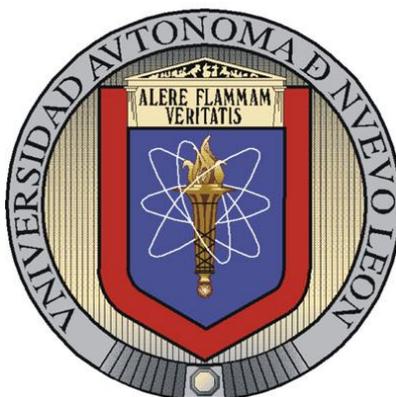


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ELECTRODOS DE PASTA DE CARBÓN MODIFICADOS CON  
RESIDUOS DE CAFÉ PARA CUANTIFICAR METALES  
PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA

Por:

JORGE ESTRADA ALDRETE

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en  
Procesos Sustentables

Julio, 2012

ELECTRODOS DE PASTA DE CARBÓN MODIFICADOS CON  
RESIDUOS DE CAFÉ PARA CUANTIFICAR METALES  
PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA

Aprobación de la tesis:

---

Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova  
**Asesor**

---

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández  
**Asesor Externo**

---

Dra. Ma. Teresa Garza González  
**Co-Asesora**

---

Dra. Monica Alcalá Rodríguez  
**Comité**

---

Dr. Eduardo Soto Regalado  
**Comité**

---

Dr. José Ángel Loredó Medrano  
**Comité**

## RESUMEN

Jorge Estrada Aldrete

Fecha de Graduación: Octubre, 2012

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: **ELECTRODOS DE PASTA DE CARBÓN MODIFICADOS CON RESIDUOS DE CAFÉ PARA CUANTIFICAR METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA.**

Número de páginas: 64

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables.

Área de Estudio: Procesos Sustentables.

**Propósito y Método del Estudio:** El principal objetivo de este trabajo, es desarrollar un electrodo de pasta de carbón modificado con residuos de café para la detección y cuantificación del cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y plomo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) mediante técnicas voltamperométricas. La caracterización electroquímica de los electrodos modificados fue realizada mediante la voltamperometría cíclica. La cuantificación de los metales pesados fue efectuada mediante voltamperometría de redisolución anódica (VRA), la cual consistió en tres etapas: la preconcentración de los iones metálicos en el electrodo bajo circuito abierto, seguida de la electrólisis de la especie preconcentrada y un barrido de potencial hacia valores positivos. El tiempo de depósito, el potencial de reducción y las proporciones de residuos de café y grafito fueron los factores estudiados para obtener el rendimiento óptimo del EPC modificados con residuos de café.

**Contribuciones y Conclusiones:** Los electrodos de pasta de carbón modificados con café (principalmente EPC modificado con 50% de café) son una alternativa viable para la determinación de  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  y  $\text{Cu(II)}$  en efluentes líquidos. Los electrodos modificados con café presentaron una buena respuesta electroquímica para la cuantificación de estos cationes y podrían ser una alternativa para sustituir al electrodo de gota de mercurio, debido principalmente a la alta toxicidad de éste último. Los electrodos de pasta de carbón modificados con café tienen la ventaja de: requerir bajos tiempos de depósito, presentar buena sensibilidad en la respuesta electroquímica y obtener de manera rápida la concentración del analito de interés.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

## DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas especiales a las que me gustaría agradecer su amistad, apoyo, ánimo y compañía en las diferentes etapas de mi vida. Algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en el corazón. Sin importar en dónde estén o si alguna vez llegan a leer estas dedicatorias quiero darles las gracias por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado y por todas sus bendiciones.

A mis padres, quienes a lo largo de mi vida han velado por mi bienestar y educación, siendo mi apoyo en todo momento. Depositando su entera confianza en cada reto que se me presentaba sin dudar ni un solo momento en mi inteligencia y capacidad. Es por ellos que soy lo que soy ahora. Los amo.

A mis hermanos, gracias por estar conmigo y apoyarme siempre, los quiero mucho.

A todos mis amigos, sin excluir a ninguno, pero en especial a Margarita, Martín, Donaji, Mirtala, Paty, Judith, Cesar, y Adriana, mil gracias por todos los momentos que hemos pasado juntos..

A amigos y compañeros en el CIATEC: Fátima, Catalina, Orlando, Jovita, Adriana, Cecy, Vianey y Meche, gracias por hacer mi estancia mas amena.

A mis queridos asesores: Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova y Dr. Juan Manuel Peralta Hernández, por toda su paciencia y por sus sabias aportaciones en la realización de este trabajo. Gracias por todo su apoyo.

Al comité tutorial: Dra. Mónica Alcalá Rodríguez, Dr. Eduardo Soto Regalado, y Dr. José Ángel Loredó Medrano. Por el tiempo que dedicaron en la revisión y por sus sugerencias para mejorar este trabajo de tesis.

Y también a Dios, por haberme dado fuerza y valor para terminar estos estudios de maestría.

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
LISTA DE TABLAS .....	VI
LISTA DE FIGURAS .....	VII
ABREVIATURAS .....	IX
NOMECLATURA.....	X
1. CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 ANÁLISIS DE LITERATURA.....	4
1.2 HIPÓTESIS .....	6
1.3 OBJETIVO GENERAL.....	6
1.4 OBJETIVOS PARTICULARES .....	6
2. CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS .....	7
4.1 ELECTRODOS DE CARBÓN.....	7
2.2 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	12
2.2.1 Fundamentos de Voltamperometría cíclica.....	13
2.3 VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA.....	15
2.3.1 Voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial .....	16
3. CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS .....	19
3.1 REACTIVOS .....	19
3.1.1 Soluciones preparadas .....	19
3.2 MATERIALES.....	20
3.2.1 Equipo de laboratorio .....	20
3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	21
3.3.1 Tratamiento de los residuos de café crudos .....	21
3.3.2 Modificación química de los residuos de café .....	21
3.3.3 Preparación de los electrodos de pasta de carbón.....	21
3.3.4 Caracterización electroquímica de los EPC modificados .....	22
3.3.5 Diseño de experimentos.....	22
3.3.6 Voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial.....	24
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL EPC CON $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ .....	26
3.2 APLICACIÓN DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE METALES. ....	31
3.2.1 Efecto del tiempo de depósito y potencial de reducción sobre la intensidad de corriente para Pb(II).....	31

3.2.2. Estudio por voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial del Pb(II).....	32
3.2.3. Efecto del tiempo de depósito y potencial de reducción sobre la intensidad de corriente para Cd(II).....	35
3.2.4. Estudio por voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial del Cd(II).....	37
3.2.5. Efecto del tiempo de depósito y potencial de reducción sobre la intensidad de corriente para Cu(II).....	40
3.2.6. Estudio por voltamperometría de redisolución anódica de pulso deferencial del Cu(II).....	41
4. CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES .....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	48
RESUMEN AUTOBIOGRAFICO.....	52

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
Tabla 1 - Factores y niveles usados en el diseño factorial	0
Tabla 2 - Aplicaciones de los diversos equipos de laboratorio .....	24
Tabla 3 – Limites de detección y cuantificación para Pb (II).....	35
Tabla 4 - Limites de detección y cuantificación para Cd (II) .....	40
Tabla 5 - Limites de detección y cuantificación para Cu (II) .....	44

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1 – Representación típica de la señal de excitación para la VC de onda triangular.....	14
Figura 2 – Instrumentos para voltamperometría cíclica	5
Figura 3 – Señal de excitación en voltamperometría de pulso diferencial.....	18
Figura 4 – Voltamperograma cíclico de una solución 5mM $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ sobre EPC con 40% café. El barrido de potencial se inició en $E_{i=0} = -0.6$ V en dirección anódica a una $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> .	26
Figura 5 – Voltamperograma cíclico de una solución 5mM $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ sobre EPC con 50% café. El barrido de potencial se inició en $E_{i=0} = -0.4$ V en dirección anódica a una $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> .	27
Figura 6 – Voltamperograma cíclico de una solución 5mM $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ sobre EPC con 60% café. El barrido de potencial se inició en $E_{i=0} = -0.4$ V en dirección anódica a una $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> .	28
Figura 7 – Voltamperograma cíclico de una solución 5mM $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ sobre EPC con 70% café. El barrido de potencial se inició en $E_{i=0} = -0.4$ V en dirección anódica a una $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> .	29
Figura 8 – Voltamperograma cíclico de una solución 5mM $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ sobre <b>a)</b> EPC con 50% café y <b>b)</b> electrodo de carbón vítreo en un intervalo de -0.4 a 1.2 V. El barrido de potencial se inició en $E_{i=0} = -0.4$ V en dirección anódica a una $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> .	30
Figura 9 – Superficie de respuesta del EPC con 50% café para Pb(II). .....	31
Figura 10 – Voltamperograma de redisolución anódica para Pb(II) a diferentes concentraciones de Pb(II).El electrolito HClO <sub>4</sub> 0.01 M, empleando EPC modificados con residuos de café en a)40%, b)50%, c)60% y d)70% a un $E_d = -1.2$ V, $t_d = 120$ s y una $v = 50$ mV s <sup>-1</sup> ..	33
Figura 11 – Relación de ipa en función de la [Pb(II)], respuesta obtenida con EPC modificados con residuos de café en a)40%, b)50%, c)60% y d)70%. .....	34
Figura 12 – Superficie de respuesta del EPC con 50% café para Cd(II) .....	36
Figura 13 – Voltamperograma de redisolución anódica para Cd(II) a diferentes concentraciones de Cd (II). El electrolito HClO <sub>4</sub> 0.01 M, empleando EPC modificados con residuos de café en a)40%, b)50%, c)60% y d)70% a un $E_d = -1.2$ V, $t_d = 120$ s y una $v = 50$ mV s <sup>-1</sup> .....	38
Figura 14 – Relación de ipa en función de la [Cd(II)], respuesta obtenida con EPC modificados con residuos de café en a)40%, b)50%, c)60% y d)70%.. .....	39
Figura 15 – Superficie de respuesta del EPC con 50% café para Cu(II).....	41

Figura 16 – Voltamperograma de redisolución anódica para Cu(II) a diferentes concentraciones de Cu(II), empleando EPC modificados con residuos de café en a)40%, b)50% y c)60% y d)70% a un $E_d$ -0.8 V, $t_d=75s$ y una $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . .....	42
Figura 17 – Relación de $i_{pa}$ en función de la [Cu(II)], respuesta obtenida con EPC modificados con residuos de café en a)40%, b)50%, c)60% y d)70%.. .....	43

## ABREVIATURAS

AAN	Análisis de activación de neutrones.
EAA	Espectrometría de absorción atómica.
EGM	Electrodo de gota de mercurio.
EPC	Electrodo de pasta de carbono.
EPCE	Electrodo de pasta de carbono con aglutinante electroactivo.
EPCMQ	Electrodo de pasta de carbono químicamente modificado.
EIS	Electrodo de ion selectivo.
GCD	Granos de café desengrasados.
ICP-MS	Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo.
VAR	Voltamperometría adsortiva de redisolución.
VBLRA	Voltamperometría de barrido lineal de redisolución anódica.
VC	Voltamperometría cíclica.
VDPRA	Voltamperometría diferencial de pulso de redisolución anódica.
VOC	Voltamperometría de onda cuadrada.
VOCRA	Voltamperometría de onda cuadrada de redisolución anódica.
VRA	Voltamperometría de redisolución anódica.

## NOMECLATURA

$\mu\text{A}$	Microamperes.
A	Amperes.
Ag/AgCl	Electrodo de Plata/Cloruro de Plata saturado con KCl.
E	Potencial en Volts.
$E_d$	Potencial de depósito o reducción, V.
$E_{i=0}$	Potencial de corriente nula, V.
$E_{pa}$	Potencial de pico anódico, V.
$E_{pc}$	Potencial de pico catódico, V.
i	Corriente en Amperes
$i_{pa}$	Corriente de pico anódico.
$i_{pc}$	Corriente de pico catódico.
M	Molaridad, mol/L.
$t_d$	Tiempo de depósito, s.
V	Volts.
$v$	Velocidad de barrido en $\text{Vs}^{-1}$ .
$\sigma$	Desviación estándar.

# CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Desde su aparición en la tierra, el hombre ha contribuido a la contaminación ambiental, y ésta se ha incrementado con el avance tecnológico e industrial y debido a la gran cantidad de residuos que se generan. Entre los principales contaminantes se encuentran los metales pesados que son especies químicas altamente tóxicas para los seres vivos y se encuentran en los residuos industriales, tales como la minería, metalurgia, vidriera, entre otras[1].

Debido a los límites permisibles que establece la legislación ambiental (NOM-002-ECOL-1996) se requieren técnicas capaces de medir concentraciones de metales a nivel de trazas. Diversas técnicas de análisis han sido desarrolladas, como son la espectrometría de masas (ICP-MS), análisis de activación de neutrones (AAN), espectrometría de absorción atómica (EAA), electrodo de ion selectivo (EIS), y la espectrometría de emisión. Sin embargo, la mayoría de estas técnicas requieren tiempos largos de manipulación, instrumentos sofisticados y entrenamiento especial [2]. Además, estas técnicas no pueden ser utilizadas para monitoreo de rutina in-situ de un gran número de muestras. Por lo tanto, se requiere desarrollar sensores que resuelvan estos problemas, siendo las técnicas electroquímicas una posible solución debido a su rapidez de respuesta y su facilidad de transporte [3].

La electroquímica es una herramienta analítica poderosa y sensible, que puede ser empleada para el análisis cualitativo y cuantitativo. La utilidad de los métodos electroquímicos no proviene sólo de su sensibilidad a pequeñas

cantidades y la sencillez de la instrumentación, sino también porque estos métodos se pueden utilizar para la detección y separación de especies iónicas [4]. Existen numerosos métodos electroquímicos siendo la voltamperometría cíclica (VC) una de las técnicas electroquímicas más utilizadas, la cual se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial; esto implica efectuar los procesos de oxidación-reducción. Otra técnica es la voltamperometría de redisolución que consta de tres etapas: deposición, reposo y redisolución. Este es un método muy sensible para el análisis de trazas de concentraciones de especies electroactivas en solución y se ha reportado límites de detección de iones metálicos en concentraciones menores a ppb [5].

Existen otras variantes de la voltamperometría de redisolución, tales como voltamperometría de barrido lineal (VBLRA), voltamperometría diferencial de pulso de redisolución anódica (VDPRA), voltamperometría de onda cuadrada (VOCRA) y voltamperometría de redisolución anódica (VRA). Siendo VRA y VDPRA las más frecuentemente utilizadas, debido a sus límites de detección más bajos [5]. VRA es utilizada para la detección de iones de metal que puede ser fácilmente reducido al estado metálico y reoxidado de nueva cuenta (cerca de 20 iones de metales, incluyendo plomo, cobre, cadmio y zinc). Aunque con la espectroscopia de absorción atómica (EAA) es posible detectar una mayor variedad de iones metálicos, la sensibilidad de la VRA es comparable y a veces mejor que la de EAA. Otra ventaja de VRA es su capacidad para determinar varios iones de metales simultáneamente con análisis rápidos e instrumentación de bajo costo [5, 6]. Además, la posibilidad de contar con instrumentos portátiles y compactos para el

análisis y su bajo consumo de energía la hacen atractiva para el seguimiento in situ de trazas de metales [7].

