



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

**DISEÑO DE UNA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA PARA LA DETERMINACIÓN
DE Cr(VI) EN MUESTRAS DE AGUA**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRA EN QUÍMICA**

PRESENTA

THANIA ALEXANDRA FERREIRA GARCÍA

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSÉ ANTONIO RODRÍGUEZ ÁVILA



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Dirección
Dean

Mineral de la Reforma, Hgo., a 12 de enero de 2018.

Número de control: ICBI-D 014 2018

Asunto: Permiso de impresión de Tesis

M. EN C. JULIO CESÁR LÉINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la candidata a Maestra en Química, **Q. Thania Alexandra Ferreira García**, quien presenta el trabajo **"Diseño de una técnica electroquímica para la determinación de Cr(VI) en muestras de agua"** después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido **autorizar la impresión** del mismo, una vez realizadas la correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los siguientes integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Dr. Alfredo Guevara Lara

SECRETARIO: Dra. María Elena Páez Hernández

VOCAL: Dr. José Antonio Rodríguez Ávila

SUPLENTE: Dra. Ma. Luisa Soares da Silva

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
Colonia Carboneras
Mineral de la Reforma Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx





Este trabajo de investigación se realizó en los laboratorios 1, 2 y de IR del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo bajo la dirección del Dr. José Antonio Rodríguez Ávila.

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en el congreso:

21st International Conference on Flow Injection Analysis and Related Techniques., con el trabajo titulado: On-line determination of Cr(VI) by adsorptive cathodic stripping voltammetry on a immobilized magnetic poly(ionic liquid) modified electrode. T. Alexandra Ferreira, José A. Rodríguez, Carlos A. Galán-Vidal, Enrique Barrado. Por la universidad estatal de San Petersburgo, San Petersburgo, Rusia, del 3 al 8 de septiembre del 2017.

Parte del trabajo se publicó en:

Thania Alexandra Ferreira, José Antonio Rodríguez, María Elena Páez-Hernández, Alfredo Guevara-Lara, Enrique Barrado y Prisciliano Hernández. Chromium(VI) Removal from Aqueous Solution by Magnetite Coated by a Polymeric Ionic Liquid-Based Adsorbent. *Materials*. 10 (2017) 502. doi:10.3390/ma10050502

La investigación se desarrolló gracias al proyecto PRODEP RedNIQAE con la colaboración de la Dra. Silvia Corona Avendaño y el Dr. Alberto Rojas Hernández.

Este trabajo se realizó en parte gracias al apoyo del proyecto CONACYT de ciencia básica “Síntesis y elucidación estructural de nano-polioxometalatos NiMo y NiW soportados y su relación con la actividad catalítica con clave número 256345.

El secreto de la felicidad no es hacer siempre lo que se quiere
Sino querer siempre lo que se hace

Leon Tolstoi

Dedicatorias

A mi familia: mi mamá, mis abuelos Walterio y Maty y a mi tía Lupi, que contribuyeron en mi formación personal y profesional, motivándome constantemente a luchar por mis sueños, gracias a ustedes me he convertido en la persona que soy ahora.

A mis tíos y a mis primos por siempre formar parte de mis logros.

A José Luis, por recordarme que la vida está llena de retos por conquistar y por ser la fuerza que me impulsa a seguir adelante.

A mis amigos, por permitirme aprender a su lado, por todos los momentos que hemos compartido y por el apoyo que me brindan en todo momento.

Esto es posible gracias a todos ustedes

Agradecimientos

A Dios por haberme permitido alcanzar un sueño más, por las oportunidades concedidas y por todas las puertas abiertas, por darme la fortaleza para seguir adelante y lograr mis metas y por todo lo que está por llegar.

A mi mamá, porque gracias a ti puedo culminar una etapa más en mi vida, por el esfuerzo, el apoyo, los desvelos, el sacrificio, los consejos y tu amor incondicional. Gracias por inspirarme con tu determinación y dedicación y por enseñarme a nunca darme por vencida.

A mi familia por su apoyo incondicional y por recordarme a cada momento que todo se puede lograr mientras pongas tu corazón y empeño.

A José Luis, por ser un pilar en mi vida, por apoyar mis sueños, por tu paciencia y por darme ese ejemplo de convicción todos los días, gracias por tu amor incondicional y por hacer de cada día un motivo más para sonreír y para salir adelante.

A mis increíbles amigos: Andy, Ray, Erik, Dany, Nan, Jesy, Abril, Edgar, por entrar en mi vida y llenarla de alegría, por dibujar una sonrisa en mi corazón cada día, por volverse parte de mi familia y hacer de esta etapa una experiencia increíble e inolvidable.

A mis compañeros del laboratorio, por brindarme su amistad y su apoyo: Isa, Richie, Ace, Dr Giaan, Yu, Irmita, Lupita, Ema, Juanfi, Dr Isra.

Al Dr. José Antonio, por permitirme trabajar con él, por su amistad, confianza y por todas las enseñanzas, por su paciencia y por todas las oportunidades que me brindó durante la maestría, que además de hacerme crecer en lo profesional me hicieron crecer personalmente, gracias por su apoyo incondicional.

A mi comité tutorial: El Dr. Guevara, la Dra. Luisa y la Dra. Páez, por sus contribuciones a mi trabajo, por sus consejos y sus enseñanzas a lo largo de la realización de mi proyecto, por el tiempo que me dedicaron y porque gracias a ustedes aprendí más que sólo química.

Índice general

Abreviaturas, símbolos y acrónimos.....	ix
Índice de Figuras.....	xii
Índice de Tablas.....	xiv
Resumen.....	xvi
1. ANTECEDENTES.....	1
1.1 Cromo en el medio ambiente.....	2
1.2 Adsorción de Cr(VI).....	5
1.2.1 Adsorbentes magnéticos.....	8
1.2.2 Líquidos iónicos.....	11
1.2.3 Poli (líquidos iónicos).....	13
1.3 Técnicas analíticas para la determinación de Cr(VI).....	15
1.3.1 Métodos espectroscópicos.....	15
1.3.2 Técnicas de separación instrumental.....	19
1.3.3 Técnicas electroquímicas.....	22
1.3.4 Electroodos modificados para la determinación de Cr(VI).....	27
1.4 Determinación en continuo.....	29
1.4.1 Determinación electroquímica en continuo.....	30
1.4.2 Diseño de celdas electroquímicas en continuo.....	32
2 . OBJETIVOS.....	34
Objetivos.....	35
2.1 General.....	35
2.2 Específicos.....	35
3. METODOLOGÍA.....	36
3.1 Reactivos, soluciones y equipo.....	37
3.2 Síntesis y caracterización de los adsorbentes para Cr(VI).....	38
3.3 Experimentos de adsorción.....	40
3.3.1 Sistemas en discontinuo.....	40
3.3.2 Sistemas en semi-continuo.....	41
3.4 Incorporación del adsorbente a un sistema electroquímico.....	42
3.4.1 Determinación electroquímica en discontinuo.....	43

3.4.2 Determinación electroquímica de Cr(VI) en continuo	44
3.5 Validación de la metodología	46
3.6 Preparación de las muestras	47
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
4.1 Caracterización de los adsorbentes para Cr(VI)	50
4.2 Estudios de adsorción	51
4.2.1 Sistemas en discontinuo	51
4.2.2 Sistemas en semi-continuo. Cinética de adsorción	54
4.3 Incorporación del adsorbente a un sistema electroquímico	56
4.3.1 Determinación electroquímica en un sistema en discontinuo	57
4.3.2 Optimización de las variables electroquímicas	60
4.3.3 Determinación de Cr(VI) mediante DP-AdCSV	62
4.4 Determinación en continuo de Cr(VI) mediante AdCSV	64
4.4.1 Validación de la metodología propuesta	64
5. Conclusiones	73
6. Referencias	74

Abreviaturas, símbolos y acrónimos

AdCSV	Voltamperometría de redisolución catódica adsorptiva
AES	Espectroscopía de emisión atómica
AIBN	Azobisisobutironitrilo
ASV	Voltamperometría de redisolución anódica
AuNPs	Nanopartículas de oro
CE	Electroforesis Capilar
CSV	Voltamperometría de redisolución catódica
DDE	Diagrama de Distribución de Especies
DP-AdCSV	Voltamperometría de redisolución catódica adsorptiva mediante diferencial de pulsos
DPV	Voltamperometría diferencial de pulsos
DTPA	Ácido dietilentriaminopentaacético
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
EGDMA	Dimetilacrilato de etilenglicol
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
E_p	Potencial de pico (voltamperometría)
EPA	Agencia de protección ambiental
ET	Electrodo de trabajo
ETAAS	Espectroscopía de absorción atómica electrotérmica
FAAS	Espectroscopía de absorción atómica en llama
Fe_3O_4	Magnetita
FIA	Análisis de inyección en flujo
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
GCE	Electrodo de carbón vítreo
HMDE	Electrodo de gota de mercurio

HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
IARC	Agencia internacional para la investigación del cáncer (por sus siglas en inglés)
IC	Cromatografía iónica
ICP	Plasma acoplado inductivamente
I_p	Corriente de pico (voltamperometría)
IL	Líquido iónico
LOD	Límite de detección
LOL	Límite de linealidad
LOQ	Límite de Cuantificación
LSV	Voltamperometría de barrido lineal
MAA	Ácido metaacrílico
mM	Milimolar
MS	Espectrometría de masas
ms	Milisegundos
mV	Milivolts
$mV s^{-1}$	Milivolts por segundo
$M\Omega$	Mega Ohms
μ	Micro
μA	Micro Amper
μC	Micro Coulomb
μg	Microgramo
NOM	Norma Oficial Mexicana
nm	Nanómetros
NMX	Norma Mexicana
PIL	Poli(líquido iónico)
P_{zc}	Punto de carga cero
RPIPC	Cromatografía de par iónico en fase inversa

