin embargo, la NOM-201-SSA1-2015 “Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, preenvasados y a granel. Especificaciones sanitarias” establece como límite 10 ppb en conformidad con la OMS para el caso de agua para fines comerciales [84].

### **2.2.3 Legislación nacional de muestreo de agua**

Las muestras de agua deben ser representativas y confiables para poder establecer un diagnóstico correcto sobre la presencia de metales. El procedimiento consiste en recolectar, identificar, conservar y transportar adecuadamente las muestras; solo de esta manera se pueden obtener resultados confiables respecto al muestreo.

Requisitos para una práctica de muestreo confiable y representativa:

- **Determinar un sitio representativo para la colecta de muestra.** Contar con la mayor información posible del sitio y parámetros analíticos (ubicación, acceso, materiales, reactivos)

- **Utilizar equipo adecuado y preciso.** Descontaminar el equipo que se utilizó en muestreos previos, calibrar el equipo antes de realizar mediciones (pH, conductividad eléctrica y temperatura)
- **Preservar y transportar.** Sentar las condiciones para que la muestra no se degrade o altere en el tiempo previo a su caracterización
- **Registrar el muestreo.** Utilizar la bitácora de campo para registrar fecha, hora, ubicación, observaciones, etc.

La norma mexicana [23] establece que debe recolectarse un mínimo de 500 mL de muestra en envases de polietileno o polipropileno. Para arsénico se establece un volumen requerido de 250 ml en envases separados llenos hasta el nivel máximo. Posteriormente, las muestras deben preservarse añadiendo ácido nítrico concentrado hasta obtener un pH igual o menor a 2. Todas las muestras deben mantenerse en refrigeración a 4°C hasta el momento de su análisis y por un periodo máximo de 6 meses.

### 2.3 Generalidades de la electroquímica

La electroquímica es el área de la química que estudia la conversión entre energía eléctrica y energía química; también se considera que estudia los fenómenos asociados a la transferencia electrónica entre una fase conductora electrónica y una fase conductora iónica. La electroquímica estudia fenómenos como el transporte de carga en fases metálica y electrolítica y la transferencia de carga a través de la interfaz metal/electrolito; una de sus aplicaciones es el estudio de la corrosión.

La electroquímica tiene su origen en el descubrimiento por Luigi Galvani (1786) cuando observó los efectos de dos metales diferentes en los músculos de una rana muerta, se presentó un movimiento o contracción de los músculos cuando la rana, unida a pinzas de cobre, hacía contacto con una barra de hierro. Galvani concluyó que un “líquido vital” circulaba de los nervios al músculo y era la causa del movimiento observado. Años después,

Alejandro Volta (1796) afirmó que el contacto de metales diferentes produce electricidad por una reacción química [24].

Los procesos electroquímicos son reacciones de reducción-oxidación en donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad o la electricidad se utiliza para inducir una reacción química no espontánea (electrólisis). En las reacciones redox se transfieren electrones de una sustancia a otra, es decir es un proceso químico en el cual cambia el número de oxidación de un elemento.

### ***2.3.1 Fundamentos***

En una reacción de oxidación/reducción (redox), existe transferencia electrónica de una especie a otra, es un proceso químico en el cual cambia el número de oxidación de un elemento. La oxidación ocurre cuando un elemento pierde electrones y la reducción ocurre cuando un elemento gana electrones [25].

En los procesos electroquímicos se requiere un método para introducir un corriente de electrones en un sistema químico de reacción o un medio para retirar electrones. Lo anterior se logra mediante la configuración de una celda electroquímica.

### ***2.3.2 Celdas electroquímicas***

Las reacciones redox se pueden obtener en una celda electroquímica, en la cual el agente oxidante y el agente reductor se encuentran separados y un puente salino aísla los reactivos pero mantiene el contacto eléctrico entre las dos partes de la celda. Se puede medir el potencial de celda entre los dos electrodos en cualquier momento, este valor representa la tendencia de la reacción para avanzar hacia el equilibrio.

Cuando la celda se conecta, los electrones comienzan a fluir y se obtiene energía eléctrica para realizar cualquier tipo de trabajo eléctrico. Conforme la reacción avanza, el potencial de celda disminuye continuamente y se aproxima a cero mientras la reacción se acerca al equilibrio.

En el equilibrio, ambas semireacciones (oxidación/reducción) ocurren a la misma velocidad y en la misma proporción, por lo tanto no se presenta flujo neto de electrones, es decir, la corriente neta es cero [26].

La corriente eléctrica representa transferencia de carga, la cual se puede conducir a través de metales y de electrolitos líquidos puros (sales fundidas) o bien, en disoluciones que contengan electrolitos. En el primer caso, cuando hay conducción a través de metales, se comprende flujo de electrones sin que los átomos del metal tengan un movimiento semejante o alteración estructural; por otra parte, en la conducción a través de electrolitos, el movimiento de electrones es debido al movimiento de los iones a través de una disolución. Los iones positivos viajan hacia el electrodo negativo (cátodo) y los iones negativos viajan hacia el electrodo positivo (ánodo). En las celdas electroquímicas tienen lugar ambos tipos de conducción: metálica e iónica.

Existen las celdas electrolíticas que emplea energía para realizar una reacción redox. Por otra parte, las celdas voltaicas o galvánicas son aquellas que a partir de una reacción redox se genera electricidad y la suministran a un circuito externo.

### ***2.3.3 Celdas electrolíticas***

El tipo de celda relevante para el presente proyecto son las celdas electrolíticas (**Fig. 6**) que, como su nombre lo dice, realizan el proceso de electrólisis. Una celda electrolítica se compone de un recipiente donde se ubican los electrodos sumergidos en el material de reacción y conectados a una fuente directa. De manera general se utilizan electrodos inertes que no participan en la reacción.

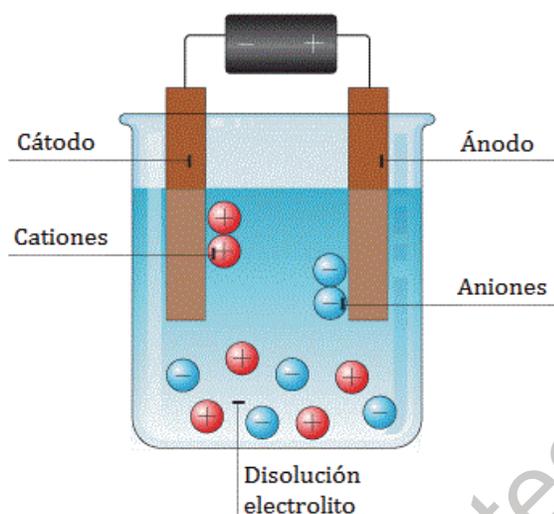


Fig. 6 Celda electrolítica [86]

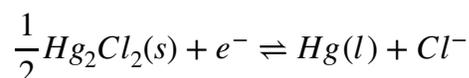
Cada oxidación debe ocurrir con una reducción, de lo contrario sería imposible determinar el potencial de un electrodo. Para ello, se estableció un patrón arbitrario: el electrodo normal de hidrógeno, que consiste en una superficie rugosa de platino sumergida en una solución de  $H^+$ , 1M; a través de una capa de vidrio dentro de la cual se encuentra el electrodo platinizado se burbujea  $H_2$  a 1 atm. Por convención internacional, el ENH tiene un potencial de 0 Volt.

De esta manera, una celda normal se construye con un ENH y algún otro electrodo (media celda). El potencial de celda determina el potencial normal del electrodo, medido a  $25^\circ C$  con concentración 1 M de cada ión y presión de 1 atm.

Cuando una especie es electroactiva indica que puede reducirse u oxidarse en la superficie de un electrodo de trabajo. La mayoría de los electrodos auxiliares metálicos se constituyen con platino que es un material relativamente inerte. Su función es únicamente transportar electrones desde o hacia una especie presente en la disolución. También se utilizan varios tipos de carbón en electrodos de trabajo porque la velocidad de las reacciones redox es considerable en su superficie.

Los electrodos de trabajo metálicos generan un potencial eléctrico en respuesta a una reacción redox, que tiene lugar en su superficie; mientras que los electrodos selectivos de iones no se basan en reacciones redox, sino que generan un potencial por migración selectiva de un ion a través de una membrana.

Los electrodos de referencia tienen una composición fija y un potencial constante. Uno de los electrodos más utilizados es el de calomelanos (SCE) basado en la reacción:



$$E^0 = + 0.268V$$

$$E(\text{sat. KCl}) = + 0.241V$$

El potencial estándar ( $E^0$ ) cambia si se satura la celda en KCl, a 25°C la actividad del ion cloro es tal que el potencial es +0.241 V. La ventaja de usar una disolución saturada de KCl es que la concentración de iones cloro no varía si se evapora una parte de líquido [27].

### 2.3.4 Técnicas electroquímicas

Existen varias técnicas electroquímicas cercanamente relacionadas, por lo que resulta útil una sencilla clasificación para identificar fácilmente las diferencias entre cada técnica electroanalítica. Los métodos electroquímicos pueden ser divididos en dos amplias categorías:

- a) **Métodos estáticos.** No existe una corriente que fluya a través de los electrodos y la concentración de las especies analizadas es constante durante el ensayo. El método estático más común es la potenciometría, donde el potencial de celda es medido utilizando un arreglo sencillo de dos electrodos: el electrodo de trabajo mide la concentración del analito mientras que el contraelectrodo completa el circuito y también funciona como electrodo de referencia.
- b) **Métodos dinámicos.** Existe flujo de corriente eléctrica a través de los electrodos y la concentración de analito cambia debido a las reacciones redox que ocurren en la su-

perficie del electrodo de trabajo. Para estos métodos se requiere un arreglo de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo. A su vez, los métodos dinámicos se clasifican en aquellos con potencial controlado y aquellos con corriente controlada.

#### **2.3.4.1 La voltamperometría**

La voltamperometría, que se considera un método dinámico de potencial variable, incluye varias técnicas que se basan en la variación de la intensidad de corriente en función de un potencial aplicado a un analito, con condiciones específicas para promover la polarización del electrodo de trabajo empleado.

Con la finalidad de favorecer la polarización, los electrodos de trabajo en la voltamperometría son pequeños y en ocasiones microelectrodos.

Estas técnicas son muy sensibles, es decir, permiten identificar concentraciones muy pequeñas de analito (ppm, ppb) y permiten la especiación (identificar estados de oxidación de un mismo elemento presentes en la muestra) [28].

La voltamperometría proviene de la polarografía (definida como voltamperometría de un electrodo de gota de mercurio) que fue desarrollada en la década de 1920 por el químico checoslovaco y galardonado al premio Nobel Jaroslav Heyrovsky.

La voltamperometría se aplica un potencial variable a una celda electroquímica. Durante el análisis ocurre la electrólisis de una o más especies electroactivas, mediante la reacción de la especie en la superficie del electrodo y un mecanismo de transferencia de masa que puede ser por migración (movimiento de especies por diferencia de carga), convección (movimiento de la materia por cambios físicos) y difusión (movimiento de especies por gradiente de concentración). De manera general, se plantean las condiciones necesarias para que la electrólisis se efectúe de tal manera que la difusión sea el proceso principal en el transporte de la especie electroactiva. Los procesos de migración y convección son mi-

ninizados por la adición de un exceso de electrolito soporte, evitando la agitación de la solución y manteniendo una temperatura constante en el sistema.

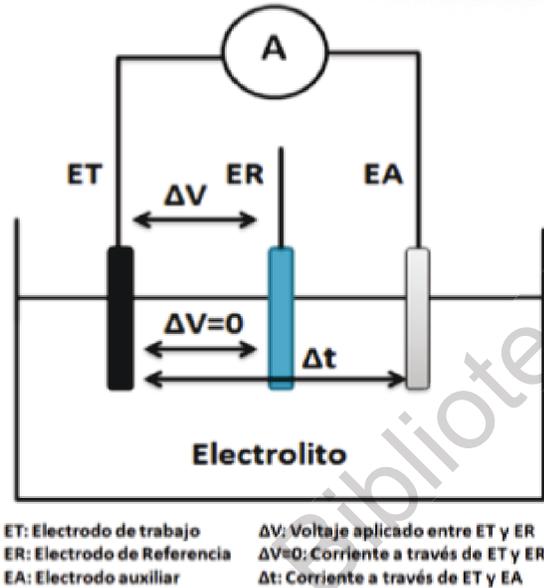


Fig. 7 Celda electrolítica con configuración de tres electrodos para voltamperometría [29]

La celda consta de tres electrodos sumergidos en el electrolito soporte que contiene también el analito (Fig. 7). Uno de los electrodos es el de trabajo, cuyo potencial varía linealmente con el tiempo. El segundo electrodo es el de referencia cuyo potencial permanece constante y con respecto al cual se compara el potencial aplicado al electrodo de trabajo. El tercer electrodo es un electrodo auxiliar o contraelectrodo, normalmente un alambre de platino cuya única función es conducir electricidad desde la fuente de la señal a través de la disolución al electrodo de trabajo.

A la corriente medida como consecuencia de la reacción electroquímica se le denomina corriente farádica y se buscan las condiciones adecuadas donde esta sea proporcional a la concentración [29], [30].

### 2.3.5 Tipos de Voltamperometrías

Existen diferentes programas que determinan el valor de potencial como una función del tiempo que será aplicado a la celda electroquímica. Las principales son la voltamperometría de barrido lineal, de pulso diferencial, de onda cuadrada o de onda triangular (Fig. 8).

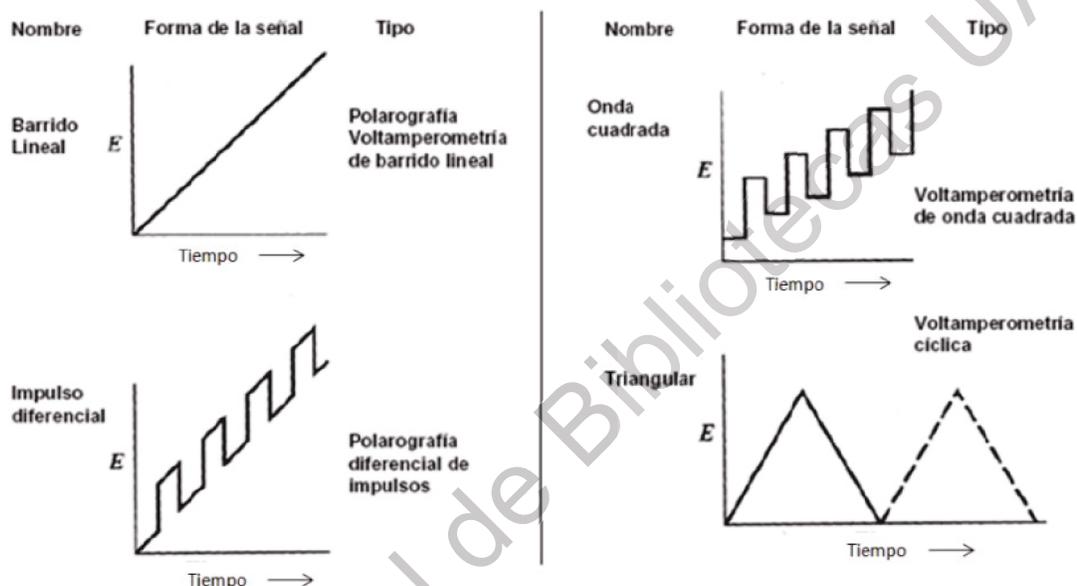


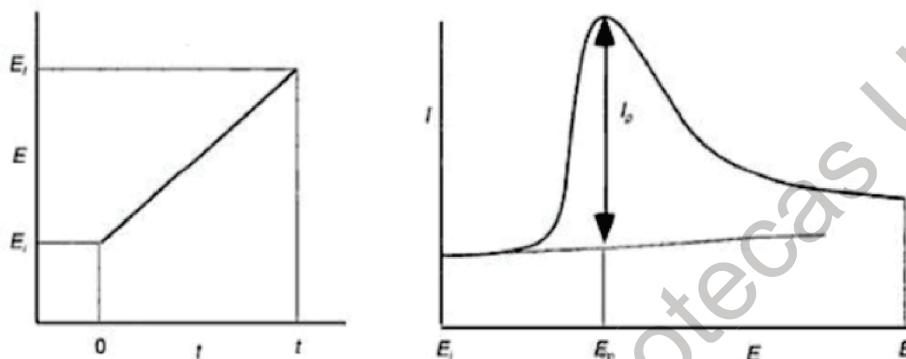
Fig. 8 Función del potencial aplicado a celda en los diferentes tipos de voltamperometría [29]

#### 2.3.5.1 Voltamperometría de barrido lineal

El barrido de potencial inicia en un potencial  $E$  alejado del potencial formal ( $E_0$ ) del analito. Para el cual no se observa corriente farádica. Cuando el potencial del electrodo alcanza un valor cercano al potencial formal del analito en solución, comienza la reducción u oxidación y se observa una señal de corriente farádica. Cuando el potencial continúa su barrido, el consumo del analito aumenta y entonces el flujo de electrones a la superficie del electrodo de trabajo aumenta, a su vez que aumenta la corriente medida.