Tradicionalmente, la voltamperometría de redisolución se ha centrado en torno al uso de mercurio, ya sea en el electrodo de gota de mercurio o con el electrodo de película fina de mercurio que son ampliamente utilizados para la determinación de trazas de metal. Las buenas propiedades del mercurio, tales como la reproducibilidad y la pureza de la superficie, alta sobretensión de hidrógeno, y la posibilidad de formación de la amalgama lo hizo un electrodo excelente para voltamperometría de redisolución anódica. Sin embargo, debido a la alta toxicidad de este metal, los futuros reglamentos y las consideraciones de salud en el trabajo puede restringir severamente su uso [8, 9]. Además de su toxicidad, el mercurio sufre de algunas limitaciones, tales como la dificultad de determinar metales cuyos potenciales de disolución son más positivos que el de mercurio y problemas con los metales insolubles en este electrodo (por ejemplo, Ag y Au). Otra desventaja de los electrodos de mercurio es la formación de compuestos intermetálicos en las amalgamas. Debido a esto ha sido fundamental la búsqueda de nuevas alternativas para la fabricación de electrodos con un rendimiento similar y sin el empleo de materiales contaminantes [6, 8]. De ahí la importancia de evaluar la posible aplicación de residuos de café en la modificación de electrodos de pasta de carbono

## 1.1 Análisis de Literatura

*Li et al.* utilizaron un electrodo de carbón vítreo para la determinación de Cu(II), se obtuvo un límite de determinación de  $5.0 \times 10^{-10}$  mol/L utilizando VDPR, sin embargo este electrodo tiene un costo mayor al de pasta de carbono [2]. Por su parte *Abu-Shawish et al.* utilizaron un electrodo de pasta de carbono químicamente modificado, obteniendo un límite de detección de  $2.7 \times 10^{-8}$  mol/L [10].

*Marino et al.*[11] y *Shams y Torabi* [8] realizaron estudios sobre la determinación de Cd(II) utilizando EPC modificados con silica amorfa funcionalizada con 2-benzothiazolethiol y fosfato de circonio, respectivamente, empleando citrato y fosfato como electrolitos a diferentes tiempos de preconcentración. Los resultados mostraron que el electrodo funcionalizado con fosfato de circonio fue más eficiente, al obtenerse límites de detección 4 veces más bajos con respecto a funcionalizado con 2-benzothiazolethiol. La determinación de Pb(II) fue estudiada por *Mousavi et al.* y *Ghiaci et al.* con diferentes modificaciones de los electrodos. Ambos estudios se realizaron utilizando el ácido nítrico como electrolito y se obtuvieron límites muy similares y aptos para la detección a nivel de trazas [7, 12].

La determinación de Pb(II) y Cd(II) fue estudiada por *Roa et al.*[6], utilizando un electrodo de pasta de carbono modificado con povidextrinas y un tiempo de pre concentración de 1 min, obteniendo límites de detección de  $7.14 \times 10^{-7}$  M para Pb y  $2.51 \times 10^{-6}$  M para Cd. Sin embargo, en los experimentos realizados por *Tesarovaa et al.* se obtuvieron límites de detección más bajos ( $0.8 \mu\text{g/L}$  para Cd y  $0.2 \mu\text{g/L}$  para Pb) empleando un electrodos de pasta de carbono modificados con una película de antimonio [6, 13].

La determinación de metales pesados en sistemas multicomponentes (Cu, Pb y Hg) realizada por *Cesarino et al.*, con un EPC modificado con silica SBA-15 obteniendo límites de detección de  $2.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $4.0 \times 10^{-8}$  mol/L y  $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L. Estudiando el efecto del tiempo de pre-concentración y de la composición de electrodo [14]. Por otra parte, *Yantasee et al.*, estudiaron la detección simultánea de Cd(II), Cu(II) y Pb(II), empleando un electrodo modificado con ácido carbamoyl fosfórico, obteniéndose un límite de detección de 0.5 ppb [15] con un  $t_d$  de 20 min.

En de la literatura consultada no se encontró evidencia de la utilización de residuos agroindustriales para la modificación de electrodos de pasta de carbono además de existir limitadas investigaciones sobre la cuantificación simultánea de Cd(II), Pb(II) y Cu(II) en solución acuosa . Por lo anterior, se considera que esta propuesta de investigación es novedosa en el campo de la aplicación de materiales alternativos para la modificación de electrodos que nos permitan la cuantificación de metales pesados, contribuyendo significativamente al conocimiento que se tiene acumulado en esta área. Además, los resultados obtenidos con los electrodos de pasta de carbono modificados con residuos de café podrían sentar las bases para la realización de sensores de metales y una futura aplicación en el desarrollo de un reactor electroquímico para el tratamiento de aguas residuales.

## **1.2 Hipótesis**

Los residuos de café son útiles para la modificación de electrodos de pasta de carbón para la cuantificación de metales pesados en solución a niveles traza.

## **1.3 Objetivo general**

Aprovechar los residuos de café como modificadores de electrodos de pasta de carbón para la cuantificación electroquímica de Cd(II), Pb(II) y Cu(II) en solución acuosa.

## **1.4 Objetivos particulares**

1. Elaborar un electrodo de pasta de carbón (EPC) modificado con residuos de café crudos y tratados químicamente.
2. Estudiar el comportamiento electroquímico de los metales pesados con los EPC modificado a diferentes relaciones de pasta de carbón y residuos de café.
3. Evaluar el efecto del electrolito sobre la cuantificación de metales pesados.
4. Determinar las condiciones óptimas de cuantificación.

## CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS

### 4.1 Electroodos de carbón

En las últimas décadas electroodos heterogéneos utilizados como sensores electroquímicos han atraído una enorme atención en electroanálisis. Los electroodos heterogéneos, en general, son los sensores electroquímicos compuestos no sólo de una sustancia uniforme, sino que consisten en un material eléctricamente conductor incrustado en una matriz [16]. Los materiales heterogéneos de carbono suelen ser una opción particularmente atractiva a la hora de elegir un electrodo versátil, de bajo costo, ya sea para investigación o para usos comerciales. La razón de su atracción es su consistencia física: la textura viscosa del material final o la de su precursor lo cual significa que hay una enorme variedad de formas sencillas e incluso complejas en que se pueden modificar químicamente. Su historia se remonta a finales de los años cincuenta cuando la pasta de carbono fue diseñada por *Adams* [17], originalmente con el objetivo de crear electrodo de gota de carbón. Sin embargo la idea de crear un electrodo de carbón líquido no funcionó, pero este material creado de consistencia pastosa se adaptó a un nuevo tipo de electrodo que llegó a ser muy popular en los estudios electroquímicos un cuarto de siglo más tarde.

En un principio el material no mostro grandes ventajas, hasta que en los estudios realizados en la década de 1960 por *Kuwana* [18], se establecio el fundamento para modificar químicamente los electroodos, lo cual trajo como consecuencia que el electrodo debido a la simplicidad de su modificación y rendimiento se hiciera superior casi todos los demás [14, 15, 19]. Y probablemente

también es justificable afirmar que el desarrollo de biosensores electroquímicos fue posible debido principalmente a la existencia de estos materiales.

Desde el punto de vista tradicional, la pasta de carbono es una mezcla de carbono (grafito) en polvo y un aglutinante adecuado que forman un tipo especial de electrodos de carbono sólidos. La función de las partículas de grafito es proporcionar una superficie eléctricamente conductora de manera similar a los materiales de carbono relacionadas con sólidos (ejem., grafito pirolítico, carbón vítreo) [16]. Definiciones más recientes clasifican los electrodos de pasta carbono (EPC), entre los electrodos heterogéneos de carbono. Esta definición incluye casi todos los tipos de electrodos de carbono basados en pasta y los sensores que han aparecido en el dominio electroquímico en las últimas décadas. Así, con respecto a los dos principales componentes de la pasta de carbono, se puede proponer la siguiente clasificación de los tipos existentes hasta ahora de los electrodos de pasta de carbono:

1. Según el carácter físico-químico de la matriz:

- EPC clásicos, que se hacen de grafito en polvo común y aglutinantes líquidos inertes (es decir, no electroactivos ni conductores, como las sustancias orgánicas químicamente inactivas, como los aceites de parafina o silicona). Estos EPC se encuentran entre los más utilizados, y representa hasta la fecha aproximadamente el 70-80% de todos los electrodos basados en pasta de carbono y sensores [16].

- EPCEs (EPC con aglutinantes electroactivos) se basan en mezclas de pasta en la que el aglutinante suele ser un electrolito fuerte inorgánico, tal como las soluciones concentradas de ácidos minerales o hidróxidos alcalinos[16][16][16][16][16][16] [17].

2. Con respecto a la consistencia del aglutinante:

- EPC "seco" o "húmedo". Estas mezclas de pasta de carbono se distinguen con respecto a la relación "carbón/aglutinante". Sin embargo, esta clasificación no es muy común [16].

- EPCs sólidos. Consisten en una mezcla de carbono y aglutinante en la que el aglutinante es una sustancia que puede ser fácilmente fundida (por ejemplo, fenantreno o cera de parafina), que se mezcla con el polvo de carbono a una temperatura lo suficientemente alta como para mantener su carácter fluido y que se comporte como un aglutinante líquido ordinario. Después de enfriar, se obtiene una masa densa y puede ser usada de manera similar a las pastas clásicas. Otra posibilidad es preparar una mezcla de pasta de carbono que contiene un endurecedor adecuado, en este caso, el material del electrodo resultante es muy compacto y por lo tanto requiere un tratamiento como con el carbón sólido [16].

3. Con respecto a su composición:

- EPC no modificados. Estos consisten en electrodos de pasta de carbono binario, es decir, las mezclas hechas únicamente con los dos componentes principales, el polvo de grafito y el aglutinante. Estos tipos de electrodos de pasta de carbono también se denominan como EPC "nativos" [16].

- EPC modificados. Consisten en la mezcla "carbón-aglutinante" original a la que uno o más componentes, llamados "modificadores", son añadidos para mostrar nuevas cualidades que pueden ser explotadas para fines de análisis. Estos modificadores mejoran la selectividad y sensibilidad de la etapa de determinación. De acuerdo con el carácter de los agentes modificadores, los EPC modificados pueden subdividirse en "electrodos de pasta de carbono modificados

químicamente, EPCMQ" y EPC biológicamente modificados, siendo estos últimos también conocidos como biosensores [16].

Es importante destacar que los electrodos de pasta de carbón modificados han sido ampliamente utilizados en electroanálisis y biosensores para la determinación de trazas de metales pesados y componentes orgánicos, los cuales han sido ampliamente utilizados en electroanálisis y biosensores [6]. La modificación de los electrodos EPC puede efectuarse por medio de una mezcla de compuestos electroactivos, por adsorción o electrodeposición.

Para obtener respuestas similares al electrodo de gota de mercurio se han modificado EPC con un electrodeposito de mercurio para la determinación de iones metálicos obteniendo límites de detección bajos ( $2.5 \times 10^{-9}$  M con un tiempo de depósito de 10 min). No obstante, esto no resuelve totalmente el problema de la contaminación con mercurio, por tal motivo se han estudiado diferentes electrodos modificados con otras especies químicas que presenten bajos límites de detección en la determinación de metales pesados [1].

Entre las especies utilizadas para la determinación metales se encuentran, varios agentes de formación de complejos, como policiclodextrinas, ácido droxámico, liquen, tobramicina y Nafion 19, entre otros [6]. El interés en el Cd, Pb y Cu se debe a sus características de no biodegradabilidad y toxicidad. El cadmio es de gran interés toxicológico debido a su acumulación en los tejidos blandos causando disfunción renal, hipertensión, daño hepático, pulmonar y efectos teratogénicos, y ahora existe evidencia que demuestra que dicho elemento también exhibe actividad cancerígena [8, 11, 13, 20-24]. El plomo interfiere con el desarrollo del sistema neurológico, causa crecimiento retardado y anemia infantil al impedir la formación de hemoglobina. El plomo también causa anemia en adultos y

problemas gastrointestinales. La exposición a niveles bajos de plomo aumenta la presión arterial. También en los adultos, el plomo causa enfermedades renales y afecta la fertilidad [25]. El cobre es tanto un nutriente esencial en el cuerpo humano y un contaminante del agua potable. El envenenamiento agudo con cobre se produce cuando varios gramos de sal de cobre se ingieren [10, 14]. La enfermedad de Wilson es una enfermedad causada por toxicosis de cobre, afectando primero al hígado y posteriormente al sistema nervioso central, los riñones y los ojos. Sin embargo, la deficiencia de cobre causa la enfermedad isquémica del corazón [2, 7, 21, 22, 24-27].

Las propiedades fisicoquímicas de determinados tipos de biomasa para acumular iones metálicos se han combinado con voltamperometría de redisolución anódica para producir sensores de iones metálicos. Diferentes residuos agroindustriales han sido utilizados para probar sus capacidades de adsorción, dentro de los cuales se encuentran los residuos de café [28-30] y granos de café desengrasados (GCD) [31]. El interés principal de utilizar el café es debido a la cantidad significativa de residuos que se generan durante el procesamiento para la obtención de café soluble. Las cáscaras de café son probablemente los principales residuos, ya que por cada tonelada de granos de café que se produce, se genera aproximadamente una tonelada de hojas durante el procesamiento en seco, mientras que para el beneficiado húmedo y semi-húmedo esta cantidad de residuos aumenta a más de 2 toneladas [28].

La producción de café en México en los últimos años oscila entre 370 000 toneladas anuales [32], lo que representa un promedio de más de 300 000 toneladas de cáscara de café que se producen cada año además de las grandes cantidades de café molido que se desecha como residuo después de su utilización

[29]. Debido a que no hay usos rentables para este tipo de residuos, su eliminación constituye un problema ambiental importante. Si bien parte de ellos se vuelve a utilizar como alimento para animales y composta, la combustión de estos residuos es una práctica común, lo que resulta en la producción de dióxido de carbono. Por otra parte, ya que el desarrollo sustentable debe ser prioridad, es importante el desarrollo de técnicas para dar un valor adicional y la reutilización de este tipo de residuos [28, 29, 31].

Algunas investigaciones demostraron que los residuos de café contienen azufre y pequeñas cantidades de calcio por lo que pueden adsorber eficazmente los iones de metal de la solución acuosa [28, 29, 31]. En este trabajo, el electrodo de pasta de carbono será modificado con residuos de café debido a la capacidad de adsorción que estos presentan.

## **2.2 Voltamperometría cíclica**

La Voltamperometría Cíclica (VC), es la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad es combinada con la facilidad de identificar los potenciales de oxidación y reducción, lo cual hace que sea empleada ampliamente en los campos de la electrosíntesis, bioquímica, química inorgánica y orgánica, entre otras. La VC es frecuentemente el primer experimento representado en un estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico, o una superficie de electrodo. La efectividad de la VC resulta desde su capacidad para observar rápidamente los procesos redox sobre un amplio intervalo de potencial. El voltamperograma cíclico resultante es análoga un

espectro convencional, este transmite información como una función de un barrido de energía [33].

### 2.2.1. Fundamentos de Voltamperometría cíclica.

La VC consiste en ciclar el potencial de un electrodo, el cual está sumergido en una solución electrolítica, y mide la corriente resultante. El potencial del electrodo trabajo (ET) está controlado contra un electrodo de referencia (ESM, ECS, o Ag/AgCl). El potencial controlado aplicado a través de estos dos electrodos puede ser considerado como una señal de excitación. La señal de excitación para la voltamperometría cíclica, es un barrido lineal de potencial con una forma triangular. Esta señal de excitación de potencial barre el potencial de electrodo entre los dos valores, algunas veces llamado "switching". La señal de excitación ocasiona el primer potencial de barrido en sentido anódico, por ejemplo en la figura 1, se muestra el gráfico de potencial en función del tiempo, donde el barrido de potencial inicial ( $E_{inicial}$ ) es en  $-0.2$  hasta  $0.8$  V/ESM en el cual la dirección del barrido es invertida ( $E_{inversión}$ ), causando un barrido catódico, regresando al potencial original ( $E_{final}$ ) en  $-0.2$  V/ESM. La velocidad de barrido ( $v$ ) se refleja en la pendiente de la línea de potencial inicial y del potencial de inversión. Un segundo ciclo es indicado por la línea de inicio, además se pueden realizar una serie de ciclos sucesivos de acuerdo a las necesidades del experimento [1, 33].