RSD	Desviación estándar relativa
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SPE	Electrodo serigrafiado
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
WHO	Organización mundial de la salud (por sus siglas en inglés)

Índice de Figuras

Figura 1.	Diagrama de distribución de especies para el Cr(VI) a) [Cr(VI)]=0.96 μM b) [Cr(VI)]=5 mM	3
Figura 2	Diagrama de Pourbaix para el sistema cromo-agua. El $\text{pCr}^{\text{VI}}=6.0$ ($50 \mu\text{g L}^{-1}$)	4
Figura 3	Esquema de los métodos de preparación de partículas magnéticas con recubrimientos poliméricos	10
Figura 4	Estructura de los IL más comunes a base de imidazolio	12
Figura 5	Ejemplos de monómeros empleados para la síntesis de poli(líquidos iónicos) (PILs) donde X puede ser un anión orgánico o inorgánico	14
Figura 6	Obtención de nanopartículas poliméricas entrecruzadas por co-polimerización [48]	15
Figura 7	Reacción entre la 1,5-difenilcarbazida y Cr(VI)	17
Figura 8	Mecanismo de detección por espectroscopía de impedancia propuesto por Wei <i>et al.</i> [78]	23
Figura 9	Etapas de acumulación y redisolución en AdCSV	26
Figura 10	Metodologías para la modificación de electrodos	28
Figura 11	Configuraciones más empleadas para celdas electroquímicas en continuo. ET: Electrodo de trabajo	33
Figura 12	Esquema general de la síntesis de los adsorbentes magnéticos	39
Figura 13	Sistema de determinación en continuo propuesto para la determinación de Cr(VI). ES: electrolito soporte Britton-Robinson H_3BO_3 0.01 M, H_3PO_4 0.01 M y CH_3COOH 0.01 M, M: muestra, BP: bomba peristáltica, V: válvula de inyección de 4 vías, R: residuos, D: detector	45

Figura 14	Incorporación del adsorbente al sistema de determinación en continuo y etapas del proceso de determinación.	45
Figura 15	Espectros de Infrarrojo (FT-IR) obtenidos para los adsorbentes a) Fe_3O_4 ; b) Fe_3O_4 -MAA; c) Fe_3O_4 -MAA-IL, Fe_3O_4 -IL	50
Figura 16	Micrografías de SEM para los adsorbentes sintetizados a) Fe_3O_4 ; b) Fe_3O_4 con recubrimiento polimérico	51
Figura 17	Efecto del pH en las isotermas de adsorción de a) Fe_3O_4 ; b) Fe_3O_4 -MAA; c) Fe_3O_4 -MAA-IL; d) Fe_3O_4 -IL. Valores de pH evaluados: 2.0 y 6.5. Cantidad de adsorbente: 8.0 mg	52
Figura 18	Cinética de adsorción. A) Capacidad de adsorción (q_e) respecto al tiempo y B) velocidad de adsorción respecto al tiempo (pH= 2.0) a) Fe_3O_4 -MAA, b) Fe_3O_4 -MAA-IL, c) Fe_3O_4 -IL	56
Figura 19	Efecto de la composición de la pasta de carbono. En A) la respuesta del electrodo modificado con Fe_3O_4 -LI en la solución blanco y en presencia de Cr(VI) (3.5 mM) y en B) el efecto de la cantidad de adsorbente a) electrodo de pasta de carbono b) 3% Fe_3O_4 c) 5% Fe_3O_4	58
Figura 20	Voltamperogramas para la reducción de Cr(VI) (3.5 mM) variando la velocidad de barrido a) 10 b) 25 c) 50 d) 75 e) 100 mV s^{-1}	60
Figura 21	Fenómenos de transferencia de masa. Gráfico de corriente de acuerdo a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido a) Electrodo Fe_3O_4 -IL ($R^2=0.992$) b) CPE ($R^2=0.989$)	61
Figura 22	Efecto de los factores de control en la señal analítica	66
Figura 23	Comparación de la sensibilidad al utilizar diferentes matrices a) agua destilada, b) agua desionizada, c) agua potable	67

Índice de Tablas

Tabla 1	Equilibrios químicos empleados para la construcción del diagrama de distribución de especies y del diagrama de Pourbaix [1,3]	5
Tabla 2	Ejemplos de adsorbentes descritos para la remoción de Cr(VI)	7
Tabla 3	Adsorbentes magnéticos, mecanismo de síntesis y aplicación	11
Tabla 4	Ejemplos de metodologías para la determinación de cromo empleando técnicas espectroscópicas	18
Tabla 5	Técnicas instrumentales de separación para la determinación de cromo	21
Tabla 6	Técnicas para la determinación electroquímica de Cr(VI)	24
Tabla 7	Técnicas voltamperométricas para la determinación de Cr(VI)	26
Tabla 8	Ejemplos de determinación electroquímica en continuo para iones metálicos	31
Tabla 9	Relación molar de los adsorbentes sintetizados (mmol)	39
Tabla 10	Relaciones peso/peso utilizadas para la elaboración de los electrodos de trabajo	43
Tabla 11	Datos cinéticos obtenidos a partir de un modelo de tanque agitado a pH=2.0	55
Tabla 12	Intervalo evaluado de pH, así como E_p e I_p obtenidos	59
Tabla 13	Valores óptimos de los parámetros electroquímicos	62
Tabla 14	Parámetros analíticos obtenidos para los electrodos en estudio	63
Tabla 15	Matriz de diseño de parámetros de Taguchi	65

Tabla 16	Parámetros analíticos de las líneas de calibrado evaluando diferentes matrices	68
Tabla 17	Resultados obtenidos al evaluar la precisión del método	68
Tabla 18	Iones interferentes evaluados en la determinación en continuo de Cr(VI)	70
Tabla 19	Comparación de concentraciones encontradas empleando el método propuesto, contra las encontradas mediante la metodología oficial	71

Resumen

El Cr(VI) es un elemento carcinogénico y mutagénico y debido a su solubilidad en agua, se encuentra biodisponible. En años recientes el desarrollo de métodos analíticos para su determinación ha sido un tema de interés y las técnicas electroquímicas plantean una opción viable: son simples, sensibles, requieren instrumentación menos costosa que la mayoría de las técnicas instrumentales convencionales y permiten la especiación de los estados de oxidación del cromo sin tratamiento previo de la muestra. Este trabajo propone el uso de una técnica voltamperométrica para la determinación de Cr(VI). El trabajo se divide en cuatro etapas. Considerando que los poli (líquidos iónicos) poseen la capacidad de actuar como intercambiadores iónicos al ser usados como adsorbentes para Cr(VI), la primer etapa corresponde a la síntesis y caracterización de adsorbentes magnéticos con recubrimiento a base de cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio. La segunda etapa consiste en la evaluación del sólido en la retención de Cr(VI), donde se obtuvo que la presencia del líquido iónico mejora la capacidad de adsorción del sólido y su afinidad hacia Cr(VI). La tercer etapa es la incorporación del sólido seleccionado $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-IL}$ en un sistema electroquímico en discontinuo para la determinación de Cr(VI) mediante DPV-AdCSV, usando electrodos de pasta de carbono. La pasta de carbono y las variables electroquímicas y de redisolución se optimizaron para la obtención de las líneas de calibrado. La cuarta etapa consiste en la determinación en continuo de Cr(VI) donde el adsorbente magnético es retenido en la superficie de un SPE en una celda de choque frontal aplicando un campo magnético externo. La adsorción del Cr(VI) se lleva a cabo sobre el sólido magnético, posteriormente se realiza su redisolución y se aplica un barrido de potencial en sentido catódico. Las variables de control se evaluaron con un diseño de parámetros de Taguchi. Los parámetros analíticos se obtuvieron empleando las condiciones óptimas y se evaluaron de acuerdo a lo establecido por la IUPAC. El método propuesto es una optativa viable para la determinación en continuo de Cr(VI) en muestras de agua potable.

1. ANTECEDENTES

1.1 Cromo en el medio ambiente

El cromo es un elemento que pertenece al grupo de los metales de transición. Los dos estados de oxidación más abundantes en el medio ambiente y más estables son Cr(III) y Cr(VI); sus propiedades fisicoquímicas y su reactividad química y bioquímica difieren de manera significativa. El Cr(III) es considerado nutriente fundamental en trazas relacionado al metabolismo de la glucosa y lípidos en mamíferos y además sus compuestos se encuentran de manera natural en el suelo, agua y rocas [1,2].

La fuente principal de Cr(VI) está asociada a actividades antropogénicas. Distintas sales de Cr(VI) se emplean en la industria, por ejemplo, en la metalurgia, en la fabricación de pigmentos, en el curtido de pieles, entre otros [3]. El Cr(VI) es una especie altamente tóxica, causa daños en la piel y problemas respiratorios al ser inhalado, los compuestos de Cr(VI) son considerados carcinogénicos y mutagénicos capaces de afectar hígado y riñones debido a su alto potencial oxidativo y su capacidad para formar radicales libres [1].

Los compuestos de Cr(VI) son usualmente solubles en agua, por lo que se encuentran biodisponibles y su movilidad en el medio ambiente es importante, es por ello que la especiación y cuantificación de Cr(VI) principalmente en medios acuosos ha adquirido gran interés en las últimas décadas.

