

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

**ESTUDIO DE ELECTRODOS MODIFICADOS CON GRAFENO Y
NANOPARTÍCULAS DE ORO PARA LA DETECCIÓN DE
ARSÉNICO EN AGUA**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
AMBIENTAL**

CARLOS EDUARDO CÁRDENAS FONSECA

carlos.cardenas@epn.edu.ec

ROLANDO TOMAS UTRERAS LOGACHO

rolando.utreras@epn.edu.ec

DIRECTOR: Dr. HENRRY MARCELO OSORIO

henrry.osorio@epn.edu.ec

CODIRECTORA: M.Sc. MARÍA BELÉN ALDÁS

maria.aldas@epn.edu.ec

Quito, junio 2018

DECLARACIÓN

Nosotros Carlos Eduardo Cárdenas Fonseca y Rolando Tomas Utreras Logacho, declaramos bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de nuestra autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que hemos consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento

A través de la presente declaración cedemos nuestros derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido en la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Cárdenas Fonseca Carlos Eduardo

Utreras Logacho Rolando Tomas

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo ha sido desarrollado por Carlos Eduardo Cárdenas Fonseca y Rolando Tomas Utreras Logacho bajo nuestra supervisión.

Dr. Henry Marcelo Osorio

DIRECTOR DEL PROYECTO

M.Sc. María Belén Aldás

CODIRECTORA DEL PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

A mi madre María Logacho y a mi padre Rolando Utreras, por su apoyo y paciencia incondicional a lo largo de toda mi vida y carrera universitaria, sin ellos este logro no hubiera sido posible.

A mis hermanos Paola y Danny por siempre alentarme a culminar mi carrera.

A mis amigos Joss, Adry, Erick, Carlos Franklin, Luis, Mauricio, Richard, Ritha, Walter, Belén por el tiempo compartido a lo largo de la carrera.

Al Ing. Roger Quintero por haberme dado la oportunidad de participar en el programa de reforestación del GAD de Atacames y con ello completar mis pasantías.

Al Dr. Henry Osorio quien me dio la oportunidad de desarrollar este proyecto, teniendo confianza para llevarlo a cabo.

A mi codirectora Msc. María Belén Aldás por su esfuerzo, conocimiento y experiencia ha ayudado a culminar mi carrera profesional

Al Dr. Cristian Santacruz por permitirme dar uso a los materiales del laboratorio de Materia Condensada.

ROLANDO

AGRADECIMIENTOS

A mi madre Mónica Fonseca y a mi padre Eduardo Cárdenas, por todo el apoyo, comprensión, paciencia y sobre todo el amor brindado a lo largo de toda mi vida.

A mis hermanos Stephanie, Nacho y Dome por ser mi compañía y alegría todos estos años.

A Daysi, por ser mi amiga y compañera durante todos estos años juntos.

A mis amigos de toda la vida Juan Diego, Wladimir y Paulo por estos casi 20 años de risas y amistad sincera.

A mis amigos Adry, Dayana, Carolina, Erick, Joss, Franklin, Luis, Mauricio, Richard, Ritha, Rolando y Walter por todas las experiencias compartidas a lo largo de esta carrera universitaria.

Al Dr. Henry Osorio por su total ayuda durante el desarrollo de esta tesis, por sus conocimientos, su paciencia y por la confianza brindada para trabajar en el laboratorio.

A la M.Sc María Belén Aldás por el apoyo brindado a lo largo de esta tesis.

Al Dr. Cristian Santacruz por la apertura al desarrollo de esta tesis en el laboratorio de Materia Condensada.

CARLOS

DEDICATORIA

A mi madre que desde el cielo siempre está a mi lado. A mi padre y hermanos que a pesar de los duros momentos que hemos pasado estamos juntos en todo momento.

ROLANDO

DEDICATORIA

A mi madre, padre y hermanos porque sin su apoyo esta meta no hubiera sido conseguida.

CARLOS

ÍNDICE

DECLARACIÓN.....	2
CERTIFICACIÓN	3
AGRADECIMIENTOS	4
AGRADECIMIENTOS	5
DEDICATORIA	6
DEDICATORIA	7
ÍNDICE.....	8
CAPÍTULO 1	11
INTRODUCCIÓN	11
1.1 ANTECEDENTES	11
1.2 OBJETIVOS	12
1.2.1 Objetivo General.....	12
1.2.2 Objetivos Específicos	12
1.3 Alcance	12
1.4 Justificación.....	13
CAPÍTULO 2	14
MARCO TEÓRICO	14
2.1 METALES PESADOS	14
2.2 EL ARSÉNICO	15
2.3 MÉTODOS DE DETECCIÓN DE As.....	17
2.3.1 Técnicas de plasma acoplado inductivamente ICP	17
2.3.2 Técnicas espectroscópicas.....	18
2.3.3 Técnicas electroquímicas	20
2.4 Electrodo para detección electroquímica de arsénico	21

2.4.1	Tipos de electrodos de trabajo	22
2.4.2	Modificación y caracterización de los electrodos	26
2.4.3	Autoensamblaje	26
2.5	CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS Y NANOESTRUCTURAS.....	28
2.5.1	Espectroscopia Ultravioleta visible (UV-Vis).....	28
2.5.2	Espectroscopia Raman.....	29
2.5.3	Microbalanza de Cuarzo	30
2.5.4	Voltametría cíclica	31
2.5.5	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	31
	CAPÍTULO 3	34
3.	METODOLOGÍA	34
3.1	OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS.....	34
3.1.1	Síntesis de nanopartículas de oro	34
3.1.2	Exfoliación de grafeno	34
3.2	CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS.....	36
3.2.1	Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis)	36
3.2.2	Espectroscopia Raman.....	36
3.2.3	Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	37
3.3	MODIFICACIÓN DE LOS ELECTRODOS	37
3.3.1	Autoensamblaje de la monocapa orgánica.....	37
3.3.2	Modificación de electrodo de oro con nanopartículas.....	37
3.3.3	Modificación de electrodo de oro con grafeno	38
3.4	CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS	38
3.4.1	Micro balanza de cuarzo (QCM).....	38

3.4.2	Voltametría cíclica	38
3.5	DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO.....	39
3.5.1	Obtención del potencial de deposición de arsénico en los electrodos de oro	40
3.5.2	Detección de arsénico mediante ASV	41
	CAPÍTULO 4	43
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4.1	CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS	43
4.1.1	Caracterización de las nanopartículas de oro.....	43
4.1.2	Caracterización de grafeno.....	43
4.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS	48
4.2.1	Caracterización morfológica mediante AFM y QCM	48
4.2.2	Voltametría cíclica	54
4.3	DETECCIÓN DE ARSÉNICO	56
4.3.1	Estudio con el electrodo de Au	56
4.3.2	Uso de los electrodos modificados sin la monocapa orgánica	60
4.3.3	Uso de los electrodos modificados con la monocapa orgánica	62
	CAPÍTULO 5.....	65
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	65
5.1	CONCLUSIONES.....	65
5.2	Recomendaciones.....	67
	BIBLIOGRAFÍA	68

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

Los metales pesados en pequeñas trazas son necesarios para el crecimiento y desarrollo del ser humano, pero en altas concentraciones presentan un peligro para la salud debido a su alto grado de toxicidad; principalmente por su capacidad de desnaturalizar las proteínas (Cañizares-Villanueva, 2000). Uno de estos metales, presentes de manera natural, es el arsénico (As); su presencia en altas concentraciones en rocas, aguas subterráneas y suelos ha generado que la Organización Mundial de la Salud (OMS) lo clasifique como uno de los contaminantes inorgánicos más peligrosos del mundo. Su ingesta puede conducir a la enfermedad del pie negro, aterosclerosis, hipertensión, hiperqueratosis, cáncer de piel y de pulmón entre otros (Hao et al., 2015; Liu & Huang, 2014; OMS, 2014). En este contexto la OMS recomienda que el agua potable no debe contener una concentración mayor a $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Dai, Nekraseova, Hyde, & Compton, 2004).

Los riesgos del consumo de agua contaminada con As han hecho necesario el desarrollo de métodos rápidos y efectivos para su detección, así es como las técnicas electroquímicas basadas en voltamperometría surgen como una alternativa para la detección de As en agua a nivel de laboratorio.

Uno de los métodos más estudiados en la actualidad es la voltamperometría de redisolución anódica (ASV). Esta surge como una alternativa por su versatilidad y fácil ejecución. Ésta técnica consta de dos etapas, la primera consiste en utilizar un potencial adecuado para reducir el analito en la superficie del electrodo de trabajo; seguido de la segunda etapa de redisolución; donde el analito es oxidado con un barrido de potencial (Clark & Fritsch, 2004). Dicha oxidación cuantifica la cantidad de As presente en la muestra. En el desarrollo de esta tesis se plantea el estudio de electrodos modificados con grafeno y nanopartículas de oro (AuNPs), con ayuda de una monocapa orgánica de 4,4'-bifenil-ditiol, para uso en la detección, a nivel de laboratorio, de As en agua.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo General

- Estudiar el uso de electrodos modificados con nanoestructuras para la detección electroquímica de arsénico.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar las nanoestructuras, grafeno y nanopartículas de oro, para la modificación de los electrodos.
- Fabricar películas de grafeno y determinar sus propiedades ópticas y eléctricas.
- Modificar los electrodos de Au y caracterizarlos morfológicamente.
- Estudiar la señal electroquímica del As empleando electrodos con distintas modificaciones.
- Establecer una correlación entre la estructura de los electrodos modificados y la señal electroquímica recolectada a partir de los datos experimentales.

1.3 ALCANCE

La presente investigación se orienta al estudio, a nivel de laboratorio, de la modificación de sustratos de oro con nanopartículas de oro y grafeno, y su uso como electrodos en la detección de arsénico mediante métodos electroquímicos. Se evalúa también el efecto de usar una monocapa orgánica como enlace entre las nanoestructuras y el sustrato de oro.

Este estudio se realizó dentro de las instalaciones de la Escuela Politécnica Nacional en el Laboratorio de Materia Condesada de la Facultad de Ciencias y los Laboratorios del Centro de Investigación y Control Ambiental (CICAM).

1.4 JUSTIFICACIÓN

Los riesgos que conlleva el consumo de As han provocado que se desarrollen técnicas rápidas para su cuantificación y detección tanto en agua potable como en afluentes naturales. En bibliografía se citan métodos desarrollados en los últimos años para la detección de As en agua, entre los más relevantes se tiene: cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS), espectroscopia de fluorescencia atómica (AFS), espectroscopia de absorción atómica por generación de hidruro (HG-AAS), espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS) entre otros (Dhillon, Nair, & Kumar, 2015; Gumpu, Sethuraman, Krishnan, & Rayappan, 2015; Hao et al., 2015; Ma, Sengupta, Yuan, & Dasgupta, 2014) teniendo éstos como principal inconveniente su elevado costo y el uso necesario de equipos sofisticados de laboratorio.

Por las razones antes mencionadas es necesario contar con técnicas que permitan analizar el As disuelto en agua, debido a esto, una alternativa es la voltamperometría de redisolución anódica (ASV) por su detección rápida a nivel de laboratorio (Antonova & Zakharova, 2016; Liu & Huang, 2014; Monticelli & Caprara, 2015; Zaib, Athar, Saeed, & Farooq, 2015).

La ASV ha obtenido resultados prometedores, sin embargo, se debe superar el desafío de encontrar un electrodo de trabajo que permita tener una alta sensibilidad, y que sea estable en las mediciones. Así el presente trabajo pretende contribuir a la investigación fundamental de novedosos electrodos con potencial para cuantificar As en agua a nivel de laboratorio mediante ASV. El desarrollo de esta tesis plantea el estudio de electrodos modificados con AuNPs y grafeno anclados mediante una monocapa orgánica de 4,4'-bifenil-ditiol.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 METALES PESADOS

Se define a los metales pesados como cualquier elemento que tiene una densidad relativa alta y es tóxico incluso en concentraciones pequeñas. Esto incluye metales y metaloides cuya densidad es mayor a 4 g/cm^3 o cinco veces la densidad del agua (Nagajyoti, Lee, & Sreekanth, 2010). Los metales pesados más comunes son el cadmio (Cd), mercurio (Hg), arsénico (As), cromo (Cr), talio (Ti) y el plomo (Pb). Estos están distribuidos en varias formas, tanto naturales como antropogénicas. En la naturaleza se los puede encontrar en formaciones rocosas (Bundschuh, Pérez Carrera, & Litter, 2008).

Los metales pesados son uno de los principales contaminantes ambientales debido a su alta toxicidad tanto en el campo ecológico como nutricional. Si bien en el ámbito nutricional, varios de estos son esenciales en pequeñas trazas para el crecimiento, en altas concentraciones tienen efectos tóxicos sobre las células, debido a su capacidad de desnaturalizar proteínas (Cañizares-Villanueva, 2000).

Desde el punto de vista ecológico, los problemas ligados a los metales pesados están dados por dos características: la bioacumulación y la biomagnificación. La bioacumulación es el proceso mediante el cual compuestos xenobióticos, entre éstos los metales pesados, son transferidos desde la fuente de alimentación hacia el organismo, dando como resultado altas concentraciones en comparación con la concentración de la fuente. Esto trae como consecuencia diferentes enfermedades y reacciones en los organismos que realizaron la ingesta (Gray, 2002). La biomagnificación por su parte, es el proceso de bioacumulación, pero tomando como base la cadena trófica; es decir mientras mayor sea el nivel trófico mayor será la concentración del contaminante en los organismos (Arias, 2008; Aurora, Castro, López, Piñeiro, & Sassone, 2009).

Debido a los problemas que ocasionan los metales pesados, la demanda del monitoreo de metales pesados ha ido en aumento. En la actualidad los métodos más utilizados para su análisis son llama atómica, espectrometría de absorción y métodos electroquímicos (Filipa, 2015). Estos métodos electroquímicos presentan varias ventajas de precio y fácil aplicación sobre los métodos antes mencionados. Sin embargo, la eficacia de las técnicas electroquímicas depende del tipo de electrodo de trabajo que se utilice. Entre las principales características que debe tener un electrodo de trabajo se tienen: baja resistencia óhmica, inercia química y electroquímica sobre una amplia gama de potenciales, alto voltaje de hidrógeno y oxígeno, baja corriente residual, facilidad de reproducción de la superficie del electrodo, máxima versatilidad, bajo costo y no ser tóxico (Carrégalo, Merkoçi, & Alegret, 2004).

Por su parte, dentro de las técnicas electroquímicas, una de las más utilizadas para la detección de trazas de metales pesados es la ASV, debido a que dicha técnica posee una alta selectividad y sensibilidad. Esto se da debido a que combina las etapas de separación, pre-concentración y detección en un solo proceso (Aragay & Merkoci, 2012).

2.2 EL ARSÉNICO

El As es un metaloide, en la tabla periódica es el elemento 33 (Zambrano, González, Aranguré, Espinosa, & Paredes, 2011). Posee dos maneras comunes de oxidación; trivalente As^{+3} , también llamado arsenito y pentavalente As^{+5} , conocido como arseniato, siendo ambas tóxicas (Nava-Ruíz & Méndez-Armenta, 2011). Por tener una mayor solubilidad, el arsénico trivalente (As^{+3}) es más tóxico que el arsénico pentavalente (As^{+5}) puesto que los elementos más solubles son más tóxicos (Barrenechea, 2004). La toxicidad del As está asociada a la forma en la que se encuentre, su solubilidad, su estado físico y su pureza (Fernández, 2015).

La mayor parte del As de origen antropogénico proviene de productos como los herbicidas o insecticidas, además se emplea compuestos de As como

esterilizantes del suelo, preservadores de madera, etc. Existe también emisiones de este metaloide a través de los hornos industriales que usan carbón, por ejemplo, los hornos de vidrio usan el carbón para eliminar los tintes verdosos de la producción. Es así como la industrialización y el crecimiento demográfico han incrementado la concentración de este metaloide en la biosfera (Litter, Armienta, & Farías, 2009).

Las vías de exposición más comunes son el agua de consumo humano, la inhalación de pesticidas y la ingesta de alimentos contaminados. La dosis letal oral probable en humanos de trióxido de arsénico (As_2O_3) está entre 10 y 300 $mg \cdot kg^{-1}$. Para el caso del agua de consumo humano, de acuerdo a la USEPA (United States Environmental Protection Agency), la FDA (Food and Drug Administration) y la OMS, la concentración de As no debe exceder los 10 ppb (Zambrano et al., 2011).

El límite máximo permisible, en agua, para este metal es de $0,05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, debido a que la toxicidad del As es variable, puesto que va a depender del estado de oxidación y la vía de exposición por la cual tenga acceso al cuerpo.

En Ecuador uno de los casos de contaminación con As se dio en la Laguna de Papallacta en el año 2003. Esto sucedió como consecuencia de la ruptura del Oleoducto Transecuatoriano (SOTE). Los estudios realizados en la zona afectada determinaron concentraciones entre 390 y $670 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Cumbal, Aguirre, Tipán, Murgueitio, & Chávez, 2006). Otro caso de contaminación por As en el país se dio en la parte alta del río Tambo llegándose a detectar concentraciones entre 233 y $698 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Bundschuh et al., 2008). Estas concentraciones pueden ocasionar problemas a la salud como hidroarsenicismo, alteraciones sistémicas cancerosas y no cancerosas, pérdida de la pigmentación cutánea y cáncer de piel (Navoni, De Pietri, Garcia, & Villaamil Lepori, 2012). Por estos motivos la cuantificación del As en el agua es un tema prioritario dentro de la comunidad científica, tanto a nivel nacional como internacional.

2.3 MÉTODOS DE DETECCIÓN DE As

Como respuesta a las necesidades antes mencionadas, se han venido desarrollando distintas técnicas de cuantificación del As con el objetivo de que éstas permitan una alta sensibilidad y selectividad a concentraciones bajas del contaminante (Cuellas, 2015). Los métodos a usarse dependerán siempre de las necesidades experimentales; a continuación, se presentan los principales métodos para la cuantificación del As.

2.3.1 Técnicas de plasma acoplado inductivamente ICP

2.3.1.1 *Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS)*

Esta técnica empezó a emplearse a principios de la década de los 60's. En esta se usa plasma para ionizar compuestos, donde la muestra es acidificada y esparcida dentro del plasma. La alta temperatura del plasma ioniza y atomiza todas las formas del As, razón por la cual la respuesta no varía en comparación con otras técnicas (Hung, Nekrassova, & Compton, 2004). Comúnmente es usada en conjunto con otras técnicas analíticas como la espectroscopia de masas, ya que la inclusión de la misma hace que no sea necesario preparar la muestra. El principal inconveniente del método es la presencia de cloruros en la muestra debido a que se forma cloruro de argón en el plasma, sobretodo porque este compuesto tiene la misma masa que el As, razón por la cual los resultados pueden ser erróneos. Su orden de detección es de hasta 10^{-6} mg·L⁻¹ (Barros, Castro, Wong, & Mori, 2010; López, 2013).