Cuando el valor del potencial supera al potencial formal, la concentración superficial del analito en el electrodo de trabajo finalmente disminuye, el transporte de masa del analito a la superficie alcanza su máxima velocidad (máximo valor de corriente) y luego disminuye

por efecto del agotamiento del analito en la cercanía del electrodo de trabajo. El pico generado por el máximo valor de corriente alcanzado durante el análisis es proporcional a la concentración del analito en solución.



**Fig. 9** (izq.) Barrido de potencial en función al tiempo; (der.) Voltamperograma obtenido, se observa una corriente máxima en el potencial formal ( $E_p$ ) de reducción del analito [29]

La corriente pico también se relaciona con la velocidad de barrido como lo expresa la siguiente ecuación:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Donde  $i_p$  es la corriente pico en Amperes,  $A$  el área del electrodo en  $\text{cm}^2$ ,  $D$  el coeficiente de difusión en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $C$  la concentración en  $\text{mol cm}^{-3}$  y  $v$  la velocidad de barrido en  $\text{Vs}^{-1}$ . De esta forma, la corriente de pico es proporcional al cuadrado de la velocidad de barrido.

### 2.3.5.2 Voltamperometría cíclica (VC)

La voltamperometría cíclica consiste en un análisis basado en la aplicación de un potencial al electrodo de trabajo cuyo valor cambia en un intervalo de tiempo. Partiendo de un potencial inicial ( $E_0$ ) aumenta hasta un potencial final ( $E_f$ ) para volver nuevamente al valor  $E_0$ . Lo anterior resulta en una señal triangular si se representa en una gráfica tiempo contra potencial (**Fig. 10**)

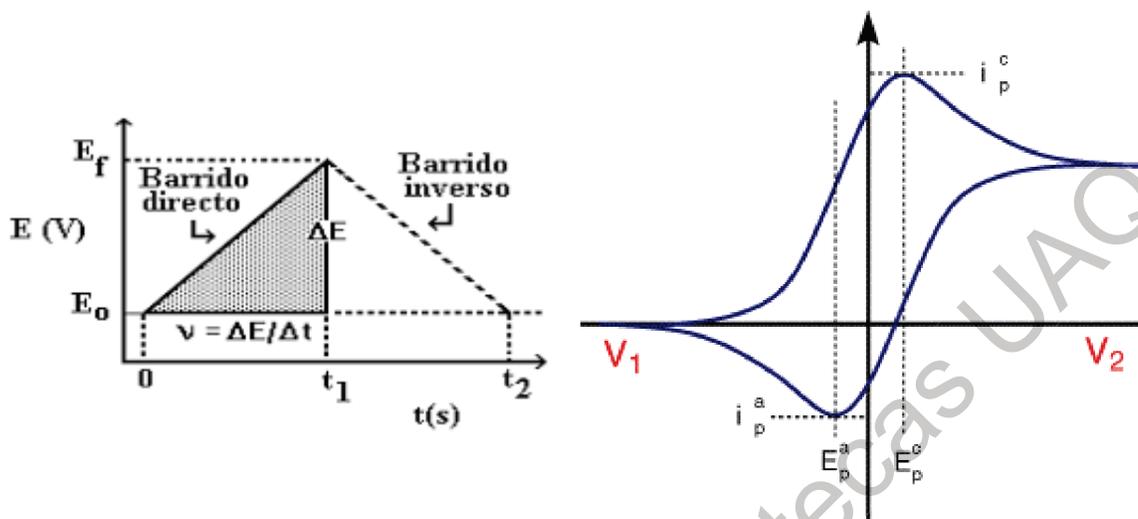


Fig. 10 Voltamperometría cíclica (der.) Barrido de potencial (izq.) [29]

Cabe señalar que no necesariamente el potencial final del barrido tiene que coincidir con el valor inicial, por lo que es más adecuado definir tres valores de potencial importantes: potencial inicial  $E_0$ , potencial de corte anódico  $E_a$  y potencial de corte catódico  $E_c$ . El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido y esta técnica permite repetir el ciclo las veces que sea necesario. Considerando que el barrido se inicie en el sentido anódico, se observaría que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Dado que la especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se aumenta el potencial.

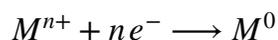
Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial. Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido reducción, son las corrientes obtenidas en los máximos, llamados corriente de pico anódico ( $i_{pa}$ ) y corriente de pico catódico ( $i_{pc}$ ), respectivamente.

### 2.3.5.3 Voltamperometría de redisolución anódica (VRA)

Una de las técnicas más importantes para el estudio de trazas metálicas, la técnica es atractiva por su exactitud, precisión y límites de detección mejores que los métodos espectroscópicos [30].

La VRA consiste en la electrodeposición del analito de interés en la superficie del electrodo de trabajo mediante una reducción y su posterior oxidación que provoca su redisolución en la muestra. La corriente se mide en el momento de la redisolución del analito, esta corriente medida está relacionada con la concentración del analito en la muestra. El análisis consiste en cuatro etapas [31]:

- a) **Limpieza.** El potencial se mantiene en un valor más oxidante que el potencial de oxidación del analito para que se remueva por completo del electrodo de trabajo. Se utiliza agitación a frecuencia constante o un electrodo de trabajo rotatorio.
- b) **Depósito o pre-concentración.** Existen diferentes estrategias de deposición que pueden ser utilizadas: electrodeposición (anódica o catódica), adsorción o interacciones físicas o químicas con un electrodo químicamente modificado. Sin embargo, en particular en el caso de la VRA la deposición del analito se consigue mediante una reacción de reducción. El analito (ión metálico) es reducido y depositado en la superficie del electrodo de trabajo mediante la aplicación de un potencial lo suficientemente negativo como para reducir a la especie y electrodepositar el metal. Lo anterior se representa con la reacción:



Este paso puede tomar de varios segundos a varios minutos dependiendo de la concentración del analito en la muestra. Por lo general la solución es agitada con frecuencia constante o se utiliza un electrodo de trabajo rotatorio.

c) **Distribución o reposo.** Dura algunos segundos, se detiene la agitación y se mantiene el potencial en un valor de reducción para evitar el ruido durante el barrido de potencial, que podría causar distorsión en el voltamperograma. Este paso solamente es necesario para los electrodos de mercurio o con alguna película metálica, ya que permite que el analito se distribuya uniformemente en el electrodo.

d) **Redisolución.** El último paso requiere un barrido de potencial hacia un valor positivo, por lo que se oxida el analito depositado en la superficie del electrodo de trabajo y este se “redisuelve” en la solución. El proceso dura de diez segundos a un minuto, dependiendo de la velocidad y ventana de barrido. Así como existen diferentes estrategias para la deposición de un analito, la redisolución se puede obtener utilizando barridos de potencial lineales, de pulsos o de onda cuadrada. Los barridos de potencial de pulso o de onda cuadrada permiten reducir la corriente de “carga de fondo”, por lo que el aumento la sensibilidad del análisis; por lo que con frecuencia son preferidos frente al barrido de potencial lineal. La corriente asociada con este proceso de oxidación/redisolución se describe con la reacción:



El valor de la corriente medida en el proceso de oxidación/redisolución es proporcional a la concentración del analito depositado en el electrodo. En condiciones de parámetros experimentales constantes y para los mismos tiempos de deposición, la corriente medida depende únicamente de la concentración de analito en la muestra y de la velocidad de barrido.

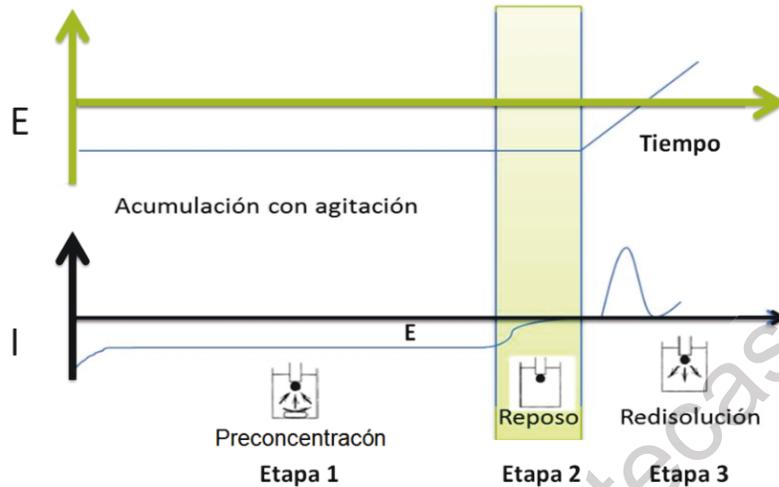


Fig. 11 Etapas principales de una voltamperometría de redisolución anódica [29]

Particularmente para la cuantificación de arsénico se utiliza un electrodo de trabajo de oro y la muestra debe acidificarse como pretratamiento utilizando HCl, HNO<sub>3</sub> o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para disminuir el pH a un valor cercano a 1 [24], [32], [33], [34]. La razón de esto es que los hidróxidos de una gran mayoría de los metales presentes en agua son por lo general relativamente insolubles.

Finalmente, la muestra se prepara añadiéndose a una solución generalmente ácida que funge como electrolito soporte. En VRA y en cualquier técnica electroquímica, el electrolito soporte cumple la función de aumentar la conductividad iónica y disminuir la resistencia eléctrica; un electrolito soporte adecuado no debe interferir con el proceso de difusión ni el intercambio electrónico en la superficie de los electrodos, debe tener una alta conductividad iónica y garantizar una baja resistencia eléctrica.

#### 2.3.5.4 Voltamperometría de pulso diferencial (VPD)

El barrido de potencial de esta técnica incluye una rampa lenta con una serie de pulsos de amplitud constante. Los pulsos, que pueden tener amplitud 5-250 mV, se repiten durante el barrido de potencial y duran alrededor de 50 ms cada uno. La corriente es medida en dos ocasiones: antes de aplicar el pulso y durante los milisegundos finales de este (Fig. 12).

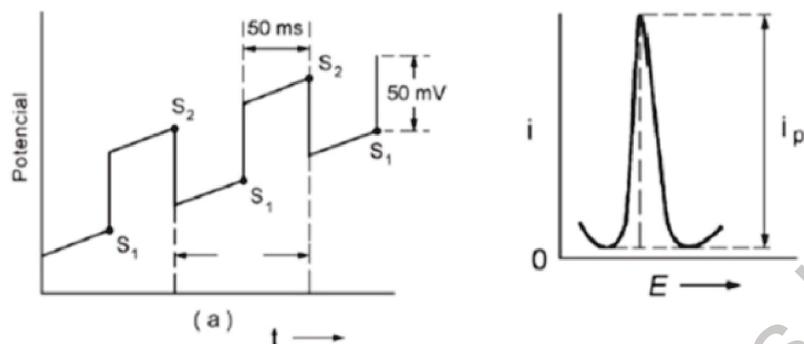


Fig. 12 (izq.) Potencial aplicado; (der.) Voltamperograma obtenido en una VPD [29]

La primera corriente medida se resta automáticamente de la segunda corriente medida; de esta manera, el voltamperograma obtenido es un gráfico de diferencias de corriente en función del potencial antes de aplicar el pulso. La utilidad de los pulsos es minimizar los efectos de la corriente de carga, también llamada carga capacitiva y mejora la relación señal-ruido. Esto último contribuye a mejorar el límite de detección [40].

## 2.4 Técnicas analíticas de cuantificación de arsénico

Para la determinación de concentraciones de arsénico en muestras de agua tradicionalmente en las últimas décadas se han utilizado diferentes técnicas a nivel laboratorio: espectroscopía de absorción atómica (EAA, por sus siglas en inglés), espectroscopía de masas (EM), electroforesis, cromatografía, potenciometría y voltamperometría. En su mayoría, las técnicas tienen un límite de detección (LD) de  $1 \mu\text{g/L}$  o 1 parte por billón (ppb) y pueden realizar análisis con una buena reproducibilidad. Las técnicas predilectas han sido las espectroscópicas (debido a que fueron las primeras técnicas en lograr un límite de detección tan bajo y por lo tanto, las establecidas por las normas ambientales); sin embargo, este poder de detección conlleva un costo elevado por operación, mantenimiento del equipo y la capacitación del personal técnico [17].

### 2.4.1 Técnicas tradicionales

En el caso del arsénico en particular, las técnicas de EAA y EM son las técnicas tradicionales para la cuantificación del metaloide a nivel trazas en agua debido a que son las técnicas establecidas por normas internacionales. Sin embargo, su alto costo ocasiona que no sean técnicas viables en el monitoreo de arsénico en regiones de países en desarrollo como India o México y en general, en la mayoría de los países que se enfrentan con un escenario grave de arsenicosis crónica en su población debido a la contaminación extendida de sus fuentes hídricas [17].

Además del elevado costo de las técnicas mencionadas, existen otras desventajas como la generación del gas altamente tóxico arsina ( $AsH_3$ ) durante el proceso de medición con EAA /EM y en el caso de los países menos desarrollados, no se cuenta con la estructura ni los fondos para realizar el proceso de manera segura y efectiva.

<b>Tabla 1.</b> Comparación de las diferentes técnicas respecto a las características de la técnica ideal para la detección de arsénico [17].				
Técnica analítica	Sensibilidad y selectividad	Rapidez y reproducibilidad	Bajo riesgo a la salud y ambiente	Asequibilidad y facilidad de uso
<b>Métodos colorimétricos</b>				
1, Azul de molibdeno	LD: 4-8 µg/L Solo 20% de precisión a baja concentración	Tiempo de detección: 7-10 min Buena reproducibilidad	Sí, el arsénico siempre permanece en solución	Sí
2. Basados en papel	LD: 1 µg/L	Sí	Sí	Sí
<b>Métodos electroquímicos</b>				
3. VRA (tradicional)	Sensibilidad del orden de ng/L Interferencia con Cu	Requiere pre-dilución de la muestra, no requiere preparación de la superficie del electrodo	Sí, el arsénico siempre permanece en solución Requiere volúmenes muy pequeños de muestra	Fabricación de electrodos costosa Procedimiento sencillo

4. VPD / ECV con película de Au	Sensibilidad del orden de ng/L Interferencia con Cu	Requiere pre-dilución de la muestra y regeneración de la superficie del electrodo en cada uso	Sí, el arsénico siempre permanece en solución Requiere volúmenes muy pequeños de muestra	Electrodo y modificación de bajo costo Procedimiento sencillo, mayor tiempo de preparación del electrodo
5. VRA / ECV con AuNPs/NTC [41]	0.1 µg/L	Requiere pre-dilución de la muestra, la superficie del electrodo tiene una vida media de 10 meses	Sí, el arsénico siempre permanece en solución Requiere volúmenes muy pequeños de muestra	Electrodo y modificación de bajo costo Procedimiento sencillo
<b>Métodos biológicos</b>				
6. Tiras reactivas	Sensibilidad del orden de µg/L Muy selectivo con As	Tiempo de detección dependiente de la tasa metabólica de la enzima utilizada	Sí, el arsénico siempre permanece en solución Requiere pequeño volumen de muestra	Sí
7. Celdas microfluídicas de flujo continuo	Sensibilidad del orden de µg/L Muy selectivo con As	Se debe normalizar la cantidad de bacterias presentes	Sí, el arsénico siempre permanece en solución Requiere pequeño volumen de muestra	Desechable Requieren ser manipuladas por personal capacitado
<b>Métodos espectroscópicos</b>				
8. EAA/EM (tradicional)	LD: 2 µg/L	Tiempo de reacción menor a 1 min	No se considera un análisis de bajo riesgo, se genera el gas tóxico arsina (AsH <sub>3</sub> ) para su cuantificación	Procedimiento relativamente simple

Atendiendo el actual requerimiento de métodos para la cuantificación de arsénico, existen diferentes técnicas reportadas que buscan cumplir con las características del sensor de arsénico ideal: método económico, sensible, seguro, reproducible, rápido y económico. Los ejemplos son variados (**Tabla 1**): colorimétricos, electroquímicos, biológicos, electroforéticos, de sensado de superficie, basados en papel, entre algunos otros. Al compararse con los métodos tradicionales de medición de arsénico en agua (**Tabla 1, 8.EAA/EM**) presentan ventajas en alguna o varias de las características del sensor de arsénico ideal.

### ***2.4.2 Ventajas de la VRA***

Además de las técnicas espectroscópicas, existe una técnica que posee todas las ventajas de dichas técnicas tradicionales para la cuantificación de arsénico en laboratorio: la Voltamperometría de Redisolución Anódica (VRA) que tiene la ventaja de tener un costo notablemente menor a las técnicas espectroscópicas mencionadas.