Debido a lo anterior, organizaciones internacionales como la agencia de protección ambiental de los estados unidos (EPA), la organización mundial de la salud (WHO), así como normativas mexicanas (NOM-127-SSA1-1994) han establecido un límite máximo permisible de Cr(VI) de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ($9.6 \times 10^{-4} \text{ mM}$) en agua de consumo humano [4-6]; por otro lado, la agencia internacional para la investigación sobre el cáncer (IARC) ha clasificado al Cr(VI) como una especie potencialmente tóxica, situándolo como un agente carcinogénico del grupo I [7]. Debido a lo anterior el diseño de técnicas analíticas que permitan realizar la cuantificación de Cr(VI) ha adquirido gran importancia en las últimas décadas.

El Cr(VI) existe en diferentes especies dependiendo las condiciones del medio como el pH y la concentración, siendo las especies predominantes: H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, según se muestra en el diagrama de distribución de especies de la Figura 1. En la Figura 1a se muestra el diagrama obtenido usando la concentración máxima permisible de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ($9.6 \times 10^{-4} \text{ mM}$) y en 1b el diagrama se realizó a una concentración de 5 mM , con la finalidad de observar la dependencia en la concentración. Los equilibrios utilizados en la construcción del diagrama se muestran en la Tabla 1.

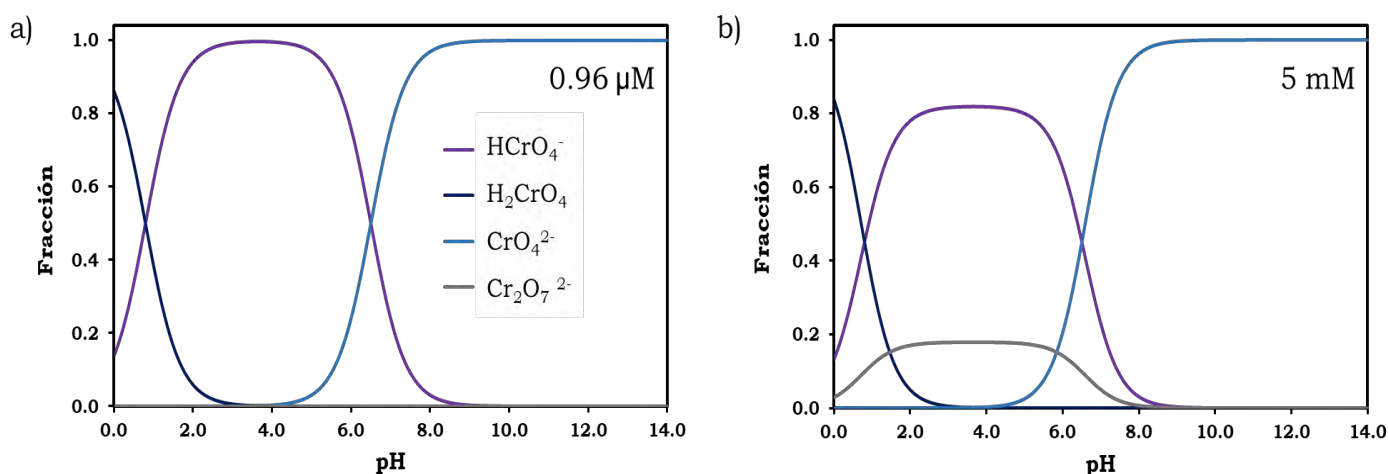


Figura 1. Diagrama de distribución de especies para el Cr(VI) **a)** $[\text{Cr(VI)}]=0.96 \mu\text{M}$ **b)** $[\text{Cr(VI)}]=5 \text{ mM}$

En los diagramas de la Figura 1 se observa que la presencia del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, está condicionada a la concentración de cromo total en el medio. Sin embargo, al emplear concentraciones por debajo del límite máximo permisible ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) la especie predominante es el HCrO_4^- .

La Figura 2 muestra el diagrama de Pourbaix para las especies Cr(VI), Cr(III) y cromo(0) a un pCr'' de 6.0 considerando la concentración máxima permisible de Cr(VI) en agua potable. En la Figura 2 se observa que el Cr(III) es la especie de cromo termodinámicamente más estable en condiciones ácidas de pH (reductoras). El Cr(III) predomina a valores de pH menores a 3.5, mientras que a

valores mayores, comienza a hidrolizarse y dar lugar a la formación de hidroxocomplejos. El Cr(VI), principalmente se encuentra como HCrO_4^- en un intervalo de pH de 0 a 6.5 y como CrO_4^{2-} a valores de pH superiores a 6.5.

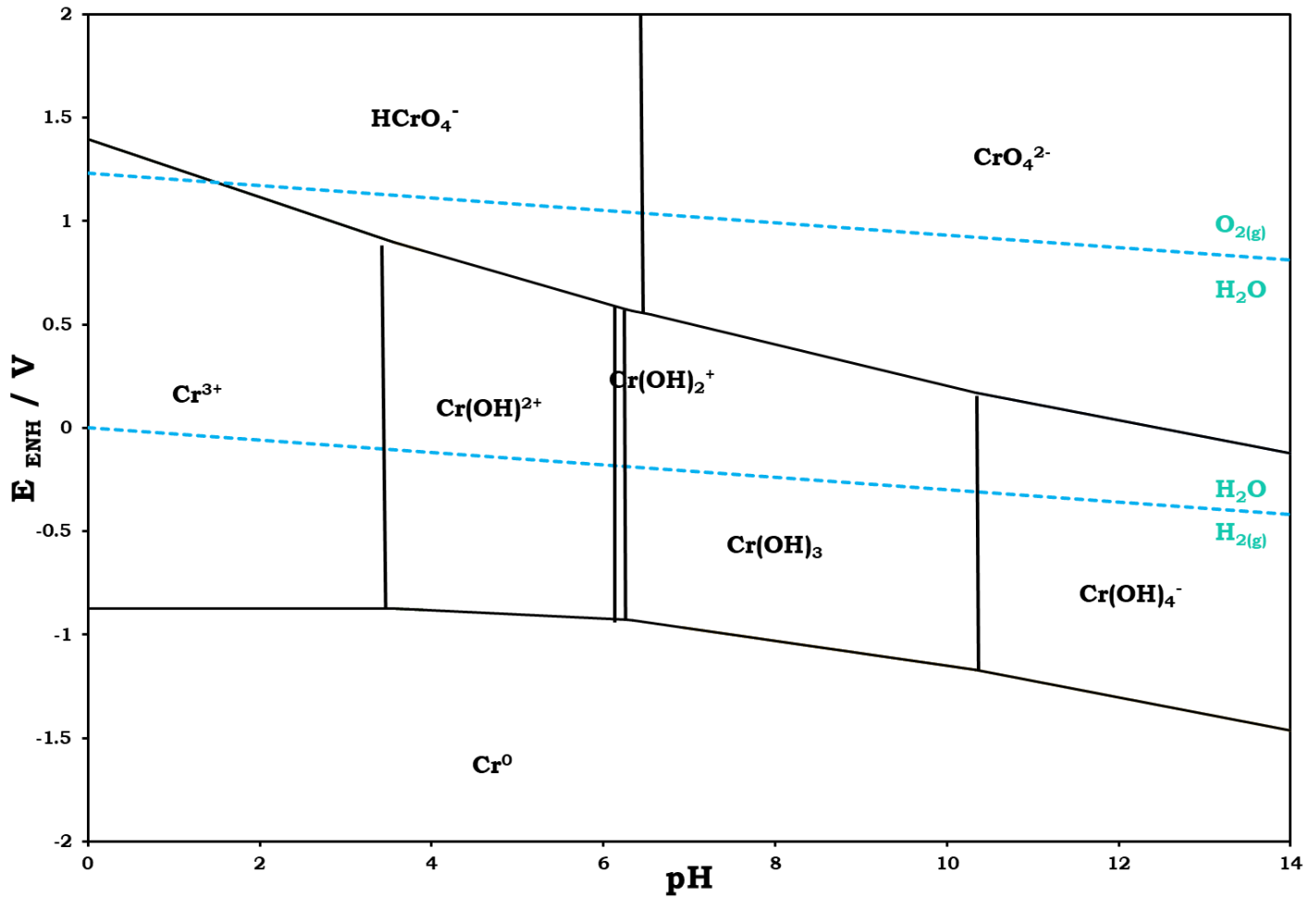


Figura 2. Diagrama de Pourbaix para el sistema cromo-agua. El $\text{pCr}^{3+} = 6.0$ ($50 \mu\text{g L}^{-1}$)

El diagrama de pourbaix permite conocer las condiciones de pH y potencial bajo las cuales cada una de las especies de cromo es estable en solución. Los equilibrios redox que se emplearon para la elaboración del diagrama se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Equilibrios químicos empleados para la construcción del diagrama de distribución de especies y del diagrama de Pourbaix [1,3]

Equilibrios ácido-base	log K
$H_2CrO_4 \rightleftharpoons H^+ + HCrO_4^-$	-0.80
$HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{2-}$	-6.55
$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	-1.64
Equilibrios redox	E°_{ENH} (V)
$7H^+ + 3e^- + HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 4H_2O$	1.396
$6H^+ + 3e^- + HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr(OH)^{2+} + 3H_2O$	1.325
$5H^+ + 3e^- + HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr(OH)_2^+ + 2H_2O$	1.199
$4H^+ + 3e^- + HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + H_2O$	1.073
$5H^+ + 3e^- + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + H_2O$	1.204
$4H^+ + 3e^- + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Cr(OH)_4$	0.997
$3e^- + Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr^0$	-0.753
$2H^+ + 3e^- + Cr(OH)^{2+} \rightleftharpoons Cr^0 + H_2O$	-0.682
$2H^+ + 3e^- + Cr(OH)_2^+ \rightleftharpoons Cr^0 + 2H_2O$	-0.557
$3H^+ + 3e^- + Cr(OH)_3 \rightleftharpoons Cr^0 + 3H_2O$	-0.430
$4H^+ + 3e^- + Cr(OH)_4 \rightleftharpoons Cr^0 + 4H_2O$	-0.223
$\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	1.230
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000

1.2 Adsorción de Cr(VI)

Debido a la presencia de metales pesados en agua, en este caso Cr(VI), se han desarrollado técnicas para su remoción. Dentro de las técnicas de separación se utilizan comúnmente métodos de ultrafiltración [8], extracción líquido-líquido [9], intercambio iónico [10], detoxificación en presencia de microorganismos [11], precipitación química o adsorción [12].