2.3.1.2 *Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)*

Es una técnica sensible y adecuada para muestras acuosas. Es capaz de detectar todas las especies de As con resultados uniformes, los cuales facilitan la cuantificación de varias especies. En esta técnica se pueden producir interferencias espectrales, como por ejemplo cloruro de argón, pero estas se pueden superar mediante cromatografía. Esta técnica está restringida generalmente a fases móviles de bajo contenido orgánico. Finalmente, la

determinación de especies de As se realiza mediante la comparación de muestras con estándares de As, por lo cual el método depende de la disponibilidad de estos estándares (Francesconi & Kuehnelt, 2004).

2.3.2 Técnicas espectroscópicas

La espectroscopia de absorción está relacionada con la absorción de la luz de un material, provocando que los electrones pasen de un estado fundamental a un estado de excitación, es decir que los electrones de un átomo de menor energía salten a un nivel mayor de energía, se procede a explicar estas técnicas (Arias, 2008).

2.3.2.1 Espectroscopia de fluorescencia atómica (AFS)

La aplicación de fluorescencia atómica tuvo su inicio en el año 1964 en el momento que Winefordner y Vickers publicaron su trabajo en el cual describían los principios involucrados en el método. La AFS es una técnica de emisión de fluorescencia, siendo dicha emisión proporcional a la concentración del analito. Para la realización de esta técnica la muestra se atomiza con la ayuda de una llama proveniente de un quemador, los átomos resultantes son irradiados con luz y una fracción de la fluorescencia atómica logra la excitación de los átomos del analito, como resultado solo aquellas moléculas que poseen los estados excitados estables pueden mostrar fluorescencia de emisión, por ello solo una parte de estos átomos sufren una desactivación radiactiva emitiendo radiación al dispositivo de detección (West & Cresser, 1973; Winefordner, Vickers, & Stabb, 1975; Winefordner & Elser, 1971).

Una de las ventajas de este procedimiento es que los espectros de fluorescencia son simples, por lo cual los espectrómetros de alta resolución no son necesarios, entre las interferencias más notables se encuentra una limitada sensibilidad para los halógenos y otros no metales (Van, 1981; Winefordner & Elser, 1971).

2.3.2.2 Espectroscopia de absorción atómica por generación de hidruro (HG-AAS)

Esta técnica permite medir la cantidad de luz que es absorbida por los átomos. Esta luz es producida por, una lámpara de cátodo hueco. El funcionamiento de esta lámpara se da mediante un gas inerte. Los gases de uso cotidiano para este proceso son neón o argón a bajas presiones, alrededor de 10-15 torr (Litter et al., 2009). Esta técnica consta de tres etapas: la primera es la generación y volatilización del hidruro, la etapa dos es la transferencia del hidruro y la etapa final es la atomización en el espectrofotómetro de absorción atómica. El orden de detección está en el rango de ppb para elementos como el As. El alto nivel de detección se debe a que esta técnica aprovecha la cualidad del As para formar hidruros volátiles en un ambiente reductor (Arias, 2008; Aurora et al., 2009).

2.3.2.3 Espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS)

La espectrometría de absorción atómica ha sido una técnica ampliamente utilizada en la detección de metales en alimentos. Para su aplicación se necesita un atomizador de llama el cual está compuesto por un nebulizador, esta sección es la encargada de convertir la muestra en un aerosol, se la lleva a un quemador donde finalmente el analito es desolvatado, vaporizado y convertido en átomos. Cuando la muestra ya se encuentra atomizada se hace pasar un haz de radiación a una longitud de onda conocida y específica, con ello se logra finalmente la detección del elemento (Filipa, 2015; Matusiewicz, 1997).

Las muestras deben transformarse en átomos o iones en estado gaseoso, lo cual implica un problema debido a que la atomización de la muestra es crucial para la realización de cualquier medición en los métodos atómicos. Una solución para mejorar los resultados ha sido el uso de un atomizador de llama cuya temperatura bordea los 1700-3150 °C (Filipa, 2015; Skoog, Holler, & Crouch, 2008). La FAAS tiene otros factores limitantes, sobre todo debido a que los átomos del analito generados en la llama pasan de manera rápida y de forma continua por la zona de medición, pudiendo provocar un error en la cuantificación, ya que la concentración se obtiene en el estado estacionario de los átomos. Otra limitante es una baja eficiencia en el sistema nebulizador- quemador puesto que en el

momento de la aspiración solo un 10% de la muestra es alcanzada por la llama (Matusiewicz, 1997).

2.3.3 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas son usadas debido a su adaptación en muestras líquidas para la detección de As. Estas técnicas implican la transferencia de carga desde la superficie del electrodo a la fase líquida del fluido que contiene el compuesto a analizar (Zaib et al., 2015). Estas técnicas, son consideradas fáciles de usar debido a que siguen simples procedimientos de bajo costo y no requieren reactivos. Otra ventaja es que estas metodologías pueden ser adaptadas para el análisis in situ de varios compuestos (Bojdi et al., 2014). Las principales técnicas electroquímicas se describirán a continuación.

2.3.3.1 Técnicas polarográficas

La polarografía es el método más antiguo para la determinación de trazas de metales inorgánicos. Este incorpora características de la electrólisis. En la electrólisis el objetivo es eliminar por completo un constituyente elegido en la solución pasando una corriente eléctrica a través de él durante un periodo de tiempo. En contraste con esto la electrólisis en la polarografía es de corta duración y el electrodo en el que se colocan los constituyentes es un electrodo de gota de mercurio para que las corrientes sean muy pequeñas; por lo tanto, los cambios producidos en la polarografía no son normalmente medibles y la solución polarográfica se puede recuperar prácticamente sin cambios (Hung et al., 2004). Por este motivo, esta técnica no tiene una buena sensibilidad.

2.3.3.2 Técnicas voltamétricas

La voltametría es considerada una de las técnicas electroquímicas más versátiles en la determinación de metales inorgánicos. Está basada en la relación potencial-corriente-tiempo en una celda de tres electrodos; el electrodo de referencia, electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Entre las ventajas de estas técnicas están las siguientes: bajo ruido en la señal, se puede realizar la detección de varios elementos a la vez y puede ser adaptada para análisis in situ (E. Flores,

1995). Dentro de este tipo de análisis tenemos la ASV y la voltamperometría de redisolución catódica (CVS).

2.3.3.2.1 Voltamperometría de redisolución anódica

Esta técnica electroquímica es comúnmente usada para el análisis de metales en sistemas hídricos (Richter, Toral, & Abbott, 2002) e incluso se ha mostrado su utilidad en fluidos biológicos (Hardcastle & Compton, 2001). Esta consta de dos fases, la deposición y la aplicación del potencial. Durante la deposición se reducen las especies químicas de interés para concentrarlas en el electrodo. En la segunda fase, al aplicar potencial, las especies se re-oxidan permitiendo así su cuantificación. La magnitud del pico anódico obtenido, es proporcional a la cantidad de analito reducido en la etapa de deposición y por lo tanto a la concentración del analito en la muestra (Clark & Fritsch, 2004).

2.3.3.2.2 Voltamperometría de redisolución catódica

Este método se puede adaptar específicamente para la determinación de As en aguas naturales incluyendo aguas subterráneas. La novedad del método es que no se requiere pretratamiento de la muestra o adición de reactivos, permitiendo así la determinación del As en el sitio, sin alterar el agua, el pH y en presencia de aire. La técnica consiste en aplicar un potencial sobre el electrodo de gota de mercurio, se realiza un barrido catódico con la cual se produce la redisolución del catión (Litter et al., 2009). El principal inconveniente de esta técnica es que se debe usar un electrodo de Hg, el cual se conoce por su elevada toxicidad para los seres vivos.

2.4 ELECTRODOS PARA DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA DE ARSÉNICO

En esta sección se va a discutir las características que deben tener de los diferentes tipos de electrodos para ser usados como electrodos de trabajo, para ello se citará los electrodos de uso más frecuente en la voltametría cíclica (Ortiz, Martínez, & Hernández, 2006).

2.4.1 Tipos de electrodos de trabajo

2.4.1.1 *Electrodo de gota de mercurio (EGM)*

La voltametría realizada con un electrodo de gota de mercurio se denomina polarografía, la misma es una subclase de voltametría. Su inicio se remonta al año de 1922. Este electrodo está compuesto de un tubo de vidrio capilar largo conectado a un depósito de mercurio (figura 2.1 a). Así se puede formar gotas cada 1-6 segundos. La gota crece hasta que cae y otra gota inicia su formación, el tiempo de caída es controlada acercando o alejando el depósito (Harris, 2007).

La mayor ventaja del electrodo de mercurio es su facilidad al momento de realizar el proceso de limpieza. Otra característica importante es la renovación de la superficie del electrodo, lo que da una excelente reproducibilidad. Como desventaja destaca el límite de detección que es de 10^{-5} M. Así también destaca el consumo de mercurio y la alta corriente de carga (Barek, Fogg, Muck, & Zima, 2001).

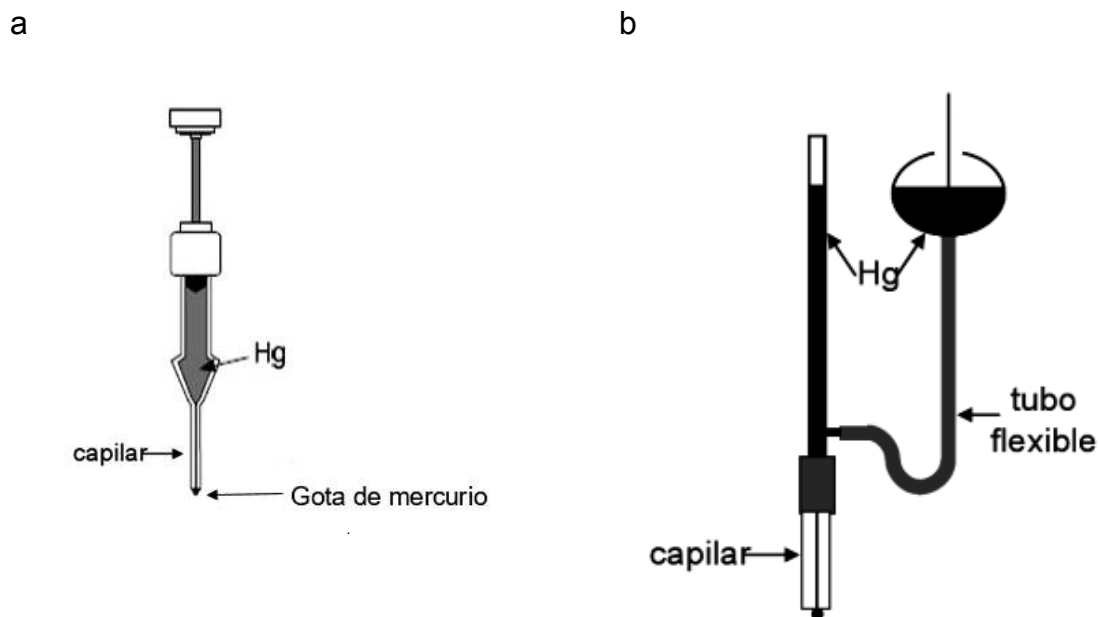
Una mejora a este sistema es la conocida Gota suspendida de mercurio (GSM). El GSM es muy útil para diversos trabajos de laboratorio como por ejemplo el análisis de trazas mediante voltametría de separación, voltametría de exploración lineal, tipos de electrodos sólidos o modificados, lo cierto es que el GSM sigue siendo una herramienta estándar en la voltametría analítica (Banica, 2000).

Este tipo de electrodo hace uso de un tubo capilar con una forma de U invertida, fijado de forma desmontable a un depósito de mercurio cilíndrico resistente a la presión (figura 2.1 b). Para lograr una variación en el tamaño de la gota se debe transmitir al depósito de Hg una presión más alta que la presión atmosférica al depósito de mercurio. Para tener la gota estacionaria, el depósito de mercurio debe estar conectado con la atmósfera exterior a través de una válvula electromecánica (Guidelli & Foresti, 1985). Entre las ventajas de este electrodo se tiene: el límite de detección que está entre 10^{-7} y 10^{-10} M, es altamente reproducible, el consumo de mercurio es bajo y que puede ser modificado químicamente. Las desventajas que se tienen son varias, entre las cuales se

pueden mencionar: aumento en el peligro de químicos pasivos y un complejo diseño mecánico y electrónico (Mishra, Upadhyay, & Tripathi, 2009).

Un factor determinante por el cual se han iniciado estudios para poder sustituir esta clase de electrodos es a la toxicidad del mercurio, por lo que se han realizado numerosos esfuerzos para fabricar electrodos sin mercurio (G. Li, Ji, & Wu, 2006)

Figura 2.1 a) Representación del electrodo de gota de mercurio b) representación del electrodo de gota de mercurio de gota suspendida



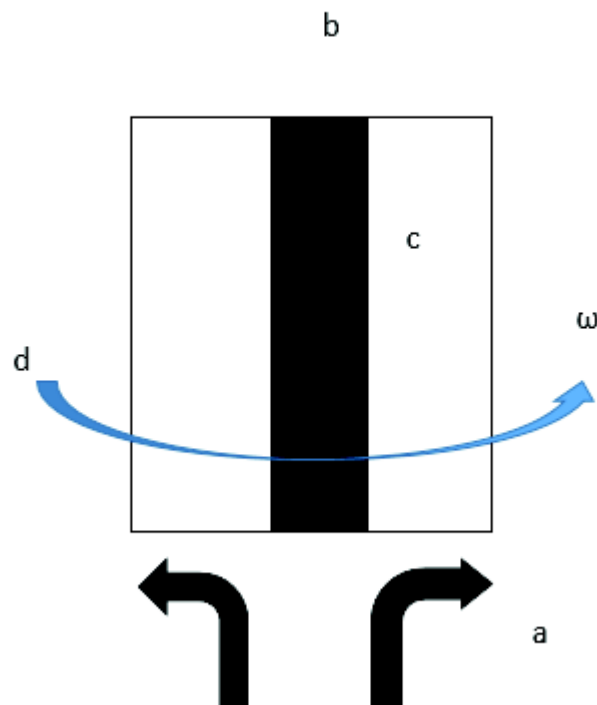
2.4.1.2 Electrodo de disco rotatorio

El electrodo de disco rotatorio (EDR) este electrodo esta hecho de un disco de carbón vítreo pulido, rodeado por un cabezal aislante de mayor diámetro, cabe recalcar que solo la superficie en forma de disco está en contacto con la solución electrolítica (Torre, 2012). La estructura del electrodo de disco rotatorio permite un control hidrodinámico, se lo hace girar sobre un eje perpendicular a la cara del disco (figura 2.2). La ventaja de esta técnica es la obtención de un perfil de difusión bien definido (Altamirano, 2006). Es muy utilizado en estudios cinéticos

por la simplicidad para construirlos y su habilidad para controlar y variar la velocidad de transporte de masa en un rango amplio (Garcia, 2007).

El EDR consta de dos zonas, una inerte y otra activa con la finalidad de tener una concentración constante en sentido radial. Para ello el electrodo debe estar correctamente centrado y estar libre de cualquier posible vibración y oscilación, para con ello asegurar un flujo laminar (Altamirano, 2006).

Figura 2.2 Esquema del electrodo de disco rotatorio (a) Flujo de la disolución electrolítica, (b) electrodo de carbón vítreo, (c) cabezal aislante del EDR, (d) dirección del electrodo rotatorio, (ω) velocidad de rotación.



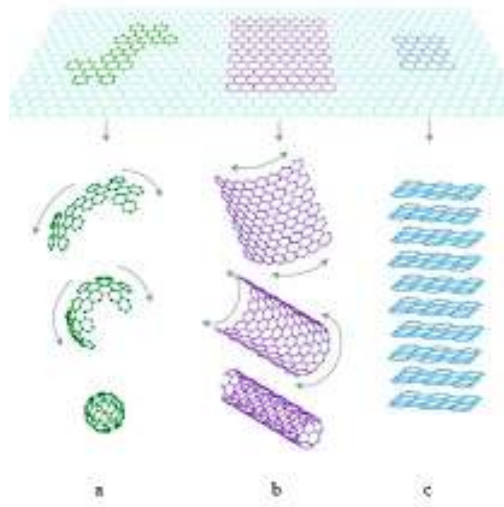
2.4.1.3 Nanoestructuras

2.4.1.3.1 Grafeno

Es una estructura nanométrica bidimensional conformada por átomos de carbono fuertemente unidos con enlaces dobles, formando una estructura plana de un átomo de espesor, esta unión de átomos da como resultado una estructura hexagonal parecida a un panal de abejas (C. González y Oxana 2008). El grafeno ha surgido como uno de los materiales más prometedores de las últimas décadas, debido a sus propiedades eléctricas, térmicas y ópticas, además de su fuerza mecánica (Liu et al. 2015).

Se puede considerar al grafeno como la estructura base para otras formas alotrópicas del carbono, puesto que éstas se forman de láminas de grafeno (figura 2.3).

Figura 2.3 Formas alotrópicas del carbono a) esferas (fullerenos), b) tubos (nanotubos de carbono), c) capas (grafeno)



Fuente: adaptación (Stoller et al., 2008)

Debido a las propiedades antes mencionadas, el grafeno ha atraído la atención científica y tecnológica en varias aplicaciones, tales como: electrónicas, almacenamiento de energía (Stoller et al. 2008), celdas solares (Wang, Zhi, y

Müllen 2008), biotecnología (Shao et al. 2010; C. González y Oxana 2008; Liu et al. 2015), etc.

2.4.1.3.2 Nanopartículas de Oro

Las nanopartículas son materiales que se caracterizan por tener un tamaño de entre 1 a 100 nanómetros (nm) (Barrio, 2012), por otra parte, el oro ha sido un metal de mucho interés por parte del hombre desde tiempos remotos, por sus características de ser un buen conductor tanto de calor como de electricidad y estabilidad química (Criado, Catañeda, Rosas, Sánchez, & Mendoza, 2013).