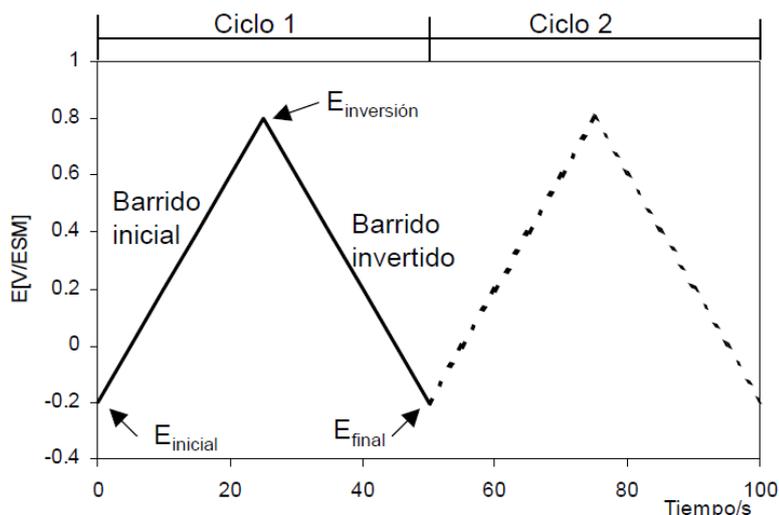


Figura 1. Representación típica de la señal de excitación para la VC de onda triangular.

La voltamperometría cíclica (VC) requiere un generador de ondas para producir la señal de excitación, un potenciostato para aplicar esta señal en una celda electroquímica, la aplicación de un voltaje que genera como respuesta una corriente eléctrica y un graficador XY o un osciloscopio que muestra el voltamperograma. El primero de los tres objetos es normalmente incorporado dentro de un simple dispositivo electrónico aunque un instrumento modulador es también utilizado. El potenciostato asegura que el potencial del electrodo de trabajo no sea afectado por la reacción [5].

Los potenciostatos modernos utilizan una configuración de tres electrodos. El potenciostato aplica el potencial deseado entre el electrodo de trabajo y el de referencia. En el electrodo de trabajo es donde se lleva a cabo la reacción de interés. La corriente requerida para efectuar la electrólisis en el electrodo de trabajo es proporcionada por el electrodo auxiliar. Este electrodo previene el paso de corrientes altas a través del electrodo de referencia para mantener su potencial constante.

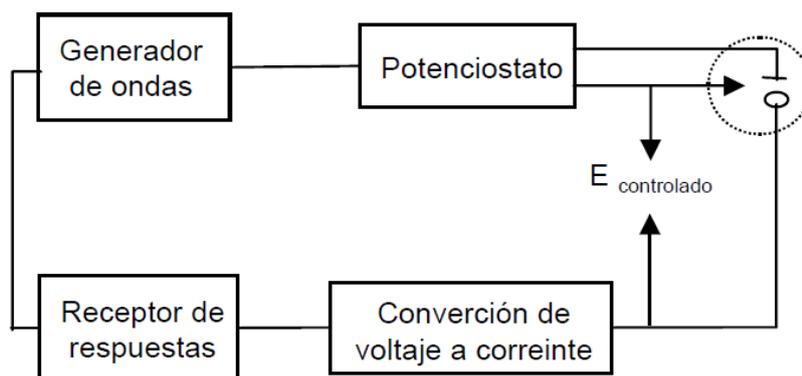


Figura 2. Instrumentos para VC.

La celda electroquímica consiste de un contenedor de vidrio con una tapa con orificios para introducir los electrodos y el nitrógeno. La incorporación  $N_2$  hace que en la celda se mantenga en una atmósfera inerte, es decir, la solución está libre de oxígeno. El electrodo de referencia es típicamente un Electrodo de Calomel Saturado (ECS), electrodo de sulfato mercurioso (ESM) o un electrodo de  $Ag/AgCl$ , los cuales son frecuentemente aislados de la solución por un puente salino o un capilar con una membrana porosa para evitar la contaminación del electrodo. El electrodo auxiliar es usualmente un alambre de platino (Pt) o una barra de grafito. Como electrodo de trabajo se han empleado diferentes sustratos, por ejemplo: placas de Au, Pt, carbón vítreo, electrodos de pasta de carbono, entre otros.

### 2.3 Voltamperometría de redisolución anódica

La cuantificación de componentes traza en muestras complejas de origen ambiental, clínico o industrial representa una importante tarea de la química analítica moderna. En el análisis de muestras diluidas, por lo general es necesaria una etapa de preconcentración de analito a cuantificar. Esto sucede cuando la concentración de analito está por debajo del límite de detección de la técnica

instrumental aplicada. Además de incrementar el límite de detección, la etapa de preconcentración tiene como objetivo aislar el analito de la matriz compleja, y por lo tanto mejorar la selectividad y estabilidad [34-38].

La voltamperometría de redisolución para trazas de iones metálicos consiste usualmente en la preconcentración de los iones metálicos en la superficie del electrodo, seguida de una cuantificación de las especies acumuladas mediante métodos voltamperométricos [34, 39]. Durante décadas se utilizó la preconcentración de especies metálicas en electrodos de gota o de película de mercurio. Sin embargo, este tipo de electrodos tienen la desventaja de ser inestables mecánicamente durante varios pasos del proceso de medición, por lo que son menos apropiados que los sensores de estado sólido en las aplicaciones de rutina [39-41]. Además, los electrodos basados en mercurio tienen el inconveniente de su elevada toxicidad.

### **2.3.1. Voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial**

En general, las técnicas voltamperométricas de impulsos fueron ideadas con el propósito de corregir los inconvenientes de la polarografía de corriente continua clásica. La primera en desarrollarse fue la polarografía de pulso diferencial y, gracias a ella, se vencieron las deficiencias derivadas del uso del electrodo de gotas de mercurio [39]. Así, con dicha técnica sólo se registraban datos de intensidad al final de la vida de la gota y, aplicando impulsos de potencial, se maximizó dicha intensidad. Igualmente, se logró hacer despreciable la corriente de carga y se restó la mayor parte de la corriente del fondo. Con tales avances, se consiguió disminuir considerablemente el límite de detección y mejorar la presentación de los datos [11, 21, 42-45].

Por otro lado, más adelante, se descubrió que tales mejoras no sólo eran aplicables al electrodo de gotas de mercurio, sino también a electrodos sólidos y electrodos de película de mercurio, y de esa manera surgió la voltamperometría de impulso diferencial, cuyo funcionamiento se describe brevemente a continuación.

Para entender bien la descripción, ésta se hará tomando como base la figura 3. La técnica consiste en aplicar (superponer) un impulso de potencial constante ( $\Delta E_p$ ) de duración  $t_p$  (s) al final de cada escalón de altura ( $\Delta E_s$ ) y duración  $t$ (s) de una escalera de potencial. El hecho de aplicar una escalera de potencial en lugar de una rampa se debe al advenimiento de la aplicación digital a los experimentos electroquímicos, ya que con ello no es posible generar una rampa ideal de potencial y, en consecuencia, se realiza una aproximación a ella generando series de pequeños pasos de potencial. Sin embargo, dicha aproximación tiene la ventaja de aportar mejoras considerables gracias a que este muestreo de intensidad de corriente se realiza al final de cada paso o escalón, cuando ha desaparecido la carga no faradaica (por tanto, solo debería existir corriente faradaica). Se registran los valores de intensidad de corriente en dos puntos: justo antes de aplicar el impulso de potencial (S1) y justo al final de éste (S2) [39].

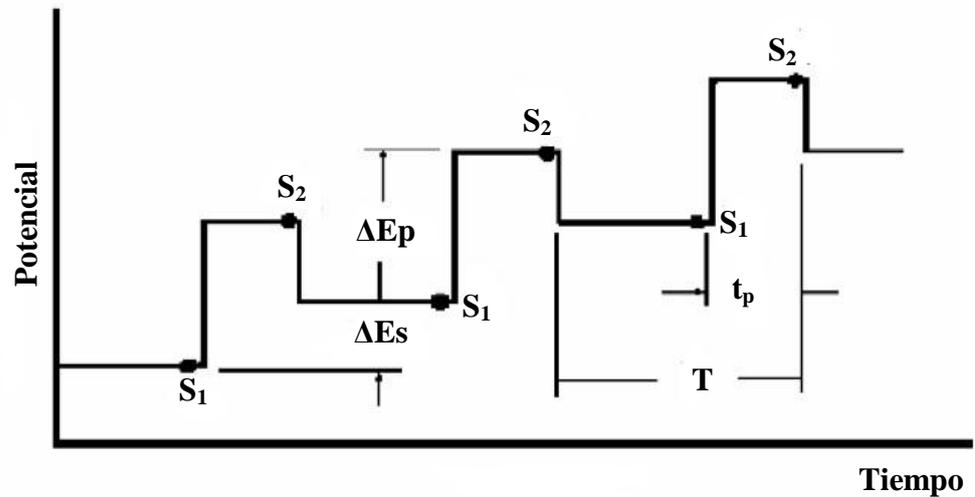


Figura 3. Señal de excitación en voltamperometría de pulso diferencial.

Cuando se persiguen fines analíticos, la amplitud del impulso suele aumentarse hasta 100 mV. Valores mayores de este parámetro proporcionan intensidades de corriente mayores, pero también originan pérdidas de resolución y aumento de la corriente de carga; por lo cual generalmente se prefiere aplicar valores mayores a 100 mV ya que se consigue un buen compromiso entre tales efectos [39, 46, 47].

## **CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS**

### **3.1 Reactivos**

Ácido cítrico (Productos Químicos Monterrey), hidróxido de sodio, nitrato de plomo (Baker), nitrato de cadmio, nitrato de cobre (Productos Químicos Monterrey), ácido perclórico concentrado, nafion ® en solución (Sigma Aldrich), diclorometano, aceite mineral, polvo de grafito (Alfa Aesar).

#### **3.1.1. Soluciones preparadas**

Las soluciones patrón de cadmio, plomo y cobre a 1000 mg/L, así como las soluciones preparadas de  $\text{HClO}_4$  a concentración 0.01 M fueron elaboradas midiendo  $5.005 \text{ g} \pm 0.001$  de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $1.612 \text{ g} \pm 0.001$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $4.596 \text{ g} \pm 0.001$  de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $5.845 \text{ g} \pm 0.001$  de NaCl (grado analítico),  $4.000 \text{ g} \pm 0.001$  de NaOH (desechado) y  $6.5 \text{ mL} \pm 0.1$  de HCl (concentrado al 70%), respectivamente, y añadidos a un matraz volumétrico de 1000 mL que fue aforado con agua desionizada.

## 3.2 Materiales

### 3.2.1. Equipo de laboratorio

En la TABLA 1 son mostrados los diversos equipos utilizados en el desarrollo experimental de este estudio.

**TABLA 1**

#### **APLICACIONES DE LOS DIVERSOS EQUIPOS DE LABORATORIO**

<b>Equipo Marca/ Modelo</b>	<b>Aplicación</b>
Agitador Thermolyne/ 37600	Mezclar el contenido de la celda electroquímica durante el paso de preconcentración.
Balanza analítica Mettler/ AE200	Medición de la masa de reactivos.
Bomba de vacío Thermo Scientific/ 420-3901	Filtrado de soluciones.
Espectrofotómetro AA Varian/ SpectrAA220	Medición de la concentración de metales pesados presentes en solución.
<b>Equipo Marca/ Modelo</b>	<b>Aplicación</b>
Potenciómetro Fisher Scientific/ AR25	Medir la concentración de iones H <sup>+</sup> , basándose en la conductividad de la solución.
Potenciostato/Galvanostato Epsilon RDE-2	Realizar los estudios de voltamperometría.

### **3.3 Metodología experimental**

#### **3.3.1. Tratamiento de los residuos de café crudos**

Las residuos de café (RC) obtenidos de filtros de cafetera fueron lavados repetidas veces con agua desionizada para remover cualquier impureza o polvo presente. Los RC se secaron en una estufa durante 24 h a 60°C, posteriormente se molieron en un molino vibratorio y se almacenaron hasta antes de su utilización.

#### **3.3.2. Modificación química de los residuos de café**

Para la modificación química de los residuos de café, 30 g de RC y fueron agregados a 210 mL de ácido cítrico (AC) 0.8M fue calentada en una plancha a 60°C por 12 h. Posteriormente, la temperatura se incremento a 100°C por una hora y media hasta que se evaporo la solución liquida, seguido de esto se paso a una estufa a 60°C por 24 horas para secar el RC, ya con el RC seco se paso a un vaso de precipitado y se lavo con 1L de agua destilada poniéndolo en agitación en el Shaker a 200 rpm por una hora, después de este tiempo se verifico con la prueba del  $\text{Pb}(\text{NO})_3$  0.1 M que la solución liquida del lavado no precipitara. Finalmente el RC se filtro y se paso a la estufa a 60°C por 24 horas para obtenerlo seco.

#### **3.3.3. Preparación de los electrodos de pasta de carbón**

Los EPC fueron preparados mezclando hasta homogeneizar los residuos de café sin modificar, polvo de grafito (Alfa Aesar), aceite mineral y Nafion®. La pasta resultante fue empaquetada dentro de una jeringa de insulina (con área de 0.1963  $\text{cm}^2$ ) y el contacto eléctrico se realizó con una punta de grafito [2, 23, 48]. También

se elaboraron electrodos con café modificado químicamente. La superficie de los electrodos fue regenerada en cada experimento extrayendo pasta del borde del electrodo, para enseguida uniformizarla con una lija suave .

#### **3.3.4. Caracterización electroquímica de los EPC modificados**

Para estudiar el comportamiento electroquímico y determinar el dominio de electroactividad de los EPC modificados con residuos de café se utilizó como electrolito soporte una solución 0.01 M HClO<sub>4</sub> empleando el EPC como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y una punta de grafito como electrodo auxiliar. Un analizador polarográfico (Basi-Epsilon) se utilizó para todos los experimentos de los electrodos.

Con la finalidad de caracterizar el comportamiento electroquímico de los EPC modificados con café (50% de café) se realizó una voltamperometría cíclica a una solución de 25 ml de 5mM K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]•3H<sub>2</sub>O en 0.01 M HClO<sub>4</sub> a temperatura ambiente. Para este sistema, se realizaron 10 ciclos sucesivos en un intervalo de potencial de -0.6 a 1.2 V vs Ag/AgCl, utilizando una velocidad de barrido (v) de 50 mVs<sup>-1</sup>, iniciando el barrido en el potencial de corriente nula (E<sub>i=0</sub>) de -0.6 V en dirección positiva, invirtiendo el barrido al llegar al límite de oxidación.

#### **3.3.5. Diseño de experimentos**

Dado que en la industria, uno de los tópicos fundamentales de operación es el máximo rendimiento de la materia prima, diversas técnicas de optimización han sido propuestas, entre las que destaca el diseño de experimentos. El diseño estadístico de experimentos se refiere al proceso para planear el experimento de tal forma que se recaben datos adecuados que puedan analizarse con métodos

estadísticos que llevarán a conclusiones válidas y objetivas. El diseño del experimento y el análisis estadístico de los datos son dos aspectos que se encuentran íntimamente relacionados porque el método de análisis depende directamente del diseño seleccionado [45, 49].