Las técnicas de adsorción son las más populares como métodos de separación y purificación debido a las ventajas que presentan sobre las otras técnicas como procesos de separación más limpios, ya que al no generar desechos se minimiza la contaminación secundaria, como sucede con la precipitación; bajo costo en comparación a las resinas de intercambio, alta eficiencia, uso mínimo de solventes orgánicos, fácil manejo y reusabilidad del adsorbente, además de que es posible sintetizar adsorbentes “a la medida” que posean las características necesarias para tener el comportamiento deseado de acuerdo al analito de interés.

Otra característica importante de la adsorción es la posibilidad de recuperar la especie adsorbida, ya sea que se trate de un agente tóxico o una sustancia de interés, lo que hace que los adsorbentes puedan ser utilizados no solo en técnicas de separación y purificación, sino también en técnicas de preconcentración.

Para la adsorción de Cr(VI) se ha evaluado un gran número de adsorbentes, por ejemplo arcillas [13], nanocomposites [14, 15], carbones activados [12, 16], zeolitas [12] bioadsorbentes [17-20] y más recientemente partículas magnéticas [21].

En la Tabla 2 se muestran algunos ejemplos descritos de adsorbentes para la remoción de Cr(VI) en medio acuoso, así como su capacidad de adsorción y las condiciones óptimas de trabajo.

De acuerdo a Mohan y colaboradores, la adsorción de Cr(VI) puede llevarse a cabo principalmente siguiendo dos mecanismos [12]:

- Adsorción directa de Cr(VI) en la superficie del adsorbente
- Reducción de Cr(VI) a Cr(III) y posterior adsorción en la superficie del adsorbente

Tabla 2. Ejemplos de adsorbentes descritos la para remoción de Cr(VI)

Adsorbente	pH de adsorción	Capacidad de adsorción (mg g⁻¹)	Referencia
Silica funcionalizada con imidazolio	2.5	152.0	[3]
Nanopartículas de magemita	2.5	1.4	[12]
Cáscara de nuez	4.0	2.3	[12]
Carboximetilcelulosa	2.0	5.1	[12]
Quitosano	4.0	154.0	[12]
Arcilla	4.6	10.6	[13]
Nanocomposite quitosano-Fe-nanofibras de carbono/polivinil acetato	5.2	80.0	[15]
Carbón activado derivado de copolímero de acrilonitrilo-divinilbenceno	2.0	80.0	[16]
Biomasa de <i>Acinetobacter junii</i>	2.0	10.5	[17]
Maghemita	2.5	15.6	[20]

El mecanismo depende del pH, ya que este valor determina la especie predominante de cromo y la carga superficial del adsorbente. También depende de la velocidad de agitación, el tamaño de partícula, la concentración de Cr(VI) y el tipo de adsorbente [12]; sin embargo, cabe mencionar que cuando se trata del análisis de muestras, el Cr(VI) puede ser reducido a Cr(III) en presencia de materia orgánica en condiciones ácidas de pH [12], permitiendo la presencia de fenómenos de complejación entre grupos electrodonadores que puedan estar presentes en la superficie del adsorbente y las especies catiónicas de Cr(III), por lo que es necesario considerar este fenómeno con la finalidad de proponer un mecanismo de adsorción [22].

Los mecanismos de retención más comunes de Cr(VI) involucran: interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno o formación de complejos.

1.2.1 Adsorbentes magnéticos

Los materiales magnéticos han probado ser herramientas útiles, principalmente a micro y nano escala en campos de aplicación como remediación ambiental, medicina y técnicas de separación y purificación [23-25]. Entre estos materiales, los óxidos de hierro magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) han sido utilizados en la remoción de metales pesados de agua [25]. Los óxidos de hierro son considerados adsorbentes versátiles debido a su bajo costo y a que sus propiedades magnéticas, dependen principalmente de su tamaño, característica que puede modificarse de acuerdo al mecanismo de síntesis [26]. Por ello se han desarrollado diferentes estrategias para su síntesis que permitan la obtención de productos con características controladas [25]. Entre las técnicas de obtención de partículas magnéticas se destacan las técnicas sol-gel, microemulsión, descomposición térmica y co-precipitación de sales de hierro en medio básico, esta última es la más comúnmente utilizada ya que es sencilla, reproducible y permite obtener sólidos de elevada pureza [25, 27].

Las propiedades de los materiales magnéticos, así como su estabilidad dependen también de la homogeneidad de las partículas y de su capacidad de dispersión. Sin embargo, las partículas magnéticas tienden a la formación de agregados y en medios muy ácidos pueden perder su integridad y descomponerse con facilidad [23, 25]. El pH de la solución puede determinar la estabilidad de las partículas en soluciones acuosas debido a la presencia de cargas en la superficie: a valores de pH cercanos al punto de carga cero (P_{zc}) (6.5-7.3 en el caso de la magnetita) la carga superficial es pequeña o nula, por lo que es posible la formación de agregados y con ello la precipitación de las partículas magnéticas, mientras que a valores por debajo o por encima del P_{zc} existe mayor repulsión de cargas, lo que lleva a una mayor repulsión otorgando estabilidad a la dispersión [26].

Para evitar la formación de agregados y la oxidación de las partículas, es necesario llevar a cabo el recubrimiento del centro magnético con materiales orgánicos o inorgánicos funcionalizados, que permitan evitar la alta aglomeración

de las partículas y la degradación química, además de modificar las propiedades superficiales para aplicaciones específicas [26].

Recientemente el uso de adsorbentes que combinen porosidad y propiedades magnéticas ha sido propuesto para el tratamiento del agua [27] ya que estos materiales reducen la contaminación secundaria al ser fácilmente removidos del medio con la ayuda de un campo magnético externo [28].

Los materiales normalmente empleados como adsorbentes se dividen en tres clases: adsorbentes a base de sílice modificada con grupos C_{18} , C_8 , fenilo, $-CN$ o $-NH_2$; adsorbentes a base de carbono y adsorbentes poliméricos. Estas tres clases de materiales pueden ser utilizadas para el recubrimiento de partículas magnéticas con la finalidad de mejorar la selectividad del adsorbente. Dentro de los materiales poliméricos, los polímeros entrecruzados son capaces de incrementar la capacidad de adsorción de los sólidos debido al número de sitios de interacción disponibles [14, 29].

Las características de los adsorbentes basados en estructuras poliméricas (porosidad, composición química y tamaño de poro) pueden ser controladas con la elección de los reactivos y la cantidad de agente entrecruzante utilizada en la polimerización [29]. Por lo cual los materiales poliméricos fueron seleccionados en este proyecto para la síntesis de los adsorbentes de $Cr(VI)$.

Existen cuatro mecanismos de síntesis para la obtención de adsorbentes magnéticos con recubrimientos poliméricos (Fig. 3) [23]. En el primer mecanismo de síntesis las partículas magnéticas y el polímero son sintetizados de manera individual y mezclados posteriormente. Sin embargo, la baja solubilidad del polímero usualmente presenta una desventaja y los compósitos obtenidos son heterogéneos. El segundo mecanismo consiste en la síntesis de las partículas magnéticas en presencia del polímero. Sin embargo, es difícil controlar el tamaño de partícula y, nuevamente, la solubilidad del polímero es un problema durante la reacción. El tercer mecanismo es el más común, ya que las partículas son sintetizadas de manera separada y es posible controlar las condiciones de

reacción para obtener partículas homogéneas, posteriormente se lleva a cabo la polimerización. El último mecanismo consiste en la síntesis *in situ* de las partículas magnéticas y el polímero. Sin embargo el control que se tiene sobre la formación de las partículas en esta reacción es escaso [23].