Así, las nanopartículas de oro (AuNPs) han despertado el interés de la comunidad científica por sus múltiples usos tanto en el campo de la salud, electrónica, producción y almacenamiento de energía, puesto que presentan una baja toxicidad, no presentan acumulación en tejidos y tampoco se ha observado que puedan atravesar la barrera tanto placentaria como la que protege al cerebro (Al-Qadi & Remuñán-López, 2009).

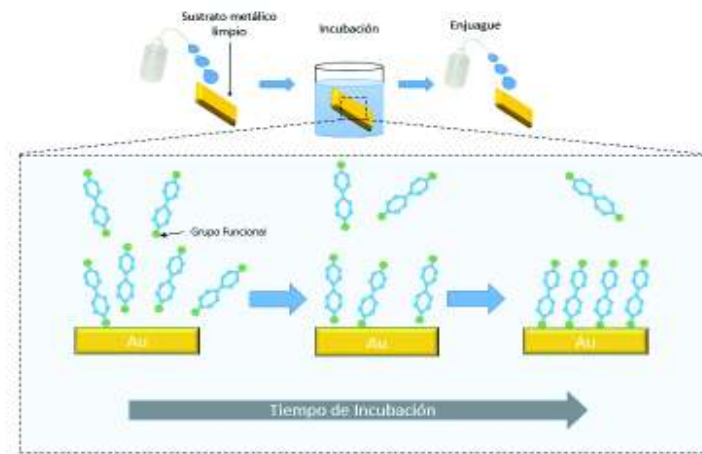
2.4.2 Modificación y caracterización de los electrodos

Existen diversas técnicas para realizar modificaciones sobre la superficie de un electrodo, éstas técnicas se enfocan en la modificación química o física controlada de la superficie del electrodo (Volker, 2013). A continuación, detallamos las técnicas usadas en esta tesis.

2.4.3 Autoensamblaje

El método de autoensamblaje consiste en la incubación de un sustrato metálico en una solución o dispersión del compuesto a ensamblar. A medida que el proceso avanza, el compuesto se va quimisorbiendo sobre el sustrato metálico (figura 2.4); en el mejor caso hasta formar una monocapa sobre él. El proceso de quimisorción se da gracias a grupos funcionales ubicados en los extremos de las moléculas. Una vez formada la monocapa es necesario lavar el sustrato para eliminar las moléculas fisorbidas sobre la monocapa (A Villares, 2009).

Figura 2.4 Esquema del proceso de Autoensamblaje



Fuente: Adaptación de (Osorio, 2015)

2.4.3.1 Modificaciones con Grafeno

Como consecuencia de las propiedades mencionadas del grafeno, estudios científicos están abarcando varios campos de interés, a tal punto que se ha usado este nanomaterial para la creación de una nueva generación emergente de electrodos y dispositivos electrónicos (González & Oxana, 2008).

Una de las principales aplicaciones de la modificación de electrodos está en el campo de los sensores. Existen varios estudios sobre sensores con grafeno que muestran que este material promueve la transferencia de electrones entre el sustrato del electrodo y ciertos compuestos químicos, tales como: el peróxido de hidrógeno (Shao et al., 2010), compuestos fenólicos (Kubesa, Matthews, Morrissey, Li, & Hepel, 2014), nitratos (B. Q. Li, Nie, Sheng, & Zheng, 2015), entre otros. Estos sensores han mostrado buena reproductibilidad, alta estabilidad y buena respuesta contra las interferencias, por lo cual el grafeno, es uno de los materiales que representa una buena opción frente a los sensores actuales. Sin embargo, el desarrollo de materiales o dispositivos basados en el grafeno todavía no está aún en una etapa madura, es por eso que las investigaciones futuras tienen mucho trabajo por delante. (Shao et al., 2010).

2.4.3.2 Modificaciones con nanopartículas de oro

Las AuNPs representan una excelente nanoplataforma en el desarrollo de métodos analíticos de biosensores. Varias investigaciones han demostrado que se pueden utilizar en una amplia gama de aplicaciones de detección, que van desde muestras químicas hasta muestras biológicas (Burda, Chen, Narayanan, & El-Sayed, 2005).

La singularidad de las AuNPs es que estas pueden ser manipuladas para aplicaciones específicas tales como reconocimiento molecular y detección química. Sin embargo, hay desafíos que todavía deben ser superados, como por ejemplo la reproducibilidad, confiabilidad, escalabilidad en el desarrollo de los ensayos de biosensores modificados con AuNPs y su estabilidad a largo plazo (Criado, Catañeda, Rosas, Sánchez, & Mendoza, 2013).

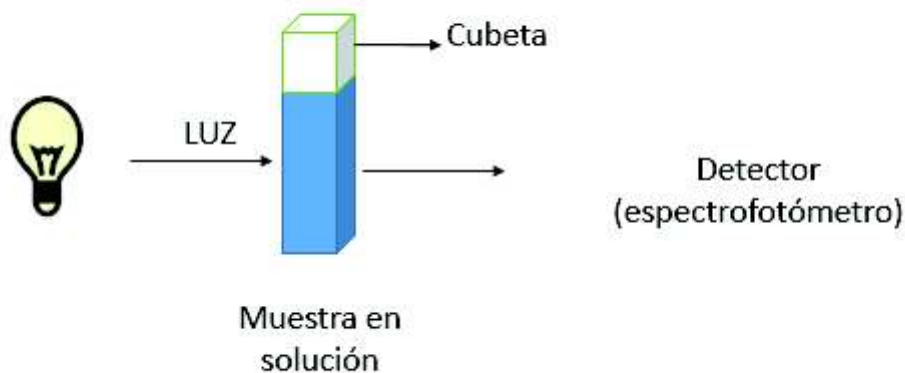
2.5 CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS Y NANOESTRUCTURAS

2.5.1 Espectroscopia Ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopia ultravioleta visible utiliza radiación electromagnética. En esta técnica los electrones son transferidos de un nivel de baja energía a uno de alta energía cuando el material de estudio es irradiado con luz (Litter et al., 2009; Weckhuysen, 2014). De acuerdo a la energía emitida, el espectro es caracterizado en regiones ultravioleta y visible (Thermo Spectronic, 2013).

Específicamente en esta técnica un haz de luz pasa de manera perpendicular sobre la muestra líquida dispersada. El haz de luz interactúa con las moléculas como se aprecia en la figura 2.5 y un espectrofotómetro registra la absorción al comparar la diferencia entre la intensidad de la radiación que pasa a través de la muestra con la intensidad de radiación incidente (Faust, 1997; Litter et al., 2009). Debido a que las moléculas absorben radiación en función de su estructura; los espectros obtenidos son una huella dactilar de la muestra.

Figura 2.5 Representación de la espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis)



Fuente: Elaboración propia

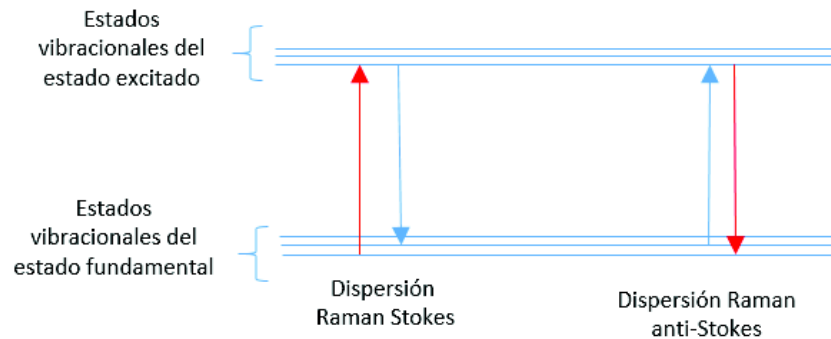
2.5.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman mide los movimientos de vibración de una molécula, midiendo la dispersión con la ayuda de una fuente de luz. En esta técnica, la mayor parte de la radiación es dispersada a la misma longitud de onda que la radiación láser entrante; sin embargo, una pequeña cantidad aproximadamente de un fotón de un millón se dispersa de esa muestra a una longitud de onda desplazada respecto a la longitud de onda original del láser (Corporation, 2003). Así la espectroscopia Raman permite obtener información tanto estructural como química del compuesto y además es posible identificar si éste se encuentra quimisorbido o fisisorbido sobre el sustrato sólido (E. Flores, 1995; Sala, 1996).

El desplazamiento de onda se debe a que la molécula absorbe energía suficiente para poder pasar de un estado de mayor energía (excitado) y luego regresar a su estado inicial emitiendo un haz de luz. La diferencia energética entre fotones (emitido y absorbido) se debe a que el estado vibracional al que retorna la molécula es distinto al estado vibracional de partida, como se observa en la figura 2.6. Si la frecuencia del fotón emitido es menor a la del fotón absorbido el proceso se llama dispersión Raman Stokes; caso contrario, si la frecuencia del fotón

emitido es mayor a la del fotón absorbido el proceso de llama dispersión Raman anti-Stokes (Navid, 2013).

Figura 2.6 Representación espectroscopía Ramán



Fuente: Elaboración propia

2.5.3 Microbalanza de Cuarzo

La microbalanza de cuarzo (QCM) es un dispositivo altamente sensible, capaz de detectar variaciones de masa (en el orden de 10^{-5} gramos) que ocurren en ella. Esto se logra gracias al efecto piezoeléctrico. Dicho efecto es la propiedad que presentan diversos cristales, como el cuarzo, de poder deformarse ante la aplicación de una diferencia de potencial entre sus extremos. La QCM está constituida por un delgado cristal de cuarzo el cual posee dos electrodos de oro en sus extremos entre los cuales se aplica una diferencia de potencial de manera sinusoidal (Osorio, 2015; Zalazar & Guarnieri, 2010). La aplicación del potencial provoca tensiones mecánicas internas en el cuarzo, las cuales producen una deformación del cristal que se propaga de un extremo al extremo opuesto. Con la QCM es posible determinar la frecuencia a la cual la onda reflejada entra en resonancia con la deformación inicial, cuyo valor varía en función de la masa depositada. Esta variación en masa se puede cuantificar con la ayuda de la ecuación de Sauerbrey (Sauerbrey, 1959):

$$\Delta f = \frac{2 * f_0^2 * \Delta m}{A * \rho_q^{\frac{1}{2}} * u_q^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Ecuación N° 1}$$

donde f_0 es la frecuencia propia de resonancia del sustrato de cuarzo, Δm es la masa depositada sobre el sustrato, A es el área del sensor, y ρ_q y u_q son la densidad y el módulo de rigidez del cuarzo respectivamente.

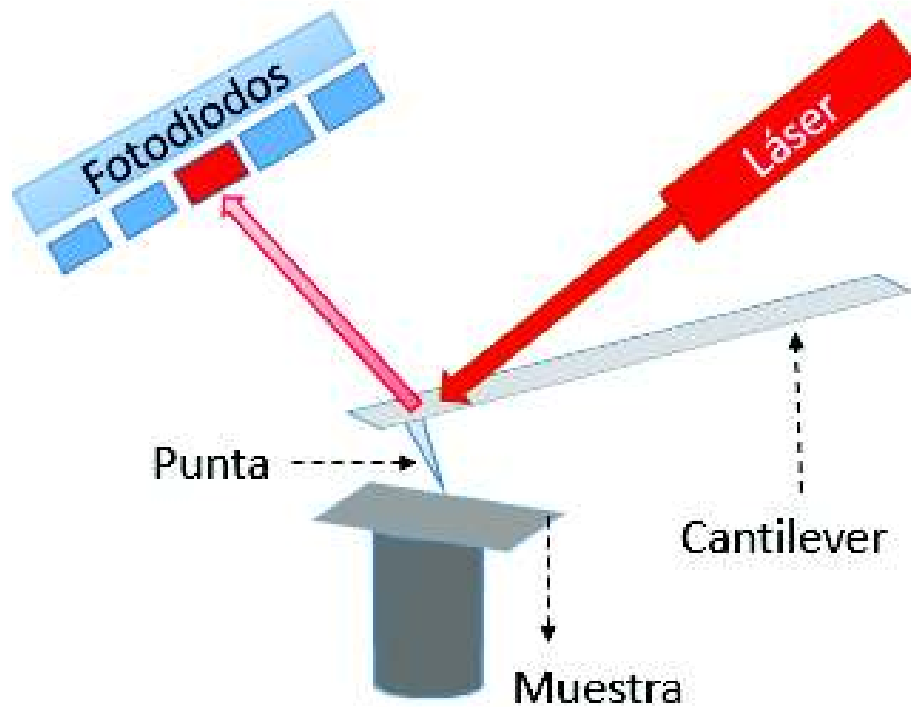
2.5.4 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica permite la caracterización electroquímica de especies, proporcionando información acerca de la cinética de las reacciones de óxido-reducción de un analito. El arreglo experimental para realizar esta técnica consta de una celda electroquímica con un electrodo de trabajo, un contra-electrodo, y un electrodo de referencia (E. Flores, 1995).

2.5.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés Atomic Force Microscopy) es un método para estudiar la morfología de una superficie a una escala nanométrica (Haugstad, 2012). Para el proceso de la formación de la imagen se necesitan algunos elementos mostrados en la figura 2.4. Estos son: la punta que rastrea la muestra y a raíz de las fuerzas producidas entre la punta y la muestra se genera una deflexión del cantiléver. Un láser incide sobre el cantilever y al reflejarse es captado por un fotodiodo que permite construir la imagen. (Juárez, 2015; Vancso & Schonherr, 2010). También la técnica usa un escáner piezoeléctrico que mueve la muestra en 3 dimensiones. (Leite, Mattoso, Jr, & Jr, 2007). Así esta técnica permite obtener imágenes de resolución atómica de la morfología de una muestra como se muestra en la figura 2.7.

Figura 2.7 Funcionamiento de AFM



Fuente: Adaptación de (Osorio, 2015)

El AFM tiene diferentes modos de trabajo para realizar el análisis. Cada uno tiene sus características, teniendo ventajas y desventajas, a continuación, se muestra un resumen de dichas características de acuerdo a cada modo.

Tabla 2.2 ventajas y desventajas de los distintos modos de operación de AFM

Modo de operación	Ventajas	Desventajas
Modo de contacto	<ul style="list-style-type: none"> -Rápida velocidad de escaneo. -Es posible la resolución atómica. -Escaneo más fácil de muestras en bruto, con cambios extremos en topografía vertical 	<ul style="list-style-type: none"> -Las fuerzas laterales pueden distorsionar la imagen. -Las fuerzas capilares de una capa fluida pueden causar grandes fuerzas normales a la interacción de la muestra de la punta. -La combinación de estas fuerzas reduce la resolución espacial y puede dañar las muestras blandas.
Modo de no contacto	<ul style="list-style-type: none"> -Se ejerce una fuerza baja sobre la superficie de la muestra por lo cual no se causa daño a las muestras blandas. 	<ul style="list-style-type: none"> -Baja resolución lateral, limitada por la separación de la muestra. -Velocidad de escaneo más lenta para evitar el contacto con la capa de fluido. -Normalmente sólo es aplicable en muestras extremadamente hidrófobas con una capa de fluido mínima.
Modo dinámico o "Tapping"	<ul style="list-style-type: none"> -Mayor resolución lateral (1 nm a 5 nm), -Menos daño a las muestras blandas en el aire, casi ninguna fuerza lateral. 	<ul style="list-style-type: none"> -Velocidad de exploración más lenta que en el modo de contacto.

Fuente: (Vancso & Schonherr, 2010)

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS

3.1.1 Síntesis de nanopartículas de oro

El procedimiento de síntesis de las AuNPs usadas está detallado en la literatura (Osorio, Cea, Ballesteros, & Gascón, 2014) y se describe brevemente a continuación. Se mezcla 15 mL de ácido cloro aúrico (HAuCl_4) acuoso 1×10^{-5} M con 0.25 mL de una solución acuosa de borohidruro de sodio (NaBH_4) 1×10^{-3} M. Este procedimiento se realiza en constante y vigorosa agitación, y a una temperatura de 2°C usando un baño maría con hielo y agua durante una hora y media.

Una vez terminado este proceso, se aprecia como la solución pasa de tener una coloración transparente a tener un color rojizo muy tenue, esto de acuerdo a bibliografía se debe a que las partículas de oro de tamaño nanométrico tienen dicha coloración y es un indicador visual de la formación de nanopartículas.

3.1.2 Exfoliación de grafeno

Se utilizaron técnicas TOP-DOWN para obtener grafeno de espesor nanométrico a partir de grafito (Alcolea, 2013). Las técnicas usadas fueron exfoliación líquida y exfoliación electroquímica.

3.1.2.1 Exfoliación líquida

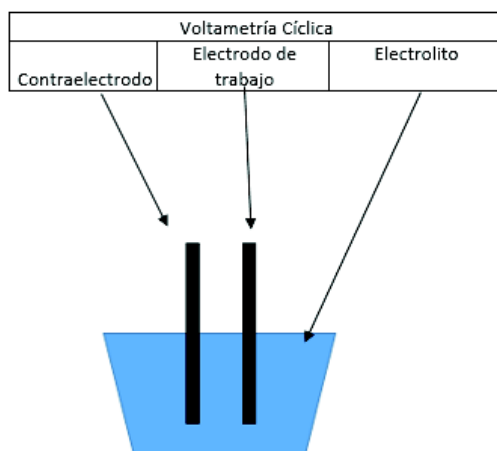
Se sonica una dispersión de $3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ de polvo grafito (Sigma Aldrich) en CHCl_3 (1% metanol) durante 24, 48 y 72 horas. Las dispersiones obtenidas se centrifugan a 3500 rpm durante 1 hora con el fin de separar el grafeno obtenido del grafito remanente. El producto obtenido en este trabajo por exfoliación líquida será nombrado como Gt1.

3.1.2.2 Exfoliación electroquímica

Se ensambla una celda electroquímica, como se muestra en la figura 3.1, usando como electrodos de trabajo y contra-electrodo láminas de grafito de 2×1 cm. Los

electrodos se ubican en una solución acuosa de ácido sulfúrico 0,1 M. Se aplica un voltaje de 2 V durante 2 minutos y seguido un voltaje de 10 V durante 50 minutos (Tripathi, Patel, Shaz, & Srivastava, 2013; Yu, Lowe, Simon, & Zhong, 2015). Este proceso genera la separación de las capas de grafito, obteniéndose así una dispersión de grafeno.