En muchos experimentos interviene el estudio de los efectos de dos o más factores, siendo los diseños factoriales los más eficientes para analizar los datos experimentales. Por diseño factorial se entiende que en cada ensayo o réplica completa del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores. Tales diseños deben aleatorizar las corridas experimentales, realizar réplicas de las mismas y si el caso lo requiere, formar bloques para el análisis de factores externos que afecten a la variable de respuesta [45, 49].

El diseño factorial completo  $2^3$  centrado en caras con 6 puntos centrales es una variante de los diseños centrales compuestos (DCC) cuya utilidad radica en que se pueden construir modelos de superficie de respuesta de segundo orden, requiriéndose tres niveles de cada factor y los puntos centrales del diseño. Dichos niveles deben reflejar las condiciones de operación comunes en laboratorio para obtener información valiosa que nos permita la optimización del proceso. Este tipo de diseño experimental fue utilizado en este estudio y los factores y sus niveles son mostrados en la Tabla 2.

La identificación de los factores que más afectan la variable de respuesta fue realizada por el análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés). Posteriormente, el modelo de regresión será obtenido para los casos en los que se requiera una predicción de la variable de respuesta en condiciones no estudiadas con el fin de obtener las condiciones experimentales que nos brinden la mejor respuesta. El software utilizado para el diseño de experimentos fue el programa DesignExpert® 7.0 de la compañía Stat-Ease [50].

**TABLA 2**

**FACTORES Y NIVELES USADOS EN EL DISEÑO FACTORIAL**

Variable independiente	Factor	Niveles codificados		
		-1	0	+1
		Nivel real		
$T_d$ (s)	<i>A</i>	30	75	120
$E_d$ (mV)	<i>B</i>	-1200	-950	-700
% Café	<i>C</i>	40	55	70

**3.3.6. Voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial.**

Para verificar la conductividad eléctrica de los EPC modificados con residuos de café, estos fueron colocados de manera individual, en la celda electroquímica (descrita en la sección 3.3.4), la cual contiene 25 ml de una solución de 30  $\mu\text{M}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Cd}^{2+}$ . Un potencial negativo (1.0 V relativa a la SCE) fue aplicado al electrodo por un período de tiempo de 30 s, con el fin de reducir los iones metálicos sobre la superficie del electrodo. El potencial después fue explorado en una dirección positiva de -1.0 a 0.5 V a 10  $\text{mV s}^{-1}$ . Un voltamperograma (corriente vs voltaje aplicado) fue obtenido y la conductividad eléctrica del electrodo fue demostrada por la presencia de picos de corriente para la oxidación de cada metal.

Una vez que se demostró que el electrodo conduce la electricidad, se procedió a la etapa de cuantificación de iones metálicos. El electrodo fue sumergido en una celda electroquímica conteniendo 25 mL de  $\text{HClO}_4$  0.01 M como electrolito soporte. Un potencial de escaneo fue explorado desde -1.0 a 0.5 V a

una velocidad de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . El voltamperograma del electrodo obtenido sirvió como blanco. Posteriormente, se obtuvieron los voltamperogramas de las diferentes concentraciones de metales pesados mediante la adición de estándar ( $30 \text{ }\mu\text{M}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Cd}^{2+}$ ). Con las adiciones sucesivas de cada metal se obtuvieron concentraciones en un intervalo de  $3 \times 10^{-7}$  y  $2.7 \times 10^{-8} \text{ M}$ , la respuesta analítica de los EPC modificados, se siguió mediante la voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial con las condiciones de trabajo obtenidas del diseño de experimentos.

## CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 3.1 Caracterización del EPC con $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$

En la figura 4 se muestra el voltamperograma cíclico utilizando el electrodo que contiene 40% café, los picos de oxidación ( $o_1$ ) y reducción ( $r_1$ ) aparecen en un potencial de 0.95 V y -0.15V vs Ag/AgCl respectivamente, característicos del ferrocianuro. En los límites de potenciales, los muros de oxidación y de reducción permanecen prácticamente constantes.

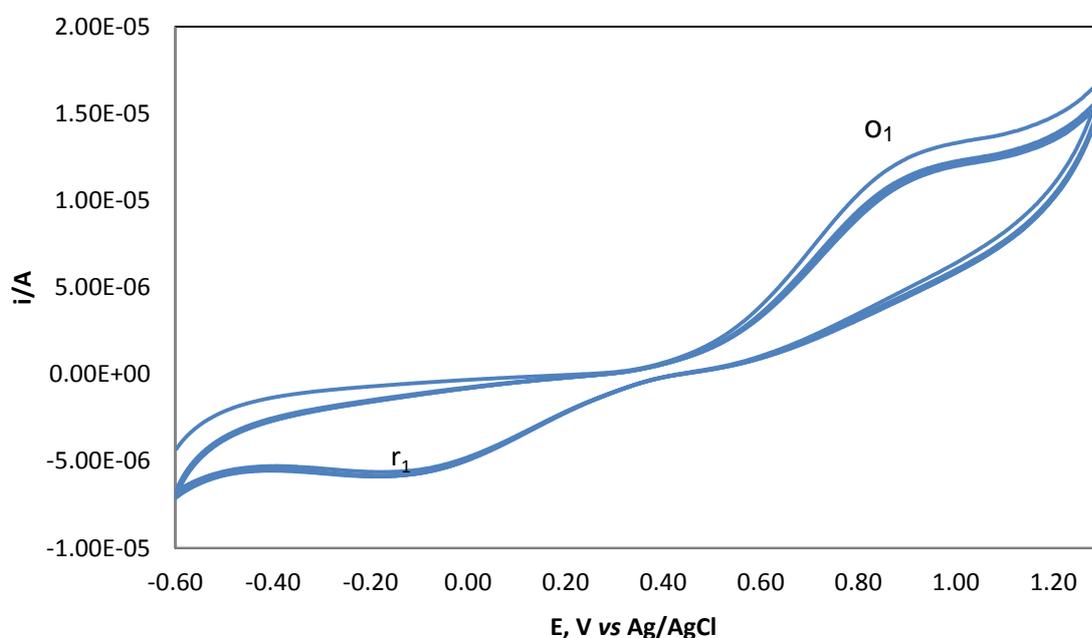
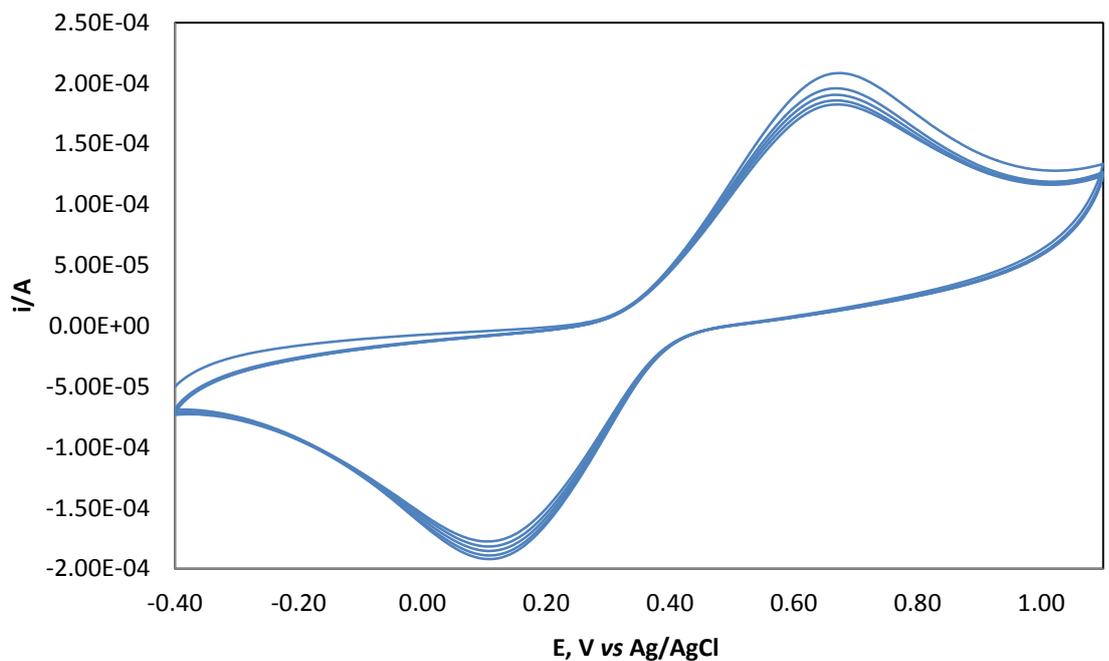


Figura 4. Voltamperograma cíclico de una solución 5mM  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  sobre EPC con 40% café. El barrido de potencial se inició en  $E_{i=0} = -0.6$  V en dirección anódica a una  $v = 50$  mVs<sup>-1</sup>.

Una vez obtenida la respuesta electroquímica para este electrodo se aplica este mismo procedimiento para los electrodos con porcentajes de café más altos en su composición.

En la figura 5 se muestra el voltamperograma cíclico del EPC con 50% de café, se puede observar que el voltamperograma muestra el par oxidación-reducción característico del ferrocianuro en 0.65 V y 0.13 V vs Ag/AgCl, respectivamente. Este EPC tiene una mejor respuesta que el EPC con 40% de café ya que los picos se presentan mejor definidos y muestran un incremento en la altura del pico, lo cual implica una mayor sensibilidad. Los  $i_p$  catódico ( $i_{pc}$ ) y anódico ( $i_{pa}$ ) presentan un aumento de la altura de pico al ir incrementando el número de ciclos. Este incremento indica que el Fe se está depositando sobre la superficie del EPC, ya que es la única especie en la solución.

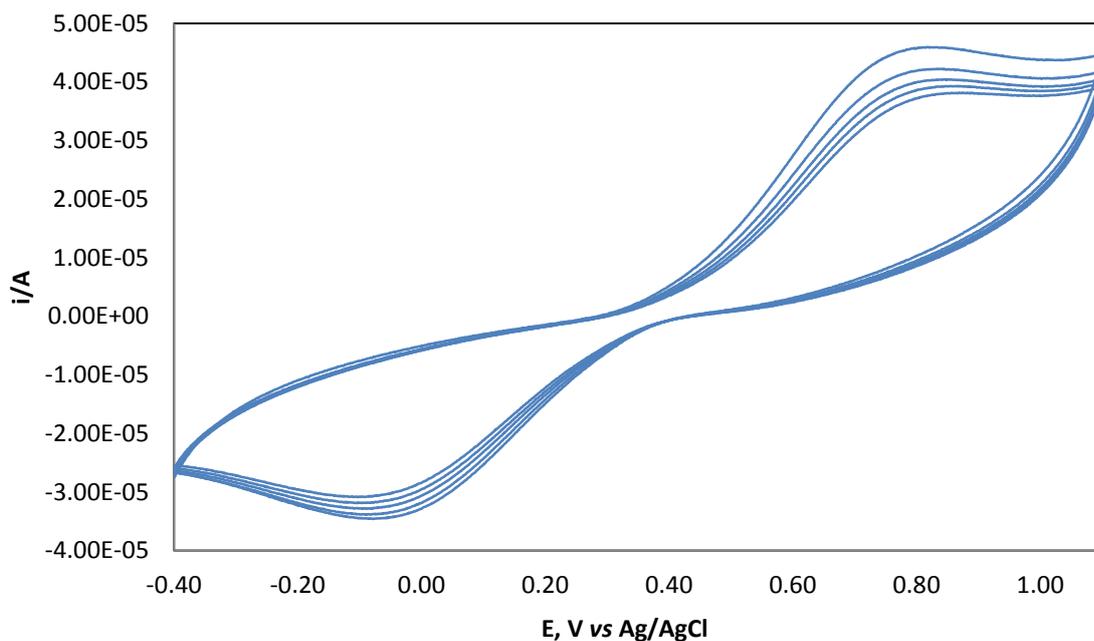


*Figura 5. Voltamperograma cíclico de una solución 5mM  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  sobre EPC con 50% café. El barrido de potencial se inició en  $E_{i=0} = -0.4$  V en dirección anódica a una  $v = 50$  mVs<sup>-1</sup>.*

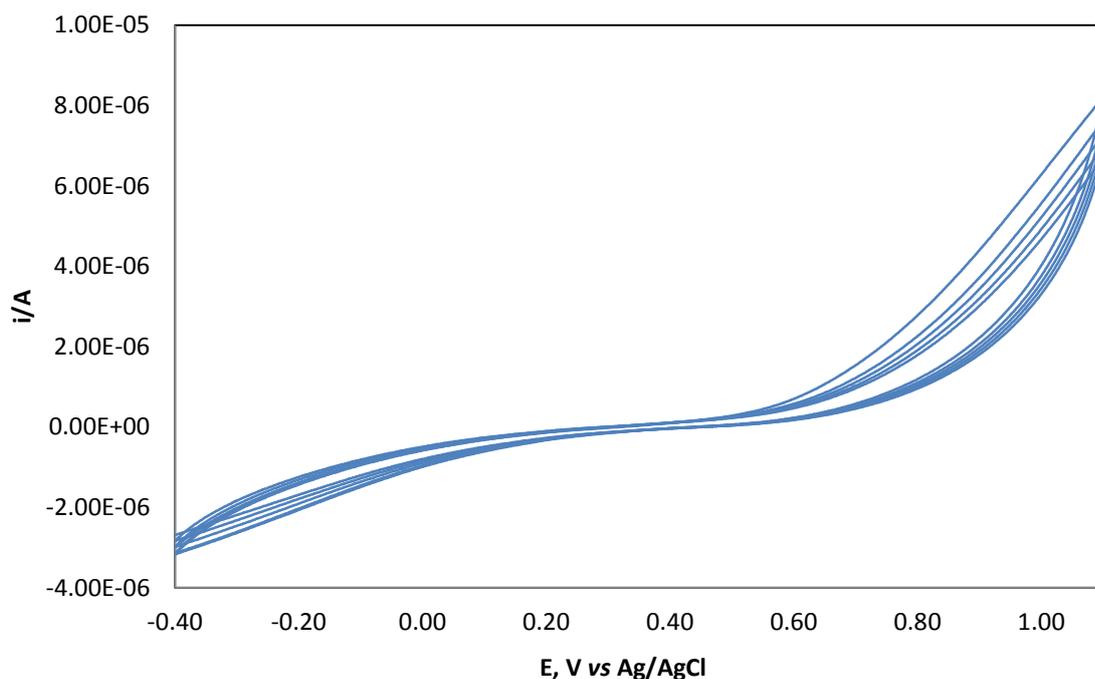
La figura 6, muestra el comportamiento electroquímico del EPC con 60% café. En este caso se observan los procesos electroquímicos similares a los observados en la figura 5, con la diferencia de que la forma de las ondas de oxidación y reducción están menos definidas y las alturas de pico disminuyen

aproximadamente 1 orden de magnitud, dicho comportamiento se debe a la mayor cantidad de café en su composición.

El voltamperograma cíclico con el comportamiento del electrodo con 70% café se muestra en la figura 7, en este caso se observa la evolución del hidrógeno y oxígeno, sin embargo, no aparecen bandas de oxidación y reducción. Este comportamiento se puede al mayor porcentaje de café, lo cual hace de este electrodo menos conductor, dificultando así la reducción de las especies sobre la superficie del mismo. Cabe mencionar, que por esta misma razón, los electrodos con porcentajes de café mayores del 70% ya no mostraron respuesta alguna, por lo que se optó por utilizar los EPC con un contenido de café entre 40% y 70%.