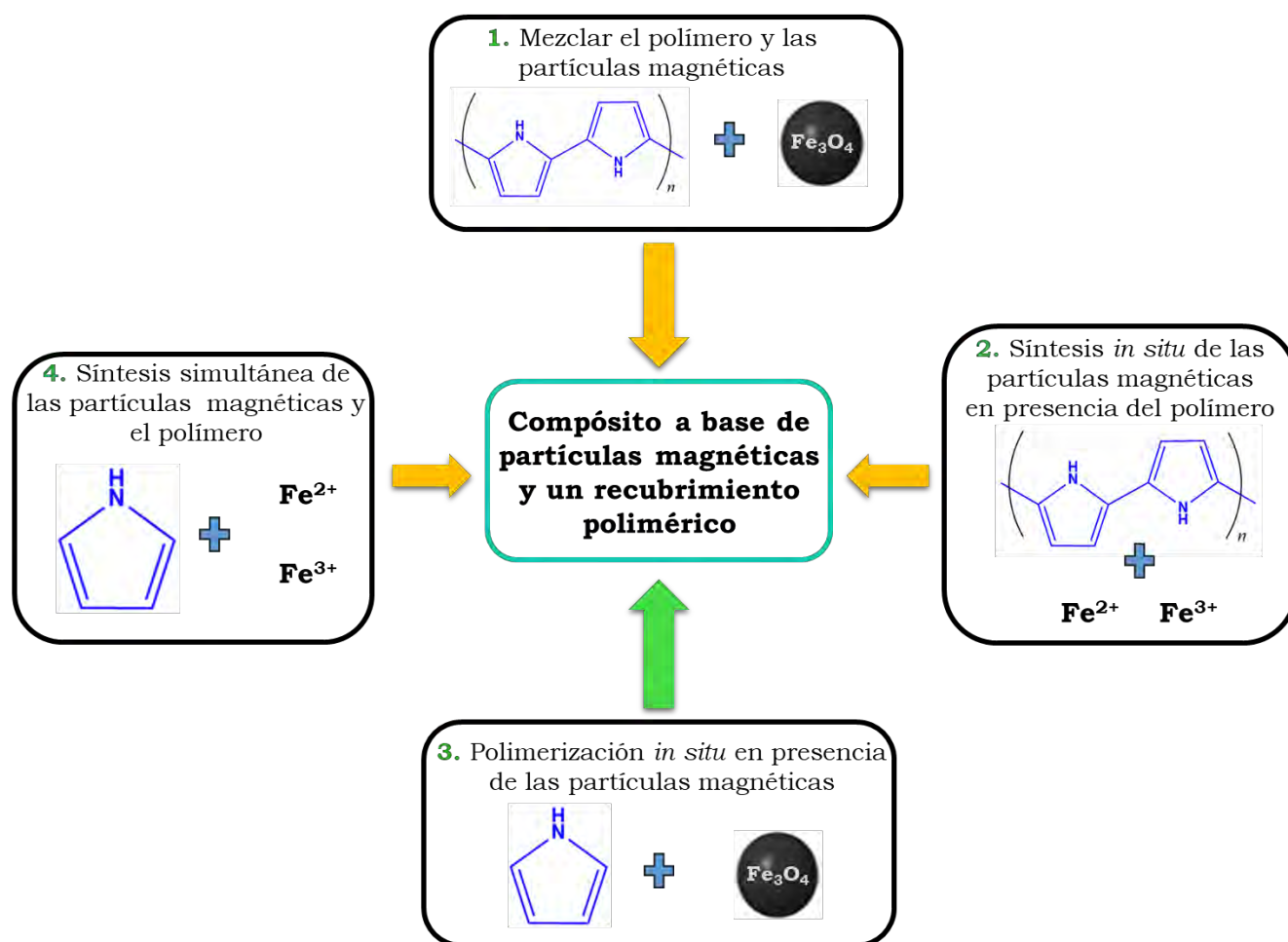


Figura 3. Esquema de los métodos de preparación de partículas magnéticas con recubrimientos poliméricos

En la Tabla 3 se mencionan algunos ejemplos de adsorbentes magnéticos descritos, el mecanismo de síntesis empleado para su obtención y sus aplicaciones.

Tala 3. Adsorbentes magnéticos, mecanismo de síntesis y aplicación

Partícula magnética	Polímero	Mecanismo de síntesis	Aplicación	Ref.
Fe ₃ O ₄	Polipirrol	3	Adsorción de Cr(VI)	[30]
Fe ₃ O ₄	Ác. Oleico y Ác. hexanoico	2	-	[31]
γ-Fe ₂ O ₃	Polidopamina	3	Adsorción de Cr(VI)	[32]
γ-Fe ₂ O ₃	Polirodanina	3	Separación de metales	[25]
Fe ₃ O ₄	Cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio	3	Adsorbente de petróleo	[27]
Fe ₃ O ₄	Polipirrol	3	Adsorción de Cr(VI)	[33]
Fe ₃ O ₄	Polianilina/sílice	3	Adsorción y reducción de Cr(VI)	[34]
Fe ₃ O ₄	Polietilenglicol	3	Adsorción de Ni(II), Cu(II), Cd(II), Cr(VI)	[35]
Fe ₃ O ₄	4-vinilpiridina Metronidazol	3	Adsorción de metronidazol	[36]

Otro tipo de materiales que ha sido estudiado en años recientes para la modificación de partículas magnéticas son los líquidos iónicos a base de metilimidazolio, los cuales se abordarán a continuación.

1.2.2 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (ILs) son sales que se encuentran en estado líquido a temperaturas menores a los 100°C y han llamado la atención debido a sus propiedades como: buena estabilidad química y térmica, presión de vapor despreciable, baja inflamabilidad, buena conductividad iónica y ventana electroquímica amplia. [37-39]. Los ILs más comunes son sales de *N,N'*- dialquil

imidazolio y sus propiedades químicas y físicas dependen tanto del grupo unido al nitrógeno del imidazolio, como del contraión, que puede ser una especie orgánica o inorgánica, en la Figura 4 se muestra la estructura general de los IL más comúnmente empleados a base de imidazolio [40].

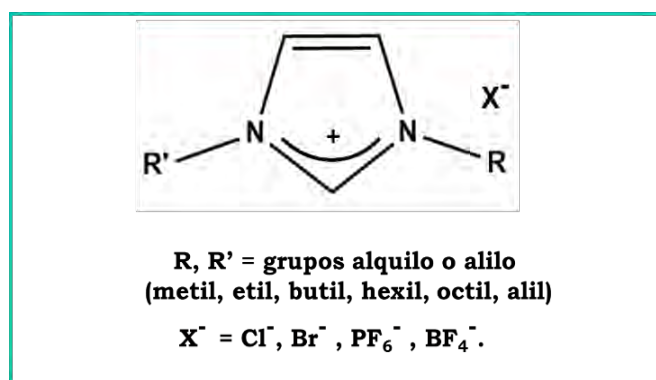


Figura 4. Estructura de los IL más comunes a base de imidazolio

Estos compuestos han sido ampliamente utilizados en áreas como síntesis orgánica e inorgánica, electroquímica y técnicas de separación. Se ha descrito su uso en técnicas para la separación de compuestos bioactivos [41], así como para la separación de iones metálicos de soluciones, siendo los derivados de imidazolio en su forma protonada potenciales agentes quelantes para Cr(VI) [3]. Los ILs facilitan la separación de diversos analitos gracias a mecanismos que involucran: la formación de enlaces de hidrógeno, interacciones π - π , interacciones electrostáticas o formación de complejos de coordinación; sin embargo, en su estado líquido estas interacciones no son selectivas [41-43].

Dentro del área de la electroquímica, también ha sido descrito el uso de IL para la modificación de electrodos o bien como disolventes. En el año 2006 Maleki *et al* [44] propusieron el uso de un electrodo a base de hexafluorofosfato de *n*-octilpiridinio como aglutinante para la preparación de un electrodo de pasta de carbono. El resultado descrito por el autor fue baja corriente de fondo y alto rendimiento electroquímico debido a que los IL presentan una amplia ventana de

potencial, baja resistencia y propiedades de intercambio iónico controlables, lo que permite obtener electrodos selectivos y sensibilidad en la determinación [44, 45].

En años recientes los ILs han sido inmovilizados sobre soportes sólidos [29] con la finalidad de ser usados como materiales adsorbentes en técnicas de extracción y separación. Entre los soportes sólidos se ha descrito el uso de sílice o soportes poliméricos, donde son retenidos mediante la formación de enlaces covalentes o por adsorción [37, 38]. El uso de ILs soportados mejora el comportamiento de éstos frente a la adsorción de Cr(VI) aumentando la capacidad de adsorción y selectividad del soporte [3,28]. De manera alternativa, es posible inmovilizar los ILs usándolos como monómeros para la preparación de polímeros denominados poli(líquidos iónicos) [41].

1.2.3 Poli (líquidos iónicos)

Cuando los ILs contienen en su estructura alquenos, pueden ser utilizados como monómeros para la obtención de compuestos poliméricos, dando lugar a los poli (líquidos iónicos) (PILs). Algunos ejemplos de estructuras monoméricas empleadas en la síntesis de PILs se muestran en la Figura 5 donde X puede ser un anión orgánico o inorgánico [46, 47].

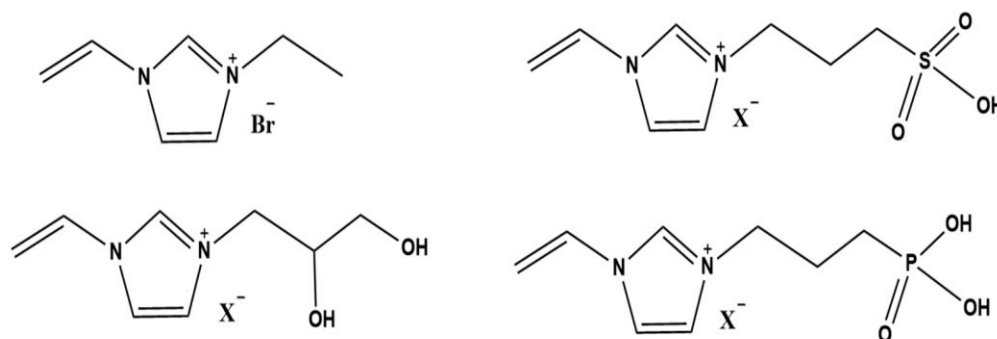


Figura 5. Ejemplos de monómeros empleados para la síntesis de poli (líquidos iónicos) (PILs)

Estos compuestos han llamado la atención debido a sus propiedades físicas y químicas que han permitido su aplicación como conductores o adsorbentes [46]. Además, su vida útil después de ser reutilizados es mucho mayor que la de los ILs soportados mediante adsorción sobre un sólido. Los PILs se obtienen generalmente a partir de reacciones de polimerización radicalaria de los monómeros del IL.