La instrumentación y materiales que se requieren para una VRA son los mismos que se requieren para la mayoría de los análisis electroquímicos básicos (voltamperometría cíclica, voltamperometría de pulso diferencial, cronoamperometría, etc.) y esto permite que sea un ensayo viable para implementar en estrategias de remediación en zonas de recursos limitados, como lo son los países en vías de desarrollo [45].

Además, la preparación de muestra es tan sencilla que se realiza en minutos y el análisis no genera ningún gas tóxico como ocurre con la generación de arsina con las técnicas espectroscópicas.

### ***2.4.3 Nanotecnología y Voltamperometría para cuantificar As***

Los electrodos de trabajo utilizados comúnmente respecto a la cuantificación de arsénico en agua es el electrodo de gota de mercurio y el electrodos de oro. Entre los dos, el electrodo de oro resulta ser una mejor opción en el caso particular de la cuantificación de trazas de arsénico en agua (Límite de detección del orden de ng/L) [44].

El electrodo de oro tiene mayor sensibilidad a trazas de arsénico en agua comparado con el electrodo de gota de mercurio y posee un voltaje de evolución de hidrógeno más alto que el platino, lo que permite una clara lectura del pico de corriente por oxidación del analito en una ventana de potencial más amplia. El pico de corriente de redisolución del arsénico que hallaríamos en una VRA se encuentra en un potencial muy cercano a los picos de oxidación del Hg y Ag, por lo tanto, esos elementos no son adecuados como material de electrodo de trabajo para la determinación de  $As^{3+}$  mediante una técnica electroquímica.

Por lo anterior, se considera que el electrodo de Au es el más adecuado para la cuantificación electroquímica de arsénico. Sin embargo, hay un creciente interés por otras alternativas debido a su elevado costo. Una de las alternativas más destacadas por sus resultados ha sido el electrodo de carbón vítreo modificado con una película de Au electrodepositada, esta se realiza a partir de una solución de electrolito soporte y una baja concentración (ppb) de sal de oro. Se reporta para esta técnica un límite de detección de  $\text{As}^{+3}$  de 0.56 ppb; el cual se encuentra muy por debajo de las normas sanitarias nacionales e internacionales [18].

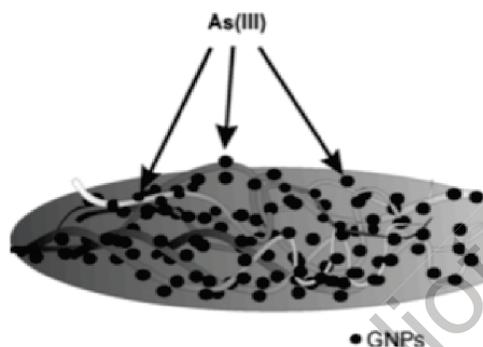
Recientemente se ha propuesto utilizar un electrodo de carbón vítreo con una película delgada de oro como electrodo de trabajo, esta modificación superficial se realiza por electrodeposición del oro a partir de una solución de electrolito soporte y concentraciones muy bajas (ppb) de sal de oro. Sin embargo, se comprobó [18] que una de las desventajas de los electrodos con electrodeposición de oro es que su sensibilidad disminuye en cada medición, debido a que la película metálica se desprende de forma irregular durante cada análisis; resultando en una superficie no uniforme que dificulta la interacción con el analito y la formación de la doble capa que permite la cuantificación.

Con la finalidad de abordar este inconveniente, en el presente trabajo se propone la utilización de nanopartículas de oro (AuNPs) soportadas en nanotubos de carbono (NTC) para su adición en la superficie de un electrodo de carbón vítreo (ECV) en el análisis de cuantificación de  $\text{As}^{+3}$ .

#### ***2.4.4 VRA alternativa: ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC***

En el nanohíbrido AuNPs/NTC se aprovecha el elevada área superficial electroactiva de las AuNPs para la cuantificación del arsénico, mientras se le provee a éstas un sustrato que permite una deposición más resistente en la superficie del electrodo y evitar su desprendimiento durante el análisis como ocurre con la electrodeposición directa de Au sobre el ECV. La cuantificación de arsénico es posible debido a reducción del arsénico trivalente a arsénico metálico sobre las nanopartículas de oro durante la VRA, su deposición es selectiva como se observa en la **Figura 12**.

Una notable ventaja de la aplicación del nanohíbrido en el ECV es que a diferencia del electrodo de oro o de un ECV con película de oro, el primero ha mostrado una reducción de la interferencia con el ion  $\text{Cu}^{+2}$ , la especie más problemática en los análisis de cuantificación de  $\text{As}^{+3}$  [43].



**Fig. 13** Ilustración esquemática del depósito selectivo de  $\text{As}^{3+}$  sobre las nanopartículas de oro (GNPs) en el nanohíbrido AuNPs/NTC en la superficie de un ECV [41]

Adicionalmente, el nanohíbrido AuNPs/NTC permite una densidad de AuNPs modulable mediante el ajuste de concentración de la sal de oro utilizada en la síntesis, lo que se ha sugerido como un factor determinante del límite de detección de la técnica (a mayor densidad de AuNPs, mayor área superficial activa en el electrodo). Los NTC, cuya función es proporcionar soporte a las AuNPs y una adherencia a la superficie de carbón vítreo del electrodo, al poseer también un elevada área superficial son capaces de soportar una alta densidad de AuNPs [41], [18].

Una forma de obtención del nanohíbrido AuNPs/NTC es mediante la síntesis de reducción in situ asistida por sonoquímica, para la cual se requiere un precursor de nanopartículas de oro (sal de oro), nanotubos de carbono, un agente reductor y un sonotrodo. Posteriormente, una pequeña cantidad (unos cuantos microgramos) del producto es depositada en la superficie de un electrodo de carbón vítreo colocando una gota del nanohíbrido sintetizado (AuNPs/NTC) suspendido en cloroformo. Después de la evaporación del cloroformo a temperatura ambiente, se obtiene la superficie preparada para su uso como electrodo de trabajo en la técnica VRA [41].

Se ha reportado [41] una sensibilidad del electrodo modificado con el nanohíbrido AuNPs/NTC respecto al  $\text{As}^{+3}$  hasta 20 veces mayor que cualquier otro método electroquímico hasta la fecha. Adicionalmente, una gran ventaja de esta técnica alternativa es el costo de operación que es considerablemente menor a la VRA con electrodo de oro debido a que no se requiere adquirir dicho costoso electrodo, en su lugar, solo se requiere una pequeña cantidad (unos cuantos mililitros con concentración 0.1-0.5  $\mu\text{mol}$ ) de sal de oro para la síntesis del nanohíbrido. Una vez modificado el electrodo con el nanohíbrido AuNPs/NTC se han reportado resultados reproducibles incluso después del almacenamiento por más de 10 meses en condiciones ambientales normales; lo anterior sugiere que el material y el procedimiento son ideales para mediciones en campo en circunstancias en las que se requieran largos periodos de almacenamiento de los instrumentos.

### 3. JUSTIFICACIÓN

Existe una necesidad urgente de técnicas económicas, seguras, sensibles, rápidas y reproducibles para la cuantificación de concentración de arsénico en agua dulce. Una técnica de medición con esas características en conjunto con un plan de remediación y constante monitoreo constituyen la estrategia de remediación ambiental para mitigar el problema ambiental y sanitario mundial de envenenamiento por arsénico.

Las técnicas tradicionales sugeridas por las autoridades sanitarias internacionales EAA/EM si bien fueron la mejor alternativa durante las pasadas décadas, ya no se consideran como la mejor opción para el panorama mundial actual debido a su elevado costo que impide su aplicación en programas de remediación ambiental en países en desarrollo, los cuales son, con frecuencia, los que poseen los niveles más altos de contaminación por arsénico mundialmente. Entre las alternativas innovadoras que prometen reemplazar en un futuro próximo a las técnicas EAA/EM (que han ido en aumento debido a la creciente investigación en el área) se encuentran métodos colorimétricos, biológicos y electroquímicos. De los anteriores, los métodos más prometedores son, sin duda, los métodos electroquímicos, que poseen la mayor sensibilidad (detección de ng/L de As en agua dulce) y un costo notablemente menor al de todos los métodos innovadores y tradicionales (**Consulte Tabla 1**). Adicionalmente, debe considerarse también que los métodos electroquímicos no solo son más económicos que los métodos tradicionales, también debe considerarse que el costo de su implementación como parte de una estrategia de remediación es trivial comparado con el costo potencial de atenciones a la salud de la población.

Entre las modificaciones nanotecnológicas del electrodo de trabajo para métodos electroquímicos existen alternativas que aumentan la sensibilidad, reducen el límite de detección o incluso proveen al electrodo de resistencia a un medio específico. La modificación nanotecnológica más adecuada para la cuantificación de  $As^{3+}$  en agua de manantial es el depósito superficial del nanohíbrido AuNPs/NTC en un electrodo de carbón vítreo (ECV) debido a que en comparación con la técnica electroquímica sin modificación nanotecnoló-

gica (VRA con electrodo de oro) posee una mayor sensibilidad y un menor límite de detección a la vez que se reduce notablemente el costo por el uso del ECV en vez de el electrodo de oro. De esta manera, en el presente trabajo se realiza la modificación del ECV con el nanohíbrido y se utiliza para la cuantificación de  $As^{3+}$  en agua de manantial. Adicionalmente, se realiza una comparación entre los valores de límite de detección y límite de cuantificación de la técnica tradicional ASV con electrodo de oro (**Tabla 1.3** VRA) y la técnica VRA alternativa propuesta (**Tabla 1.5** VRA con ECV con AuNPs/NTC).

#### 4. HIPÓTESIS

El nanohíbrido AuNPs/NTC al ser utilizado en la superficie de un ECV permite cuantificar, mediante la técnica de VRA,  $As^{3+}$  en agua de manantial con un límite de detección inferior a 0.01 mg/L (10 ppb).

## 5. OBJETIVOS

### 5.1 Generales

- ▶ Utilizar el nanohíbrido AuNPs/NTC en la superficie de un electrodo de carbón vítreo (ECV) para cuantificar  $\text{As}^{3+}$  en agua de manantial mediante VRA con un límite de detección (LD)  $< 10$  ppb (límite establecido por la OMS)

### 5.2 Específicos

- ▶ Obtener el nanohíbrido AuNPs/NTC mediante la síntesis de reducción *in situ* asistida por sonoquímica
- ▶ Evaluar características morfológicas (tamaño de partícula), topográficas (dispersión de AuNPs en NTC) y de composición del material nanohíbrido AuNPs/NTC mediante SEM, TGA y XRD
- ▶ Determinar el límite de detección y límite de cuantificación del ECV con AuNPs/NTC al cuantificar de  $\text{As}^{3+}$  mediante el método de adición de estándares
- ▶ Comparar los parámetros de LD y LC del electrodo modificado con los valores del electrodo de oro tradicional

## 6. CAPÍTULO I. VRA con electrodo de Au

### 6.1 Instrumentación

Se utilizó un potenciostato Princeton Applied Research modelo 273A controlado por computadora con una configuración de tres electrodos para todas las mediciones electroquímicas (**ver Anexos, Fotografía 1**). Se utilizó una celda electroquímica de vidrio para configuración de tres electrodos. Se ocupó un electrodo de calomelanos SCE ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) KCl como electrodo de referencia (+0.241 V vs ENH), un electrodo de oro como electrodo de trabajo y un alambre de Pt como contraelectrodo (**ver Anexos, Fotografía 3**).

### 6.2 Materiales y reactivos

Todas las soluciones fueron preparadas utilizando agua tri-distilada (J.T. Baker®). Se utilizó ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98% de J.T. Baker®), ácido clorhídrico (HCl, 36.5% de J.T. Baker®), hidróxido de sodio (NaOH de J.T. Baker®), hidróxido de potasio (KOH de J.T. Baker®), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$  de J.T. Baker®) y trióxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$  de Sigma-Aldrich®).

### 6.3 Metodología

#### *6.3.1 Limpieza de electrodo de oro*

Previo a cada análisis con el electrodo de oro se realizó una limpieza tanto química como electroquímica, como sugiere la literatura [56] para remover posibles compuestos adheridos en la superficie del oro:

1. Sumergir por 10 minutos el electrodo de oro en una solución 50 mM KOH 25%  $\text{H}_2\text{O}_2$  preparada con agua tridestilada. Enjuagar repetidamente el electrodo con agua tridestilada
2. Sonicar por 5 minutos en agua destilada

3. Realizar 50 ciclos de voltamperometría cíclica con una velocidad de 100 mV/s, ER: SCE (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) KCl, CE: alambre de Pt; (-0.2 a 1.5 V vs SCE). Se utilizó solución 0.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito soporte y previo a la limpieza se purga 15 minutos con N<sub>2</sub>.

### **6.3.2 Preparación de solución madre As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Se preparó la solución con 0.065 g de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (previamente secado a 105°C por 1 hora) y 1:5 NaOH hasta disolver el As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un matraz aforado de 500 mL. Se neutralizó la solución con 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, finalmente se añaden 5 mL más de 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se completa a volumen con agua tri-distilada. La concentración de la solución madre es de 100 ppm (100 mg/L). A continuación los cálculos realizados:

Un mol de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene una masa de 197.8, debido a que el As tiene una masa de 74.92 g/mol y el O una masa de 15.99 g/mol. Considerando que el arsénico constituye un 75.75 % de la masa de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, si se desea una solución de 100 ppm en un volumen de 500 mL, se requieren 50 mg de As<sup>3+</sup>; de manera que:

$$0.05g \text{ As}^{3+} \rightarrow 75.75 \%$$

$$x \rightarrow 100 \%$$

Por lo tanto, la masa de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que debe añadirse a la solución madre para obtener una concentración de 100 ppm es de 0.065 g.

### **6.3.3 Preparación de la solución estándar As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Se añaden 5 mL de la solución madre a un matraz aforado de 500 mL con 5 mL de 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se completó a volumen con agua tri-distilada. Cada mililitro de solución estándar contiene el equivalente a un microgramo de arsénico, por lo que su concentración es de 1 ppm (1 mg/L). Debe conservarse en un recipiente de vidrio y utilizarse en los siguientes 3 días.

#### **6.3.4 Respuesta a arsénico: Adiciones estándar**

El electrodo de oro se limpió como se indicó previamente. Además, se pulió manualmente con solución de alúmina en una almohadilla de pulido, se enjuagó con agua tri-destilada y se dejó secar al aire.

Para la preparación de la celda, se añadieron 15 mL de electrolito soporte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M). Además de los electrodos, la celda deberá poseer un sistema de purga de la solución por burbujeo de  $\text{N}_2$  a través de la misma. El oxígeno molecular disuelto es una especie posiblemente reducible en el intervalo de potenciales de trabajo y puede contribuir a la corriente medida. Por lo cual se deberá de burbujear  $\text{N}_2$  en la celda para mantener una atmósfera saturada de  $\text{N}_2$  sobre la solución durante la medición para evacuar y evitar el reingreso de oxígeno.

El método de las adiciones estándar generalmente se utiliza para eliminar los efectos de la matriz empleada. Durante el proceso se toman volúmenes iguales de la solución de la muestra, todos menos uno contienen el analito de interés por separado en cantidades conocidas y diferentes y todos se diluyen al mismo volumen. Las señales del instrumento se determinan para todas estas soluciones y se trazan los resultados. Como es usual, la señal se traza en el eje y, en este caso, el eje x se gradúa en términos de las cantidades de analito agregado (puede ser en peso absoluto o en concentración, en el presente trabajo se utiliza concentración).

Parte del método de adición de estándares es el cálculo de la desviación estándar de un conjunto de muestras en blanco para la evaluación final de límites de detección y cuantificación de la técnica. Se realizó la medición de un cinco conjuntos de blancos (cada conjunto conteniendo 10 muestras) para este propósito, en similitud a trabajos similares consultados [20], [29], [40].

Como primera parte de la técnica voltamperometría de redisolución anódica, se utilizó un potencial de deposición de  $-0.245$  V vs SCE para la reducción del arsénico en la superfi-

cie del electrodo de oro durante 470 segundos (tiempo de deposición). Alternativamente al uso de un electrodo rotatorio de oro, se utilizó un agitador magnético con velocidad constante en la etapa de deposición. Posteriormente, se asignó un tiempo de reposo de 30 segundos sin agitación (etapa de reposo). Finalmente se realizó un barrido lineal de potencial (-0.245 a 0.55 V vs SCE) como etapa de redisolución a una velocidad de barrido de 100 mV/s. El proceso se repite con cada adición estándar.

Se realizaron 5 adiciones estándar con un volumen de 50  $\mu\text{L}$  cada una, cada una de las cuales se integró en la solución con ayuda de una micropipeta en el momento inicial del análisis (previo a la etapa de deposición). El volumen adecuado de cada adición se calculó de manera que el rango de concentración evaluada de arsénico durante todo el análisis fuera de 0 ppm (blanco) a 16 ppb. Lo anterior debido a que el límite máximo permisible de concentración de arsénico impuesto por la OMS es 10 ppb y una técnica adecuada para la medición y monitoreo de trazas de arsénico debe realizar mediciones confiables por encima y debajo de dicho límite.