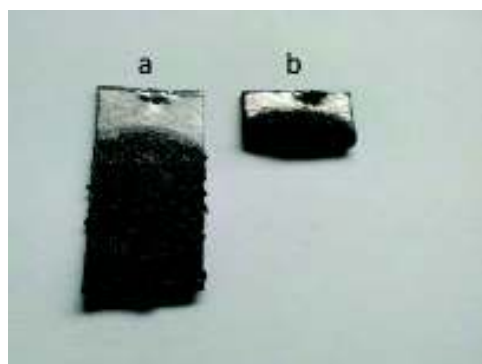
Figura 3.1 Celda electroquímica



Fuente: Elaboración propia

La figura 3.2 muestra los electrodos de grafito luego del proceso de exfoliación electroquímica, la lámina a) corresponde al contraelectrodo, mientras que la lámina b) muestra el electrodo de trabajo consumido.

Figura 3.2 Láminas de grafito posterior a la exfoliación electroquímica



La dispersión obtenida se filtra al vacío y al mismo tiempo se realiza un lavado con aproximadamente 250 ml agua destilada, con el objetivo de remover el ácido sulfúrico utilizado. Este proceso de lavado se repite alrededor de 10 veces para garantizar la remoción total del ácido sulfúrico (Parvez et al., 2013). Posteriormente la muestra se dispersa en agua y se sonica durante dos horas. Finalmente, la muestra se centrifuga a 3500 rpm durante 30 minutos, obteniéndose el grafeno en el sobrenadante (Parvez et al., 2013). El producto obtenido en este trabajo mediante exfoliación electroquímica será nombrado como Gt2.

En este trabajo, para la exfoliación electroquímica se utilizó una fuente de poder marca BK PRECISION y para los dos tipos de exfoliación se usó una centrifugadora PLC SERIES, modelo PLC-O3, SERIE No 820363, un equipo de ultrasonido Fisher Scientific modelo: FS 28. Estos equipos están ubicados en el Laboratorio de Materia Condensada del Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS

Para la caracterización de las nanoestructuras se utilizaron diversos métodos, los cuales se describen a continuación.

3.2.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis)

Para la medición se utilizaron celdas de cuarzo que se limpiaron con cloroformo para evitar cualquier impureza que pueda interferir en la medición. Se colocó la muestra en una dilución 1:20 (debido a la opacidad de la muestra) y se procedió a realizar un barrido desde 200 nm hasta 700 nm. El equipo que se utilizó fue de marca Fisher Scientific modelo SP-2100UVPC ubicado en la Universidad Central del Ecuador de la Facultad de Química.

3.2.2 Espectroscopia Raman

Para realizar el análisis de las dispersiones de grafeno se diluyeron las muestras de Gt1 y Gt2 en una relación 1:20. Se depositó una gota de cada muestra sobre vidrio, se dejó secar y se procedió a llevarla al equipo para su análisis. El equipo

utilizado fue un espectrofotómetro Raman marca Horiba, modelo Scientific LabRam HR Evolution y se realizó el estudio con un láser de 532 nm.

3.2.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Para el análisis de las nanoestructuras se utilizó el siguiente procedimiento. Para el grafeno: se realizó una dilución 1:20 con el objetivo de tener una mejor visualización del material, posteriormente se coloca una gota de la muestra diluida sobre una mica previamente exfoliada y se deja secar. Para las AuNPs el procedimiento es similar, excluyendo la dilución.

Las imágenes de AFM fueron registradas mediante un microscopio Nanosurf NaioAFM en condiciones ambientales, empleando el modo “Tapping” o dinámico usando un cantilever Tap190Al-G (190 kHz y $48 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ de frecuencia de resonancia y constante de fuerza respectivamente) fabricado por Budget Sensors. Este equipo se encuentra en el Laboratorio de Materia Condensada de la Escuela Politécnica Nacional.

3.3 MODIFICACIÓN DE LOS ELECTRODOS

3.3.1 Autoensamblaje de la monocapa orgánica

Para depositar la película de 4,4'-bifenil-ditiol sobre el sustrato de Au, se procedió de la siguiente manera: se incubó durante 24 horas el sustrato de Au, *ARRANDEE*[™], en una solución 1 mM del compuesto (en etanol). Este proceso fue realizado en una botella ámbar con 3 ml de solución (Cea et al., 2016).

3.3.2 Modificación de electrodo de oro con nanopartículas

Se incubaron tanto el sustrato de Au, como el ya modificado con la película orgánica en la dispersión de AuNPs (preparada según el apartado 3.1.1) durante 1,4 horas. En este periodo se garantiza que la mayor cantidad de AuNPs se adhieran a la superficie del electrodo. Finalmente se lava el electrodo con agua destilada y se deja secar a temperatura ambiente (Cea et al., 2016; Osorio, 2015).

3.3.3 Modificación de electrodo de oro con grafeno

Se incubaron tanto el sustrato de Au, como el ya modificado con la película orgánica en la dispersión de grafeno (preparada según el apartado 3.1.2.2) durante 24 horas. En este periodo se garantiza que la mayor cantidad de grafeno se adhiera a la superficie del electrodo. Finalmente se lava el electrodo con agua destilada y se deja secar a temperatura ambiente (Cea et al., 2016; Osorio, 2015).

3.4 CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS

3.4.1 Micro balanza de cuarzo (QCM)

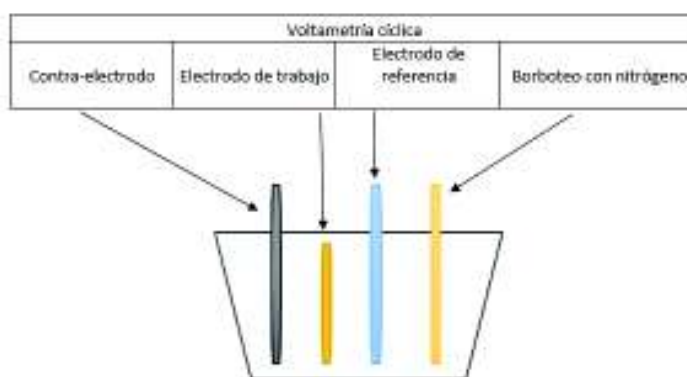
Mediante la microbalanza de cuarzo se determinó el recubrimiento máximo de las nanoestructuras sobre la película orgánica. Para esto se incubó el sustrato de la QCM, previamente recubierto de la película orgánica, en las dispersiones tanto de AuNPs como de grafeno durante distintos tiempos.

La microbalanza utilizada para el desarrollo de esta tesis es de la marca Stanford Research Systems modelo QCM200, perteneciente al grupo de investigación PLATON del Departamento de Química Física de la Universidad de Zaragoza.

3.4.2 Voltametría cíclica

En la figura 3.3 se ilustra la celda electroquímica usada para la voltametría cíclica.

Figura. 3.3 Composición de celda electroquímica



Se realizó el montaje descrito en la figura 3.3. Los parámetros usados para la voltametría cíclica se resumen en la tabla 3.1:

Tabla 3.1 Ejemplo de voltametría Cíclica

Voltametría cíclica	
Int E(V)	0,2
High E(V)	0,2
Low E(V)	-0,4
Scan rater (V/s)	0,1
Step	0,001
Init scan	Negative
#Ciclos	2-3

La celda electroquímica consta de tres electrodos (el de trabajo, el de referencia y el contraelectrodo), conectados a un potenciostato. Se usa como sensor electroquímico una especie electroquímica cuyos potenciales de oxidación y reducción sean conocidos, en este caso se usó $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, de tal forma que la solución acuosa dentro de la celda electroquímica fue 0,1 M de KCl y 1 mM de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Previo a los espectros se realizó un borboteo con nitrógeno para eliminar la presencia de oxígeno dentro de la celda electroquímica. El análisis se lo llevó a cabo en colaboración con el CICAM de la Escuela Politécnica Nacional. Para observar el efecto de la monocapa orgánica depositada se compara el voltamperograma del electrodo desnudo (Au) con aquellos procedentes de los electrodos modificados con la monocapa.

3.5 DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO

Para este trabajo se usó un electrodo de trabajo de oro proveniente de la empresa *ARRANDEE™*. Los compuestos usados, el estándar de As y el ácido clorhídrico 0,1M, fueron obtenidos del CICAM de la Escuela Politécnica Nacional. Previo a su uso, el electrodo de oro debe estar completamente limpio. Para esta limpieza se siguió el protocolo mostrado en la literatura (Dai et al., 2004), que brevemente se explica a continuación. Se realizan ciclos de voltametría usando una solución acuosa de ácido sulfúrico 0,5 M usando los parámetros de la tabla 3.2:

Tabla 3.2 Parámetros para la voltametría cíclica de limpieza del electrodo de Au

Voltametría cíclica	
Int E(V)	0
High E(V)	1,7
Low E(V)	0
Scan rater (V/s)	0,5
Step	0,001
Init scan	Positive
#Ciclos	10
Step (V)	0,001
Sense (A/V)	1,0.e-0,3

Para la determinación de As se usó la voltametría de redisolución anódica, la misma consta de las fases descritas a continuación.

3.5.1 Obtención del potencial de deposición de arsénico en los electrodos de oro

En esta fase se determina el potencial al cual el As se adhiere en mayor cantidad al electrodo de trabajo. Para esto se realizan ciclos de voltametría usando una solución de ácido clorhídrico 0,1 M con 12 ppm del estándar de As. Previo a la voltametría, se agitó la solución a una velocidad de 60 rpm durante un minuto con la ayuda de un agitador magnético. Los parámetros usados para la voltametría cíclica se resumen en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Parámetros de voltametría cíclica para determinar el potencial de deposición de arsénico en los diferentes electrodos

Voltametría cíclica	
Int E(V)	0,2
High E(V)	0,2
Low E(V)	-0,7
Scan rater (V/s)	0,5
Step	0,001
Init scan	Negative
#Ciclos	1
Step (V)	0,001
Sense (A/V)	1,0.e-0,3

El potencial de deposición corresponde al sitio donde cambia la pendiente de la curva, y a este valor se le aumenta -0,05 V para tener un control de la difusión de masa, con ello se asegura que toda la superficie que se encuentre sobre la superficie del electrodo reaccione (Martínez, 2006).

3.5.2 Detección de arsénico mediante ASV

Una vez conocido el potencial de deposición se realiza una amperometría mediante la cual el As presente en la solución se adhiere al electrodo de trabajo. Este procedimiento se realiza usando una solución acuosa de As estándar de 12 ppm y HCl 0,1 M. Los parámetros usados se presentan en la tabla 3.4:

Tabla 3.4 Parámetros de la amperometría para el electrodo de Au

Amperometric i-t	
Sample Time	2 ms
Run time (sec)	100
Init E (V)	-0,65
Sense (A/V)	1,0.e-0,3

Para la cuantificación del As adsorbido sobre el electrodo de oro se realiza una voltametría de onda cuadrada (SWV) en la región de oxidación del As. Esta voltametría se adquirió usando los parámetros descritos en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Parámetros de la voltametría de onda cuadrada para el electrodo de Au

Voltametría de Onda Cuadrada (SWV)	
Int E(V)	0
Final E(V)	1,5
Step E (V)	0,005
Ampl (V)	0,03
Frequency (Hz)	50
Sense (A/V)	1,0.e-0,3

La SWV provoca que se retire el As de la superficie del electrodo de Au. Este proceso produce un pico, el cual está relacionado con la concentración de As en la solución estudiada (Lee & Méranger, 1981).

El proceso para la detección de As usando los electrodos modificados fue el mismo que el descrito para el electrodo de Au; es decir: i) encontrar el potencial de deposición, ii) amperometría con una solución de As estándar de 12 ppm y HCl 0,1M, y iii) voltametría de onda cuadrada.

CAPÍTULO 4

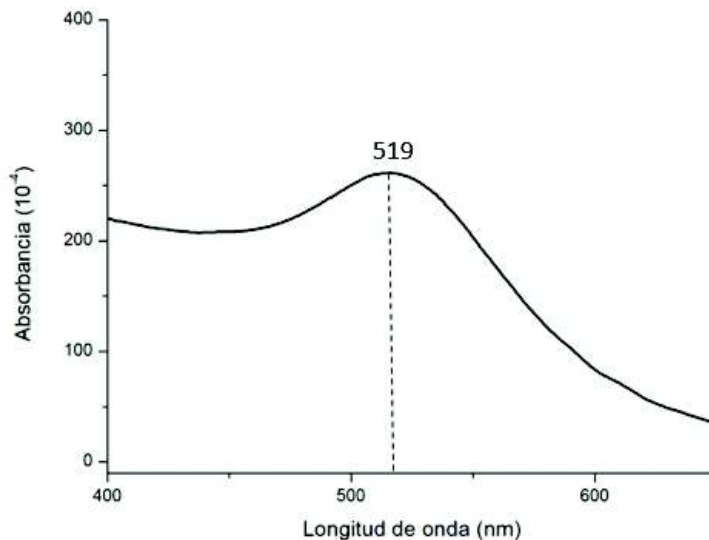
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS

4.1.1 Caracterización de las nanopartículas de oro

La dispersión de AuNPs, obtenida según lo descrito en el apartado 3.2, fue analizada mediante espectroscopia UV-Vis. La figura 4.1 muestra la presencia de una banda a 519 nm, correspondiente a la resonancia de plasmón superficial de AuNPs; confirmando así su formación (Barrio, 2012; Paez & Coronado, 2008).

Figura 4.1 Espectro UV-Vis de la dispersión de AuNPs



Fuente: Elaboración propia

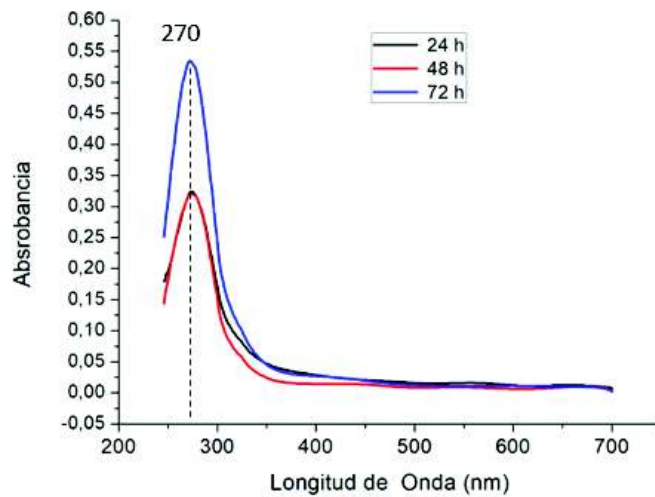
4.1.2 Caracterización de grafeno

La dispersión de grafeno obtenido tanto por exfoliación líquida como por exfoliación electroquímica, según lo descrito en el apartado 3.1.2, fue analizada mediante espectroscopia UV-Vis, espectroscopia Raman y AFM. La figura 4.2a muestra los espectros UV-Vis procedentes de las muestras obtenidas con

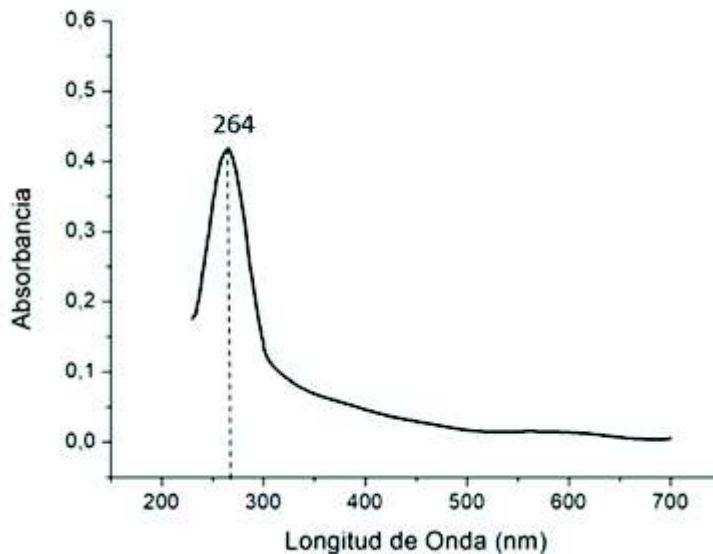
exfoliación líquida, mientras que la figura 4.2b muestra los espectros UV-Vis obtenidos mediante exfoliación electroquímica.

Figura 4.2 a) Espectros UV-Vis de la dispersión de grafeno a) Gt1 para tiempo de 24, 48 y 72 horas de sonicación usando como disolvente cloroformo CHCl_3 (1% metanol) b) espectro UV-Vis de la dispersión de Gt2.

a



b



Fuente: Elaboración propia

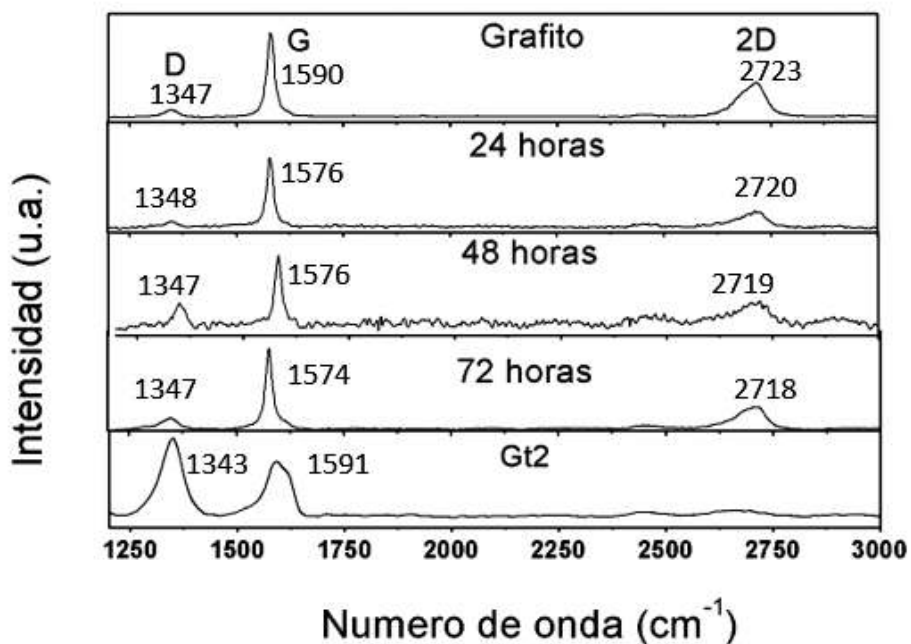
En los espectros se observa la presencia de un pico a 270 nm para el Gt1 y a 264 nm para el Gt2. Estas bandas son un indicativo de la presencia de grafeno (B. Flores, 2016). La concentración de grafeno puede ser obtenida aplicando la ley de Lambert-Beer con la absorbancia a 660 nm (Torrise et al., 2012):

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad \text{Ecuación N°2}$$

donde: A es la absorbancia a 660 nm, ε es el coeficiente molar de extinción a 660 nm, igual a $2460 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, C es la concentración y l es el ancho de la celda de cuarzo en cm. Así, los valores de concentraciones obtenidos fueron de 0,33; 0,35; 0,576; $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ para el Gt1 a tiempos de 24, 48 y 72 horas de sonicación respectivamente. Por su parte, para el Gt2 el valor de concentración obtenido fue de $0,14 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Para confirmar la presencia de grafeno se realizó espectroscopia Raman. La figura 4.3 muestra los espectros obtenidos, donde se observan las bandas para el Gt1 a valores de 1347, 1574 y 2718 cm^{-1} conocidos como bandas D, G y 2D del grafeno. Comparando la intensidad relativa del pico D con respecto al pico G, de los espectros de Gt1 y grafito, se puede ver que esta relación aumenta a medida que se incrementa el tiempo de sonicación; asimismo se puede ver que el pico 2D disminuye en su intensidad, ambos resultados son indicativos de la formación de grafeno. Por su parte, para el Gt2, se observan dos picos, a 1343 cm^{-1} y a 1591 cm^{-1} correspondientes a la banda D y G respectivamente, mientras que el pico 2D casi ha desaparecido. Comparando este espectro con el de grafito, se puede ver que la relación de intensidades del pico D respecto al pico G aumenta; asimismo se puede notar que el pico 2D desaparece. Ambos resultados indican la formación de grafeno de pocas capas. (Del Corro, 2011; Marquina, Power, & González, 2010).