Yuan *et al.* (2013) describieron la síntesis de nanopartículas núcleo-coraza empleando PILs y núcleos orgánicos e inorgánicos para su aplicación en técnicas de separación [47], permitiendo combinar las propiedades químicas de los IL con las dimensiones de las nanopartículas, lo que amplifica las características superficiales, dando origen a un nuevo tipo de materiales poliméricos. Con la finalidad de preservar la morfología de los polímeros, así como el tamaño de poro en la estructura y su selectividad se han utilizado agentes entrecruzantes, siendo el dimetilacrilato de etilenglicol (EGDMA) el más empleado.

Xiong y colaboradores propusieron una estructura para el PIL empleando un agente entrecruzante, la cual se muestra en la Figura 6 [48].

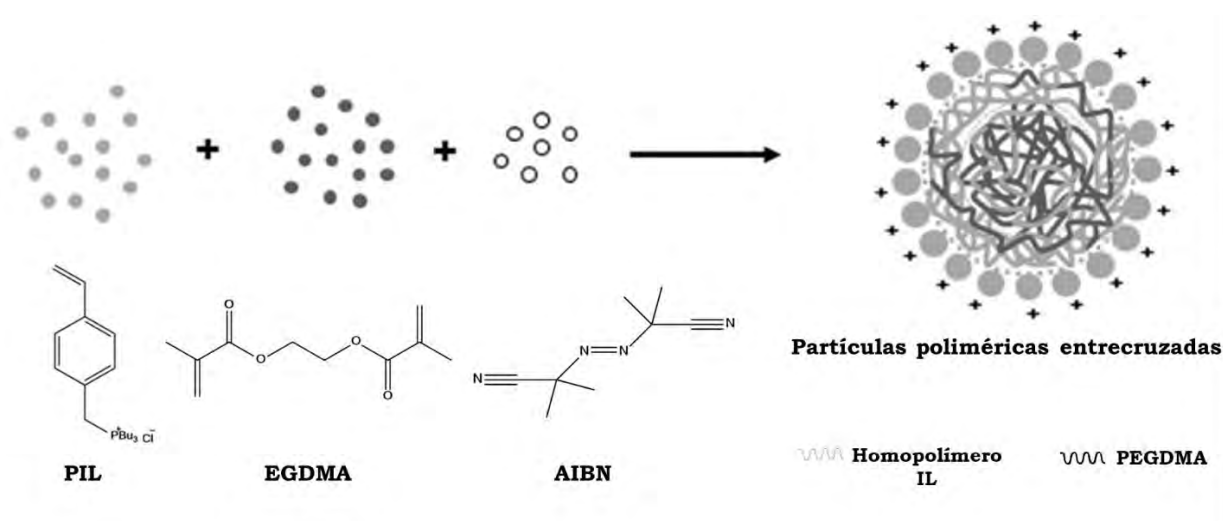


Figura 6. Obtención de nanopartículas poliméricas entrecruzadas por co-polimerización [48]

Se ha observado que el tamaño del poro depende de la proporción de agente entrecruzante empleado y de la longitud de la cadena alquílica unida al imidazolio.

Por tanto, la capacidad de adsorción del sólido mejora cuando la cadena hidrocarbonada es más corta, debido a que existe un menor impedimento estérico [41].

Por otra parte, se ha descrito también la incorporación de ILs en polímeros molecularmente impresos lo que mejora aún más la selectividad hacia analitos de interés [41]. A pesar de que existen estudios de adsorbentes basados en PILs en diversas áreas de aplicación, la información respecto a la determinación electroquímica de Cr(VI) empleando estos materiales en la modificación de electrodos es escasa. Este trabajo evalúa la integración de un poli (líquido iónico) en la determinación voltamperométrica de Cr(VI) en muestras de agua potable.

1.3 Técnicas analíticas para la determinación de Cr(VI)

Existe un gran número de técnicas analíticas para realizar la determinación de cromo en muestras acuosas. En este apartado se discutirán las técnicas convencionales para su detección: espectroscopía atómica (FAAS, ETAAS e ICP-MS) [39, 49, 50] y espectrofotometría UV-Vis [6]. Otras técnicas que han sido empleadas para determinar cromo incluyen métodos de cromatografía de líquidos y métodos electroquímicos [1].

1.3.1 Métodos espectroscópicos

Los métodos más empleados para detección de cromo son la espectrofotometría UV-Vis, la espectrometría de absorción atómica (FAAS y ET-AAS) y la

espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Sin embargo, los métodos espectroscópicos tienen sus desventajas: son complicados, consumen una gran cantidad de tiempo, y existen problemas relacionados a la manipulación de la muestra, lo que trae como consecuencia la pérdida de analito.

La técnica de UV-Vis es la más empleada para la determinación de Cr(VI), ya que es la metodología establecida por la normativa mexicana (NMX-AA-044-SCFI-2014) [53], por lo que es un método de referencia. El método colorimétrico se basa en la adición de la 1,5-difenilcarbazida a la solución de Cr(VI) en medio ácido (pH=2.0). La especie predominante HCrO_4^- reacciona con la difenilcarbazida lo que da lugar a la formación de un complejo color magenta, formado como consecuencia de la oxidación de la difenilcarbazida a difenilcarbazona la cual compleja al Cr(III) obtenido de la reducción del Cr(VI), según se muestra en la Figura 7 [51]. Luego de la adición de la carbazida, es posible obtener una coloración estable entre 5 y 10 minutos, en los que debe ser medida la absorbancia a una longitud de onda de 540 nm [52, 53].

La intensidad del color se relaciona directamente con la concentración de Cr(VI) en la muestra. El límite instrumental para esta técnica es de $5.0 \mu\text{g L}^{-1}$ [53].

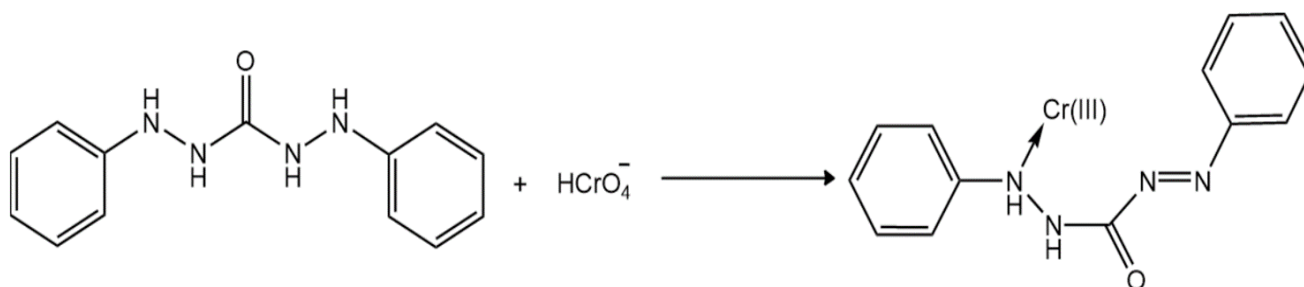


Figura 7. Reacción propuesta entre la 1,5-difenilcarbazida y Cr(VI)

Las técnicas de espectroscopía atómica, han sido propuestas debido a sus bajos límites de cuantificación y a que requieren volúmenes de muestra bajos. Estas han sido ampliamente utilizadas para la determinación de iones metálicos en muestras acuosas ya que son capaces de determinar concentraciones menores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

Una desventaja de estas técnicas es que solo permiten analizar la concentración de cromo total. Por lo cual, las metodologías para su determinación requieren de estrategias de separación previas al análisis que permiten realizar procedimientos de limpieza y pre-concentración de la muestra, siendo posible la separación de la especie de interés del cromo.

Es importante mencionar que la presencia de materia orgánica en la muestra es capaz de llevar a cabo la reducción de Cr(VI) en medio ácido, por lo que las muestras deben ser preservadas en medio básico hasta el momento de la determinación.

Al utilizar la técnica de plasma acoplado inductivamente cuando la matriz contiene compuestos que contengan átomos de Cl o C, se ve afectada por interferencia de iones poli atómicos como $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{37}\text{Cl}^{14}\text{NH}^+$ y $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$ [50].

En la Tabla 4 se muestran algunas de las metodologías para la determinación de cromo empleando técnicas de detección espectroscópica, sus límites de detección, así como la técnica de utilizada para el-tratamiento previo de la muestra.