### ***6.3.5 Curva de calibración***

El procedimiento de adiciones estándar se realizó por triplicado y cada medición de cada adición estándar se realizó 10 veces. Se calculó la media para cada adición estándar y las curvas obtenidas en cada caso correspondieron a valores dentro de la incertidumbre incluida en los resultados para la pendiente de la curva de calibración.

Para la obtención de curva de calibración se requiere un mínimo de cinco muestras de soluciones de estándar de concentraciones conocidas. Una vez obtenida la gráfica se determina la función matemática que presenta dicha recta a través del tratamiento estadístico de regresión de los mínimos cuadrados, la cual relaciona la corriente pico y la concentración de un analito. La siguiente ecuación matemática corresponde a dicha función:

$$y = mx + b$$

Donde  $y$  corresponde a la corriente pico medida por VRA del analito en la muestra,  $m$  al valor de la pendiente de la ecuación de la recta obtenida para la curva de calibración,  $x$  a la concentración del analito y  $b$  la intersección de la recta obtenida con el eje  $y$  (corriente pico).

A partir de los voltamperogramas obtenidos para cada adición estándar, se graficó la corriente pico anódica (ipc) de cada una contra la concentración total de  $\text{As}_2\text{O}_3$  en la muestra. A partir de la curva de calibración obtenida se calculó el coeficiente de correlación o “ $r$  de Pearson”, el límite de detección y el límite de cuantificación [20], [42], [44] de la técnica VRA.

## 6.4 Resultados y discusión

### 6.4.1 Voltamperograma de Au

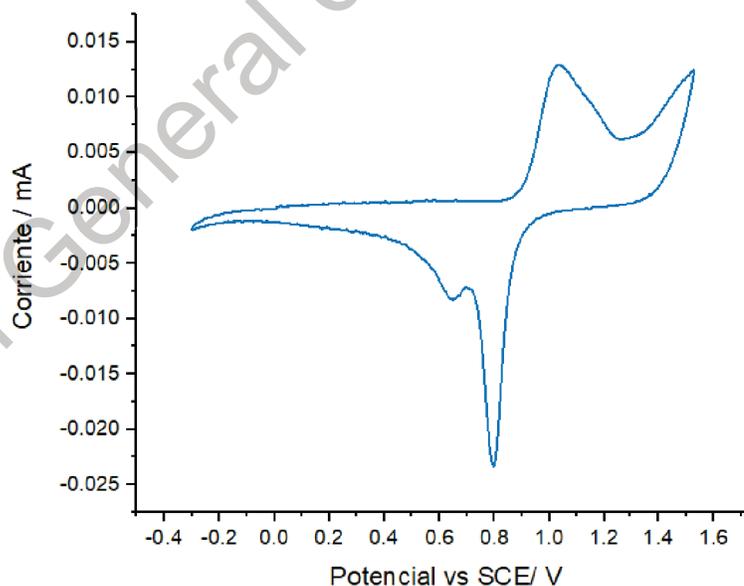


Fig. 14 Voltamperometría cíclica de electrodo de oro

El perfil obtenido coincide con la voltamperometría cíclica característica del oro reportada por la literatura [41] a excepción del pico de corriente de reducción que se observa en el potencial 0.65 V vs SCE. Lo anterior se atribuye a la presencia de trazas de algún contaminante que podría ser removido mediante una limpieza química más agresiva y prolongada que la detallada en la parte de metodología o por la presencia de oxígeno [41]; sin embargo, debido a que en el presente trabajo se desea cuantificar la concentración de arsénico mediante la evaluación de picos de corriente de oxidación en un potencial específico (0.25 V vs SCE) y que no hay posible interferencia con el pico de reducción observado, su presencia no interfiere para el desarrollo del estudio.

#### 6.4.2 Curva de calibración

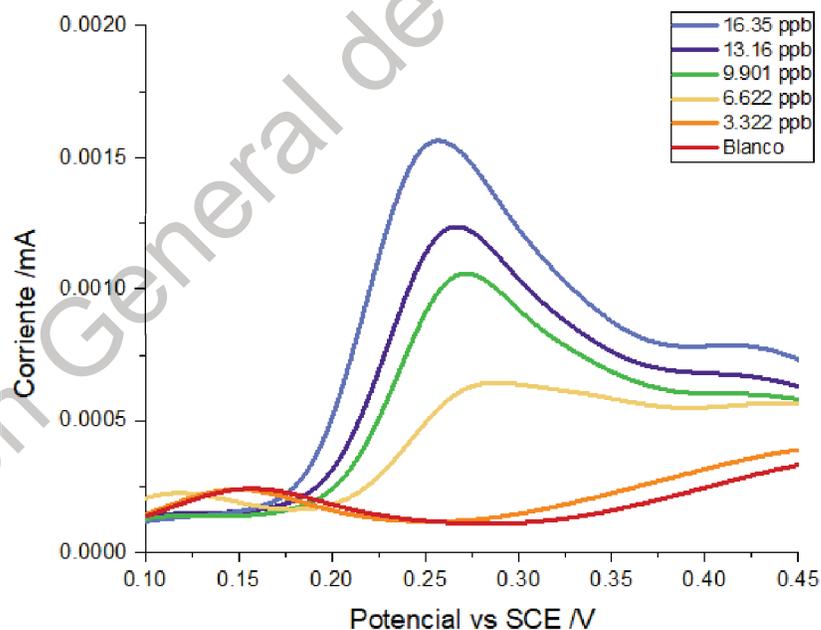
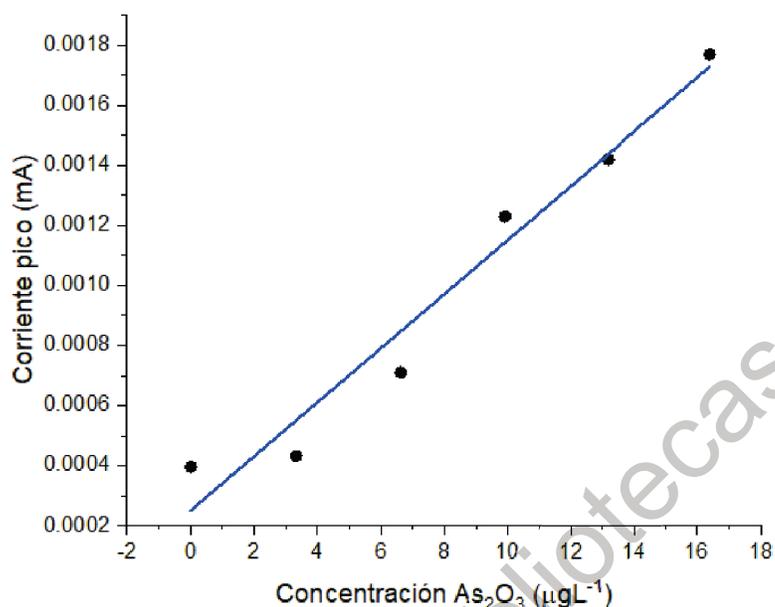


Fig. 15 Voltamperogramas de adiciones estándar de  $\text{As}_2\text{O}_3$  de Blanco-16 ppb



**Fig. 16** Curva de calibración de Blanco a 16 ppb de  $As_2O_3$

El gráfico de adiciones estándar se muestra en la **Figura 15**, el cual se obtuvo a partir de los máximos de corriente de oxidación con la técnica de VRA.

Posteriormente, se registró la corriente máxima del voltamperograma de cada adición estándar y se graficó contra la concentración total en la muestra (**Fig. 16**) y se determinó la ecuación de la recta de tendencia de los datos y el coeficiente de correlación o “r de Pearson” mediante el análisis de los datos con el software Origin® (**Tabla 2**).

**Tabla 2.** Parámetros ajuste lineal de adiciones estándar de VRA con Au para  $As_2O_3$

<b>Ecuación de la recta (<math>y=mx + b</math>)</b>	$y = (9.02 \times 10^{-8} \pm 9.19 \times 10^{-9})x + (2.51 \times 10^{-7} \pm 9.15 \times 10^{-8})$
<b>Ordenada al origen (b)</b>	$2.51 \times 10^{-7}$
<b>Error estándar de ordenada al origen</b>	$9.15 \times 10^{-8}$
<b>Pendiente (m)</b>	$9.02 \times 10^{-8}$
<b>Error estándar de pendiente</b>	$9.19 \times 10^{-9}$
<b>R de Pearson</b>	0.9919

Analizando el coeficiente de correlación o “r de Pearson”, que es una medida de la linealidad de los valores analizados, siendo un valor de 1 o (-1) una linealidad positiva o negativa perfecta. Se logra observar que en el intervalo de concentraciones medidas se obtiene la linealidad que está representado por el coeficiente de 0.9919. Esto nos indica que hay una relación lineal entre la corriente pico de oxidación medida y la concentración del analito, el valor cercano a 0.999 indica que los valores de la ecuación de la recta obtenida son de alto nivel de confianza y no pueden variar [26], [27].

#### 6.4.3 Límite de detección y límite de cuantificación

Para el cálculo del límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) se calculó la desviación estándar de los blancos. Se utilizaron cinco conjuntos de blancos (cada conjunto consistiendo en 10 muestras) para calcular sus cinco medias de corrientes pico, si bien los blancos no contienen analito, la corriente medida corresponde a la línea base de ruido de fondo del equipo.

Considerando que la desviación estándar está dada por la ecuación:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

La **Tabla 3** contiene la información para el cálculo de la desviación estándar de la media de los blancos (S).

<b>Muestra</b>	<b>Corriente máxima (A)</b>
Blanco 1	$3.96 \times 10^{-7}$
Blanco 2	$3.52 \times 10^{-7}$
Blanco 3	$3.01 \times 10^{-7}$
Blanco 4	$2.92 \times 10^{-7}$
Blanco 5	$2.96 \times 10^{-7}$

<b>Tabla 3.</b> Cálculo de desviación estándar de blancos	
<b>Desviación estándar (S)</b>	$4.54 \times 10^{-8}$

Una vez que se conoce el valor de la desviación estándar, se calculó el límite de detección con la ecuación [26], [27]:

$$LD = b + 3S$$

Donde b es la ordenada al origen de la línea de tendencia de la curva de calibración, por lo tanto, se sustituye:

$$LD = (2.51 \times 10^{-7} \pm 9.15 \times 10^{-8}) + 3 (4.54 \times 10^{-8})$$

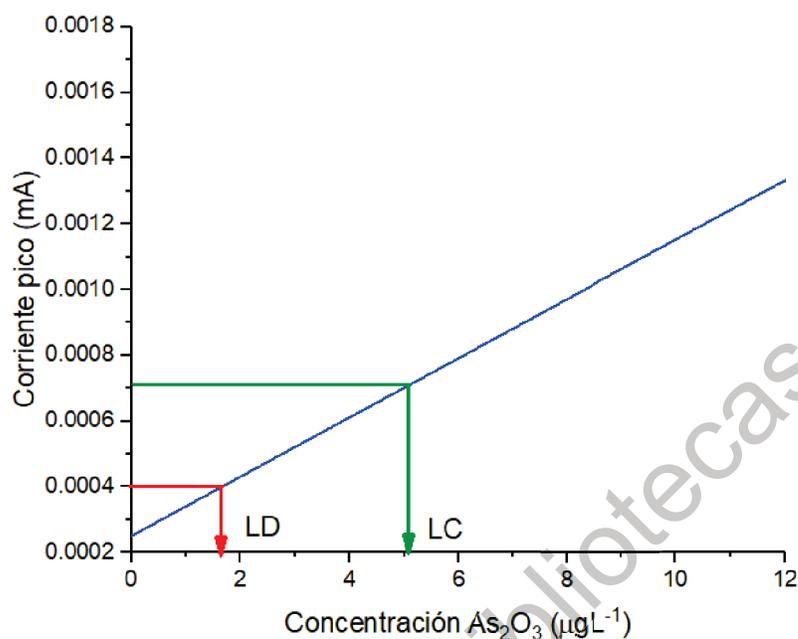
$$LD = 3.87 \times 10^{-7} \pm 9.15 \times 10^{-8}$$

Para calcular el límite de cuantificación se utiliza la ecuación [26], [27]:

$$LC = b + 10\sigma$$

$$LC = (2.51 \times 10^{-7} \pm 9.15 \times 10^{-8}) + 10 (4.54 \times 10^{-8})$$

$$LC = 7.05 \times 10^{-7} \pm 9.15 \times 10^{-8}$$



**Fig. 17** Ampliación de curva de calibración con el límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC)

Los valores obtenidos para LD y LC corresponden a las corrientes en cada caso, se requiere sustituir su valor en la ecuación de la recta de tendencia para conocer el valor de concentración de analito (en ppb) que corresponde a cada límite.

$$x_{LD} = \frac{LD - b}{m}$$

Sustituyendo el valor obtenido para LD en “y” en la ecuación y despejando “x” (concentración de límite de detección), el límite de detección corresponde a:

$$x_{LD} = \frac{(3.87 \times 10^{-7} \pm 9.15 \times 10^{-8}) - (2.51 \times 10^{-7} \pm 9.15 \times 10^{-8})}{9.02 \times 10^{-8} \pm 9.19 \times 10^{-9}}$$

$$x_{LD} = 1.54 \pm 0.2 \text{ ppb}$$

De la misma manera se obtuvo la concentración correspondiente al límite de cuantificación:

$$x_{LC} = \frac{LC - b}{m}$$

$$x_{LC} = \frac{(7.05 \times 10^{-7} \pm 9.15 \times 10^{-8}) - (2.51 \times 10^{-7} \pm 9.15 \times 10^{-8})}{9.02 \times 10^{-8} \pm 9.19 \times 10^{-9}}$$

$$x_{LD} = 5.09 \pm 0.52 \text{ ppb}$$

## 6.5 Conclusiones preliminares

Se determinó que existe una relación lineal entre corriente pico de oxidación registrada con la técnica VRA y la concentración de  $\text{As}_2\text{O}_3$  presente en una muestra; sin embargo, el valor obtenido (0.9919) para la R de Pearson al ser cercano al ideal ( $\approx 0.999$ ) demuestra esta relación lineal y el alto nivel de confianza en la ecuación de la recta obtenida. Se comprobó que la técnica es adecuada para cuantificar arsénico en concentraciones mayores y menores al límite permisible por la OMS (10 ppb).

Los valores obtenidos para LD y LC muestran que la técnica puede detectar hasta aproximadamente 1.54 ppb de iones de arsénico en una muestra y cuantificar (medir con alto nivel de confianza) aproximadamente 5.09 ppb.

## 7. CAPÍTULO II. VRA alternativa: ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC

### 7.1 Instrumentación

Para la síntesis de AuNPs/NTC se utilizó un sonotrodo Hielscher con punta de Ti de 19 mm (ver Anexo, Fotografía 4). En todas las mediciones electroquímicas se utilizó un potenciostato Princeton Applied Research modelo 273A controlado por computadora y configuración de tres electrodos (ver Anexo, Fotografía 1). Se utilizó una celda electroquímica de vidrio, un electrodo de calomelanos SCE ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) KCl como electrodo de referencia (+0.241 V vs ENH), un ECV como electrodo de trabajo (área geométrica de 0.07 cm<sup>2</sup>) y un alambre de Pt como contraelectrodo (ver Anexo, Fotografía 3). Las micrografías se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6010LA (ver Anexo, Fotografía 2).

### 7.2 Materiales y reactivos

Todas las soluciones fueron preparadas utilizando agua tri-distilada (J.T. Baker®). Se utilizó ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98% de J.T. Baker®), ácido clorhídrico (HCl, 36.5% de J.T. Baker®), hidróxido de sodio (NaOH de J.T. Baker®), borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$  de J.T. Baker®) hidróxido de potasio (KOH de J.T. Baker®), trióxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$  de Sigma-Aldrich®), solución 0.2 mM de ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ), nanotubos de carbono de pared múltiple (Sigma-Aldrich®), equipo de filtración al vacío y membrana microporosa (Milipore®, 0.45 micrómetros).

### 7.3 Metodología

#### *7.3.1 Síntesis de AuNPs/NTC por reducción in situ asistida con sonoquímica*

El proceso de síntesis realizado fue una combinación del método de reducción in situ [41], [63], [62], [73] con sonoquímica [74], [75], [76]. En donde la sonoquímica brinda

ventajas como mayor tasa de reducción del oro, distribución de tamaño de partícula más uniforme [76], nanopartículas de oro más pequeñas y características interfaciales adecuadas para el uso del material en electroquímica analítica [75].