*Figura 6. Voltamperograma cíclico de una solución 5mM  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  sobre EPC con 60% café. El barrido de potencial se inició en  $E_{i=0} = -0.4$  V en dirección anódica a una  $v = 50$  mVs<sup>-1</sup>.*



*Figura 7. Voltamperograma cíclico de una solución 5mM  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  sobre EPC con 70% café. El barrido de potencial se inició en  $E_{i=0} = -0.4$  V en dirección anódica a una  $v = 50$  mVs<sup>-1</sup>.*

Con fines comparativos, en la figura 8 se muestran los voltamperogramas cíclicos para el electrodo de carbón vítreo y el EPC con 50%, que es el EPC modificado, los cuales se obtuvieron a las mismas condiciones. Al registrar la señal sobre el carbón vítreo se observan los picos de oxidación y reducción típicas del ferrocianuro, sin embargo, es necesario mencionar que los picos de los electrodos modificados presentan una mayor intensidad de corriente y además tienen una forma mejor definida en comparación con los que se observan con el electrodo de carbón vítreo.

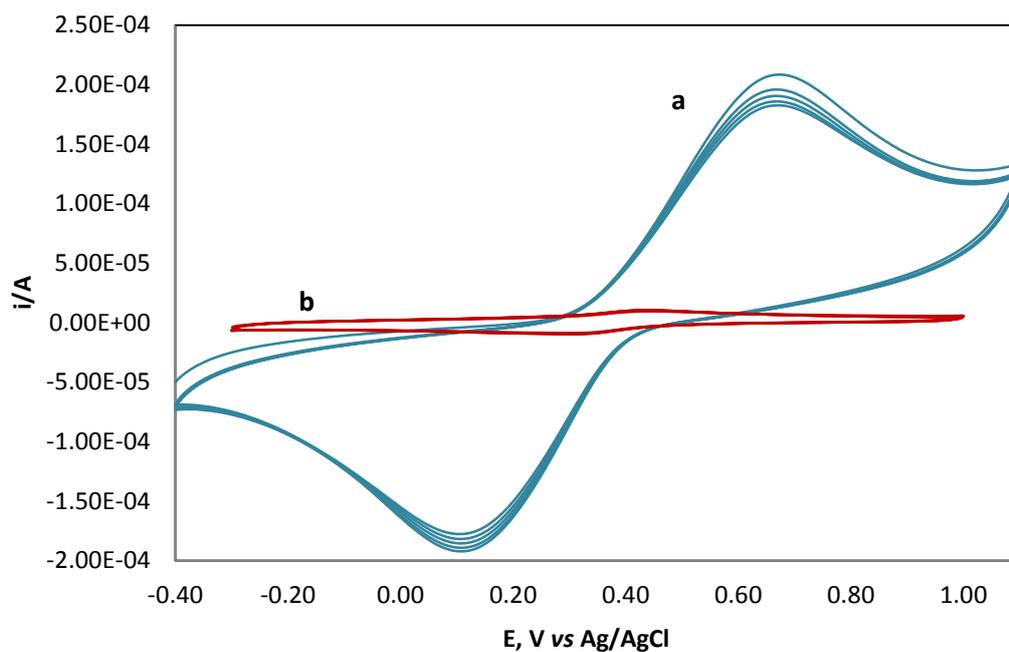


Figura 8. Voltamperograma cíclico de una solución 5mM  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  sobre **a)** EPC con 50% café y **b)** electrodo de carbón vítreo en un intervalo de -0.4 a 1.2 V. El barrido de potencial se inició en  $E_{i=0} = -0.4$  V en dirección anódica a una  $v = 50$  mVs<sup>-1</sup>.

## 3.2 Aplicación de los electrodos modificados para la cuantificación de metales.

### 3.2.1. Efecto del tiempo de depósito y potencial de reducción sobre la intensidad de corriente para Pb(II).

Para optimizar las condiciones del electrodeposición del Pb(II) sobre el electrodo modificado con 50% de residuos de café se realizó un estudio de la influencia de los diferentes parámetros sobre la respuesta de la intensidad corriente de oxidación de Pb (II). Los parámetros estudiados fueron: la variación del tiempo de depósito ( $t_d$ ) y el potencial de depósito o reducción ( $E_d$ ). La concentración de Pb(II) utilizada para estos experimentos fue de  $30 \mu\text{M}$ .

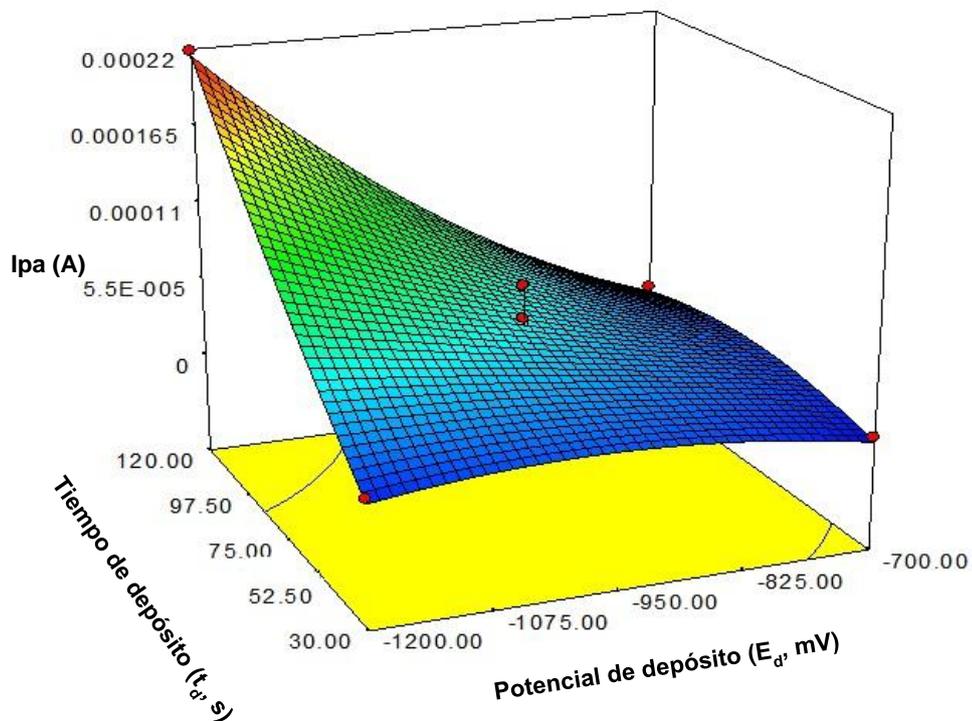


Figura 9. Superficie de respuesta del EPC con 50% café para Pb(II).

La figura 9 muestra el gráfico de ipa de Pb(II) en función del tiempo de depósito ( $t_d$ ) y el potencial de depósito ( $E_d$ ) para el EPC con 50% de café. Se observa que a potenciales de -1200 mV, hay un incremento en la intensidad de corriente conforme aumenta el  $t_d$ . Esto se debe a la mayor acumulación de Pb(0) en la superficie del electrodo, sin embargo al probar con potenciales de depósito más positivos estos incrementos en la ipa no se observan. Por otra parte, a 120s observamos que la ipa disminuye conforme aumenta el potencial de depósito. En lo que respecta a un tiempo de 30s, se observa que no hay un cambio significativo con respecto al incremento de potencial.

Por lo tanto, las condiciones elegidas para realizar el estudio de cuantificación de Pb fueron un tiempo de depósito de 120 s y un potencial de reducción de -1.2 V, que son las condiciones experimentales en donde se presenta la mayor intensidad de corriente.

### **3.2.2. Estudio por voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial del Pb(II).**

En esta sección, se estudió la capacidad de respuesta analítica de los electrodos modificados de 40 a 70% de residuos de café frente a diferentes concentraciones de Pb(II) ( $3 \times 10^{-7}$  y  $2.7 \times 10^{-8}$  M).

En la figura 10, se presentan los picos de oxidación obtenidos durante la redisolución anódica con los EPC modificados con 40%, 50%, 60% y 70% de café. En esta figura, se observa un incremento proporcional de la intensidad de corriente anódica con respecto al incremento de la concentración de Pb(II). Los resultados obtenidos fueron utilizados para elaborar la curva de calibración de la

concentración de plomo versus intensidad de corriente. En la figura 11, se observa una relación lineal entre la intensidad de corriente anódica ( $i_{pa}$ ) y la concentración de Pb(II) para los EPC modificados con residuos de café.

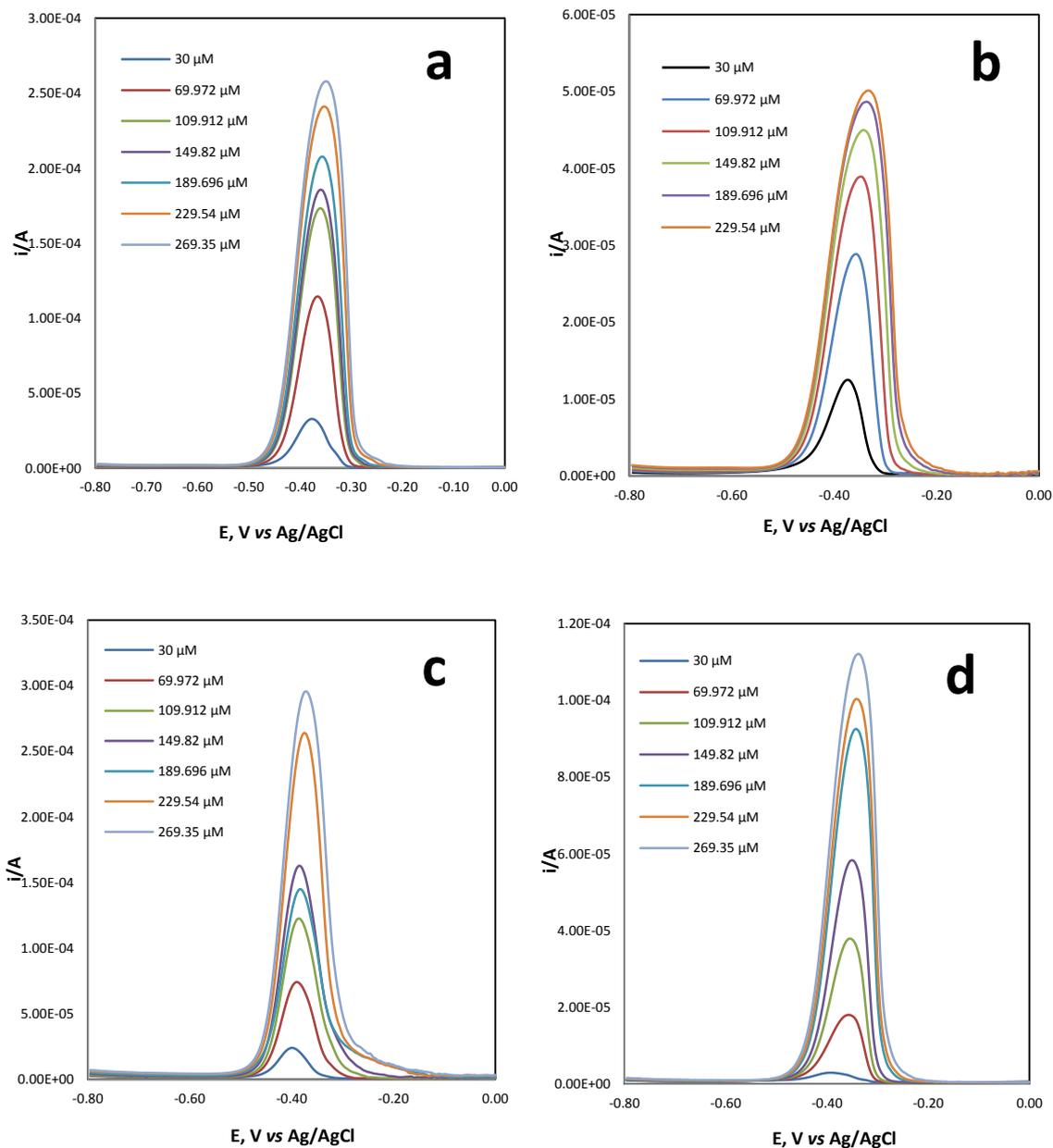


Figura 10. Voltamperograma de redisolución anódica para Pb(II) a diferentes concentraciones de Pb(II). El electrolito  $HClO_4$  0.01 M, empleando EPC modificados con residuos de café en **a)**40%, **b)**50%, **c)**60% y **d)**70%, a  $E_d$ : -1.2 V,  $t_d$ =120 s y  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

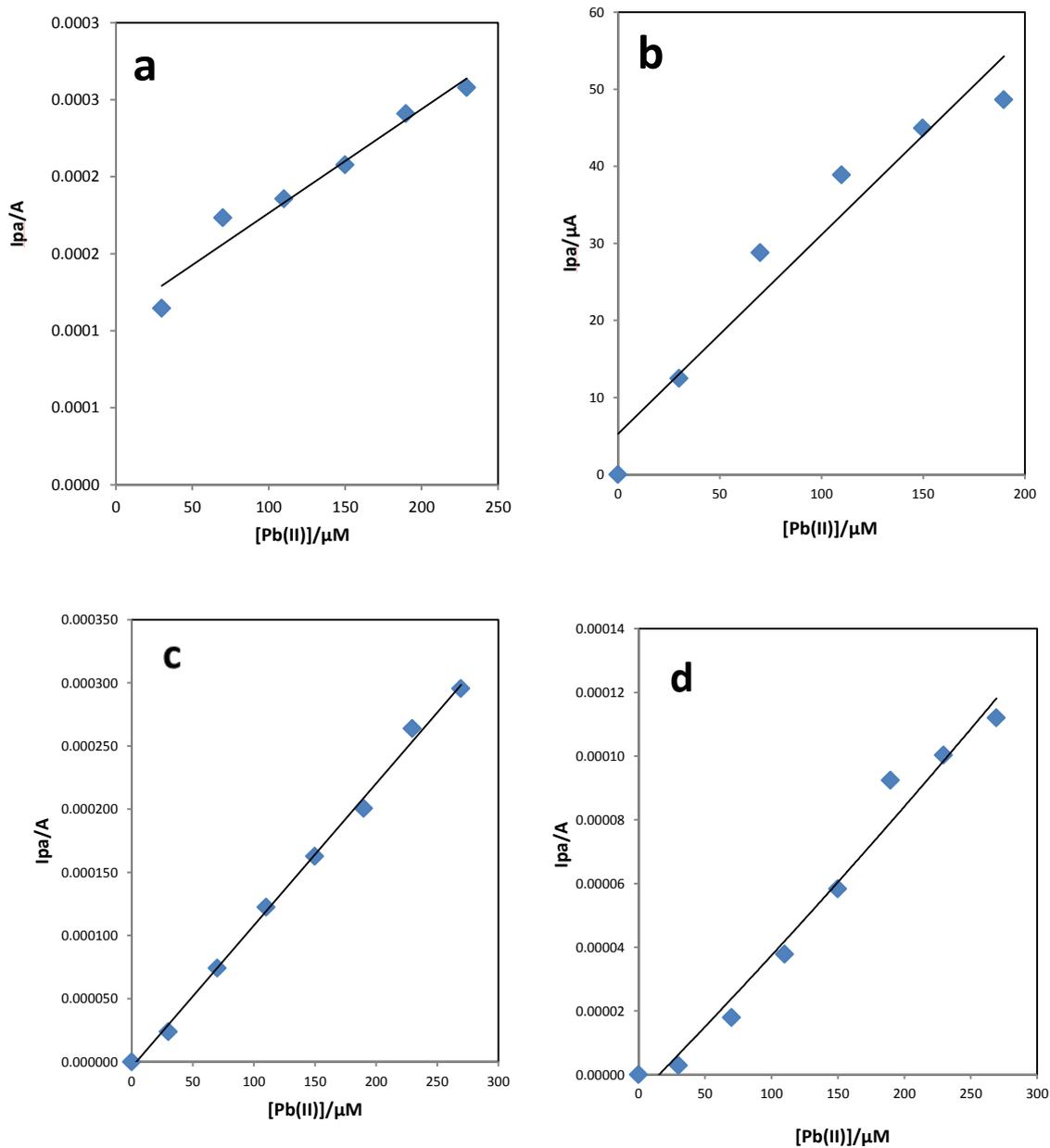


Figura 11. Relación de  $i_{pa}$  en función de la  $[Pb(II)]$ , respuesta obtenida con EPC modificados con residuos de café en a)40%, b)50%, c)60% y d)70%.