Figura 4.3 Espectros Raman de grafito, Gt1 a distintos tiempos y Gt2

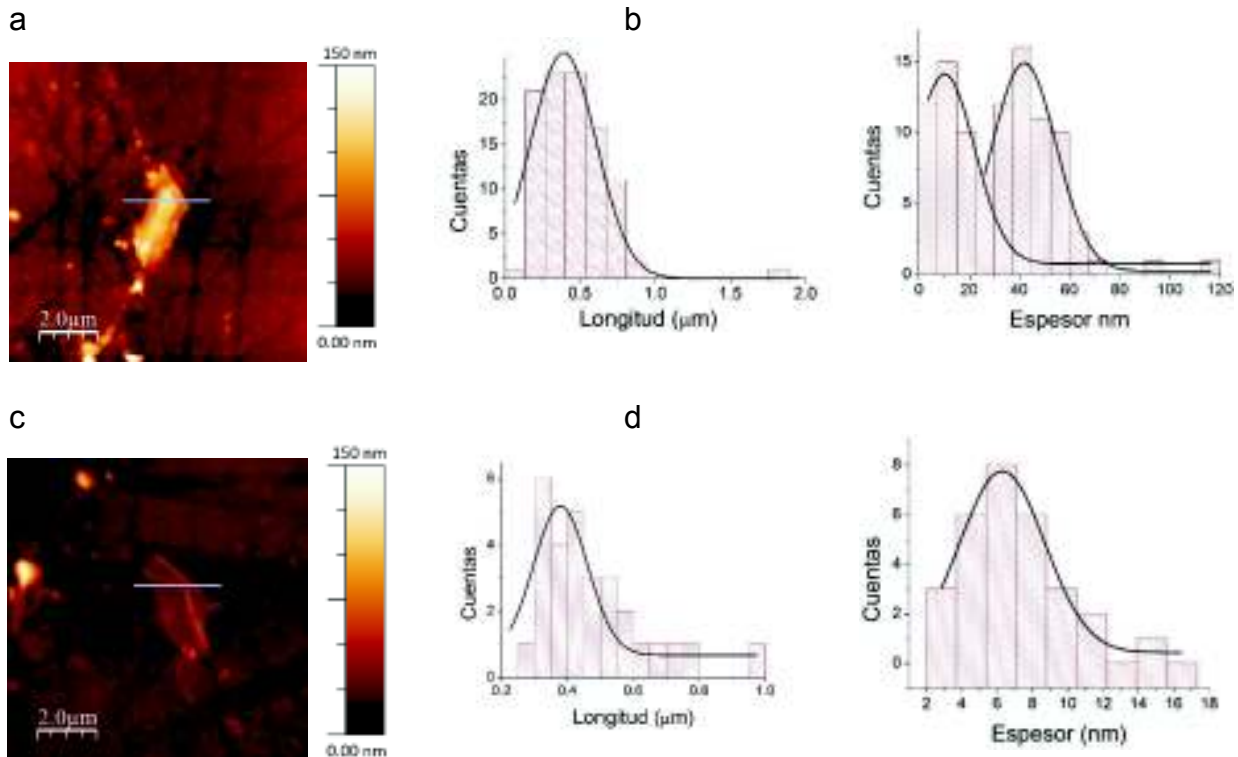


Fuente: Elaboración propia

Como se puede observar para el Gt1 a 72 horas de sonicación se obtiene grafito de mejor calidad (menor número de capas), por lo que se estableció este como el mejor tiempo de sonicación.

La morfología del grafito obtenido fue estudiada mediante AFM. La figura 4.4 muestra una imagen representativa de las adquiridas para las muestras. Con las diferentes imágenes adquiridas se realizó un análisis estadístico para poder conocer la longitud y el espesor promedios de las estructuras obtenidas. Los resultados del análisis estadístico se presentan en la tabla 4.1.

Figura 4.4 a) Imagen de AFM representativa de la muestra Gt1, b) histogramas de longitud y espesor de las escamas de grafeno Gt1; c) Imagen de AFM representativa de la muestra Gt2, d) histogramas de longitud y espesor de las escamas de grafeno Gt2



Fuente: Elaboración Propia

Tabla 4.1 Valores promedios de longitud y espesor del grafeno obtenido

Grafeno	Longitud (μm)	Espesor (nm)
Gt1	0.39 ± 1.56	10.20 ± 3.89
Gt2	0.38 ± 0.21	6.29 ± 4.81

De la caracterización espectroscópica y microscópica se puede concluir que la exfoliación electroquímica produce láminas de grafeno de mejor calidad para nuestra aplicación que la exfoliación líquida, es decir grafeno de menor número de capas.

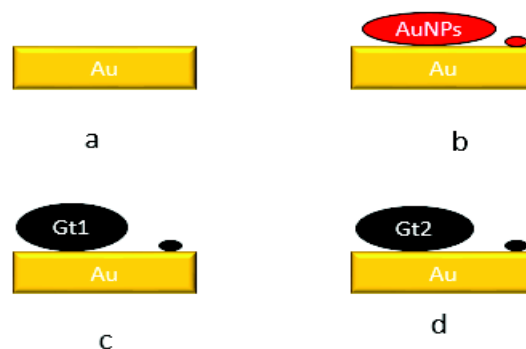
En base a los estudios realizados se determinó las nanoestructuras a usarse en nuestro estudio, siendo las siguientes: AuNPs, Gt1 (72 horas) y Gt2. Con estas nanoestructuras se procedió a la modificación de los electrodos según lo descrito en el apartado 3.3. A continuación se presenta los resultados concernientes a la caracterización de estos electrodos modificados.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS

4.2.1 Caracterización morfológica mediante AFM y QCM

En primer lugar, se va a detallar la caracterización de los electrodos sin la presencia de la capa de 4,4'-bifenil-ditiol, éstos son oro desnudo (Au); oro modificado con AuNPs (Au-AuNPs), oro modificado con Gt1 (Au-Gt1) y oro modificado con Gt2 (Au-Gt2). Un esquema de estas modificaciones se presenta en la figura 4.5.

Figura 4.5 Esquema de las modificaciones realizadas a los electrodos. a) Electrodo de Au b) electrodo de Au-AuNPs c) electrodo de Au-Gt1 d) electrodo de Au-Gt2

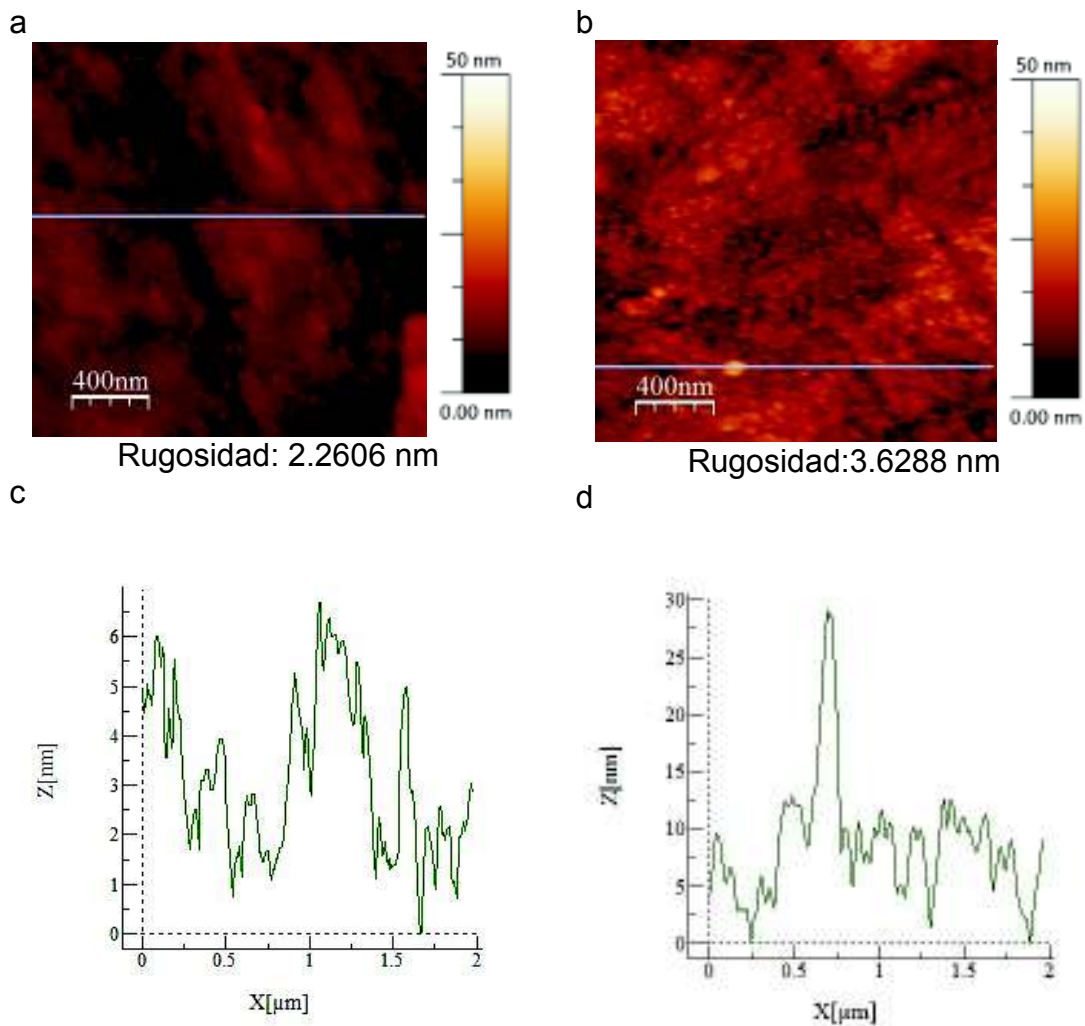


Fuente: Elaboración propia

La figura 4.6 muestra las imágenes obtenidas mediante AFM para los electrodos Au y Au-AuNPs. De estas imágenes se extrajo la rugosidad, la cual presenta un

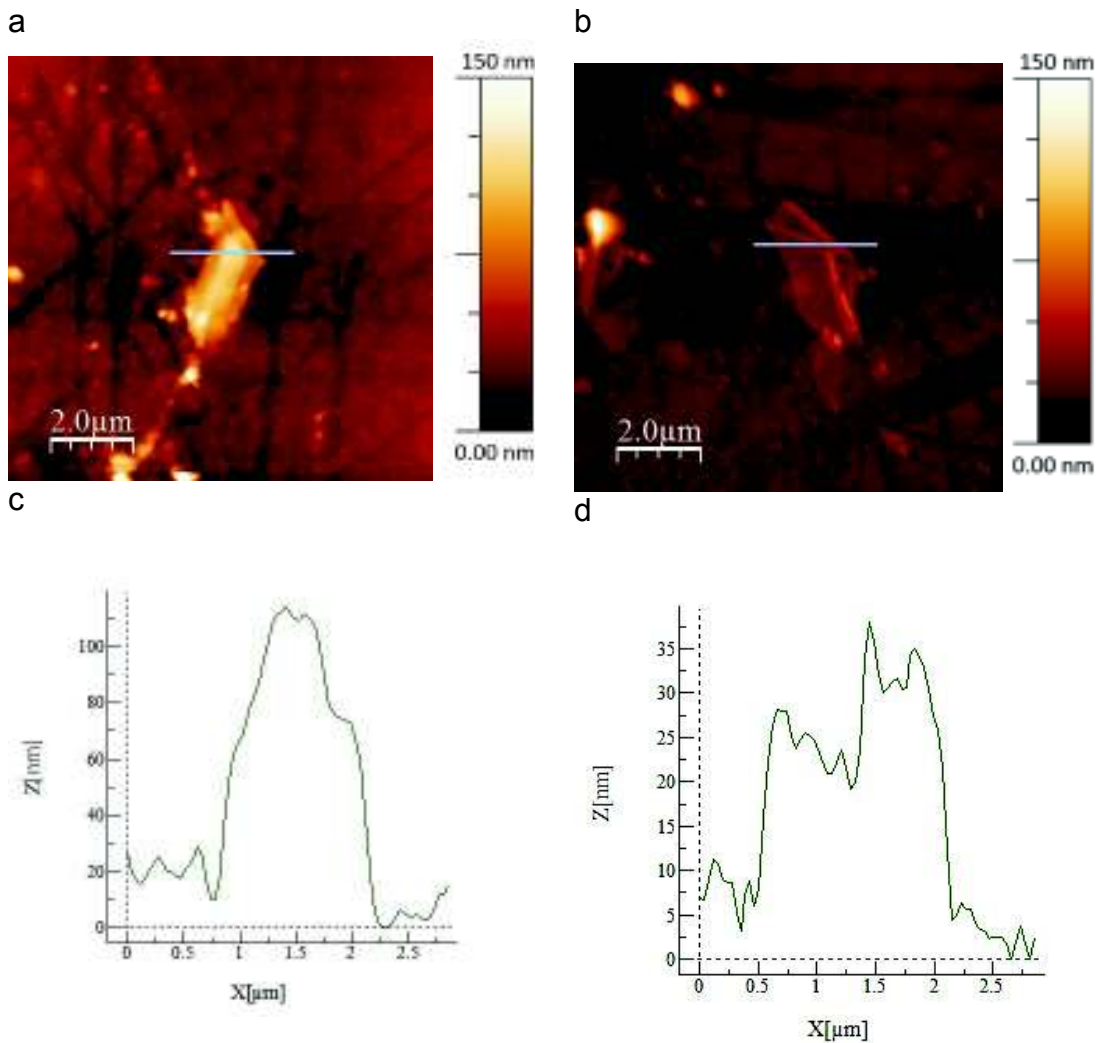
valor de 2,2606 nm para Au y 3,6288 nm para Au-AuNps. Tanto las imágenes, como el aumento en la rugosidad confirman la adsorción de las AuNPs sobre el sustrato de oro.

Figura 4.6. Imágenes de AFM de los electrodos: a) Au, b) Au-AuNPs, c) perfil del electrodo de Au, d) perfil del electrodo Au-AuNPs.



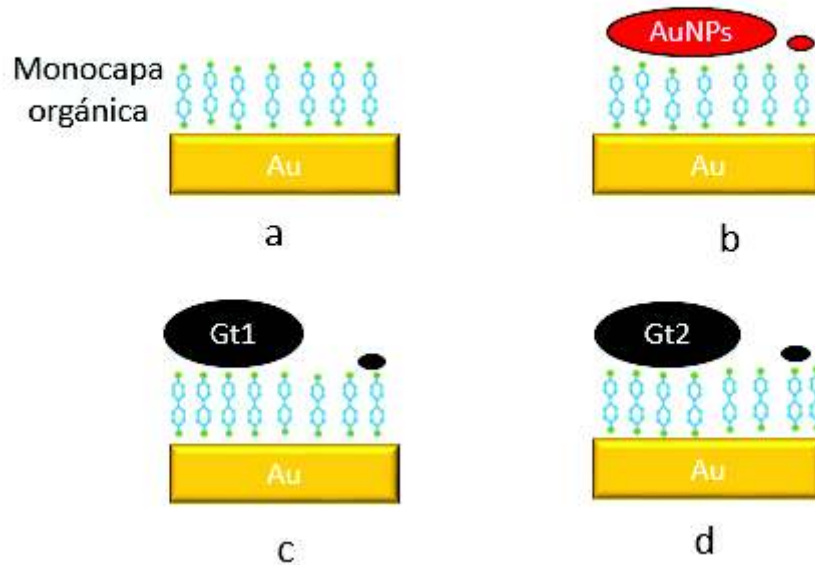
En la figura 4.7 se presenta el análisis mediante AFM para los electrodos Au-Gt1 y Au-Gt2. Como se observa en la figura, se confirma la presencia de grafeno sobre la superficie del sustrato de oro.

Figura 4.7 Imágenes de AFM para los electrodos: a) Au-Gt1, b) Au-Gt2, c) Perfil de Au-Gt1 donde se indica el grafeno depositado, d) perfil de Au-Gt2 donde se indica el grafeno depositado.



Posteriormente se efectuaron y caracterizaron las modificaciones incluyendo una película orgánica de 4,4'-bifenil-ditiol como enlace entre las nanoestructuras y el electrodo de Au. En la figura 4.8 se presenta un esquema de las modificaciones realizadas. Estas son: oro-monocapa orgánica (Au-MO), oro-monocapa orgánica-AuNPs (Au-MO-AuNPs), oro-monocapa orgánica-Gt1 (Au-MO-Gt1) y oro-monocapa orgánica-Gt2 (Au-MO-Gt2).

Figura 4.8 Esquema de las estructuras a) Au-MO, b) Au-MO-AuNPs, c) Au-MO-Gt1, d) Au-MO-Gt2.



Fuente: Elaboración propia

Para obtener estas modificaciones se usaron los electrodos recubiertos de la película orgánica tal y como se describió en el apartado 3.3.1. Se determinó las condiciones para depositar la mayor cantidad de nanoestructuras sobre la película; esto se realizó mediante una Microbalanza de Cuarzo (QCM). La tabla 4.2 presenta los valores de recubrimiento a diferentes tiempos de incubación dentro de la dispersión de Gt1. Así, se determinó que el recubrimiento máximo es de $0,6272 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ tras 24 horas de incubación.