Primeramente, se preparó una solución de 50 mL de 32 mM de  $\text{NaBH}_4$  y una solución de 150 mL de 0.2 mM de  $\text{HAuCl}_4$ . Se purgó con  $\text{N}_2$  la solución de  $\text{HAuCl}_4$  durante 15 minutos para desplazar el oxígeno presente. A continuación, se añadieron 35 mg de NTC y la mezcla se sonicó con el sonotrodo Hielscher a una frecuencia de 25 kHz mientras se adicionaba gota a gota un volumen de 40 mL de la solución de  $\text{NaBH}_4$  por 5 minutos. La purga de  $\text{N}_2$  se mantuvo durante todo el proceso para evitar la formación de óxidos metálicos.

La mezcla resultante se dejó en reposo durante 24 horas y se decantó. El sedimento se filtró utilizando el equipo de filtración al vacío y una membrana microporosa (0.45 micrómetros). Utilizando el mismo sistema se lavó en repetidas ocasiones con agua tri-distilada. El producto recuperado se dejó secar a  $60^\circ\text{C}$  por 24 horas en horno de convección y se almacenó el nanohíbrido AuNPs/NTC hasta su uso.

### ***7.3.2 Preparación de ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC***

La superficie del ECV se recubrió con una gota de una solución preparada con 0.2 mg del nanohíbrido AuNPs/NTC en 1 ml de cloroformo. Se dispersó la solución durante 30 minutos utilizando un sonicador. Se tomó una pequeña gota de la solución con ayuda de una micropipeta y se colocó con cuidado en el centro de la superficie limpia y pulida del ECV. Se debe mantener el electrodo en posición vertical hasta la completa evaporación del cloroformo a temperatura ambiente. Una vez seca la superficie, el electrodo está listo para su uso.

La densidad de AuNPs/NTC sobre la superficie del ECV puede ser modulada colocando varias capas de la solución preparada [41].

### *7.3.3 Respuesta a arsénico: adiciones estándar*

El ECV se pulió manualmente con solución de alúmina y una almohadilla de pulido previamente. Se enjuagó con agua tri-distilada y se sonicó durante 5 minutos.

Para la preparación de la celda, se añadieron 15 mL de electrolito soporte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M). Además de los electrodos, la celda deberá poseer un sistema de purga de la solución por burbujeo de  $\text{N}_2$  a través de la misma.

Parte del método de adición de estándares es el cálculo de la desviación estándar de un conjunto de muestras en blanco para la evaluación final de límites de detección y cuantificación de la técnica. Se realizó la medición de un conjunto de cinco blancos para este propósito.

Análogamente a la VRA realizada con el electrodo de oro (**ver Capítulo 1**), como primera parte de la técnica VRA, se utilizó un potencial de deposición de  $-0.245$  V vs SCE para la reducción del arsénico en la superficie del electrodo modificado con AuNPs/NTC durante 470 segundos (tiempo de deposición). Se utilizó un agitador magnético con velocidad constante durante toda esta primera etapa. Posteriormente, se asignó un tiempo de reposo de 30 segundos sin agitación. Finalmente, se realizó un barrido lineal de potencial ( $-0.245$  a  $0.55$  V vs SCE) como etapa de redisolución a una velocidad de barrido de  $100$  mV/s. El proceso se repite con cada adición estándar.

Se realizaron 6 adiciones estándar de un volumen de  $50$   $\mu\text{L}$ , cada una de las cuales se integró en la solución con ayuda de una micropipeta en el momento inicial del análisis (previo a la etapa de deposición). El volumen adecuado de cada adición se calculó de manera que el rango de concentración evaluada de arsénico durante todo el análisis fuera de  $0$  ppm (blanco) a  $16$  ppb.

#### **7.3.4 Curva de calibración**

A partir de los voltamperogramas obtenidos para cada adición estándar, se graficó la corriente pico anódica (ipc) de cada una contra la concentración total de  $\text{As}_2\text{O}_3$  en la muestra. A partir de la curva de calibración obtenida se calculó el coeficiente de correlación o “r de Pearson”, el límite de detección y el límite de cuantificación de la técnica VRA.

#### **7.3.5 Cuantificación de arsénico en agua de manantial de Pinal de Amoles**

Se realizó la cuantificación de arsénico por triplicado de una muestra de agua de manantial perteneciente al municipio de Pinal de Amoles en el estado de Querétaro.

En el momento del muestreo se recolectó una cantidad aproximada de 20 L de agua directamente del manantial en dos envases de polietileno para su transportación al laboratorio. Posteriormente, se tomó un volumen de 250 mL en un envase de polietileno y se ajustó el pH de la muestra a un valor de 2 con adiciones de ácido nítrico concentrado, en conformidad con lo indicado por la Norma Oficial Mexicana [23] y se mantuvo en refrigeración hasta su uso.

Para la cuantificación mediante VRA se extrajeron 15 mL de la muestra de manantial que se colocaron en la celda electroquímica con configuración de tres electrodos, siendo el electrodo de trabajo el ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC. Los parámetros del análisis electroquímico fueron los mismos que se utilizaron para las adiciones estándar a excepción del electrolito soporte, debido a que la muestra estaba preparada con ácido nítrico y no con ácido sulfúrico como se realizó en las adiciones estándar (**ver sección 2.3.3**).

## 7.4 Resultados y discusión

### *7.4.1 Caracterización de nanohíbrido AuNPs/NTC*

#### *-Difracción de Rayos X (XRD)*

Se realizó un análisis de las especies cristalinas del nanohíbrido AuNPs/NTC mediante los patrones de difracción de rayos X. Es posible observar en la Figura X que está presente en la muestra un material cristalino debido a la presencia de señales intensas y características de la estructura FCC del Au [81], [82], [83], en  $38.2^\circ$ ,  $44.3^\circ$ ,  $64.5^\circ$ ,  $77.7^\circ$  y  $81.7^\circ$ . La señal más intensa se encuentra en  $38.2^\circ$  lo que indica que el crecimiento cristalino preferencial es en la dirección (111). Debido a la coincidencia de la posición de las señales características obtenidas que corresponden con Au FCC, se descarta que dichas señales sean producto de ruido en el análisis.

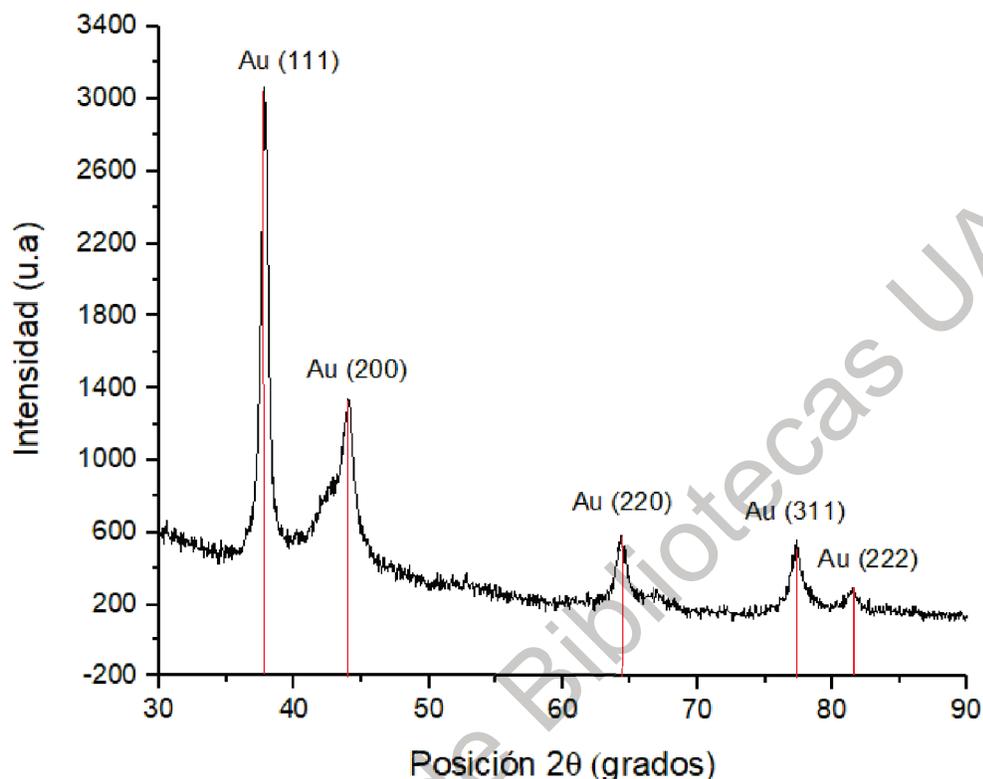


Fig. 18 Difractograma XRD de nanohíbrido AuNPs/NTC

En el difractograma obtenido se obtiene una línea base con ruido que puede ser causado por el tamaño de partícula: partículas de mayor tamaño al ideal para el desarrollo del análisis ocasiona que el haz de rayos X que interactúa con la muestra pueda difractarse en diversas direcciones provocando que la medición obtenida en cada posición no sea la más precisa. Sin embargo, de acuerdo a la literatura [80], [81], el ruido contenido en el difractograma suele observarse en muestras que contienen nanotubos de carbono, por lo anterior se aplicó un ajuste de pico, *peak fitting*, con el software Origin al procesar los datos del análisis. Adicionalmente, para posterior estudio, aumentar el tiempo de análisis de muestra es una estrategia para reducir el ruido en la señal obtenida (**Ver Perspectivas**).

A partir de los difractogramas fue posible calcular el tamaño de cristalita promedio del nanohíbrido. Se utilizó para lo anterior la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde  $D$  corresponde al tamaño promedio de cristalita,  $k$  es el factor de forma del cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada (0.15406 nm),  $\beta$  es el ancho medio de señal y  $\theta$  es el ángulo correspondiente con el máximo de señal.

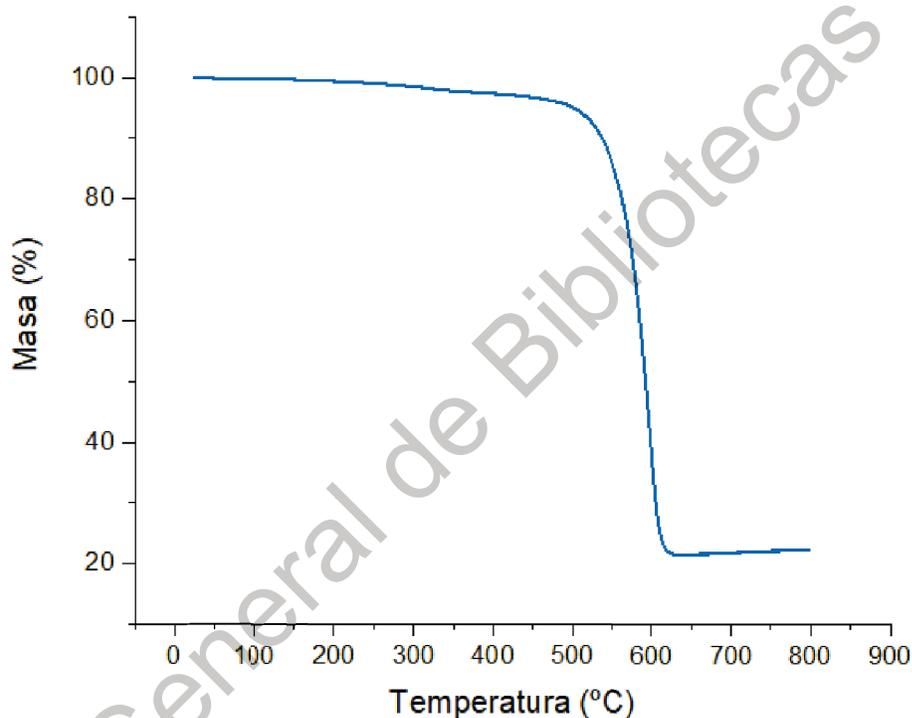
Para obtener el ancho medio de señal ( $\beta$ ) de cada plano característico se procesó el difractograma con el software Origin (**Tabla 3**). El tamaño de cristalita promedio obtenido fue de 75.31 nm.

**Tabla 4.** Ancho medio de señales de XRD de AuNPs/NTC

Posición $2\theta$ (grados)	$\beta$	Tamaño de cristalita (Å)
37.80	0.64732	12.970
40.07	17.6569	0.479
64.29	1.28957	7.276
77.45	0.00389	2617.821
81.72	0.00932	1127.072
<b>Tamaño de cristalita promedio</b>		<b>753.124 Å</b>

### *-Análisis termo-gravimétrico (TGA)*

Se realizó un análisis termogravimétrico del nanohíbrido AuNPs/NTC utilizando un equipo TGA Q500 V20.10 Build 36. Se ocupó un portamuestras de Pt y una masa de muestra de 1.276 mg. Durante el análisis se utilizó un flujo constante de N<sub>2</sub> (60 mL/min) y una rampa de calentamiento de 5°C/min de 25-800°C.

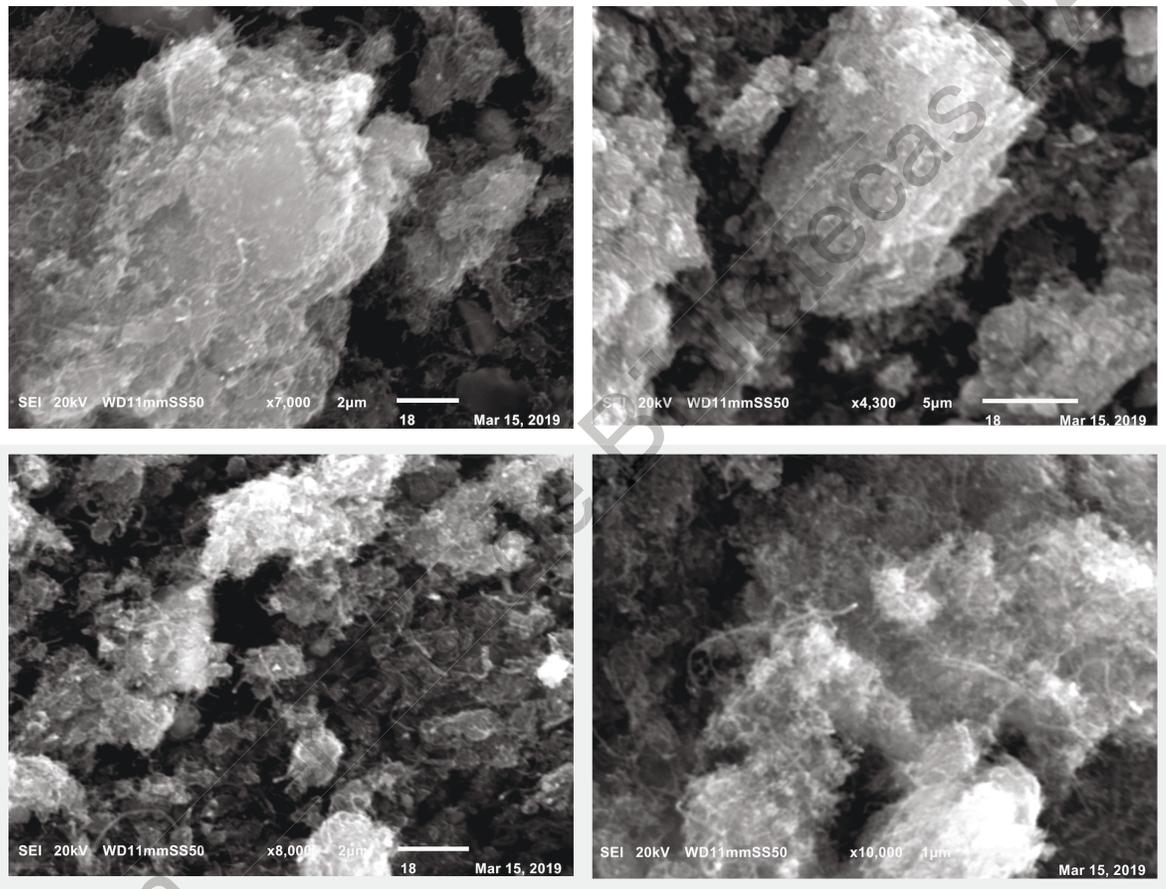


**Fig. 19** TGA de nanohíbrido AuNPs/NTC; 25-800°C

En la **Figura 18** se puede observar una pérdida de aproximadamente el 80% de masa desde que la muestra alcanza los 500°C, esto se debe a la evaporación de la fracción del nanohíbrido compuesta por NTC, de manera que el 22.35% en peso del material corresponde a las nanopartículas de Au.

### *-Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

Se obtuvieron micrografías con un equipo de microscopía electrónica de barrido (JEOL , Mod. JSM-6010LA) con la finalidad de conocer la morfología del nanohíbrido AuNPs/NTC sintetizado. La **Figura 19** contiene las micrografías obtenidas del material.