Con los resultados estadísticos obtenidos, se calculó el límite de detección y cuantificación para estos electrodos mediante las ecuaciones 1 y 2 [51].

$$L.D.=3\sigma/m \quad (1)$$

$$L.C.=10\sigma/m \quad (2)$$

**TABLA 3**

**LIMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN PARA PB (II)**

Electrodo	Ecuación Lineal, $y[A]=mX[M]+b$	$r^2$	$\sigma$	L.D.x $10^4$ M	L.C.x $10^4$ M
Café 40%	$y=0.674589x+1.09x10^{-4}$	0.946	$5.149x10^{-5}$	2.28983	7.6328
Café 50%	$y= 0.258246x+5.3x10^{-6}$	0.92	$1.9245x10^{-5}$	2.23564	7.4521
Café 60%	$y=1.14801x - 7.19x10^{-6}$	0.997	0.00010621	2.7755	9.2517
Café 70%	$y= 0.489548x - 1.3x10^{-5}$	0.975	$4.2641x10^{-5}$	2.61306	8.7102

Los valores de los límites de detección y cuantificación se muestran en la tabla 3, los cuatro electrodos modificados presentan sensibilidades similares, lo cual significa que todos los EPC modificados con residuos de café pueden ser útiles para la cuantificación de iones de Pb(II).

**3.2.3. Efecto del tiempo de depósito y potencial de reducción sobre la intensidad de corriente para Cd(II).**

Para optimizar las condiciones del electrodeposición del Cd(II) sobre los electrodos modificados se realizó un estudio de la influencia de los diferentes

parámetros sobre la respuesta de la corriente de oxidación del cadmio. Los parámetros estudiados fueron, la variación del  $t_d$  y  $E_d$ ; la concentración de Cd (II) utilizada para estos experimentos fue de  $3 \times 10^{-5}$  M. La velocidad de barrido para todos los electrodos fue de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .

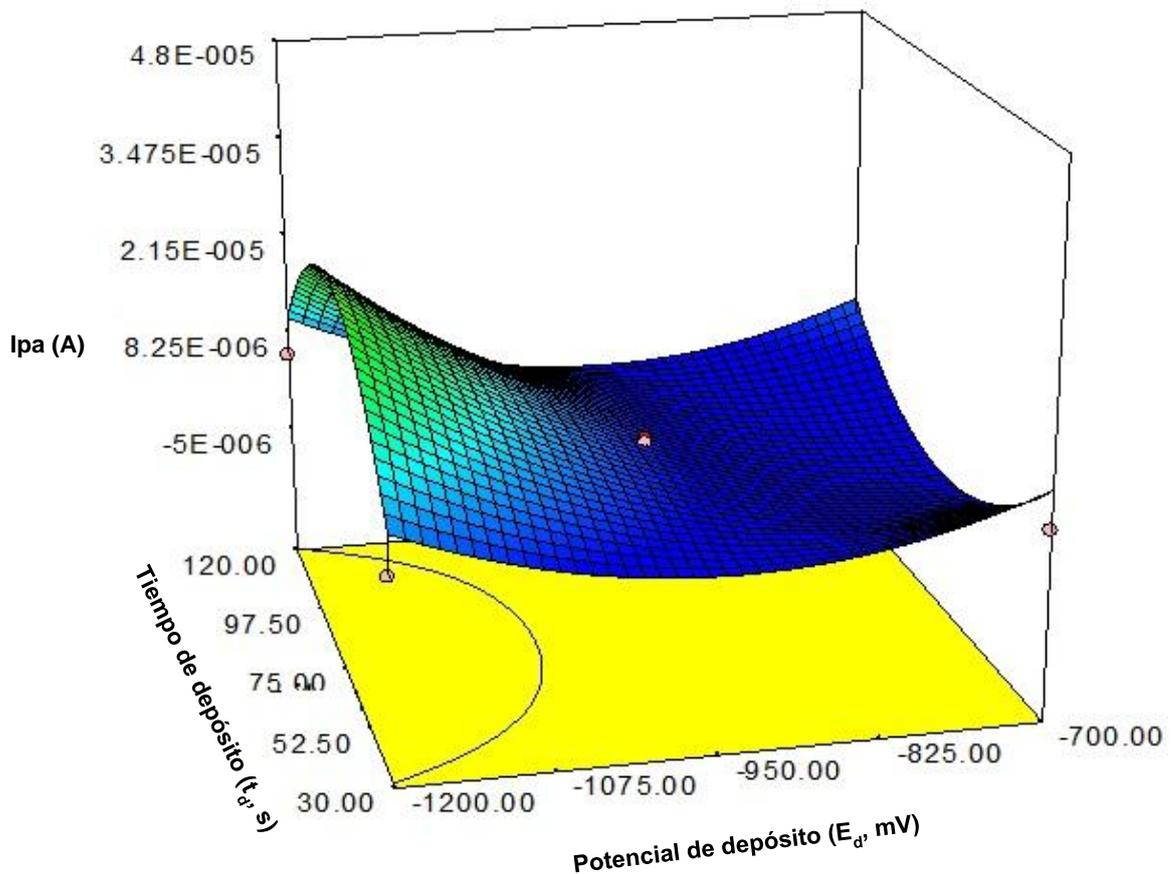


Figura 12. Superficie de respuesta del EPC con 50% café para Cd(II).

En la figura 12, se muestra el gráfico de  $i_{pa}$  de Cd(II) en función del tiempo de depósito ( $t_d$ ) y del potencial de depósito ( $E_d$ ) para el EPC modificado con 50% de residuos de café. Para un tiempo de 75 s, se observa que a medida que disminuye el  $E_d$ , la corriente tiende a aumentar. Sin embargo, al estudiar los diferentes tiempos de depósito se observa un comportamiento diferente,

obteniéndose el pico más alto en un  $t_d=75$  s. Por lo tanto, las condiciones experimentales elegidas para realizar el estudio de cuantificación de Cd(II) utilizando los EPC modificados con residuos de café fueron un tiempo de depósito de 75 s y un potencial de reducción de -1.2 V.

#### **3.2.4. Estudio por voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial del Cd(II).**

Para el estudio de Cd(II), se utilizó el mismo procedimiento experimental al descrito anteriormente para los estudios de cuantificación de Pb(II) (sección 3.2.2). La respuesta analítica de los EPC modificados con distintas proporciones de residuos de café en soluciones de diferentes concentración de Cd(II), fue estudiada mediante la voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial. Para los experimentos de cuantificación de Cd(II), las mejores condiciones encontradas en el diseño de experimentos fueron utilizadas: potencial de  $E_d$  de -1.2 V durante 75 s. La redisolución de Cd(II) se registró en un rango de potencial desde -0.9 V hasta -0.35 V a una  $v$  de  $0.05 \text{ Vs}^{-1}$  en un intervalo de concentraciones de  $3 \times 10^{-5}$  y  $2.7 \times 10^{-6}$  M. En la figura 13, se presentan los picos de oxidación obtenidos durante la redisolución anódica del sistema. Las corrientes de picos anódicos aumentan conforme se incrementa la concentración de Cd(II). A partir de los resultados obtenidos de los voltamperogramas del metal (figura 13), se construyó la curva de calibración de Cd(II) utilizando la intensidad de corriente anódica y la concentración del metal.

En la figura 14, se reporta la relación obtenida para la corriente de pico anódico en función de la concentración de Cd(II). Los electrodos modificados presentan una relación lineal para todas las concentraciones de Cd(II) utilizadas.

Sin embargo, el EPC modificado con 70% de residuos de café presenta una mayor dispersión.

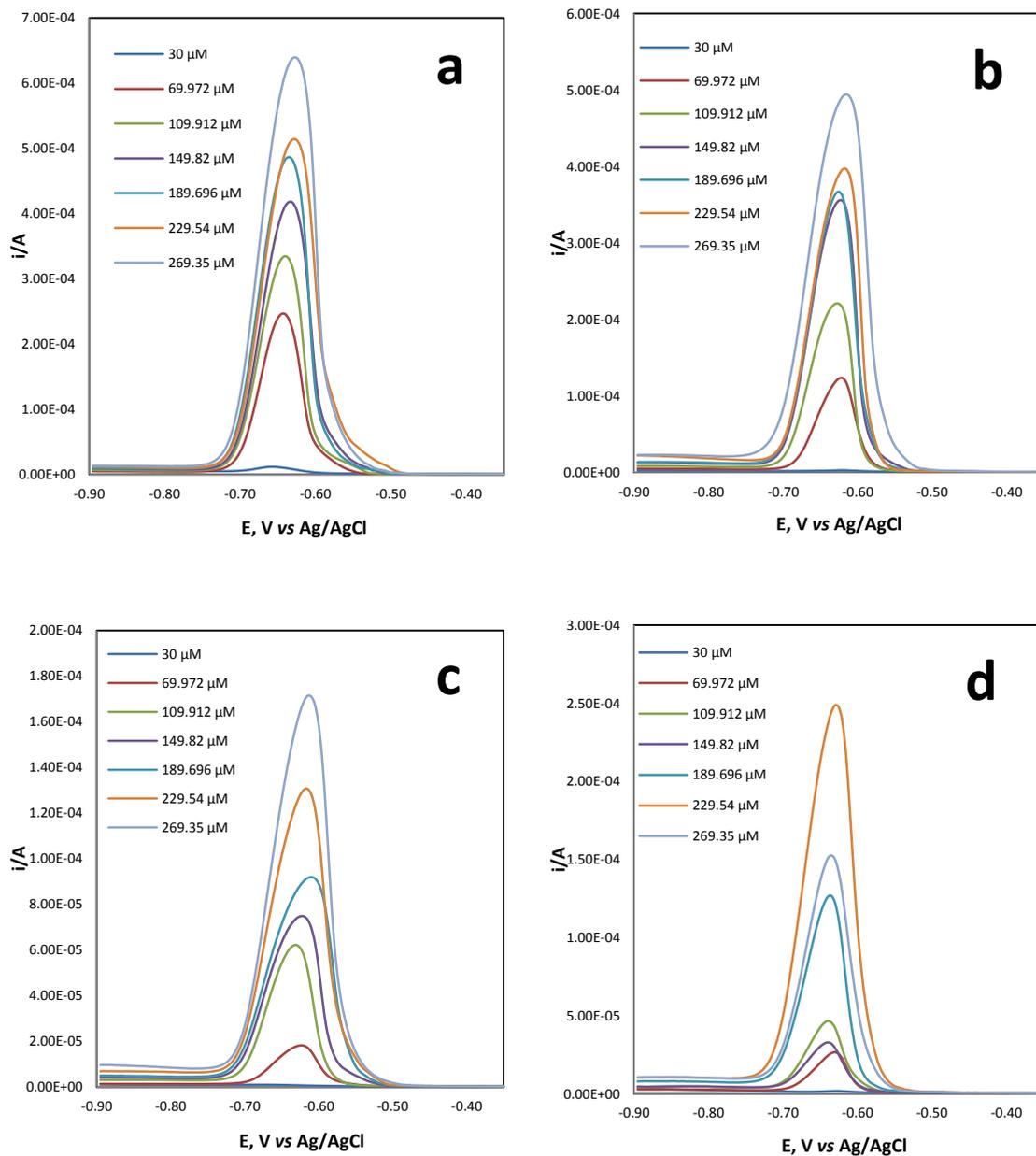


Figura 13. Voltamperograma de redisolución anódica para Cd(II) a diferentes concentraciones de Cd (II). El electrolito  $\text{HClO}_4$  0.01 M, empleando EPC modificados con residuos de café en **a)**40%, **b)**50%, **c)**60% y **d)**70% a un  $E_d$  -1.2 V,  $t_d=120\text{s}$  y una  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

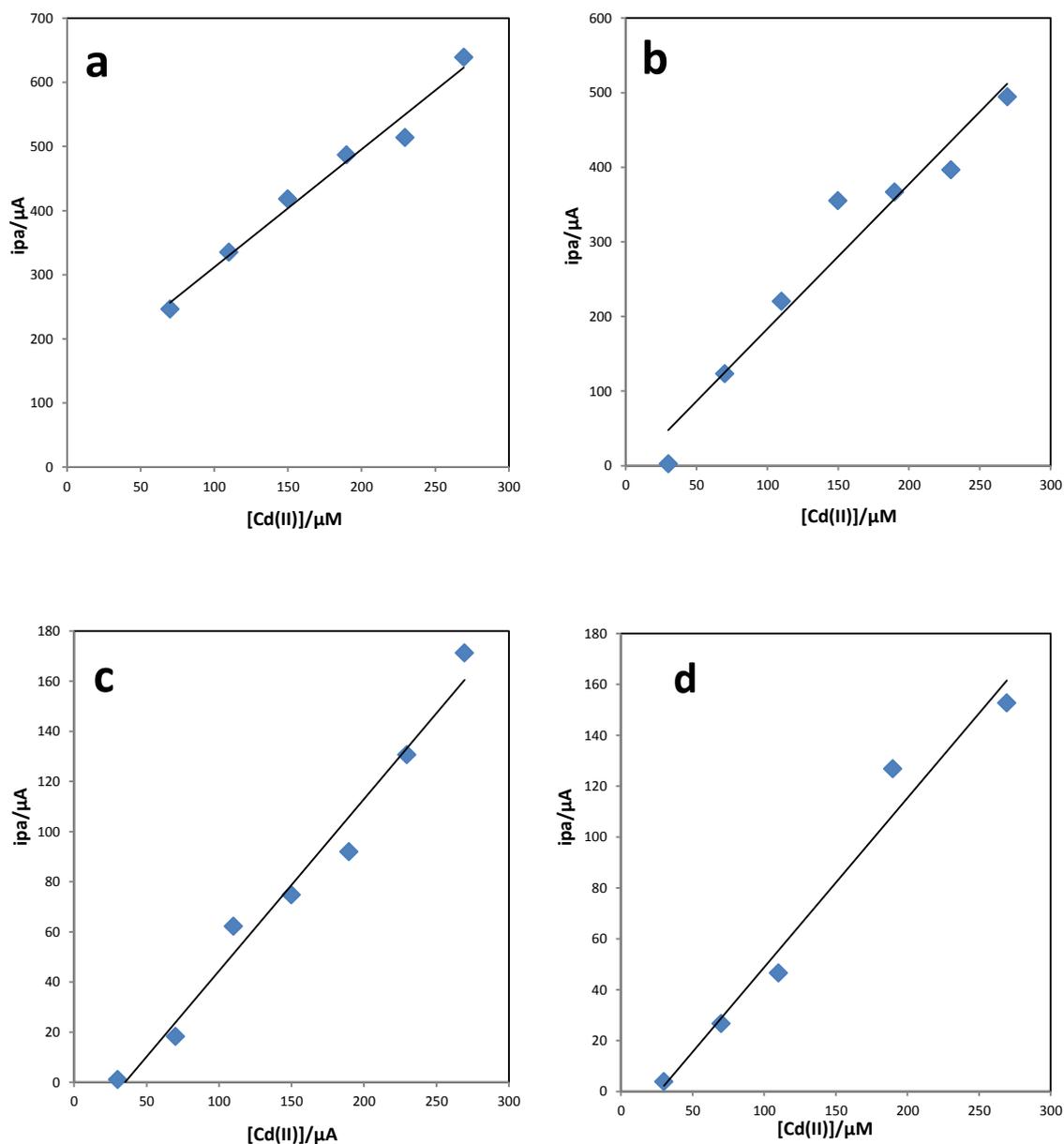


Figura 14. Relación de  $i_{pa}$  en función de la  $[Cd(II)]$ , respuesta obtenida con EPC modificados con residuos de café en a)40%, b)50%, c)60% y d)70%.