Tabla 4. Ejemplos de metodologías para la determinación de cromo empleando técnicas espectroscópicas

Especie	Técnica de preparación	Fase aceptora/Agente complejante	Técnica de detección	LOD $\mu\text{g L}^{-1}$	Ref .
Cr(VI) y Cr(III)	Extracción en fase sólida dispersiva	Oxido de grafeno magnético/trietilen triamina	FAAS	1.4	[54]
Cr(VI)	Extracción en fase sólida	Resina clorometilada de estireno-divinilbenceno	FAAS	0.034	[55]
Cr(VI)	Intercambio iónico	Amberlita XAD-16	FAAS	45	[56]
Cr(VI) y Cr(III)	Extracción por punto nube	bis-[2-Hidroxi-1-naftaldehido] tiourea /Triton X-100	FAAS	0.18	[57]
Cr(VI) y Cr(III)	Adsorción	<i>Funaria hygrometrica</i> inmovilizado en polisilicato	FAAS	0.145	[58]
Cr(VI) y Cr(III)	Microextracción líquido-líquido dispersiva	TBP	ET-AAS	0.002	[49]
Cr(VI)	Microextracción controlada térmicamente	[HMIM][PF ₆]/pirrolidina ditiocarbamato de amonio	ET-AAS	0.002	[39]
Cr(VI)	Extracción líquido-líquido	Acetato de etilo/H ₂ O ₂	ET-AAS	0.050	[59]
Cr(VI)	Extracción por punto nube	Triton X-100/ dibromofenilfluorona	ET-AAS	0.01	[60]
Cr(VI) y Cr(III)	Extracción en fase sólida en continuo	Sílica C ₁₈ / Dietil ditiocarbamato de sodio	ET-AAS	0.016	[61]
Cr(VI) y Cr(III)	Intercambio iónico	Amberlita IRA910, gel-DPTH	ICP-MS	0.009 0.030	[50]
Cr(VI) y Cr(III)	Adsorción	<i>Funaria hygrometrica</i> inmovilizado en polisilicato	ICP-MS	0.15	[58]

Tradicionalmente las técnicas de separación y especiación no cromatográficas ofrecen buenos resultados en cuanto a límites de detección y sensibilidad de las metodologías, como se muestra en la Tabla 4, además de que son más baratas y simples que los métodos cromatográficos, los cuales se describen a continuación.

1.3.2 Técnicas de separación instrumental

Las técnicas de separación instrumental como la cromatografía de líquidos o la electroforesis capilar permiten realizar la especiación en sistemas en continuo al combinar estas técnicas con sistemas de detección espectroscópicos [50, 62], lo que permite disminuir los tiempos de análisis. En el caso de la determinación de Cr(VI) existen diversas estrategias para lograr este objetivo [63]:

- Adición de reactivos selectivos a una de las especies de cromo, Cr(VI) o Cr(III) [62].
- Adsorción de Cr(VI) y Cr(III) y posteriormente realizar una elución bajo condiciones que permitan retener solo una de la especies.
- Uso de adsorbentes funcionalizados que permitan retener una de las especies mientras la otra permanece en solución.

Las técnicas de separación para especies de cromo comprenden normalmente cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) y electroforesis capilar (CE). HPLC es una técnica conveniente para la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI) ya que es una técnica versátil debido a la diversidad de mecanismos de separación de los que dispone, principalmente: cromatografía de fase inversa, cromatografía iónica y cromatografía de par iónico [63, 64].

En la técnica de cromatografía iónica, las especies de cromo son separadas en columnas rellenas con resinas de intercambio iónico. Las columnas de

intercambio aniónico son utilizadas para retener directamente Cr(VI), mientras que el Cr(III) es eluido de la columna o retenido si se plantea la formación de un complejo con carga negativa. De manera similar es posible retener ambos analitos usando un arreglo paralelo de columnas. La cromatografía iónica puede acoplarse a sistemas de detección espectroscópica como los mencionados en el apartado anterior [1].

Las técnicas de HPLC y cromatografía iónica son técnicas de separación efectivas para la especiación de cromo empleando agentes quelantes, entre estos se ha descrito el uso de ditizona, β -dicetonas, derivados de ditiocarbamato, EDTA y 1,5-difenilcarbazida [62]. La cromatografía iónica y la cromatografía de par iónico son capaces de separar especies polares e iónicas mientras que la cromatografía en fase inversa permite la separación de compuestos no polares o poco polares. La técnica de fase inversa tiene ventajas sobre otros mecanismos empleados en HPLC e IC debido a la compatibilidad de la fase móvil con sistemas de detección como ICP-MS [65].

Las técnicas de determinación de cromo en fase inversa involucran el uso de procesos de derivatización dando lugar a la formación de pares iónicos con contraiones lipofílicos.

La técnica de par iónico en fase inversa (RIPC-HPLC) ha sido considerada una técnica flexible y sensible para la separación de especies orgánicas ionizadas [66], en esta metodología es empleada una columna no polar, la cual puede ser acondicionada con un reactivo de par iónico o este puede ser adicionado a la fase móvil. Dos pares iónicos empleados para cromo son nitrato de tetraetilamonio y fosfato de tetrabutilamonio, los cuales forman pares iónicos con especies negativas de cromo como HCrO_4^- o $[\text{Cr(III)-EDTA}]^-$ [67].

La combinación de técnicas de separación instrumental con técnicas de detección como ICP-MS se ha vuelto una herramienta importante en la caracterización de especies elementales alcanzando límites de detección del orden de $\mu\text{g L}^{-1}$ [64].

En cuanto a la técnica de electroforesis capilar, ésta al ser acoplada a detección UV-Vis o MS es utilizada como alternativa a los métodos cromatográficos. Generalmente ofrece una mejor resolución y eficiencia en la separación que las técnicas cromatográficas, sin embargo su uso ha sido poco descrito [1].

En la Tabla 5 se muestran algunos ejemplos de técnicas de separación instrumentales acopladas a sistemas de detección para la determinación de cromo.

Tabla 5. Técnicas instrumentales de separación para la determinación de cromo

Técnica de separación	Agente complejante	Fase estacionaria	Técnica de detección	LOD $\mu\text{g L}^{-1}$	Ref
HPLC	EDTA	Fase reversa C_8	ICP-MS	0.1 ambos	[64]
HPLC	Ditiocarbamato de amonio y pirrolidina	Sílice/hexafluorofosfato de <i>N</i> -metilimidazolio	UV-Vis	15.10 Cr(VI) 12.10 Cr(III)	[68]
HPLC	Dietilditiocarbamato de sodio	RP-8	UV-Vis	-	[69]
IC	EDTA	ExcelpakICS-A23/A2G	ICP-MS	0.088 Cr(VI) 0.081 Cr(III)	[62]
IC	EDTA	G3154A/102	ICP-MS	0.10 Cr(VI) 0.20 Cr(III)	[70]
RPIP-HPLC	EDTA y tetraetilamonio	Polieteretercetona (PEEK)	ICP-MS	0.03 ambos	[66]
RPIP-HPLC	tetrabutylamonio	Poliestiren-divinilbenceno	FAAS	40 Cr(VI) 24 Cr(III)	[67]
CE	Electrolito soporte NaH_2P_4^- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -CTAB*	Separación en polaridad inversa 13.0 kV	ICP-MS	0.10 Cr(VI) 0.18 Cr(III)	[71]

*CTAB: ácido trans-1,2-diaminociclohexano-*N,N,N,N*'tetraacético

1.3.3 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas son una alternativa viable para determinar Cr(VI) a niveles traza, sin embargo en la mayoría de las técnicas es necesario realizar una etapa de acumulación o pre concentración previa al análisis electroquímico [72]. Las técnicas electroquímicas de manera general son simples, sensibles y llegan a alcanzar límites de detección en el orden de ng L^{-1} , empleando para ello instrumentación menos costosa que la mayoría de las técnicas convencionales [73].

Para la determinación de Cr(VI) se han desarrollado metodologías empleando técnicas potenciométricas, amperométricas, espectroscopía de impedancia y técnicas voltamperométricas, siendo estas últimas las más populares.

Las técnicas potenciométricas requieren del desarrollo de electrodos selectivos de iones, sin embargo, éstas han sido poco descritas para la determinación de cromo, habiendo solo unos pocos ejemplos en la bibliografía, la mayoría de ellos para la determinación de Cr(III). A pesar de que estas técnicas son sencillas y su intervalo de trabajo para la determinación de cromo suele ser de cuatro órdenes de magnitud, la construcción y el comportamiento de estos electrodos presentan comúnmente desventajas [74-77], entre las que se encuentran las siguientes:

- No presentan respuesta Nernstiana
- Poca selectividad, sufren de interferencias de aniones y cationes encontrados comúnmente en matrices acuosas (F^- , SO_4^{2-} , I^- , S^{2-} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Co^{2+} , K^+ , Li^+)
- Requieren tiempos largos para lograr una respuesta estable.

En cuanto a las técnicas amperométricas y de espectroscopía de impedancia, las fuentes bibliográficas referentes a Cr(VI) también son escasas. La amperometría

es empleada principalmente para verificar el comportamiento de electrodos diseñados para la determinación de Cr(VI), evaluando la corriente de respuesta a concentraciones crecientes de cromo aplicando un potencial constante.

Para la determinación de Cr(VI) mediante espectroscopía de impedancia únicamente ha sido descrito un dispositivo basado en la inhibición de la transferencia electrónica en la superficie de un electrodo de oro modificado con éteres corona debido a la formación de complejos de Cr(VI) [78], dicha estrategia de detección se muestra en la Figura 8.