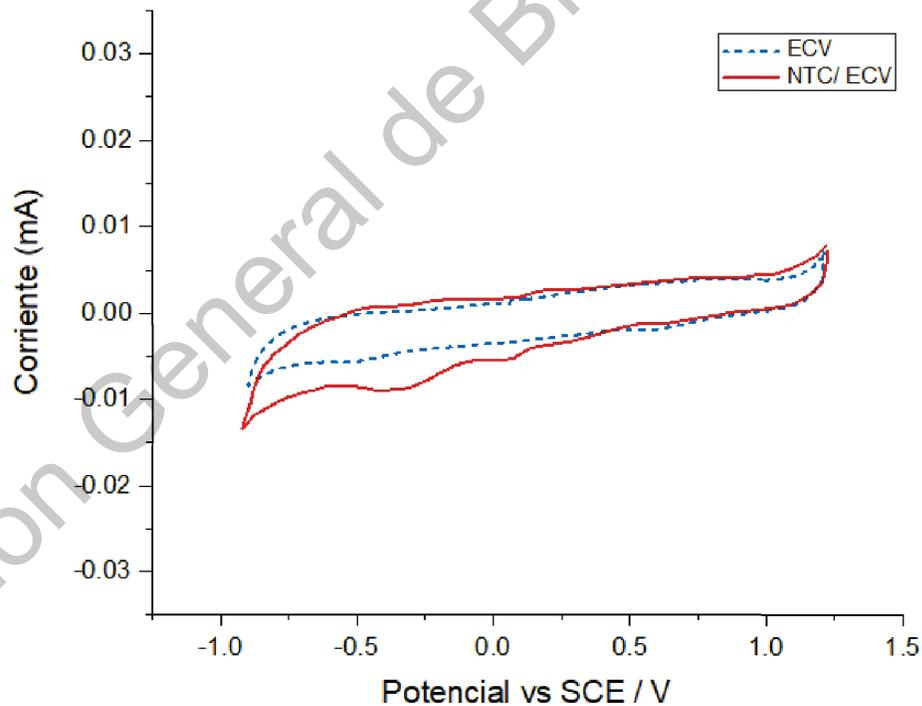


**Fig. 20** Micrografías SEM; AuNPs/NTC x7000 (izq. sup.), AuNPs/NTC x8000 (izq. inf.), NTC x4300 (der. sup.), NTC x10000 (der. inf.)

Se observó en las micrografías que tanto el nanohíbrido como los nanotubos de carbono de pared múltiple presentan aglomeraciones de diferentes tamaños y sin morfología definida. Asimismo, se observa que la distribución de los cúmulos no es uniforme en la extensión observada; sin embargo, el acomodo del material sobre el electrodo es completo, ya que no se observan sitios en donde existan espacios vacíos donde se pueda apreciar la superficie del ECV.

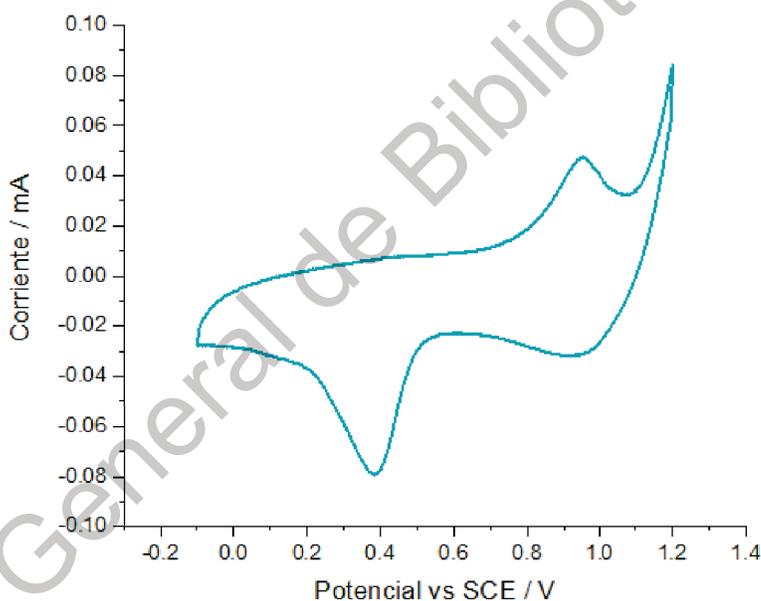
### *-Voltamperometría cíclica*

Se realizó una voltamperometría cíclica con el ECV limpio y pulido, con una velocidad de barrido de 100 mV/s, en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y una ventana de potencial -0.9 a 1.25 V vs SCE. Con los mismos parámetros se realizó una voltamperometría cíclica modificando el ECV con una gota de solución preparada con cloroformo y únicamente los NTC. Los perfiles obtenidos son similares y coinciden con los de la literatura [41] a excepción de un pequeño pico de reducción del perfil NTC/ECV cercano al potencial -0.3 V que posiblemente se debe a la presencia de oxígeno [41].



**Fig. 21** Voltamperometría cíclica de electrodo ECV y ECV con nanotubos de carbono de pared múltiple (NTC/ECV)

Se realizó una voltamperometría cíclica del ECV posterior a su preparación con el nanohíbrido AuNPs/NTC. Se utilizó como electrolito soporte 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y un barrido de potencial de -0.1 a 1.2 V vs SCE con una velocidad de barrido de 100 mV/s. En el perfil obtenido se observan semejanzas en la forma e intensidad de picos de corriente de oxidación y reducción (el pico de corriente de reducción es mucho mayor al de reducción) con el perfil del electrodo de oro (ver Sección 1.4).



**Fig. 22** Voltamperometría cíclica de ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC; 100 mV/s

#### 7.4.2 Curva de calibración

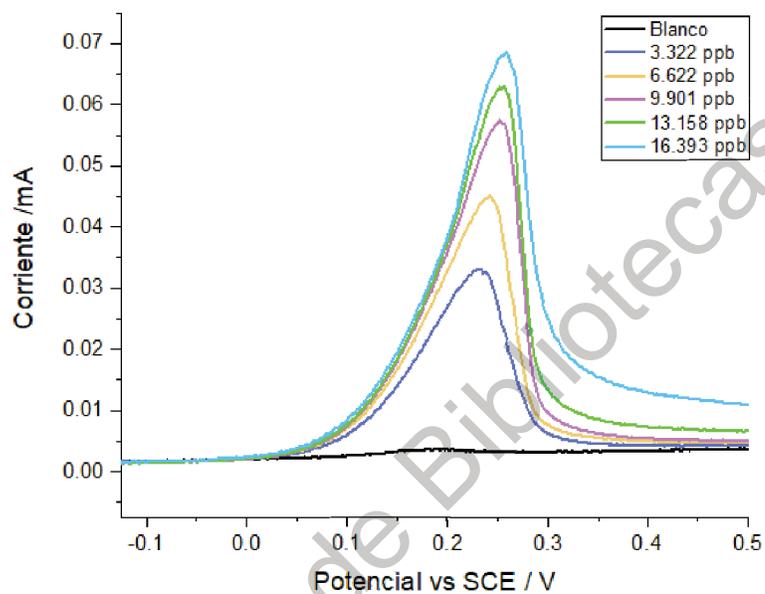


Fig. 23 Voltamperometrias lineales de adiciones estándar de  $\text{As}_2\text{O}_3$  (0-16 ppb)

El gráfico de adiciones estándar se muestra en la **Fig. 22**, el cual se obtuvo a partir de los máximos de corriente de oxidación con la técnica de VRA.

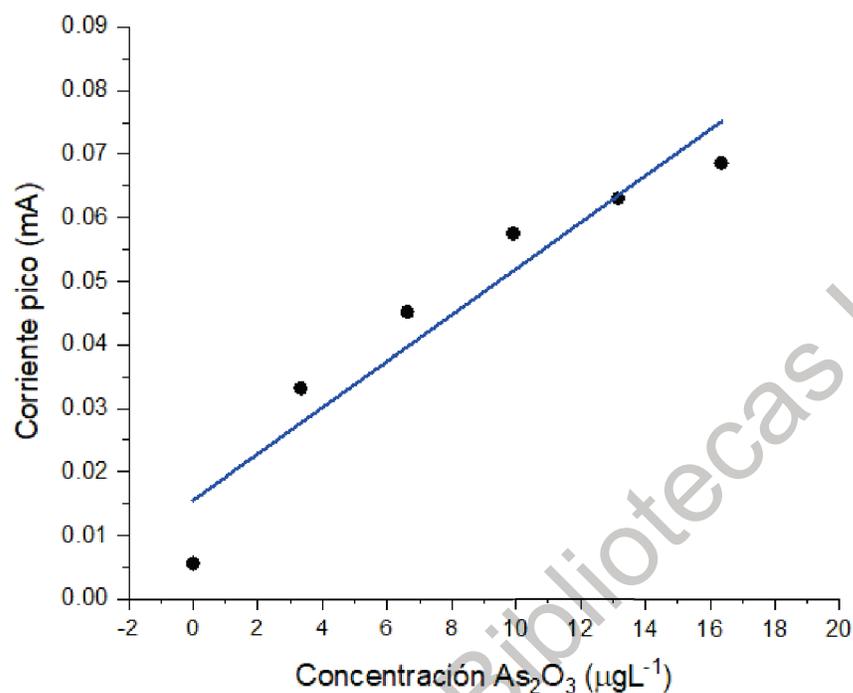


Fig. 24 Voltamperogramas de adiciones estándar de  $\text{As}_2\text{O}_3$  de 0-16 ppb

Posteriormente, se registró la corriente máxima del voltamperograma de cada adición estándar y se graficó contra la concentración total en la muestra (Fig. 23) y se determinó la ecuación de la recta de tendencia de los datos y el coeficiente de correlación o R de Pearson mediante el análisis de los datos con el software Origin® (Tabla 4).

Tabla 5. Parámetros ajuste lineal de adiciones estándar de VRA con Au para  $\text{As}_2\text{O}_3$

<b>Ecuación de la recta (<math>y=mx + b</math>)</b>	$y = (3.64 \times 10^{-6} \pm 5.63 \times 10^{-7})x + (1.55 \times 10^{-5} \pm 5.59 \times 10^{-6})$
<b>Ordenada al origen (b)</b>	$1.55 \times 10^{-5}$
<b>Error estándar de ordenada al origen</b>	$5.59 \times 10^{-6}$
<b>Pendiente (m)</b>	$3.64 \times 10^{-6}$
<b>Error estándar de pendiente</b>	$5.63 \times 10^{-7}$
<b>R de Pearson</b>	0.9555

Analizando el coeficiente de correlación o “r de Pearson”, que es una medida de la linealidad de los valores analizados, siendo un valor de 1 o (-1) una linealidad positiva o negativa perfecta. Se logra observar que en el intervalo de concentraciones medidas se obtiene la linealidad que está representado por el coeficiente de 0.9555. Esto nos indica que hay una relación lineal entre la corriente pico de oxidación medida y la concentración del analito.

#### 7.4.3 Límite de detección y límite de cuantificación

Para el cálculo del límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) se requiere calcular la desviación estándar de los blancos. Se utilizó un conjunto de cinco blancos para calcular sus cinco corrientes medidas, si bien los blancos no contienen analito, la corriente medida corresponde a la línea base de ruido de fondo del equipo.

Considerando que la desviación estándar está dada por la ecuación:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

La **Tabla 5** contiene la información para el cálculo de la desviación estándar de la media de los blancos.

<b>Muestra</b>	<b>Corriente máxima (A)</b>
Blanco 1	$1.67 \times 10^{-5}$
Blanco 2	$1.83 \times 10^{-5}$
Blanco 3	$1.58 \times 10^{-5}$
Blanco 4	$1.62 \times 10^{-5}$
Blanco 5	$1.73 \times 10^{-5}$
<b>Desviación estándar (S)</b>	$9.81 \times 10^{-7}$

Una vez que se conoce el valor de la desviación estándar, se calculó el límite de detección con la ecuación:

$$LD = b + 3S$$

Donde  $b$  es la ordenada al origen de la línea de tendencia de la curva de calibración, por lo tanto, se sustituye:

$$LD = (1.55 \times 10^{-5} \pm 5.59 \times 10^{-6}) + 3 (9.81 \times 10^{-7})$$

$$LD = 1.84 \times 10^{-5} \pm 5.59 \times 10^{-6} \text{ A}$$

Para calcular el límite de cuantificación se utiliza la ecuación:

$$LC = b + 10\sigma$$

$$LC = (1.55 \times 10^{-5} \pm 5.59 \times 10^{-6}) + 10 (9.81 \times 10^{-7})$$

$$LC = 2.53 \times 10^{-5} \pm 5.59 \times 10^{-6} \text{ ppb}$$

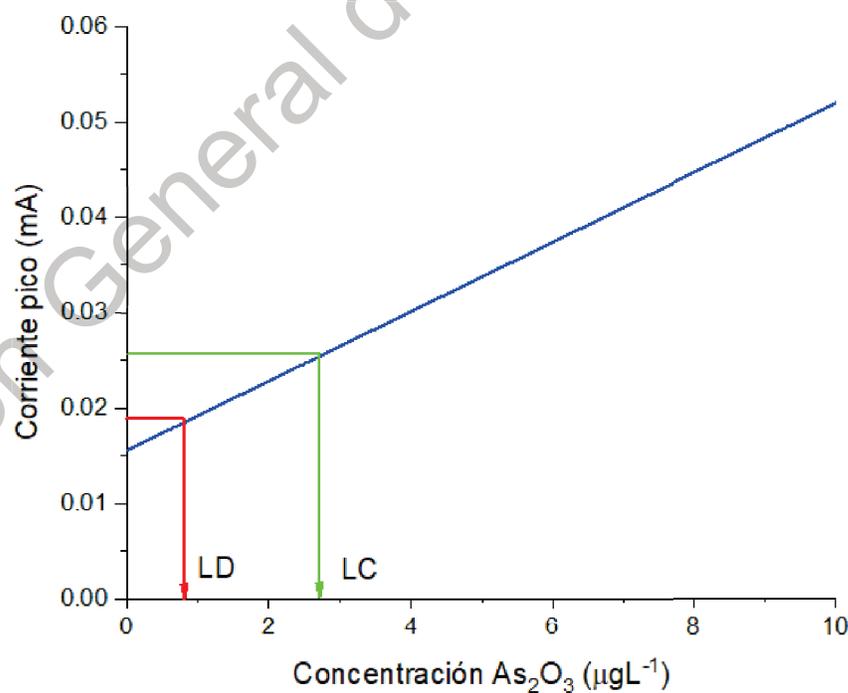


Fig. 25 Ampliación de curva de calibración con el límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC)

Los valores obtenidos para LD y LC corresponden a las corrientes de los límites en Amperes, se requiere sustituir su valor en la ecuación de la recta de la curva de calibración para conocer el valor de concentración de analito que corresponde a cada límite.

$$x_{LD} = \frac{LD - b}{m}$$

Sustituyendo el valor obtenido para LD en “y” en la ecuación y despejando para “x” (concentración de límite de detección), el límite de detección corresponde a:

$$x_{LD} = \frac{(1.84x10^{-5} \pm 5.59x10^{-6}) - (1.55x10^{-5} \pm 5.59x10^{-6})}{3.64^{-6} \pm 5.63x10^{-7}}$$

$$x_{LD} = 0.83 \pm 0.13 \text{ ppb}$$

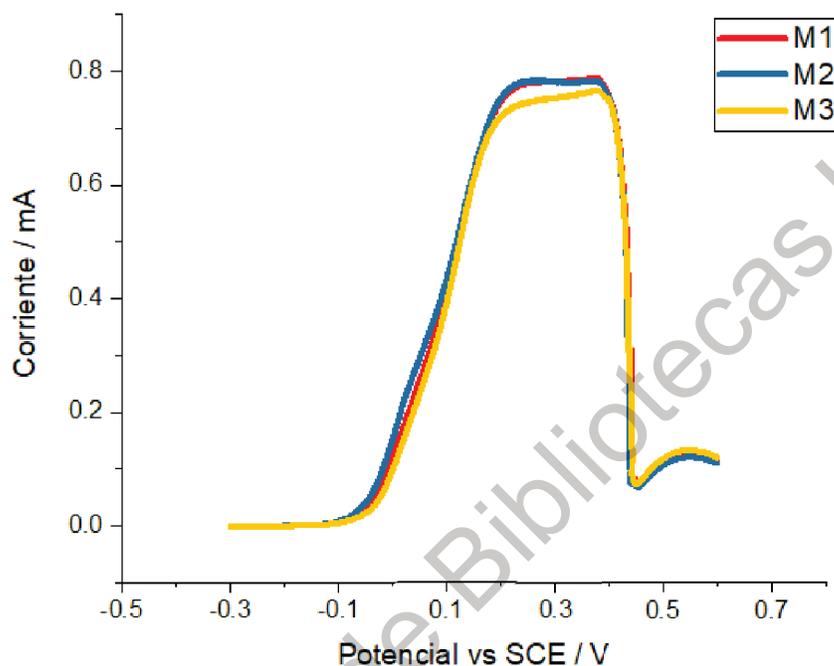
De la misma manera se obtuvo la concentración correspondiente al límite de cuantificación:

$$x_{LC} = \frac{LC - b}{m}$$

$$x_{LC} = \frac{(2.53x10^{-5} \pm 5.59x10^{-6}) - (8.71x10^{-4} \pm 2.07x10^{-4})}{(2.89x10^{-4} \pm 1.51x10^{-5})}$$

$$x_{LC} = 2.76 \pm 0.43 \text{ ppb}$$

#### 7.4.4 Cuantificación de arsénico en agua de manantial de Pinal de Amoles



**Fig. 26** Voltamperometría lineal de muestras de manantial en Pinal de Amoles, Qro.; análisis por triplicado; ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC; 100 mV/s

Se obtuvo la corriente pico de oxidación en cada análisis y se calculó la corriente pico promedio (**Tabla 6**) que se debe interpolar en la curva de calibración obtenida o se reemplaza en su ecuación de la recta, para obtener el valor de concentración del arsénico. La concentración de la solución problema debe estar comprendida en el rango de concentración que comprende la curva de calibración. Si la concentración de la solución problema es menor que la concentración del estándar más diluido, debe usarse el método de adición estándar, que consiste en adicionar un volumen determinado de un estándar concentrado a la solución problema, antes de realizar la lectura y que permite que esta lectura este dentro de las obtenidas para la curva de calibración. En el caso contrario, si la concentración del analito es mayor que la concentración del estándar más concentrado la solución problema deberá ser diluida.