En la tabla 4, se presenta del análisis estadístico de los datos de la figura 14, obteniéndose que la sensibilidad en la respuesta química con el EPC modificado con 40% de residuos de café es mayor que la sensibilidad obtenida con los otros EPC modificados con residuos de café estudiados. Además, un comportamiento lineal fue obtenido de acuerdo al valor de  $r^2$  reportado en la tabla

4. Por otra parte, la utilización de EPC modificados con 70% de residuos de café presentó el peor desempeño de los electrodos estudiados. Dicho comportamiento, es debido a la disminución de la conductividad eléctrica provocada por el incremento en la cantidad de café presente en el electrodo.

**TABLA 4**  
**LIMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN CD (II)**

Electrodo	Ecuación Lineal $y[A]=mX[M]+b$	$r^2$	$\sigma$	L.D. x $10^4$ M	L.C. x $10^4$ M
Café 40%	$y=1.84078X+ 1.27 \times 10^{-4}$	0.974	0.00013877	2.26161	7.5387
Café 50%	$y=1.91854X - 6.49 \times 10^{-6}$	0.953	0.00018752	2.93229	9.7743
Café 60%	$y=0.68532x - 2.4 \times 10^{-5}$	0.9717	$5.9767 \times 10^{-5}$	2.61632	8.7211
Café 70%	$y=0.665594x - 1.77 \times 10^{-5}$	0.86	$6.491 \times 10^{-5}$	2.92566	9.7522

### 3.2.5. Efecto del tiempo de depósito y potencial de reducción sobre la intensidad de corriente para Cu(II).

Para optimizar las condiciones del electrodeposición del Cu(II) sobre los electrodos modificados se utilizó el mismo procedimiento experimental al descrito previamente para el Pb(II) y Cd(II). La velocidad de barrido y el rango de potencial estudiado fueron los mismos a los experimentos realizados en la sección 3.2.3.

En la figura 15, se presentan la superficie de respuesta del EPC modificado con 50% de residuos de café. Para el  $t_d$  de 75 s se observa que conforme se incrementa, aumenta la intensidad de corriente, obteniéndose el pico mas alto a un

$E_d$  de -0.8 V. Por lo tanto, con los resultados obtenidos con el EPC se eligió que un  $t_d$  de 75 s a una  $E_d$  de -0.8V son las mejores condiciones de trabajo para realizar la determinación de Cu(II) ya que se obtiene picos bien definidos.

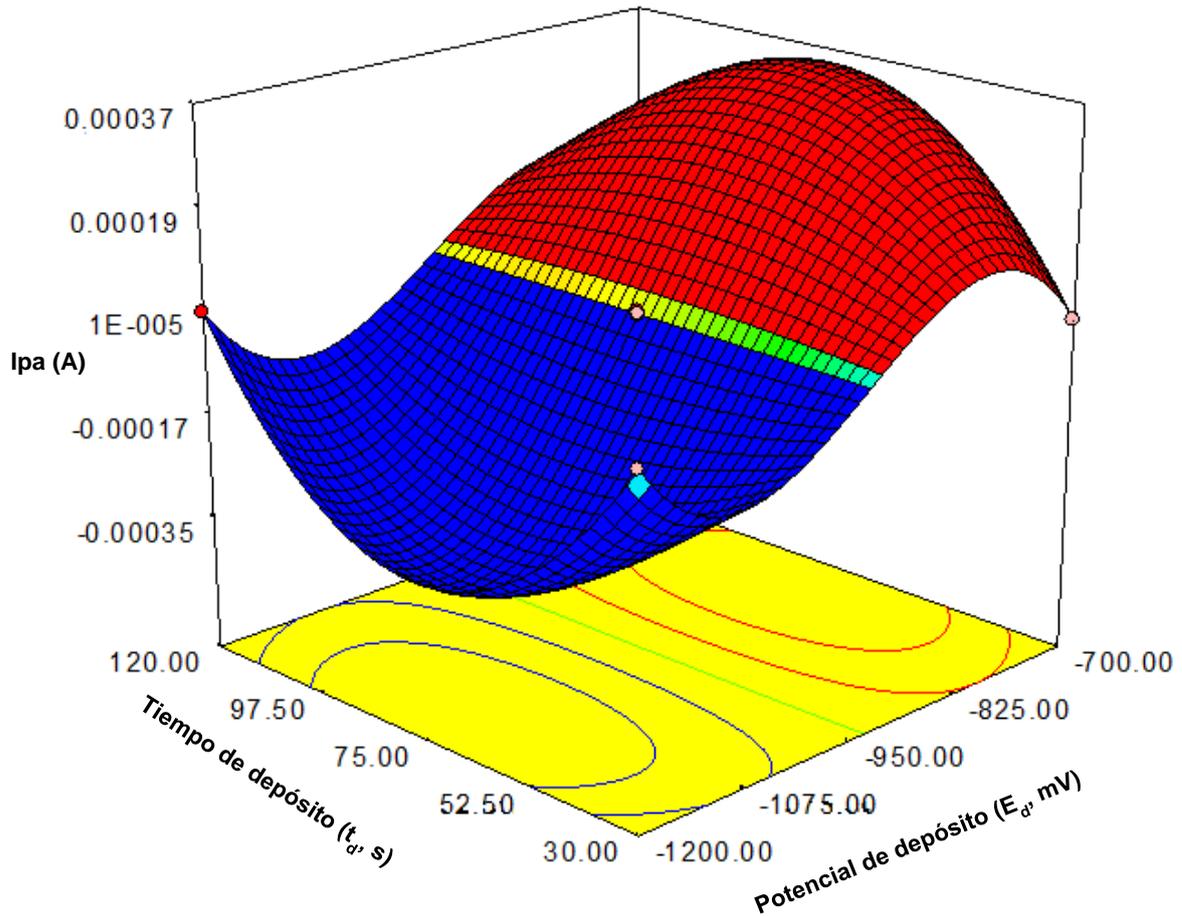


Figura 15. Superficie de respuesta del EPC con 50% café para Cu(II).

### 3.2.6. Estudio por voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial del Cu(II).

En la figura 16, se presentan los VRA para diferentes concentraciones de Cu(II) utilizando los EPC modificados con residuos de café. En los cuatro

electrodos estudiados se observa un incremento de la ipa con la concentración de Cu(II) a excepción del EPC modificado con 70% de residuo de café, en donde no ocurrió el proceso electroquímico de oxidación.

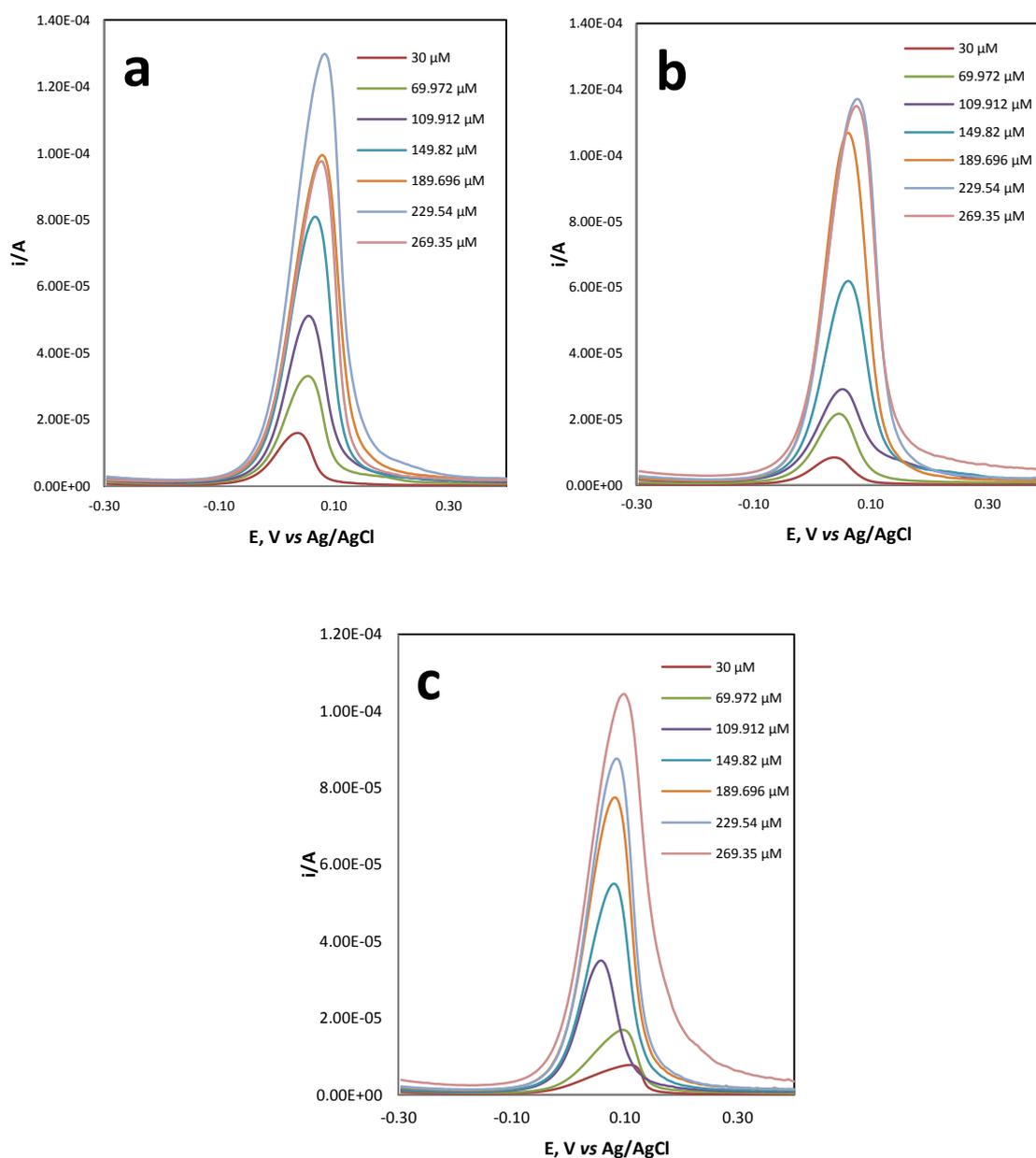


Figura 16. Voltamperograma de redisolución anódica para Cu(II) a diferentes concentraciones de Cu(II), empleando EPC modificados con residuos de café en **a)**40%, **b)**50% y **c)**60% y **d)**70% a un  $E_d$  -0.8 V,  $t_d=75s$  y una  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

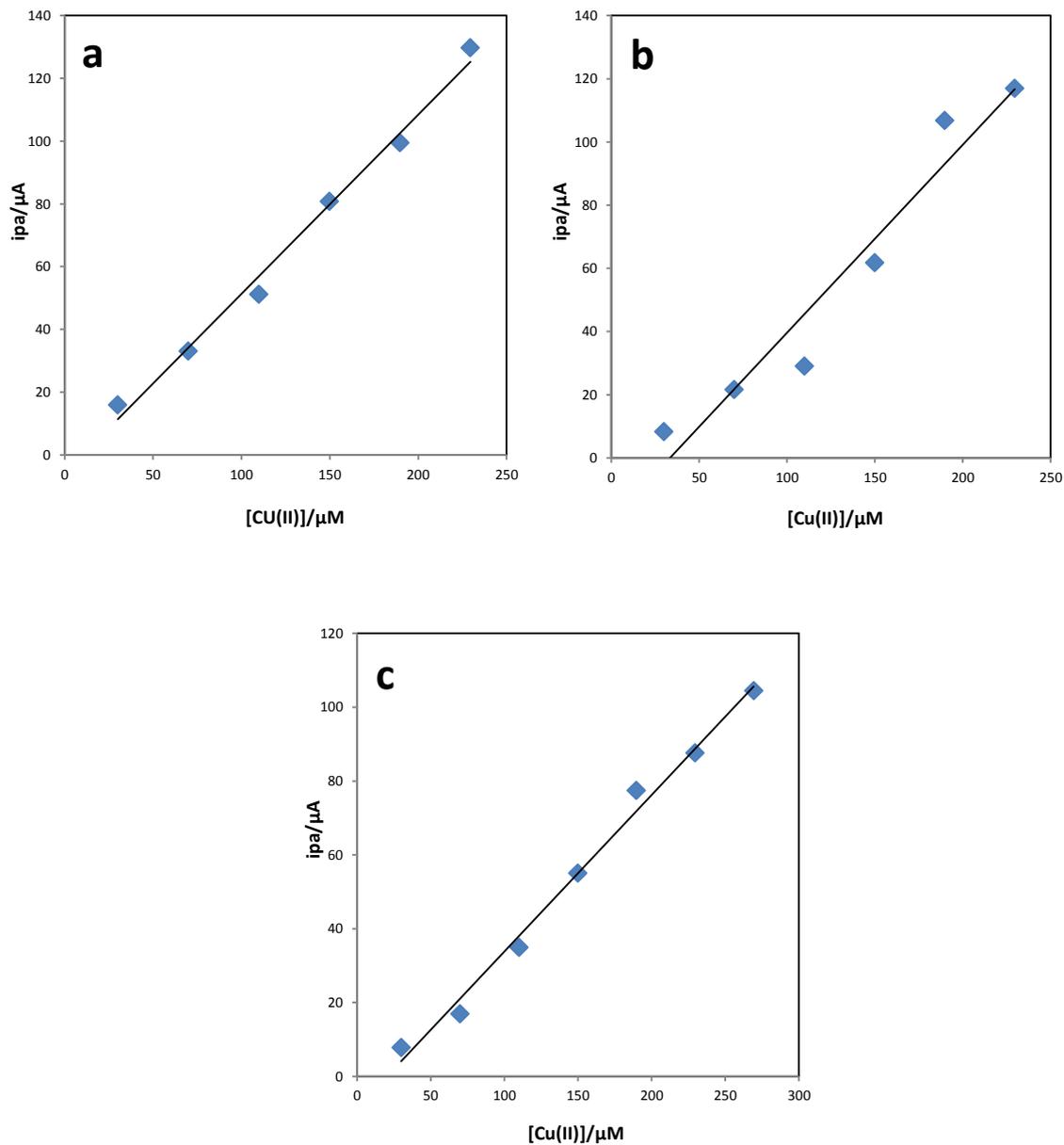


Figura 17. Relación de  $ip_a$  en función de la  $[Cu(II)]$ , respuesta obtenida con EPC modificados con residuos de café en a)40%, b)50%, y c)60%.

La figura 17 muestra las curvas de calibración para la cuantificación de [Cu(II)], en donde se observa el incremento de la ipa con el aumento de la concentración de Cu(II) en solución y las variables presentan una tendencia lineal de acuerdo al análisis estadístico que se muestra en la tabla 5. En el caso del electrodo con 70% de café no se detectó señal para la cuantificación de Cu(II).

El diferente comportamiento mostrado por los EPC modificados con respecto al metal a cuantificar se puede asociar a la mayor selectividad, siendo más selectivo para el Pb(II), seguido del C(II) y finalmente el Cu(II).