Tabla 4.2 Masa de Grafeno adherida al sustrato de oro en función del tiempo.

Tiempo minutos	Frecuencia de Resonancia	Masa adherida ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)
0	5016664	0
1	5016664	0
5	5016664	0
30	5016663	0.0088
90	5013623	0.3622
120	5016620	0.3887
150	5016614	0.4417
180	5016608	0.4947
1440	5016593	0.6272

La morfología de estas modificaciones fue estudiada mediante AFM. Las figuras 4.9 y 4.10 muestran la morfología de los diferentes electrodos modificados. Se obtuvo los valores de rugosidad para los diferentes electrodos, los cuales presentaron los siguientes valores en la tabla 4.3:

Tabla 4.3 Valores de rugosidad para los diferentes electrodos modificados

Electrodo	Rugosidad
Au-MO	3.719
Au-MO-AuNPs	6.918
Au-MO-Gt1	5.771
Au-MO-Gt2	4.835

Se puede observar que el electrodo Au-MO es el de menor rugosidad, esto debido a la ausencia de nanoestructuras. Además, en las figuras 4.9 b y 4.10 a y b, se puede apreciar la presencia de las nanoestructuras sobre el electrodo.

Figura 4.9 Imágenes AFM para los electrodos de a) Au-MO, b) Au-MO-AuNPs, c) corte transversal electrodo Au-MO, d) corte transversal electrodo Au-MO-AuNPs.

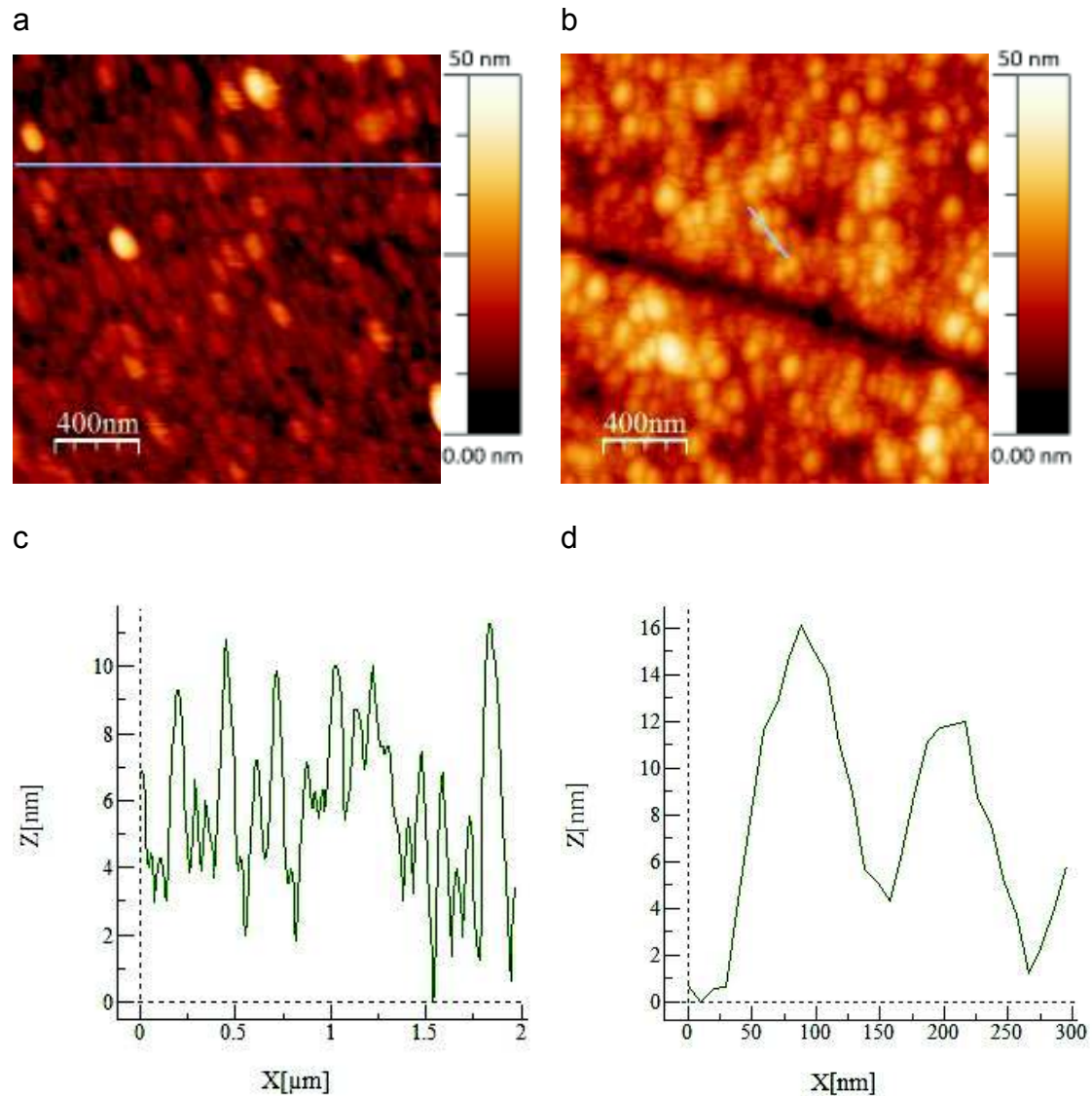
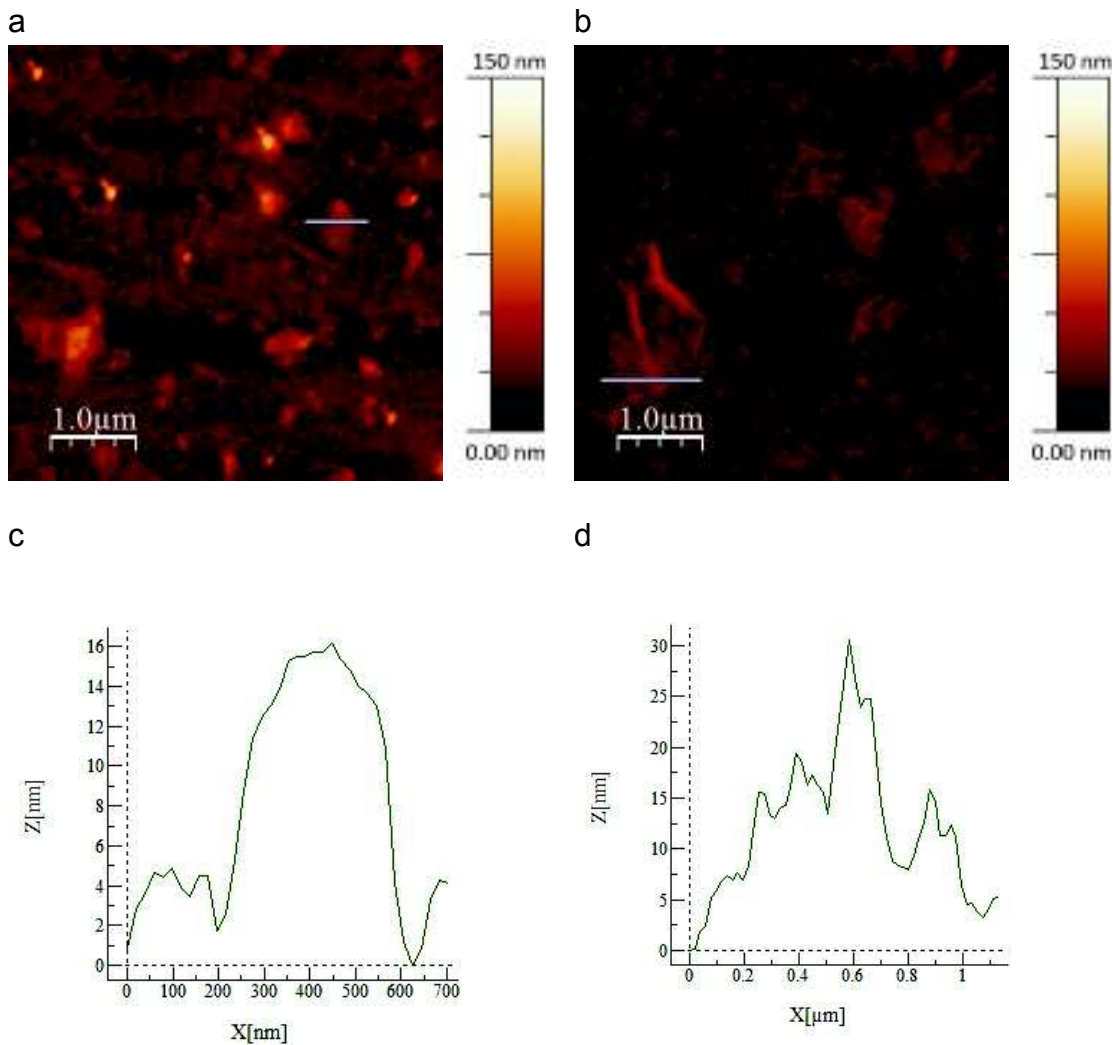


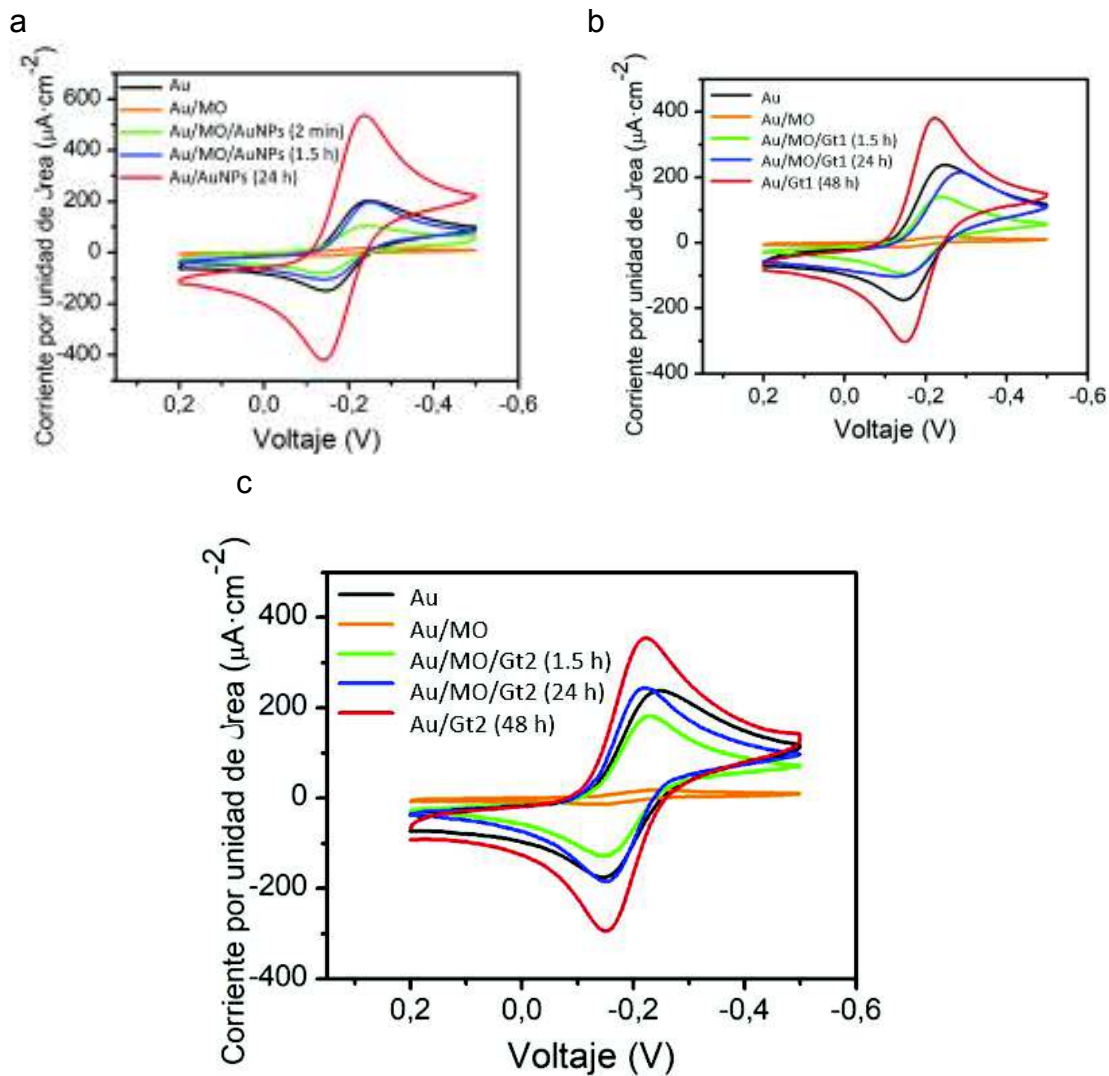
Figura 4.10 Imágenes AFM para los electrodos: a) Au-MO-Gt1, b) Au-MO-Gt2, c) corte transversal electrodo Au-MO-Gt1, d) corte transversal electrodo Au-MO-Gt2.



4.2.2 Voltametría cíclica

Para estudiar las propiedades electroquímicas de los electrodos modificados se usó voltametría cíclica según lo descrito en el apartado 3.4.2. Se estudiaron electrodos modificados con baja y alta concentración de nanoestructuras. Estas se obtuvieron usando diferentes tiempos de incubación de los electrodos (con y sin película orgánica) dentro de las dispersiones de AuNPs, Gt1 y Gt2 respectivamente. La figura 4.11 muestra los voltamperogramas obtenidos para las modificaciones con Gt1 (figura 4.11a), Gt2 (figura 4.11b) y AuNPs (figura 4.11c).

Figura 4.11 Voltamperogramas obtenidos usando los electrodos modificados. a) Electrodos modificados con AuNPs, b) electrodos modificados con Gt1 y c) electrodos modificados con Gt2.



Fuente: Elaboración propia

La figura 4.11 muestra los picos de oxidación y reducción propios del sensor electroquímico, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$). Se observa que la presencia de la película orgánica pasiva la señal del electrodo, confirmado la deposición de una monocapa sin huecos ni defectos (Estrada, 2012; Osorio et al., 2014). Por otro lado, se puede ver que las nanoestructuras depositadas sobre la película orgánica reestablecen la señal electroquímica. Se observa que a medida

que se incrementa la concentración de nanoestructuras sobre la superficie, la intensidad de la señal crece, permitiendo concluir que esta reactivación de la señal es un efecto propio de las nanoestructuras (Ana Villares, Pera, & Giner, 2009). Asimismo, se puede ver que un mayor incremento en la señal producida por el grafeno se obtiene al usar el obtenido mediante exfoliación electroquímica, Gt2. Esto puede estar relacionado al hecho de que, como mostró la espectroscopia RAMAN y el AFM (apartado 4.1.1), el Gt2 posee grafeno de mejor calidad que Gt1. Finalmente, se puede notar que, con respecto a la señal obtenida para el electrodo de Au desnudo, las únicas modificaciones que incrementan la señal son las que no contienen monocapa orgánica. Esto se debe, sin temor a equivocarnos, al carácter metálico de las nanoestructuras y al incremento en el área superficial del electrodo debido a la presencia de las mismas.

Mediante estos experimentos se pudo comprobar que los electrodos con mejores propiedades electroquímicas son: de aquellos sin monocapa orgánica, Au-Gt2 y Au-AuNPs; mientras que de aquellos con monocapa orgánica, Au-MO-Gt2 y Au-MO-AuNPs. Por este motivo se decidió usar estos, a más del electrodo de Au, para los estudios de detección de As.

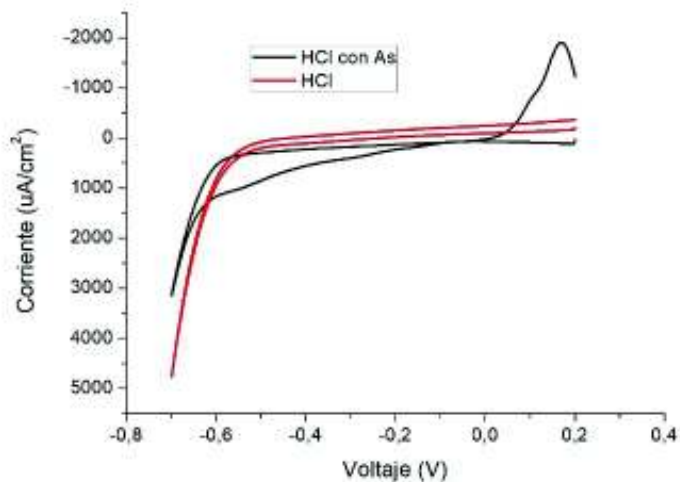
4.3 DETECCIÓN DE ARSÉNICO

4.3.1 Estudio con el electrodo de Au

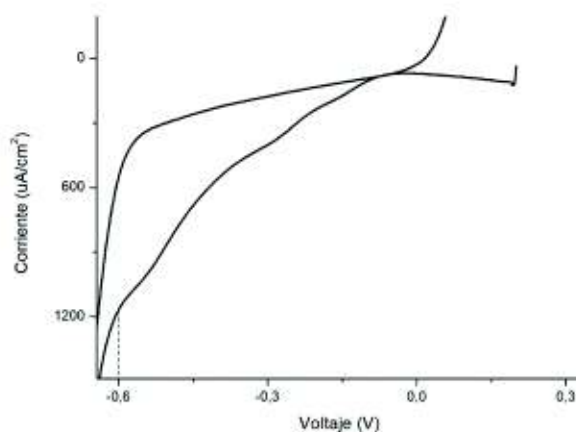
Con el procedimiento 3.5.2 descrito en la metodología se obtiene el potencial de deposición de As. Para el electrodo de oro se realizó la voltametría cíclica, presentada en la figura 4.11a, donde se observa el apareamiento un hombro a -0.6 V y un pico a 0,18 V; los cuales corresponden a la presencia de As. Esto se comprobó al realizar una voltametría cíclica usando el mismo electrodo, pero con el electrolito sin As, figura 4.12 a en rojo; donde no se observa la presencia ni del hombro ni del pico.