De acuerdo a la medición de la muestra problema se obtuvieron las corrientes máximas promedio en la **Tabla 6** (se realizó la medición por triplicado de 20 muestras en cada grupo).

**Tabla 7.** Cálculo de corriente pico promedio de muestra de manantial por triplicado

Muestra	Corriente máxima (A)
M1	$7.88 \times 10^{-4}$
M2	$7.84 \times 10^{-4}$
M3	$7.67 \times 10^{-4}$
<b>Corriente pico promedio (y)</b>	$7.8 \times 10^{-4}$

Sobre la señal obtenida, se observa en la **Fig. 26** que la forma de la voltamperometría lineal realizada es considerablemente diferente a las obtenidas con el método de adiciones estándar; siendo de una forma parecida a una meseta y no a un pico como era esperado. Lo anterior, de acuerdo con la literatura, se atribuye a una posible interferencia del  $\text{Cu}^{2+}$  [87], [88].

Adicionalmente, se observa que la forma de la señal que se caracteriza por un pico, tiene una forma de meseta, lo cual posiblemente se debe a la interferencia de la especie  $\text{Cu}^{2+}$  presente en la muestra.

La corriente pico promedio excede el rango de concentraciones consideradas en la curva de calibración, por lo que no es posible determinar con precisión la concentración de arsénico presente en la muestra de esta manera, únicamente aseverar que tiene una concentración mayor a 16 ppb (límite superior considerado en la curva de calibración).

Por lo tanto, se realizó una dilución de la muestra para que la medición de corriente pico obtenida tuviera un valor dentro del rango de concentración considerado en la curva de calibración.

#### 7.4.4.1 Dilución de muestra problema (agua de manantial de Pinal de Amoles)

El factor de dilución es una razón que indica las veces que debe diluirse una solución para obtener una de menor concentración. El factor de dilución aplica para todas las expresiones de concentración (ppm, ppb, normal, molar o equivalentes). El factor de dilución está dado por la ecuación [89]:

$$F_d = \frac{C_i}{C_f} = \frac{V_f}{V_i}$$

Donde  $F_d$  es el factor de dilución,  $C_i$  es concentración inicial,  $C_f$  es concentración final,  $V_f$  es volumen final y  $V_i$  es volumen inicial.

Con la muestra problema se realizaron diluciones con diferentes valores como  $F_d$ ; buscando aquel que tuviera el valor de corriente máxima mayor a los límites de detección ( $0.83 \pm 0.13$  ppb) y cuantificación ( $2.76 \pm 0.43$  ppb) de la curva de calibración obtenida; con la finalidad de cuantificar con alto nivel de confianza la concentración de  $As^{3+}$  en la muestra.

El valor de  $F_d$  para el que se obtuvo una lectura de corriente en un valor adecuado fue de 50, es decir, cada mililitro de muestra problema se diluyó con 49 mL de solución de electrolito soporte ( $H_2SO_4$  0.5 M). Al conocer el valor de  $F_d$ , se determinó el valor de la corriente máxima medida en la VRA y se relacionó con la concentración mediante la ecuación de la recta obtenida para la curva de calibración. Finalmente, esta concentración se multiplica por el factor de dilución utilizado y el resultado corresponde a la concentración de  $As^{3+}$  de la muestra problema sin diluir.

**Tabla 8.** Cálculo de corriente pico promedio de muestra problema diluida por triplicado

Muestra	Corriente máxima (A)
M1	$3.45 \times 10^{-6}$
M2	$3.48 \times 10^{-6}$
M3	$3.455 \times 10^{-6}$
<b>Corriente pico promedio (y)</b>	$3.461 \times 10^{-6}$

Para conocer la concentración de la muestra problema diluida, se sustituye la corriente pico promedio obtenida en la ecuación de la recta para la curva de calibración despejando para el valor de  $x$  (concentración):

$$x_{\text{muestra diluida}} = \frac{y_{\text{corriente max}} - b}{m}$$

$$x_{\text{muestra diluida}} = \frac{(3.461 \times 10^{-5}) - (1.55 \times 10^{-5} \pm 5.59 \times 10^{-6})}{(3.64 \times 10^{-6} \pm 5.63 \times 10^{-7})}$$

$$x_{\text{muestra diluida}} = 5.622 \pm 2.405 \text{ ppb}$$

Al obtener la concentración de la muestra diluida, se multiplica por el factor de dilución empleado para el análisis:

$$x_{\text{muestra}} = F_d \cdot x_{\text{muestra diluida}}$$

$$x_{\text{muestra}} = 40 (5.622 \pm 2.405 \text{ ppb}) = 224.88 \pm 96.2 \text{ ppb}$$

De esta manera, mediante el análisis de VRA con ECV modificado con AuNPs/NTC se obtiene que la concentración de  $\text{As}^{3+}$  es de  $224.88 \pm 96.2 \text{ ppb}$ .

## 7.5 Conclusiones preliminares

Se realizó la curva de calibración con la técnica de voltamperometría de redisolución anódica mediante el método de adiciones estándar. Lo anterior comprueba que el nanohíbrido AuNPs/NTC utilizado en el ECV tiene una interacción cuantificable y lineal con la especie  $\text{As}^{3+}$  en el rango de concentraciones estudiado ( $2.76 \pm 0.43$  a 16 ppb). El rango de concentraciones utilizado sirve para determinar si una muestra de agua está por encima o debajo del valor de concentración límite permisible para agua de consumo según la OMS. Los valores obtenidos para LD y LC muestran que la técnica puede detectar hasta aproximadamente  $0.83 \pm 0.13$  ppb de iones de arsénico en una muestra y cuantificar  $2.76 \pm 0.43$  ppb. El valor R de Pearson obtenido para la curva de calibración (0.9919) es inferior al obtenido para el electrodo de Au, por lo tanto, la concentración de analito y la corriente pico tienen una menor relación de linealidad, lo que implica que las concentraciones medidas con la técnica propuesta pueden variar en mayor medida respecto al valor real.

Se utilizó la técnica propuesta para la cuantificación de arsénico en una muestra de agua proveniente de un manantial de Pinal de Amoles del estado de Querétaro. Sin embargo, al analizar en primera instancia la muestra, se obtuvo una concentración que excede el rango considerado en la curva de calibración. A partir de esta primera medición se puede aseverar que la concentración de  $\text{As}^{3+}$  de la muestra es mayor a 16 ppb y por lo tanto no es apta para consumo humano en conformidad con el límite establecido por la OMS. No obstante, a partir de esta primera medición no se puede conocer con alto nivel de confianza la concentración de  $\text{As}^{3+}$ .

Con el objetivo de determinar la concentración de  $\text{As}^{3+}$  de la muestra, se realizaron una serie de diluciones hasta obtener una lectura de corriente máxima dentro del rango considerado en la curva de calibración. El resultado al ser multiplicado por el factor de dilución utilizado resultó en una concentración de la muestra de  $224.88 \pm 96.2$  ppb.

Adicionalmente, se observa que la señal obtenida en la VRA tiene una forma diferente a la característica (un pico angosto); lo cual se atribuye a una posible interferencia con la especie  $\text{Cu}^{2+}$ ; de acuerdo con lo reportado con la literatura como una especie frecuentemente encontrada en agua de manantial.

A partir de los resultados obtenidos se concluye que el agua proveniente del manantial excede el límite permisible por la OMS (10 ppb) y existe una especie que interfiere con el análisis (probablemente  $\text{Cu}^{2+}$ ); sin embargo no es posible determinar su concentración mediante la técnica propuesta (**Ver Perspectivas**).

## 8. CAPÍTULO III. Conclusiones

### 8.1 Conclusiones generales

Conforme a los resultados obtenidos, la hipótesis se considera válida: el nanohíbrido AuNPs/NTC al ser utilizado en el ECV permite la cuantificación de  $\text{As}^{3+}$  en agua de manantial con un límite de detección menor a 10 ppb (límite establecido por la OMS). La muestra proveniente de un manantial del municipio de Pinal de Amoles, de acuerdo a la técnica propuesta, tiene una concentración de arsénico de  $224.88 \pm 96.2$  ppb.

Mediante el método de adiciones estándar se demostró que el nanohíbrido AuNPs/NTC posee un límite de detección de  $0.83 \pm 0.13$  ppb y un límite de cuantificación de  $2.76 \pm 0.43$  ppb. Sin embargo, la cuantificación de arsénico en agua de manantial obtenida tiene una incertidumbre considerablemente mayor debido a que la concentración de las muestras excede el rango de concentración de la curva de calibración realizada; por lo que se realizó una dilución de la muestra y el cálculo de concentración se obtuvo mediante el factor de dilución. Se requiere realizar una curva de calibración en diferentes rangos de concentración para obtener una mínima incertidumbre para cualquier concentración de arsénico en la muestra.

En el análisis de la muestra de agua de manantial de Pinal de Amoles se observó lo que posiblemente es una interferencia de la especie  $\text{Cu}^{2+}$ . Por lo tanto, para evaluar si la técnica propuesta es apta para el propósito planteado en el monitoreo de estrategias de remediación ambiental se requiere mayor estudio en la aplicación con muestras de agua de manantial que pueden contener  $\text{Cu}^{2+}$  (**Ver Perspectivas**).

De esta manera, se comprobó que la técnica propuesta permite cuantificar con un alto grado de confianza, concentraciones de  $\text{As}^{3+}$  mayores y menores al límite establecido por la OMS (10 ppb). El presente trabajo demuestra que el uso del material nanotecnológico AuNPs/NTC utilizado sobre un ECV es una valiosa herramienta para determinar si una

muestra de agua tiene una concentración por encima del límite establecido por la OMS y en conformidad con la NOM-SSA1-1994, con significativas ventajas frente a la técnica tradicional que hace uso de el electrodo de oro. Primeramente, el costo del ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC es notablemente menor al del electrodo de oro; adicionalmente, se comprobó que el límite de detección del electrodo con nanohíbrido es 46% menor que el límite de detección del electrodo de oro.

El difractograma de rayos X mostró que el nanohíbrido contiene Au en la fase cristalina FCC con un tamaño promedio de cristalita de 75.31 nm. La literatura sostiene que la morfología, distribución y tamaño de cristalita son propiedades modulables por los parámetros utilizados en la síntesis y que impactan en el límite de detección del método de cuantificación de  $As^{3+}$  [17], [41], [43], [49], [71]. El hecho de que se hayan observado señales que corresponden a una estructura cristalina del oro indica que el nanohíbrido no solo contiene el metal sino que éste se encuentra expuesto en la estructura; hecho que permite la función del nanohíbrido como superficie en la cual se realiza la reducción de la especie  $As^{3+}$  durante el análisis VRA. Lo anterior es congruente con el perfil de voltamperometría cíclica realizada del ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC que muestra el perfil del oro. En el método de adiciones estándar se comprobó que el ECV con AuNPs/NTC tiene una interacción cuantificable con el arsénico en la muestra. La curva de calibración mostró que la corriente pico de la VRA y la concentración de  $As^{3+}$  en la muestra tienen una relación lineal (R de Pearson: 0.9555).

Utilizando el ECV con nanohíbrido AuNPs/NTC con el método electroquímico VRA, se determinó que la concentración de  $As^{3+}$  de las muestras de agua de manantial provenientes del municipio de Pinal de Amoles, Qro. es mayor a 10 ppb, sin embargo no fue posible determinar su concentración debido a que excede el rango establecido por la curva de calibración. Por lo tanto, respecto a la muestra de agua de manantial solo es posible determinar que excede el límite permisible de arsénico.

El presente trabajo constituye un precedente de un método alternativo con nanotecnología que permite cuantificar arsénico en agua destilada; sin embargo, se requiere mayor estudio para determinar si la técnica permitiría mediciones de monitoreo ambiental en agua de manantial contaminada por arsénico (de origen natural y/o antropogénico). Lo anterior es una perspectiva de interés debido a su bajo costo y bajo límite de detección. La técnica puede ser una posible alternativa de método de medición que puede ser integrada a las estrategias de remediación multidisciplinarias para atender una crisis mundial del sector salud y ambiental: la contaminación por arsénico de fuentes hídricas superficiales.

## 8.2 Perspectivas

Para la implementación de la técnica propuesta como parte de una estrategia de remediación de fuentes hídricas naturales contaminadas con arsénico (agua de manantial) se requiere un estudio comprehensivo en los siguientes aspectos:

- 1) Estudio comparativo de cuantificación de arsénico entre la VRA con electrodo de C vítreo modificado con AuNPs/NTC contra las técnicas tradicional EAA; considerando los parámetros de LD, LC, costo y reproducibilidad.
- 2) Estudio de la técnica propuesta con muestras de agua de manantial de diferentes zonas geográficas (con diferente composición de minerales), identificando las especies que pueden causar interferencia en la VRA
- 3) Realizar curvas de calibración para un rango más amplio de concentraciones (hasta 250 ppm) para obtener incertidumbres más pequeñas que las que se obtienen cuando se cuantifica la concentración de arsénico por el método de factor de dilución

## 8.3 Anexos

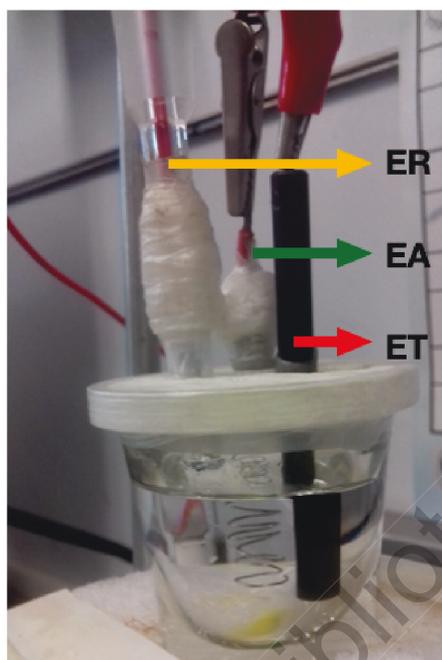
### 8.3.1 Fotografías



**Fotografía 1.** Potenciostato Princeton Applied Research 273A



**Fotografía 2.** Microscopio electrónico de barrido JEOL-6010LA



**Fotografía 3.** Celda electroquímica con configuración de tres electrodos utilizada que muestra el ECV como electrodo de trabajo (ET), un alambre de platino como electrodo auxiliar (EA) y un electrodo de calomelanos SCE (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) KCl como electrodo de referencia (ER)



**Fotografía 4.** Sonotrodo Hielscher con punta de titanio [85]

## 8.4 Referencias

- [1] Abernathy C. O., Liu Y. P., Longfellow D., Aposhian H. V., Beck B., Fowler B., Goyer R., Menzer R., Rossman T., Thompson C. y Waalkes M. "Arsenic: health effects, mechanisms of actions, and research issues". *Environmental Health Perspectives*, 107 (7): 593–597, 1999.
- [2] Albores A., Quintanilla B., del Razo L. y Cebrián M. *Arsénico: Introducción a la toxicología ambiental*. Metepec (ed. OPS, OMS, CPEHSPA) 15, 247-261, 1997 [En línea] Disponible en: <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvs-tox/fulltext/toxico/toxico-03a15.pdf> [Accedido: 20 de Julio de 2018].
- [3] Azcue J. M. y Nriagu J. O. *Arsenic: historical perspectives, in Arsenic in the Environment: Part I: Cycling and Characterization* (ed. Nriagu, J. O.) John Wiley & Sons, Ltd, New York, 1-15, 1994.
- [4] Berg M., Tran H. C., Nguyen T. C., Pham V. H., Schertenleib R., y Giger W. "Arsenic contamination of groundwater and drinking water in \_Vietnam: A human health treat". *Environmental Science and Technology*, 35 (13), 2621-2626, 2001.
- [5] Caceres D.D., Pino O., Montesinos N., Atalah E., Amigo H. y Loomis D. "Exposure to inorganic arsenic in drinking water and total urinary arsenic concentration in a chilean population". *Environmental research*, 98 (2), 151-59, 2005.
- [6] Chakraborti D., Samanta G., Mandal B.K., Roy T., Chanda C.R., Biswas B.K., Dhar R.K., Basu G.K. y Saha K.C. "Calcutta's industrial pollution: Groundwater arsenic contamination in a residential area and sufferings of people due to industrial effluent discharge - An eight-year study report". *Current Science*, 74 (4), 346-355, 1998.