**TABLA 5**  
**LIMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN CU (II)**

Electrodo	Ecuación Lineal, $y[A]=mX[M]+b$	$r^2$	$\sigma$	L.D.x $10^4$ M	L.C.x $10^4$ M
Café 40%	$y=0.555112x - 3.14 \times 10^{-6}$	0.99	$4.6812 \times 10^{-5}$	2.52988	8.4329
Café 50%	$y=0.542475x - 1.11 \times 10^{-5}$	0.9232	$4.709 \times 10^{-5}$	2.60416	8.6805
Café 60%	$y=0.406269x - 5.23 \times 10^{-6}$	0.987	$3.9123 \times 10^{-5}$	2.88896	9.6299

## CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

El desarrollo del presente trabajo demostró la factibilidad de utilizar los EPC modificados con residuos de café para la determinación analítica de metales pesados (Pb, Cu y Cd). Estos electrodos, tienen la ventaja de requerir bajos tiempos de depósito, de mostrar una buena sensibilidad en la respuesta electroquímica y de obtener de manera rápida la concentración del analito de interés.

Los resultados obtenidos en la voltamperometría cíclica, demostraron que los EPC modificados con café presentaron una mayor sensibilidad en la respuesta electroquímica para los metales pesados estudiados en comparación con los EPC sin modificar. Esta mejoría en la respuesta puede ser atribuida a la capacidad del café para adsorber los metales pesados.

Los electrodos de pasta de carbón modificados con café presentaron una buena respuesta analítica para la determinación de Pb(II) mediante la técnica electroquímica llamada voltamperometría de redisolución anódica, obteniéndose un límite de detección de  $2 \times 10^{-4}$  M, el cual es comparable con los límites de detección reportados para otros electrodos de pasta de carbón químicamente modificados. Sin embargo, los EPC modificados con café tienen la ventaja de requerir un menor tiempo de depósito (120 s). En lo que respecta a la cuantificación del Cd(II), la curva de calibración mostró una pendiente más pequeña en comparación a la pendiente obtenida en los experimentos de cuantificación de Pb(II), para todos los electrodos modificados con residuos de

café, lo cual indica una menor sensibilidad hacia el Cd(II). En el caso del electrodo de 70% café, éste no mostró una buena respuesta analítica en la determinación del Cd(II).

Finalmente, los electrodos de pasta de carbón modificados con 50% de residuos de café pueden ser una alternativa viable para sustituir al electrodo de gota de mercurio en la determinación de Pb(II), Cd(II) y Cu(II), debido a que presentó una buena respuesta para la cuantificación de estos cationes y su menor toxicidad.

## **CAPÍTULO 6: RECOMENDACIONES**

Con el desarrollo de este trabajo se demostró la factibilidad técnica de utilizar los EPC modificados con café para la cuantificación de un solo metal en soluciones acuosas, sin embargo, es necesario realizar pruebas para la cuantificación de sistemas multimetálicos antes de su implementación a nivel industrial.

Los efluentes reales contienen compuestos que podrían interferir en la respuesta analítica de los electrodos de pasta de carbón modificados con residuos de café, por lo cual se recomienda evaluar su efecto en este tipo de electrodos.

Finalmente, los resultados experimentales obtenidos con los EPC modificados con residuos de café y los propuestos en esta sección permitirán el diseño de un sensor de iones metálico para su aplicación industrial y una futura aplicación en el desarrollo de un reactor electroquímico para el tratamiento de aguas residuales.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Roa, G., *Diseño y caracterización de Electroodos de Pasta de Carbono modificados con ciclodextrinas: Aplicación en la determinación de metales pesados y determinación de sus complejos de inclusión*, in *Departamento de Química*. 2003, Universidad Autónoma Metropolitana - Unidad Iztapalapa: México, D.F. p. 194.
2. Li, N.B., Luo, H.Q., Chen, G.N., *Differential pulse Anodic Stripping Voltammetric Determination of Traces of Copper with Tobramycin-Nafion Modified Electrode*. Analytical Sciences, 2004. **20**.
3. Dai, X., Nekrassova, O., Hyde, M. E., Compton, R. G., *Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic(III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(19): p. 5924-5929.
4. Greenleaf, M., *Instrumental Methods of Analysis with Lab*. 2009, Columbia: University of Missouri. 76.
5. Bioanalytical Systems Inc. *Instruction Manual for BASi EPSILON for Electrochemistry*. 2000 7 de Octubre de 2010]; Available from: [http://www.basinc.com/mans/EC\\_epsilon/index.html](http://www.basinc.com/mans/EC_epsilon/index.html).
6. Roa, G., Ramírez-Silva, M.T., Romero-Romo, M.A., Galicia L., *Determination of lead and cadmium using a polycyclodextrin-modified carbon paste electrode with anodic stripping voltammetry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003.
7. Ghiaci, M., Rezaei, B., Kalbasi, R.J., *High selectivity SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed-oxide modified carbon paste electrode for anodic stripping voltammetric determination of Pb(II)*. Talanta, 2007. **73**: p. 37-45.
8. Shams, E., Torabi, R., *Determination of nanomolar concentrations of cadmium by anodic-stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with zirconium phosphated amorphous silica*. Sensors and Actuators B, 2006: p. 86-92.
9. Goldcamp, M.J., Underwood, Melinda N., Cloud, Joshua L., Harshman, Sean., Ashley, Kevin, *An Environmentally Friendly, Cost-Effective Determination of Lead in Environmental Samples Using Anodic Stripping Voltammetry*. Journal of Chemical Education, 2008. **85**(7): p. 976
10. Abu-Shawish, H.M., Saadeh, S.M., Hussien, A.R., *Enhanced sensitivity for Cu(II) by a salicylidine-functionalized polysiloxane carbon paste electrode*. Talanta, 2008. **76**: p. 941-948.
11. Marino, G., Bergamini, M. F., Teixeira, F. S., Cavaleiro, T. G., *Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalized amorphous silica in the cadmium determination in a differential pulse anodic stripping voltammetric procedure*. Talanta, 2003. **59**(5): p. 1021-1028.
12. Mousavi, M.F., Rahmani, A., Golabi, S. M., Shamsipur, M., Sharghi, H., *Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of lead(II) with a 1,4-bis(prop-2'-enyloxy)-9,10-anthraquinone modified carbon paste electrode*. Talanta, 2001. **55**(2): p. 305-312.
13. Tesarova, E., Baldrianova, L., Hocevar, S. B., Svancara, I., Vytras, K., Ogorevc, B., *Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy*

- metals at antimony film carbon paste electrode*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(5): p. 1506-1510.
14. Cesarino, I., Marino, G., Matos, J.R., Gomes Cavalheiro, E.T., *Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalised SBA-15 nanostructured silica in the simultaneous determination of divalent lead, cooper and mercury ions*. *Talanta*, 2008. **75**: p. 15-21.
  15. Yantasee, W., Lin, Y., Fryxell G.E., Busche, B.J., *Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS)*. *Analytical Chimica Acta*, 2004. **502**: p. 207-212.
  16. Kalcher, K., Svancara, I., Metelka, R., Vytras, K., Walcarius, A., *"Heterogeneous Carbon Electrochemical Sensors"*, in *Encyclopedia of Sensors*, C.A. Grimes, E.C. Dickey, and M.V. Pishko, Editors. 2006, American Scientific Publishers (ASP): Stevenson Ranch (CA, U.S.A.). p. 283-430.
  17. Adams, R.N., *Carbon Paste Electrodes*. *Analytical Chemistry*, 1958. **30**(9): p. 1576.
  18. Kuwana, T., French, W. G., *Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode*. *Analytical Chemistry*, 1964. **36**(1): p. 241-242.
  19. Yao, H. and G.J. Ramelow, *Biomass-modified carbon paste electrodes for monitoring dissolved metal ions*. *Talanta*, 1998. **45**: p. 1139-1146.
  20. Alizadeh, T., Ganjali, Mohamad R., Nourozi, P., Zare, M., Hoseini, M., *A carbon paste electrode impregnated with Cd<sup>2+</sup> imprinted polymer as a new and high selective electrochemical sensor for determination of ultra-trace Cd<sup>2+</sup> in water samples*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011. **657**(1-2): p. 98-106.
  21. Ostapczuk, P., Valenta, P., Rützel, H., Nürnberg, H. W., *Application of differential pulse anodic stripping voltammetry to the determination of heavy metals in environmental samples*. *Science of The Total Environment*, 1987. **60**: p. 1-16.
  22. Ouyang, R., Zhu, Z., Tatum, C. E., Chambers, J. Q., Xue, Z., *Simultaneous stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) using a bimetallic Hg-Bi/single-walled carbon nanotubes composite electrode*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011. **656**(1-2): p. 78-84.
  23. Velázquez Jiménez, L.H., Torres Rodríguez, L.M., García de la Cruz, R.F., *Estudio electroquímico de la interacción de Pb<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup> acumulados en raíces de Typha latifolia con protones*, in *XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*. 2009: Puerto Vallarta, Jalisco.
  24. Wu, H.P., *Dynamics and Performance of Fast Linear Scan Anodic Stripping Voltammetry of Cd, Pb, and Cu Using In Situ-Generated Ultrathin Mercury Films*. *Analytical Chemistry*, 1996. **68**(9): p. 1639-1645.
  25. World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*. 3ra. ed, ed. W.H. Organization. Vol. 1. 2006, Geneva, Switzerland.
  26. Cui, X., Liu, G., Li, L., Yantasee, W., Lin, Y., *Electrochemical Sensor Based on Carbon Paste Electrode Modified with Nanostructured Cryptomelane-Type Manganese Oxides for Detection of Heavy Metals*. *Sensor Letters*, 2005. **3**: p. 16-21.
  27. Kefala, G.E., A. Voulgaropoulos, A. Sofoniou, M., *A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry*

- and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair.* Talanta, 2003. **61**(5): p. 603-610.
28. Oliveira, W., Franca, A., Oliveira, L., Rocha, S., *Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions.* Journal of Hazardous Materials, 2008. **152**(3): p. 1073-1081.
  29. Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Akutagawa, J., Tanada, S., *Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass.* Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **281**(1): p. 56-61.
  30. Cerino Córdova, F.J., Bustamante Alcántara, E., García Reyes, R.B., Díaz Flores, P.E., Soto Regalado, E., *Eliminación de metales pesados de solución acuosa utilizando residuos de café modificados químicamente,* in *III° Congreso Internacional sobre Gestión y Tratamiento Integral del Agua.* 2010: Córdoba, Argentina. p. 199-205.
  31. Kaikake, K., Hoaki, K., Sunada, H., Dhakal, R.P., Baba, Y., *Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium(II).* Bioresource Technology, 2007. **98**: p. 2787–2791.
  32. Centro de Estudios de las Finanzas Públicas, *El Mercado del café en México.* 2001, H. Congreso de la Unión: México, D.F.
  33. Allen, B.J., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.* 1980, Canadá: John Wiley & Sons.
  34. Kissinger, P.T. and W.R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry.* 1996, New York: Marcel Dekker, Inc.
  35. Alpuche-Aviles, M.A., J.E. Baur, and D.O. Wipf, *Imaging of Metal Ion Dissolution and Electrodeposition by Anodic Stripping Voltammetry–Scanning Electrochemical Microscopy.* Analytical Chemistry, 2008. **80**(10): p. 3612-3621.
  36. Anderson, J.E. and D.E. Tallman, *Graphite-epoxy mercury thin film working electrode for anodic stripping voltammetry.* Analytical Chemistry, 1976. **48**(1): p. 209-212.
  37. Batley, G.E. and T.M. Florence, *An evaluation and comparison of some techniques of anodic stripping voltammetry.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1974. **55**(1): p. 23-43.
  38. Batley, G.E. and T.M. Florence, *Determination of thallium in natural waters by anodic stripping voltammetry.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1975. **61**(2): p. 205-211.
  39. Estévez Hernández, O.L., *Furoiltiureas: naturaleza de sus complejos con CdCl<sub>2</sub> y HgCl<sub>2</sub> y su utilización en sensores electroquímicos.* 2006, Universidad de Cádiz: Cádiz. p. 472.
  40. Wang, J.L., J. Larson, D. D. Olsen, K., *Voltammetric sensor for uranium based on the propyl gallate-modified carbon paste electrode.* Electroanalysis, 1995(7): p. 247–250.
  41. Wang, J., Wang, J., Tian, B., Jiang, M., *Adsorptive Stripping Measurements of Chromium and Uranium at Iridium-Based Mercury Electrodes.* Analytical Chemistry, 1997. **69**(8): p. 1657-1661.
  42. Canpolat, E.Ç., Şar, E., Coşkun, N. Y., Cankurtaran, H., *Determination of Trace Amounts of Copper in Tap Water Samples with a Calix[4]arene Modified Carbon Paste Electrode by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry.* Electroanalysis, 2007. **19**(10): p. 1109-1115.

43. Estévez Hernández, O., Naranjo Rodríguez, I., Hidalgo de Cisneros, J.L., Reguera, E., *Evaluation of carbon paste electrodes modified with 1-furoylthioureas for the analysis of cadmium by differential pulse anodic stripping voltammetry*. *Sensors and Actuators B*, 2007. **123**: p. 488-494.
44. Forsberg, G., O'Laughlin, J. W., Megargle, R. G., Koirtyihann, S. R., *Determination of arsenic by anodic stripping voltammetry and differential pulse anodic stripping voltammetry*. *Analytical Chemistry*, 1975. **47**(9): p. 1586-1592.
45. Javanbakht, M., Divsar, F., Badiei, A., Fatollahi, F., Khaniani, Y., Ganjali, M. R., Norouzi, P., Chaloosi, M., Ziarani, G. M., *Determination of picomolar silver concentrations by differential pulse anodic stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with phenylthiourea-functionalized high ordered nanoporous silica gel*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(23): p. 5381-5386.
46. Adams, R.N., *Electrochemistry at Solid Electrodes*. Ed. Dekker. 1969, Nueva York.
47. Bond, A.M., *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. Ed. Dekker. 1980.
48. Li, H., et al., *Simultaneous determination of ultratrace lead and cadmium by square wave stripping voltammetry with in situ depositing bismuth at Nafion-medical stone doped disposable electrode*. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. **191**(1-3): p. 26-31.
49. Amézquita García, H.J., *Modificación de la capacidad adsorbente de fibras de carbón activado para la eliminación de metales pesados*, in *Facultad de Ciencias Químicas*. 2010, Universidad Autónoma de Nuevo León: San Nicolás de los Garza. p. 80.
50. Svobodova-Tesarova, E., Baldrianova, L., Stoces, M., Svancara, I., Vytras, K., Hocevar, S. B., Ogorevc, B., *Antimony powder-modified carbon paste electrodes for electrochemical stripping determination of trace heavy metals*. *Electrochimica Acta*. **In Press, Corrected Proof**.
51. Bustos Bustos, E., Chapman, T. W., Rodríguez-Valadez, F., Godínez, L. A., *Amperometric Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Using Gold Electrodes Modified with Starburst PAMAM Dendrimers and Prussian Blue*. *Electroanalysis*, 2006. **18**(21): p. 2092-2098.

# RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Jorge Estrada Aldrete

Candidato para el Grado de  
Maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: ELECTRODOS DE PASTA DE CARBON MODIFICADOS CON  
RESIDUOS DE CAFÉ PARA CUANTIFICAR METALES  
PESDOS EN SOLUCIÓN ACUOSA.

Campo de Estudio: Biosorción

Biografía:

Datos personales: Nacido en Tepic, Nayarit el 31 de Octubre de 1987,  
hijo de Jorge Estrada Herrera y María Elia Aldrete Barrera.

Educación: Licenciado en Ingeniería Química, graduado de la Facultad  
de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de  
Tepic en 2009.