Figura 4.12. a) Voltamperogramas para determinar el potencial de deposición del As, con y sin el estándar de As. b) Ampliación del hombro que indica el potencial de deposición.

a



b



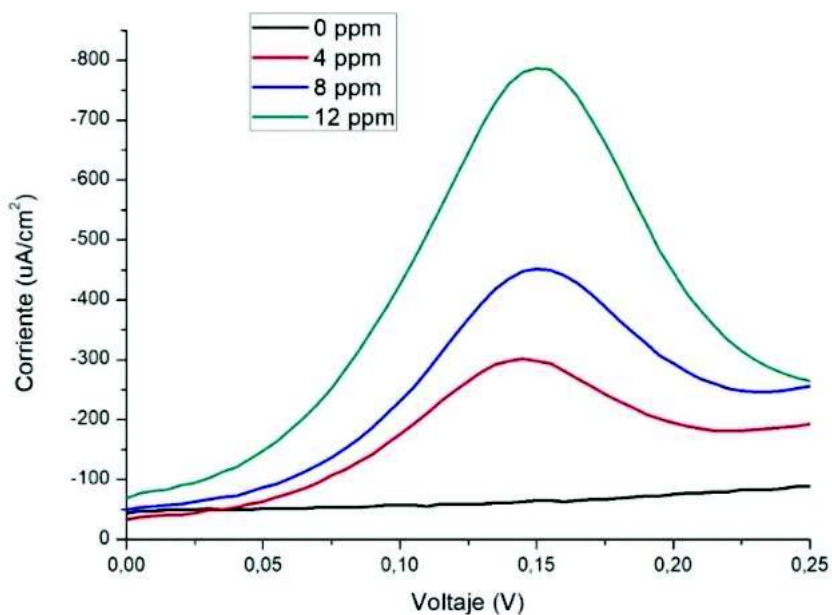
Fuente: Elaboración propia

La figura 4.12 b muestra que el hombro que indica el potencial de deposición del As sobre el electrodo de Au termina a -0,6 V. A este valor se le suma -0,05 V para tener un control de la difusión de masa (Martínez, 2006), de tal forma que se

determina como potencial de deposición de As sobre el electrodo de Au el valor de -0,65 V.

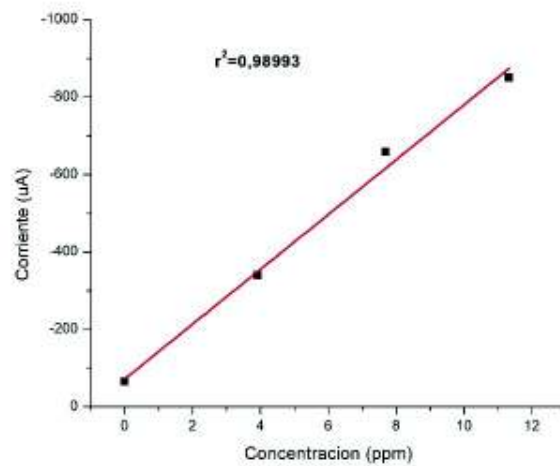
Una vez conocido el potencial de deposición, se realizó la amperometría y la SWV, según el procedimiento descrito en el apartado 3.5.2., a distintas concentraciones conocidas de As para construir una curva de calibración. Se varió la concentración de As de 0 a 12 ppm, dando como resultado los espectros mostrados en la figura 4.13, cuyas intensidades máximas fueron usadas para construir la curva de calibración mostrada en la figura 4.14. Para asegurar la reproducibilidad cada medida se repitió varias veces el experimento. Un ejemplo de esta reproducibilidad es el mostrado en la figura 4.15, donde se observa el mismo espectro que en la figura 4.13 para una concentración de 12 ppm.

Figura 4.13 Voltametría de onda cuadrada para el As a distintas concentraciones



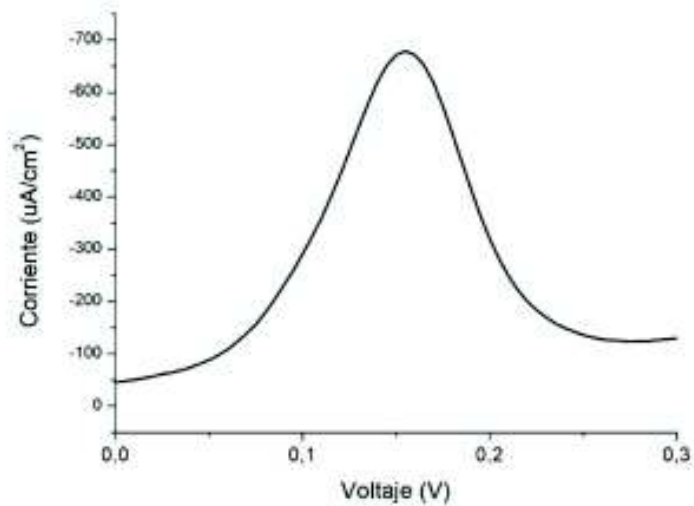
Fuente: Elaboración propia

Figura 4.14 Puntos para la curva de calibración con electrodos de Au



Fuente: Elaboración propia

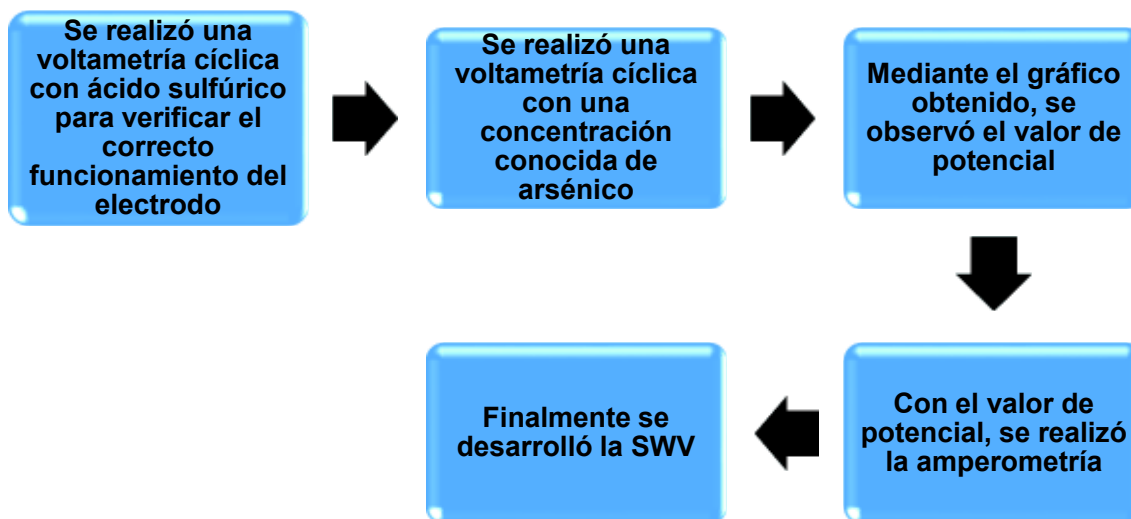
Figura 4.15 Voltametría de onda cuadrada para el electrodo de oro usando una concentración de As de 12 ppm



Fuente: Elaboración propia

En la figura 4.16, se resume el procedimiento detallado en el capítulo 3, para la detección de As en agua mediante la ASV.

Figura 4.16 Resumen del proceso para la detección de arsénico mediante ASV



Fuente: Elaboración propia

A continuación, se detalla los resultados obtenidos para los electrodos modificados. Dado que el objetivo del trabajo es determinar el posible uso de estas modificaciones, el estudio fue realizado a una concentración de As de 12 ppm para todas las modificaciones.

4.3.2 Uso de los electrodos modificados sin la monocapa orgánica

Los valores de potencial de deposición para los electrodos modificados se resumen en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Potencial de deposición para los electrodos modificados sin monocapa orgánica

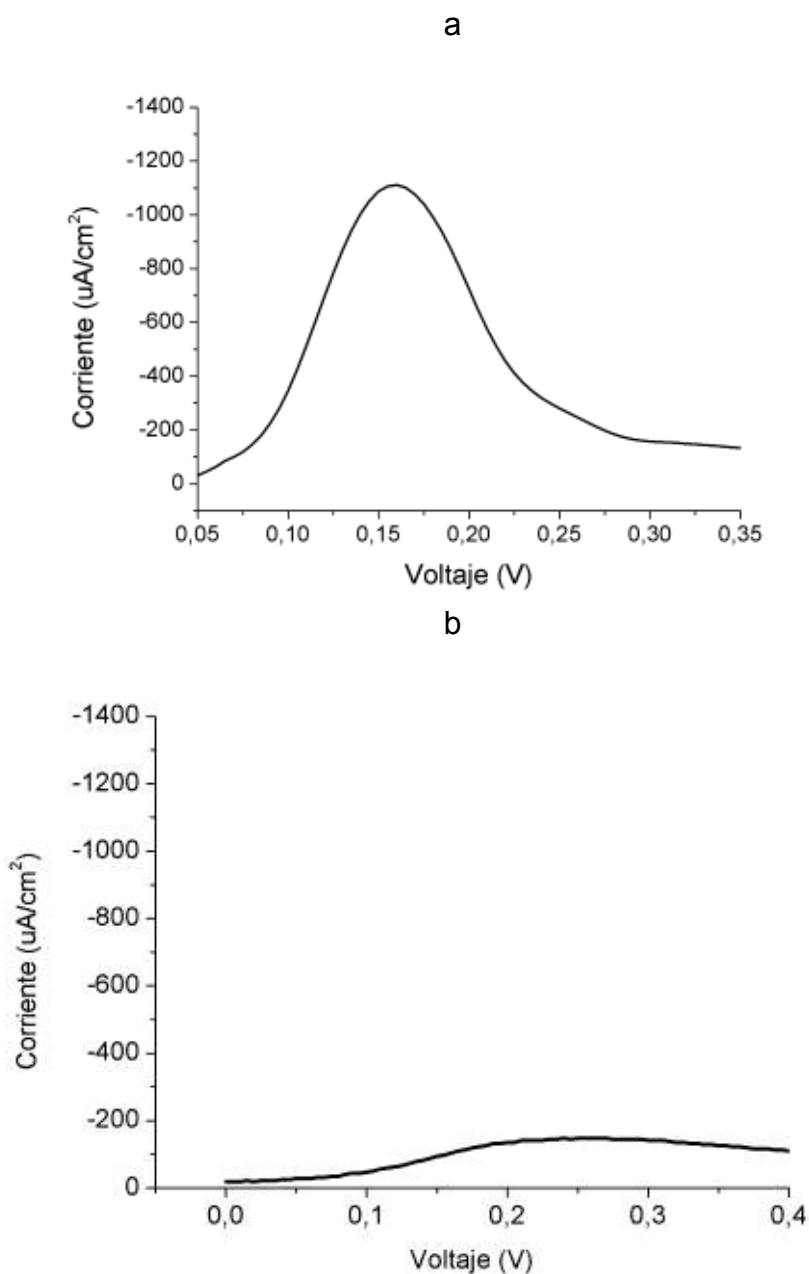
Electrodo	Potencial (V)
Au-AuNPs	-0,35
Au-Gt2	-0,37

Fuente: Elaboración propia

En la figura 4.17 se presentan los espectros obtenidos mediante la SWV para los electrodos Au-AuNPs y Au-Gt2. La figura 4.17 a y b muestra la intensidad de la señal de detección, relacionada con la presencia de As en la solución, el uso del

electrodo Au-AuNPs presenta un pico de mayor intensidad, esto se debe a la presencia de las nanopartículas metálicas depositadas en la superficie del electrodo de Au, provocando un aumento en la rugosidad, lo cual implica una mayor área superficial. Con el electrodo de Au-Gt2 se presenta un pico de mucha menor intensidad. Esto es atribuible a la poca afinidad del grafeno con el As.

Figura 4.17 a) Voltametría de onda cuadrada para el electrodo Au-AuNPs, b) voltametría de onda cuadrada para el electrodo de Au-Gt2.



Fuente: Elaboración propia

4.3.3 Uso de los electrodos modificados con la monocapa orgánica

Los valores de potencial de deposición registrados para los electrodos modificados con la monocapa orgánica se resumen en la tabla 4.5

Tabla 4.5: Potencial de deposición para los electrodos en presencia de la monocapa orgánica

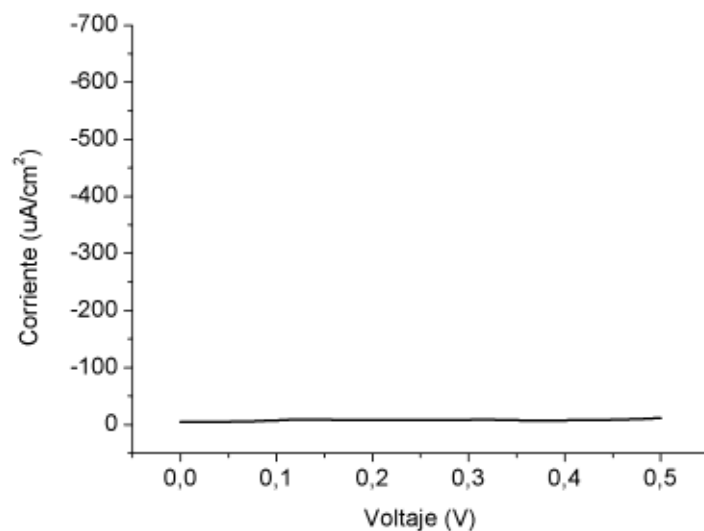
Electrodo	Potencial (V)
Au-MO-AuNPs	-0,35
Au-MO-Gt2	-0,35

Fuente: Elaboración propia

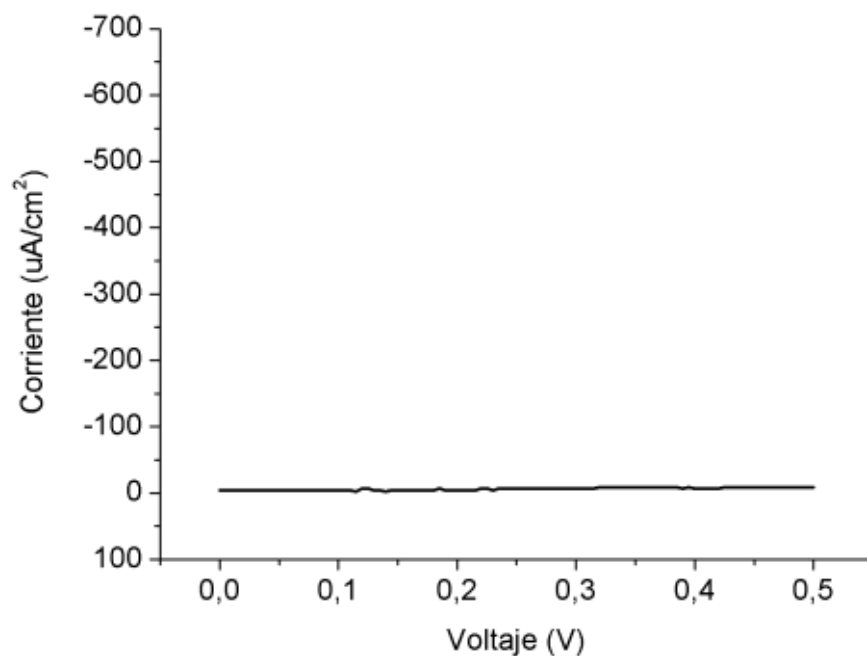
En la figura 4.18 se presentan los espectros obtenidos mediante la SWV para los electrodos Au-MO-AuNPs y Au-MO-Gt2. En la figura 4.18 a y b se observa que existe un bloqueo total de la señal, esto se debe a la presencia de la monocapa orgánica. Cabe recalcar que lamentablemente no se han obtenido los resultados deseados; esto era obtener los picos procedentes del arsénico, usando el hecho de que las AuNPs y el grafeno reactivan la señal electroquímica, tal y como se observó en los experimentos de voltametría cíclica.

Figura 4.18 a) Voltametría de onda cuadrada para el electrodo de Au-MO-AuNPs b) voltametría de onda cuadrada para el electrodo de Au-MO-Gt2

a



b



Fuente: Elaboración propia

En resumen se puede decir que, lamentablemente, nuestra idea de usar el restablecimiento de la señal electroquímica fomentada por el uso de AuNPs y

grafeno depositado sobre la película orgánica no ha dado resultados favorables. Sin embargo, el estudio de los electrodos sin presencia de película orgánica ha sido alentador. Así, se ha obtenido que el electrodo de Au modificado con AuNPs es un buen candidato para usarse en aplicaciones electroquímicas para la detección de As en agua, sobre todo si se usa la técnica ASV.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- Se han obtenido nanopartículas de oro mediante síntesis química y se estableció su formación mediante UV-Vis y AFM.
- Se han obtenido dispersiones de grafeno mediante los métodos de exfoliación líquida y electroquímica. Estas dispersiones fueron caracterizadas mediante espectroscopía UV-Vis, Raman y AFM, demostrándose que, de estos métodos se obtuvo el mejor material mediante exfoliación electroquímica. Con respecto a la exfoliación líquida se obtuvo una mejor exfoliación a mayores tiempos de sonicación.
- Se obtuvieron electrodos modificados del tipo Au-AuNPs, Au-Gt1, Au-Gt2, y otros con presencia de monocapa orgánica de tipo Au-MO-AuNPs, Au-MO-Gt1 y Au-MO-Gt2.
- Se determinó la cantidad de material depositado sobre los electrodos de oro mediante QCM. Así la formación completa de la monocapa orgánica se da a las 24 horas de incubación; y por su parte la máxima cantidad tanto de AuNPs como de grafeno sobre la superficie del electrodo, se da a las 24 horas de incubación del electrodo.
- Mediante AFM se verificó la presencia de las nanoestructuras sobre el electrodo con y sin monocapa orgánica. Se cuantificó la rugosidad de los electrodos comprobándose así que el anclaje de las nanoestructuras incrementa el área superficial del electrodo.
- Se estudiaron las propiedades electroquímicas de los electrodos mediante voltametría cíclica. En el caso de los electrodos con monocapa orgánica se obtuvo en primer lugar un pasivamiento de la señal debido a la formación de una monocapa compacta. Por su parte la incorporación de las nanoestructuras sobre la monocapa orgánica conduce al restablecimiento de la señal. Para el caso de los electrodos sin monocapa orgánica se

observó un incremento de la señal debido al incremento de área superficial del electrodo. En ambos casos, con y sin monocapa orgánica, se observó que la mejor señal se obtiene con las AuNPs.