- [7] Domínguez-Carmona, M. “Capítulo IX, El arsénico y la salud” en *Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia, Monografía XXII, Contaminación y Salud*, 153- 243, 2009. Disponible en: <http://www.analesranf.com/index.php/mono/article/viewFile/600/617> [Accesado: 18 de Julio de 2018].
- [8] Guha D.N., Das J., Chakraborty A.K., Chatterjee A., Das D. y Chakraborti D. “Environmental pollution and chronic arsenicosis in South Calcutta”. *Bulletin of the World Health Organization*, 70 (4), 481-485., 1992.
- [9] Lièvreumont D., Bertin P. N. y Lett M. C. “Arsenic in contaminated waters: Biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes”. *Biochimie.*, 91, 1229–1237, 2009.
- [10] Mandal B.K. y Suzuki K.T. “Arsenic round the world: a review”. *Talanta*, 58, 201– 235, 2002.
- [11] Nordberg, G. “Cap.63, Metales: Propiedades químicas y toxicidad” de *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*. Disponible en: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo2/63.pdf> [Accesado: 11 de Julio de 2018].
- [12] OMS, “Water-related diseases: Arsenicosis”, 2010.
- [13] Shen Y., Yan H., Chen J., Zeng J.M. “Studies on the clinical efficacy and pharmacokinetics of low dose arsenic trioxide in the treatment of relapsed acute promyelocytic leukemia: a comparison with conventional dosage”. *Leukemia*, 15, 735- 741, 2001.
- [14] Smedley P.L. y Kinniburgh D.G. “A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters”. *Applied Geochemistry*, 17, 517–568, 2002.

- [15] *Toxicological profile for arsenic. Draft for Public Comment*, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Department of Health and Human Services . Disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=22&tid=3> (Accedido: 15 de Julio de 2018).
- [16] USEPA. *Arsenic in drinking water*. Disponible en: <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/index.cfm> [Accesado: 7 de Septiembre de 2010].
- [17] Yogarajah N. y Tsai S., “Detection of trace arsenic in drinking water: challenges and opportunities for microfluidics”. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 1, pp. 426-447, 2015.
- [18] Yuh-Chang S, Jerzy M. y Mo-Hsiung Y. “New method of gold-film electrode preparation for anodic stripping voltammetric determination of arsenic (III and V) in seawater”. *Talanta* 44, pp. 1379-1387, 1997.
- [19] Mays D.E., Hussam A., “Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment - A review”. *Analytica Chimica Acta*, pp. 673-677, 2002.
- [20] Flores E., Armienta A., Micete S. y Valladares M.R. “Tratamiento de agua para consumo humano con alto contenido de arsénico: estudio de un caso en Zimapán, Hidalgo-México”. *Información tecnológica*, 20(4), pp. 85-93, 2009.
- [21] Chou S., Harper C., Ingerman L., Lladós F., Colman J., Chappell L., Osier M., Odin M. y Sage G., “Toxicological Profile for Arsenic.” US Department of Health and Human Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007.

- [22] *NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para su uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización"*. Disponible en: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html> . [Accesado: 13 de enero del 2019]
- [23] *NMX-AA-051-SCFI-2001 "Análisis de agua. Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas"*. Disponible en: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166785/NMX-AA-051-SCFI-2001.pdf> [Accesado: 13 de enero del 2019]
- [24] Brescia F., Mehlman S., Pellegrini F. C., Stambler S., *Química*, Interamericana, México, 1977.
- [25] Hein M., Arena S., *Fundamentos de Química*, Thomson, 11<sup>a</sup> Ed. México, 2005.
- [26] Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Crouch S. R., *Química analítica*, Cengage Learning, Mexico, 2010.
- [27] Harris D. C., *Análisis Químico Cuantitativo*, Editorial Reverté, 3<sup>a</sup> Ed., Mexico, 2007.
- [28] Wang J., "Electrochemical detection for capillary electrophoresis microchips: a review", *Electroanalysis*, 17, 1133, 2005.
- [29] Castillo C., "Determinación de plomo y cadmio en propóleos del estado de Zacatecas por voltamperometría de redisolución anódica". *Tesis*, Universidad Autónoma de Zacatecas, México, 2014.
- [30] Scholtz F., *Electroanalytical methods*, Springer, Germany, 2007.

- [31] Peterson W., Wong R., *Fundamentals of stripping voltammetry*, 6<sup>a</sup> Ed., Princeton Applied Research, pp.32-40, 1981
- [32] Cisneros B., *La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnologías a propiedades*. México : Limusa, 2001.
- [33] "La Guía de Química . Potenciostato", Gonzales M., Disponible en: <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/potenciostato#ixzz3P1WfevWS> [Accesado: 19 de Noviembre de 2018].
- [34] Zhu L., Xu L., Huang B., Jia N., Tan L., Yao S., "Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) using square wave anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-graphene cysteine composite modified bismuth film electrode". *Electrochimica Acta*, Vol. 115, pp. 471-477, 2014.
- [35] Bard J., Allen L.R., Faulkner. *Electrochemical Methods Fundamentals and applications*, 2 ed. Wiley, New York, 1990.
- [36] D.A. Skoog, F.J. Holler, T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed.; Brooks/Cole Thomson Learning
- [37] Kopanica M. y Novotny L. "Determination of traces of arsenic(III) by anodic stripping voltammetry in solutions, natural waters and biological material". *Anal. Chim. Acta.* 368, pp. 211-218,1998.
- [38] Mays E. y Hussam A. "Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment- A review". *Analytica Chimica Acta.* doi: 1.1016/j.aca.2009.05.006, 2009.
- [39] He Y., Zheng Y., Ramnaraine M. y Locke D.C. "Differential pulse cathodic stripping voltammetric speciation of trace level inorganic arsenic compounds in natural water samples". *Analytica Chimica Acta* 511, pp. 55-61, 2004.

- [40] Avila V., “Estudio de los parámetros experimentales en la determinación por voltamperometría de redisolución anódica”, Tesis, Universidad Autónoma de Zacatecas, México, 2008.
- [41] Xiao L., Wildgoose, G. y Compton, R. “Sensitive electrochemical detection of arsenic (III) using gold nanoparticle modified carbon nanotubes via anodic stripping voltammetry”. *Analytica Chimica Acta* 620, pp. 44-49, 2008.
- [42] Zhong-Gang, L. y Xing-Jiu, H., “Voltammetric determination of inorganic arsenic”. *Trends in Analytical Chemistry* 60, pp. 25-35, 2014.
- [43] Dai X. y Compton R. G. “Gold nanoparticle modified electrodes show a reduced interference by Cu(II) in the detection of As(III) using anodic stripping voltammetry”. *Electroanal.* 17, pp. 1325-1330, 2005.
- [44] Forsberg G., O’Laughlin J. W. y Megargle R. G., “Determination of arsenic by anodic stripping voltammetry and differential pulse anodic stripping voltammetry”. *Analytical Chemistry*, Vol 47(9), 1975.
- [45] Melamed D. “Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies with the potential for field measurements”. *Anal. Chim. Acta.* 535, pp. 1-13, 2005.
- [46] Sun Y. C., Mierzwa J. y Yang M. H., “New method of gold-film electrode preparation for anodic stripping voltammetric determination of arsenic (III and V) in seawater”. *Talanta.*, 44, 1379-1387, 1997.
- [47] Dai X. y Compton R. G., “Detection of As(III) via oxidation to As(V) using platinum nanoparticle modified glassy carbon electrodes: arsenic detection without interference from copper”. *Analyst.*, 2006, 131, 516-521.

- [48] Manisankar P., Vedhi C., Selvanathan G. y Arumugam, P. "Differential pulse stripping voltammetric determination of heavy metals simultaneously using new polymer modified glassy carbon electrodes". *Microchemical Acta* 163, pp. 289-295, 2008.
- [49] Baron R., Sljukic B., Salter C., Crossley A. y Compton, R. G., "Electrochemical detection of arsenic on a gold nanoparticle array". *Russ. J. Phys. Chem.* 81, pp. 1443- 1447, 2007.
- [50] Barra, C. M. & Santos, M. M. C. "Speciation of inorganic arsenic in natural waters by square-wave cathodic stripping voltammetry". *Electroanal.* 13, pp. 1098-1104, 2001.
- [51] Bodewing, F. G.; Valenta, P. & Nurnberg, H. W., "Trace determination of As(III) and As(V) in natural waters by differential pulse anodic stripping voltammetry". *Fresen. Z. Anal. Chem.* 311, pp. 187-191, 1982.
- [52] Cavicchioli, A.; La-Scalea, M. A. & Gutz, I. G. R., "Analysis and speciation of traces of arsenic in environmental, food and industrial samples by voltammetry: a review". *Electroanal.*, 16, pp. 697-711, 2004.
- [53] Feeney, R. & Kounaves, S. "Voltammetric measurement of arsenic in natural waters". *Talanta* 58, pp. 23-31, 2002.
- [54] Feldmann, J. & Salaum, P., Field test kits for arsenic: evaluation in terms of sensitivity, reliability, applicability, and cost, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2008.
- [55] Mohan, D. & Pittman, C.U., "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review". *Journal of Hazardous Materials* 142, pp. 1-53, 2007.

- [56] Fischer L. M., Tenje M., Heiskanen A. R., Masuda N., Castillo J., Bontien A., Émneus J., Jakobsen M.H., Boisen A., “Golden cleaning methods for electrochemical detection applications”, *Microelectronic Engineering* 86, pp. 1282-1285, 2009.
- [57] Brust M., Fink J. Bethell D., Schiffrin D. J. Y Kiely C., “Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp: 1655-1656, 1995.
- [58] Zheng G., Meng Y. y Xing-Jiu H., “Recent developments in electrochemical determination of arsenic”, *Current Opinion in Electrochemistry*, 3, pp: 130-136, 2017.
- [59] Zhou J., Ralston J., Sedev R. Y Beattie D. A., “Functionalized gold nanoparticles: Synthesis, structure and colloid stability”, *Journal of Colloid and Interface Science* 331, pp: 251-262, 2009.
- [60] Majid E., Hrapovic S., Liu Y., Male K. B. Y Luong H. T., “Electrochemical determination of arsenite using a gold nanoparticle modified glassy carbon electrode and flow analysis”, *Anal. Chem.* 78, pp: 762-769, 2006.
- [61] Profumo A., Merlí D. Y Pesavento M., “Voltammetric determination of inorganic As(III) and total inorganic As in natural waters”, *Analytica Chimica Acta* 539, pp: 245-250, 2005.
- [62] Wu B., Kuang Y., Zhang X., y Chen J. “Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications”. *Nano Today*, 6(1), 75–90, 2011.

- [63] Satishkumar B. C., Vogl E. M., Govindaraj A., & Rao C. N. R. “The decoration of carbon nanotubes by metal nanoparticles”. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29(12), 3173–3176, 1996.
- [64] Zhang M., Su L., y Mao L. “Surfactant functionalization of carbon nanotubes (CNTs) for layer-by-layer assembling of CNT multi-layer films and fabrication of gold nanoparticle/CNT nanohybrid”. *Carbon*, 44(2), 276–283, 2006.
- [65] Gedanken A. “Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials”. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11(2), 47–55, 2004.
- [66] Hirsch A. “Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes”. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(11), 1853, 2002.
- [67] Karousis N., Tagmatarchis N., y Tasis, D. “Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes”. *Chemical Reviews*, 110(9), 5366–5397, 2010.
- [68] Pokhrel N., Vabbina P. K., y Pala N. “Sonochemistry: Science and Engineering”. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 104–128, 2016.
- [69] Herizchi R., Abbasi E., Milani M., Akbarzadeh A. “Current methods for synthesis of gold nanoparticles”. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 44(2), 596–602, 2012.
- [70] Fukushima T., y Aida, T. “Ionic Liquids for Soft Functional Materials with Carbon Nanotubes”. *Chemistry - A European Journal*, 13(18), 5048–5058, 2007.
- [71] Kim B., y Sigmund W. M. “Functionalized Multiwall Carbon Nanotube/Gold Nanoparticle Composites”. *Langmuir*, 20(19), 8239–8242, 2004.

- [72] Xing Y. "Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes". *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(50), 19255–19259, 2004.
- [73] Hu X., Wang T., Qu X., y Dong S. "In Situ Synthesis and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube/Au Nanoparticle Composite Materials". *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(2), 853–857, 2006.
- [74] Fujimoto T., Terauchi S., Umehara H., Kojima I., y Henderson W. "Sonochemical Preparation of Single-Dispersion Metal Nanoparticles from Metal Salts". *Chemistry of Materials*, 13(3), 1057–1060, 2001.
- [75] Park H. S., Choi B. G., Yang S. H., Shin W. H., Kang J. K., Jung D., y Hong W. H. "Ionic-Liquid-Assisted Sonochemical Synthesis of Carbon-Nanotube-Based Nanohybrids: Control in the Structures and Interfacial Characteristics". *Small*, 5(15), 1754–1760, 2009.
- [76] Okitsu K., Ashokkumar M., y Grieser F. "Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles: Effects of Ultrasound Frequency". *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(44), 20673–20675, 2005.
- [77] Ivanova S., Petit C., y Pitchon V. "A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support". *Applied Catalysis A: General*, 267(1-2), 191–201, 2004.
- [78] Sneha K., Esterle A., Sharma N. y Sahi S. "Yucca-derived synthesis of gold nanomaterial and their catalytic potential". *Nanoscale research letters*. 9. 627. 10.1186/1556-276X-9-627, 2014.

- [79] Khalil M., Ismail E., El-Magdoub F. "Biosynthesis of Au nanoparticles using olive leaf extract". *Ist Nano Updates*. Arabian Journal of Chemistry. 5, 2012.
- [80] Fathi, Zahra & Khavari-Nejad, Ramazan & Mahmoodzadeh, Homa & Nejad Satari, Taher. "Investigating of a wide range of concentrations of multi-walled carbon nanotubes on germination and growth of castor seeds (*Ricinus communis* L.)". *Journal of Plant Protection Research*. 57. 10.1515/jppr-2017-0032, 2017
- [81] A., T. (2013). The Role of Carbon Nanotubes in Enhancement of Photocatalysis. *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*. doi:10.5772/51050
- [82] Soltani Nejad, Meysam & Shahidi Bonjar, Gholam Hosein. (2014). Biosynthesis of gold nanoparticles using *Streptomyces fulvissimus*. *Nanomedicine Journal*. 2. 153-159. 10.7508/nmj.2015.02.007.
- [83] Geng, G., Chen, P., Guan, B., Liu, Y., Yang, C., Wang, N., & Liu, M. (2017). Sheetlike gold nanostructures/graphene oxide composites via a one-pot green fabrication protocol and their interesting two-stage catalytic behaviors. *RSC Advances*, 7(82), 51838–51846. doi:10.1039/c7ra11188f
- [84] NOM-201-SSA1-2015, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias. Disponible en: [http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5420977&fecha=22/12/2015](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5420977&fecha=22/12/2015) [Accesado: 18 de agosto del 2019]
- [85] "Neutrino". Disponible en: <http://neunano.com/en/index.php/products/equipment/ultrasonic/297-up200ht> [Accesado: 18 de agosto del 2019]

- [86] “La guía de química”. Disponible en:<https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/tag/celda-electrolitica/> [Accesado:30 de julio 2019]
- [87] Dai X., & Compton R. G. “Gold Nanoparticle Modified Electrodes Show a Reduced Interference by Cu(II) in the Detection of As(III) Using Anodic Stripping Voltammetry”. *Electroanalysis*, 17(14), 1325–1330, 2005.
- [88] Idris A. O., Mafa J. P., Mabuba N., & Arotiba O. A. “Dealing with interference challenge in the electrochemical detection of As(III) —A complexometric masking approach”. *Electrochemistry Communications*, 64, 18–20, 2016.
- [89] Whitten, Davis, Peck & Stanley. Química. (8va. Ed.) CENGAGE Learning.