- Se utilizó la técnica ASV para detectar As disuelto en agua, usando un electrodo de oro desnudo y sus distintas modificaciones. Para el electrodo de oro se definió un potencial de deposición de $-0,65$ V, con el cual se logró una respuesta lineal de la concentración de arsénico vs la intensidad de corriente en un rango de 0 a 12 ppm.
- Las modificaciones de los electodos con llevan a un potencial de deposición diferente.
- Se observó que la presencia de la monocapa orgánica inhibe la señal electroquímica que permite la detección de As, inclusive con nanoestructuras en su superficie; lo que no se observó en los experimentos de voltametría cíclica.
- El electrodo modificado únicamente con grafeno presentó una baja señal electroquímica en la detección de As, posiblemente debido a la baja afinidad del grafeno por el arsénico.
- El electrodo modificado únicamente con AuNPs presentó una mayor señal electroquímica, inclusive que el electrodo de Au desnudo, procedente del As, debido a la alta afinidad química de Au por el As y al aumento del área superficial del electrodo. De esta forma se ha demostrado que el electrodo de Au-AuNPs tiene potenciales aplicaciones para la detección de As en agua.

5.2 RECOMENDACIONES

- Profundizar en el estudio de la afinidad química entre el grafeno y el arsénico, para establecer causas de la baja señal observada para los electrodos con grafeno.
- Si bien se ha establecido que los electrodos de Au y Au-AuNPs permiten detectar arsénico en agua, no se ha establecido el límite de detección; por lo cual se recomienda continuar con el estudio de estos valores.

BIBLIOGRAFÍA

- Alcolea, C. S. (2013). *Obtención de grafeno mediante métodos químicos de exfoliación (Tesis de Pregrado)*. Universidad Pontificia Comillas.
- Altamirano, A. (2006). *Desarrollo de electrocatalizadores para una celda de combustible tipo PEM (Tesis de Maestría)*. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.
- Antonova, S., & Zakharova, E. (2016). Inorganic arsenic speciation by electroanalysis. From laboratory to field conditions: A mini-review. *Electrochemistry Communications*, 70, 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.06.011>
- Aragay, G., & Merkoci, A. (2012). Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals. *Electrochimica Acta*, 84, 49–61.
- Arias, M. C. (2008). *Desarrollo de procedimientos para la validación de métodos de análisis de metales en agua por espectrometría de absorción atómica (Tesis de Pregrado)*. Escuela Politécnica del Ejército.
- Aurora, M., Castro, M., López, C., Piñeiro, A., & Sassone, A. (2009). Determinación de arsénico por el método: absorción atómica-generación de hidruros-FIAS. In *IBEROARSEN, CYTED, Buenos Aires, Argentina* (pp. 65–78).
- Banica, F. G. (2000). A Simple Hanging Mercury Drop Electrode. *Journal of Chemical Education*, 77(1), 98. <https://doi.org/10.1021/ed077p98>
- Barek, J., Fogg, A. G., Muck, A., & Zima, J. (2001). Critical Reviews in Analytical Chemistry Polarography and Voltammetry at Mercury Electrodes Polarography and Voltammetry at Mercury Electrodes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 314(314), 37–41. <https://doi.org/10.1080/20014091076776>
- Barrenechea, A. (2004). *Aspectos físicoquímicos de la calidad del agua. Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida*.

Manual I: teoría. (Vol. 1).

- Barrio, J. V. (2012). *Síntesis de nanopartículas de oro y plata y estudio de su posición sobre nanoestructuras de base silíceas (Tesis de Maestría).* Universidad de la Rioja (España).
- Barros, H., Castro, M., Wong, M., & Mori, V. (2010). Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado. In *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de As en aguas y suelos* (pp. 113–138).
- Bojdi, M. K., Mashhadizadeh, M. H., Behbahani, M., Farahani, A., Davarani, S. S. H., & Bagheri, A. (2014). Synthesis, characterization and application of novel lead imprinted polymer nanoparticles as a high selective electrochemical sensor for ultra-trace determination of lead ions in complex matrixes. *Electrochimica Acta*, *136*, 59–65.
- Bundschuh, J., Pérez Carrera, A., & Litter, M. . (2008). *Distribución del arsénico en las regiones ibérica e iberoamericana.* (CYTED, Ed.) (Primera).
- Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., & El-Sayed, M. A. (2005). *Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes.* *Chemical Reviews* (Vol. 105). <https://doi.org/10.1021/cr030063a>
- Cañizares-Villanueva, R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, *42*(3), 131–143. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.02.024>
- Carrévalo, S., Merkoçi, A., & Alegret, S. (2004). Application of graphite-epoxy composite electrodes in differential pulse anodic stripping voltammetry of heavy metals. *Microchimica Acta*, *147*(4), 245–251. <https://doi.org/10.1007/s00604-004-0229-z>
- Cea, P., Osorio, H., Martín, S., González-Orive, A., Quintín, P., & Herrero, L. (2016). Nanofabrication and Electrochemical Characterization of Self-Assembled Monolayers Sandwiched between Metal Nanoparticles and Electrode Surfaces. *Journal of Chemical Education*, *93* (8)(vi), 1441–1445. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00826>

- Clark, E. A., & Fritsch, I. (2004). Anodic Stripping Voltammetry Enhancement by Redox Magnetohydrodynamics. *Analytical Chemistry*, 76(8), 2415–2418. <https://doi.org/10.1021/ac0354490>
- Corporation, T. E. (2003). Introduction to Raman Spectroscopy. *Molecular Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1016/j.imlet.2014.04.001>
- Criado, C. L., Catañeda, D., Rosas, R., Sánchez, B., & Mendoza, R.-4098-1-P.pdf. (2013). Fenómenos físicos de las nanopartículas de oro. *CELERINET*, 97–103.
- Cuellas, M. (2015). DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN MUESTRAS MEDIOAMBIENTALES UTILIZANDO DIFERENTES PLATAFORMAS ELECTRÓDICAS (Trabajo de fin de Máster).
- Cumbal, L., Aguirre, V., Tipán, I., Murgueitio, E., & Chávez, C. (2006). El origen del arsénico en las aguas y sedimentos de la laguna de papallacta. *Revista Ciencia*, 9, 123–147.
- Dai, X., Nekraseova, O., Hyde, M. E., & Compton, R. G. (2004). Anodic stripping voltammetry of arsenic(III) using gold nanoparticle-modified electrodes. *Analytical Chemistry*, 76(19), 5924–5929. <https://doi.org/10.1021/ac049232x>
- Del Corro, E. (2011). *RESPUESTA MECÁNICA DEL GRAFITO BAJO CONDICIONES EXTREMAS (TESIS DE DOCTORADO)*. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
- Dhillon, A., Nair, M., & Kumar, D. (2015). Analytical methods for sensing of health-hazardous arsenic from biotic and abiotic natural resources. *Analytical Methods*, 7, 10088–10108. <https://doi.org/10.1039/C5AY02430G>
- Estrada, J. (2012). *Electrodos de Pasta de Carbón Modificados con Residuos de Café para Cuantificar Metales Pesados en Solución Acuosa. (Tesis Doctoral)*. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN.
- Faust, B. (1997). Ultraviolet/visible spectroscopy. *Modern Chemical Techniques*, 3(1), 92–115. <https://doi.org/10.1002/chin.200521298>

- Fernández, B. (2015). *Ecotoxicología del arsénico: Movilización en suelos y aguas, relevancia clínica y métodos de eliminación (Trabajo de fin de Grado)*. Universidad Complutense.
- Filipa, A. (2015). *Análise de produtos utilizando técnicas espectrofotométricas (Tesis de Maestría en Química)*. Universidade do Porto.
- Flores, B. (2016). *Desarrollo y caracterización de grafeno por el método de exfoliación y sonicación mediante agentes biodegradables*. Universidad Autónoma de Querétaro.
- Flores, E. (1995). Vol T Ametría Cíclica: La Espectroscopia Electroquímica Parte I. *Revista de Química, IX(2)*, 165–172.
- Francesconi, K. A., & Kuehnelt, D. (2004). Determination of arsenic species: A critical review of methods and applications 2000-2003. *Analyst, 129(5)*, 373–395. <https://doi.org/10.1039/B401321M>
- García, M. A. (2007). *Electrocatalizadores a Base De Platino, Cobalto Y Niquel Preparados Por Aleado Mecánico Y Cvd Para La Reacción De Reducción De Oxígeno*. Instituto Politécnico Nacional.
- González, C., & Oxana, V. (2008). Propiedades y aplicaciones del grafeno. *Ingenierías, 11(38)*, 17–23.
- Gray, J. S. (2002). Biomagnification in marine systems: The perspective of an ecologist. *Marine Pollution Bulletin, 45(1–12)*, 46–52. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00323-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00323-X)
- Guidelli, R., & Foresti, M. (1985). Hanging mercury drop electrode capable of automatic control. *JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY*.
- Gumpu, M. B., Sethuraman, S., Krishnan, U. M., & Rayappan, J. B. B. (2015). A review on detection of heavy metal ions in water - An electrochemical approach. *Sensors and Actuators, B: Chemical, 213*, 515–533. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.122>
- Hao, J., Han, M. J., Han, S., Meng, X., Su, T. L., & Wang, Q. K. (2015). SERS

- detection of arsenic in water: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 36, 152–162. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.013>
- Hardcastle, J. L., & Compton, R. G. (2001). The electroanalytical detection and determination of copper in heavily passivating media: ultrasonically enhanced solvent extraction by N-benzoyl-N-phenyl-hydroxylamine in ethyl acetate coupled with electrochemical detection by sono-square wave stripping. *Analyst*, 126(11), 2025–2031. <https://doi.org/10.1039/b106402a>
- Harris, D. (2007). *Analisis quimico cuantitativo, 3era edicion*.
- Haugstad, G. (2012). Overview of Atomic Force Microscopy. *Small*, 1–18.
- Hung, D. Q., Nekrassova, O., & Compton, R. G. (2004). Analytical methods for inorganic arsenic in water: A review. *Talanta*, 64(2), 269–277. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.01.027>
- Juárez, R. (2015). *MATERIALES NANOESTRUCTURADOS POR AUTOENSAMBLAJE DE DIPÉPTIDOS Y TETRAPÉPTIDOS DE FENILALANINA (Tesis de Ingeniería)*. Universidad Politécnica de Cataluña.
- Kubesa, O., Matthews, S., Morrissey, K., Li, C., & Hepel, M. (2014). Novel biosensors for determination of phenolic compounds using catalyst-loaded reduced graphene oxide substrates. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 248(3), 916–928.
- Lee, W., & Méranger, J. (1981). Determination of Total Arsenic Species by Anodic Stripping Voltammetry. *American Chemical Society*, (1), 130–131.
- Leite, F. L., Mattoso, L. H. C., Jr, O. N. O., & Jr, P. S. P. H. (2007). The Atomic Force Spectroscopy as a Tool to Investigate Surface Forces : Basic Principles and Applications. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, 22–24.
- Li, B. Q., Nie, F., Sheng, Q. L., & Zheng, J. Bin. (2015). An electrochemical sensor for sensitive determination of nitrites based on Ag-Fe₃O₄-graphene oxide magnetic nanocomposites. *Chemical Papers*, 69(7), 911–920.

<https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0099>

- Li, G., Ji, Z., & Wu, K. (2006). Square wave anodic stripping voltammetric determination of Pb²⁺ using acetylene black paste electrode based on the inducing adsorption ability of I⁻. *Analytica Chimica Acta*, 577(2), 178–182. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.06.061>
- Litter, M. I., Armienta, M. A., & Farías, S. S. (2009). *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. (CYTED, Ed.), *IBEROARSEN, CYTED, Buenos Aires, Argentina*.
- Liu, Z.-G., & Huang, X.-J. (2014). Voltammetric determination of inorganic arsenic. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 60, 25–35. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.04.014>
- López, E. (2013). *Cuantificación de arsénico(III) con beta-ciclodextrina por voltamperometría de redisolución anódica (Tesis Postgrado)*. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Ma, J., Sengupta, M. K., Yuan, D., & Dasgupta, P. K. (2014). Speciation and detection of arsenic in aqueous samples: A review of recent progress in non-atomic spectrometric methods. *Analytica Chimica Acta*, 831, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.04.029>
- Marquina, J., Power, C., & González, J. (2010). Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos. *Revista Tumbaga 2010*, 5, 183–194.
- Martínez, R. Q. (2006). *COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PARA Gd (III) (Tesis de Pregrado)*. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO.
- Matusiewicz, H. (1997). Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry. *ELSEVIER*, 52, 1711–1736.
- Mishra, V. K., Upadhyay, A. R., & Tripathi, B. D. (2009). Bioaccumulation of heavy metals and two organochlorine pesticides (DDT and BHC) in crops irrigated with secondary treated waste water. *Environmental Monitoring and*

- Assessment*, 156(1–4), 99–107. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0466-4>
- Monticelli, D., & Caprara, S. (2015). Voltammetric tools for trace element speciation in fresh waters: Methodologies, outcomes and future perspectives. *Environmental Chemistry*, 12(6), 683–705. <https://doi.org/10.1071/EN14233>
- Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., & Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(3), 199–216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
- Nava-Ruíz, C., & Méndez-Armenta, M. (2011). Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Archivos de Neurociencias*, 16(3), 140–147.
- Navid, P. (2013). *Síntesis y caracterización de materiales híbridos base de óxido de grafeno/polímeros intrínsecamente conductores para su empleo en supercondensadores (Tesis de Posgrado)*. CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN.
- Navoni, J. A., De Pietri, D., Garcia, S., & Villaamil Lepori, E. C. (2012). Health risk for the vulnerable population exposed to arsenic in the province of Buenos Aires, Argentina. *Revista Panamericana De Salud Publica-Pan American Journal of Public Health*, 31(1), 1–8.
- OMS. (2014). Diez sustancias químicas que constituyen una preocupación para la salud pública. Retrieved November 7, 2016, from http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/es/
- Ortiz, R., Martínez, Y., & Hernández, R. (2006). Técnicas electroquímicas Parte II. *Int. J. Electrochemical Science*, 34. <https://doi.org/10.1201/9780203485309>
- Osorio, H. M. (2015). *Ensamblaje y caracterización de compuestos orgánicos para la fabricación de dispositivos electrónicos moleculares (Tesis Doctoral)*. Universidad de Zaragoza Facultad. <https://doi.org/10.1039/C4TC01080A>
- Osorio, H. M., Cea, P., Ballesteros, L., & Gascón, I. (2014). Preparation of nascent molecular electronic devices from gold nanoparticles and terminal alkyne

- functionalised monolayer film. *Journal of Materials Chemistry C*, 7348–7355. <https://doi.org/10.1039/C4TC01080A>
- Paez, J. I., & Coronado, E. A. (2008). OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO.
- Parvez, K., Li, R., Puniredd, S. R., Hernandez, Y., Hinkel, F., Wang, S., ... Mullen, K. (2013). Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly-Conductive Electrodes for Organic Electronics. *ACS Nano*, 7(4), 3598–3606. <https://doi.org/10.1021/nn400576v>
- Richter, P., Toral, M. I., & Abbott, B. (2002). Anodic Stripping Voltammetric Determination of Mercury in Water by Using a New Electrochemical Flow Through Cell. *Electroanalysis*, 14(18), 1288–1293.
- Sala, O. (1996). Fundamentos de espectroscopía Raman. In *Fundamentos da espectroscopía Raman e no infravermelho* (pp. 10–34).
- Sauerbrey, G. (1959). Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift Für Physik*, 155(2), 206–222. <https://doi.org/10.1007/BF01337937>
- Shao, Y., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., & Lin, Y. (2010). Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review. *Electroanalysis*, 22(10), 1027–1036. <https://doi.org/10.1002/elan.200900571>
- Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental*. (C. Learning, Ed.) (6 ta).
- Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R. S., Stoller, M. D., ... Ruoff, R. S. (2008). Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters*, 8(September), 3498–3502. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>
- Thermo Spectronic. (2013). Basic UV-Vis Theory , Concepts and Applications Basic. *ThermoSpectronic*, 1–28. <https://doi.org/10.1021/bc049951i>
- Torre, O. (2012). *Sensores Electroquímicos De Ácido Ascórbico Basados En Electroodos Modificados Con Polianilinas Autodopadas (Tesis Doctoral)*.

Universidad de Alicante.

- Torrisi, F., Hasan, T., Wu, W., Sun, Z., Lombardo, A., Kulmala, T. S., ... Ferrari, A. C. (2012). Inkjet-printed graphene electronics. *ACS Nano*, 6(4), 2992–3006. <https://doi.org/10.1021/nn2044609>
- Tripathi, P., Patel, C. R. P., Shaz, M. A., & Srivastava, O. N. (2013). *Synthesis of High-Quality Graphene through Electrochemical Exfoliation of Graphite in Alkaline Electrolyte*. Retrieved from <http://arxiv.org/pdf/1310.7371>
- Van, J. (1981). Atomic Fluorescence Spectrometry Present Status and. *Analytical Chemistry*, 53(2), 13.
- Vancso, G. J., & Schonherr, H. (2010). Atomic Force Microscopy in Practice. *Scanning Force Microscopy of Polymers*.
- Villares, A. (2009). The use of cyclic voltammetry to probe the passivation of electrode surfaces by well-ordered self-assembly and Langmuir-Blodgett films. *Journal of Chemical Education*, 86, 723–725.
- Villares, A., Pera, G., & Giner, I. (2009). The Use of Cyclic Voltammetry To Probe the Passivation of Electrode Surfaces by Well-Ordered Self-Assembly and Langmuir – Blodgett Films An Advanced Undergraduate Laboratory Experiment in Surface Science and Nanomaterials Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 86(6), 723–725.
- Volker, E. (2013). *Electrodos modificados y sus aplicaciones en electrocatálisis (Tesis Doctoral*. Universidad de Buenos Aires.
- Weckhuysen, B. M. (2014). Ultraviolet-Visible Spectroscopy. *American Scientific Publishers*, (August).
- West, T. S., & Cresser, M. S. (1973). Atomic Fluorescence Spectrometry. *Taylor & Francis*, 3(November 2014), 37–41. <https://doi.org/10.1080/05704927308060370>
- Widnefordner, J., Vickers, J., & Stabb, A. (1975). Atomic Fluorescence Spectroscopy. *Plenum Press*, 161(1964), 299–318.

- Winefordner, J., & Elser, R. (1971). Atomic Fluorescence Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 43(4).
- Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P., & Zhong, Y. L. (2015). Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 20(5–6), 329–338. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.007>
- Zaib, M., Athar, M. M., Saeed, A., & Farooq, U. (2015). Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic-A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 74, 895–908. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.07.058>
- Zalazar, M., & Guarnieri, F. A. (2010). Análisis y evaluación del comportamiento de sensores piezoeléctricos. *Asociación Argentina de Mecánica Computacional, Vol XXIX*, 6665–6684.
- Zambrano, R., González, L., Aranguré, F., Espinosa, M., & Paredes, J. C. (2011). ¿ Arsénico en Nayarit ? *Revista Fuente*, (6), 25–30.