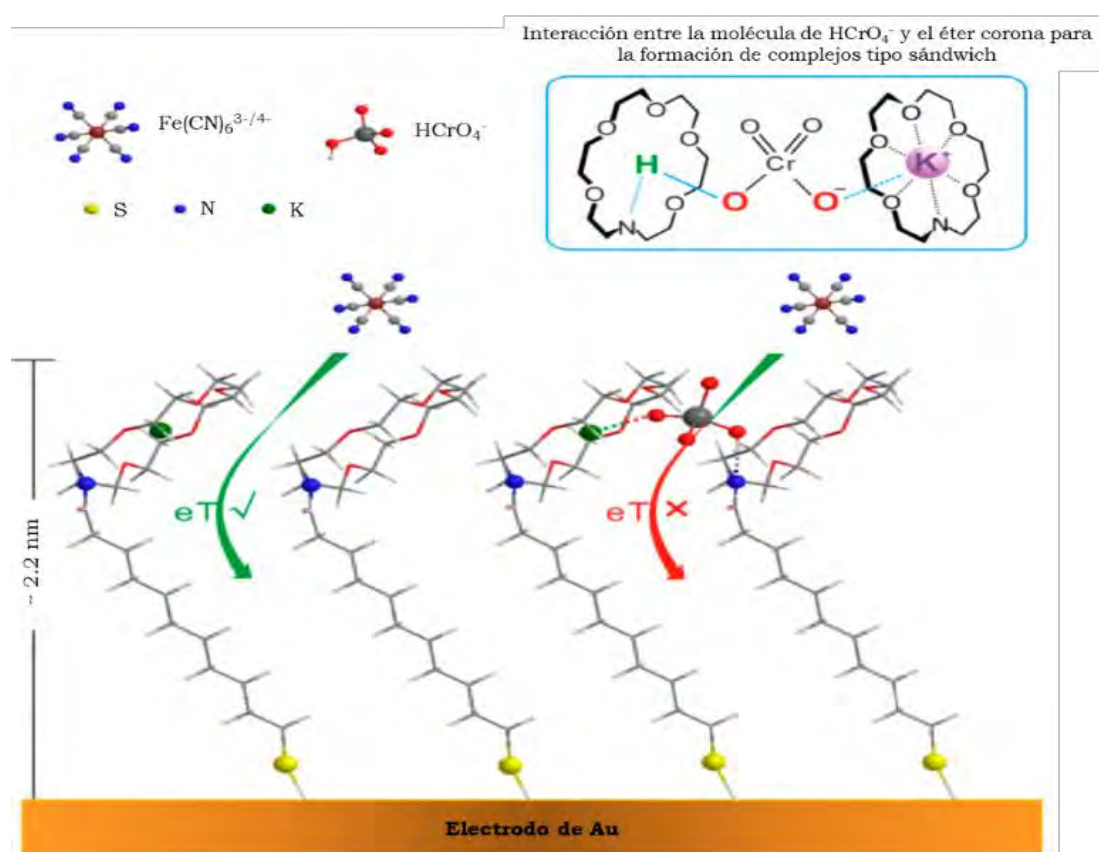


Figura 8. Mecanismo de detección por espectroscopía de impedancia propuesto por Wei *et al* [78]

En la Tabla 6 se mencionan algunos ejemplos de metodologías para la determinación de cromo mediante potenciometría, amperometría y espectroscopía de impedancia.

Tabla 6. Técnicas para la determinación electroquímica de Cr(VI)

Técnica	Especie	Electrodo	LOD µg L⁻¹	Interferencias	Ref
Potenciometría	Cr(VI)	Electrodo selectivo cloruro de polivinilo- Rodanina-B	1.00	Ca ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Cd ²⁺ , Mn ²⁺ , Sr ²⁺ , Co ²⁺ , Ag ⁺ , Al ³⁺	[75]
Potenciometría	Cr(VI) Cr(III)	Electrodo selectivo níquel tris(1,10- batofenantrolina) cromato de hidrógeno	8.00	Hg ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ⁺ , Co ²⁺ , Ag ⁺ , Al ³⁺ ,	[74]
Potenciometría	Cr(III)	Electrodo selectivo 2,3,8,9-tetrafenil- 1,4,7,10- tetraazaciclodeca- 1,3,7,9,tetraeno	0.70	Na ⁺ , Ni ²⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Ca ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺	[76]
Espectroscopía de impedancia	Cr(VI)	Au-(11-mercapto-N,N- 1,4,7,10,13-pentaoxa-16- azaciclooctadecil)undeca namida	0.0014	Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Cr ³⁺ Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , As ³⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	[74]
Amperometría	Cr(VI)	GCE- azul de Prusia	0.15	Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Bi ³⁺ , Sb ²⁺ , Zn ²⁺ ,	[79]
Amperometría	Cr(VI)*	SPE polivinilbutiral- DTPA	1.00	-	[80]
Amperometría	Cr(VI)	Biosensor de glucosa oxidasa	0.49	Hg ²⁺ , Ag ⁺	[81]
Amperometría	Cr(VI)	Ti/TiO ₂ NT/Au	1.56	-	[72]

1.3.3.1 Técnicas voltamperométricas

Las técnicas voltamperométricas han sido ampliamente descritas para la determinación de iones metálicos, entre los que se encuentra el Cr(VI) [2, 73, 82-84], debido a sus importantes ventajas como:

- Alta sensibilidad.
- Límites de detección bajos (incluso del orden de ng L^{-1} al utilizar técnicas de redisolución).
- Posibilidad de usarse acopladas a sistemas en discontinuo y métodos de determinación en continuo [85-90], facilitando así los análisis de rutina.

Entre las técnicas voltamperométricas, los procesos de redisolución, redisolución anódica (ASV) y catódica (CSV) permiten la determinación de analitos en concentraciones a niveles de traza. Particularmente, la redisolución catódica adsorptiva (AdCSV) es la técnica empleada para la determinación de Cr(VI). En la Tabla 7 se presentan algunos ejemplos de técnicas voltamperométricas empleadas en la detección de Cr(VI), donde puede observarse que al utilizar técnicas de redisolución es posible disminuir los límites de detección del método.

Las técnicas de redisolución consisten en dos etapas; una pre-concentración del analito de interés sobre la superficie del electrodo bajo condiciones de convección forzada (agitación o flujo), posteriormente se lleva a cabo un barrido de potencial en sentido de reducción aplicando técnicas voltamperométricas (voltamperometría lineal, diferencial de pulsos y de onda cuadrada) [91], durante el cual el metal de interés es determinado. En la Figura 9 se muestran los perfiles de potencial respecto al tiempo para las técnicas de AdCSV.

Tabla 7. Técnicas voltamperométricas para la determinación de Cr(VI)

Electrodo químicamente modificado	Técnica	LOD $\mu\text{g L}^{-1}$	Ref
Película de oro, sobre un electrodo compuesto de carbono	LSV	4.40	[2]
SPE modificado con nanopartículas metálicas de Ag y Au	DPV	44.2 (Ag) 20.8 (Au)	[84]
Microelectrodo de amalgama de plata	DPCSV	0.0104	[92]
GCE modificado con Bi y nanotubos de carbono de pared simple	AdCSV	0.0019	[73]
GCE modificado con nanopartículas de oro	AdCSV	0.0023	[83]

LSV: Voltamperometría de barrido lineal, DPV: voltamperometría diferencial de pulsos, DPCSV voltamperometría de redisolución catódica mediante diferencial de pulsos, AdCSV: voltamperometría de redisolución catódica adsorptiva.

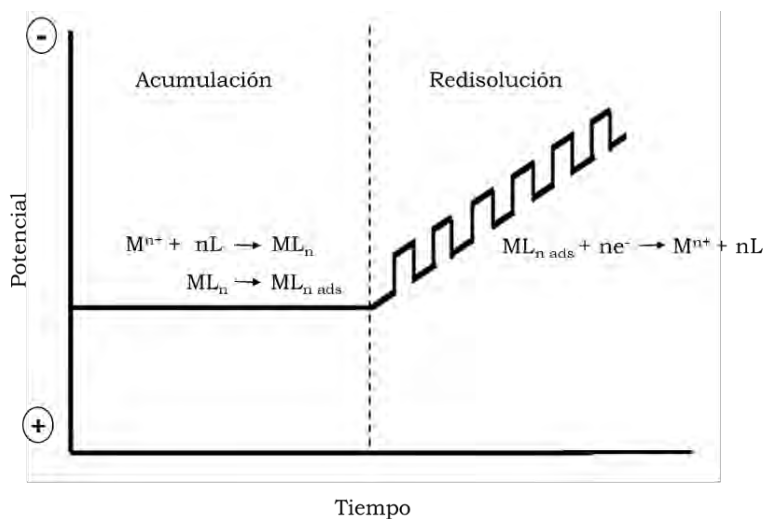


Figura 9. Etapas de acumulación y redisolución en AdCSV

La altura de la señal obtenida en el voltamperograma es proporcional a la concentración del analito [93]. En las técnicas de determinación mediante AdCSV, se requiere de la adición de ligantes afines al metal en estudio, dando lugar a la formación de un complejo [93]. En la gran mayoría de procedimientos para la determinación de Cr(VI) se lleva a cabo la reducción *in situ* del Cr(VI) a Cr(III) en la superficie del electrodo en presencia de agentes complejantes como ácido dietilen triamino pentaacético (DTPA), EDTA [73, 86, 89, 93], bipyridina [87] o cupferron [95] y el complejo es adsorbido sobre la superficie del electrodo. De esta manera los electrodos son capaces de diferenciar entre el Cr(III) formado *in situ* del Cr(III) presente inicialmente en la muestra, ya que éste presenta mayor reactividad [96], lo que permite realizar la determinación en presencia de Cr(III).

1.3.4 Electrodos modificados para la determinación de Cr(VI)

Los electrodos de mercurio [86, 87, 96, 97] han sido utilizados en las técnicas de AdCSV para analizar la cantidad de iones metálicos capaces de formar amalgamas, entre ellos el Cr(VI). Sin embargo debido a su toxicidad, estas técnicas han disminuido su popularidad, dando paso al desarrollo de un gran número de electrodos sólidos de menor toxicidad para la determinación de iones metálicos [94-96].

Materiales como bismuto [89, 95], carbon vítreo, pastas de carbono y electrodos de carbono serigrafiados [2, 83, 98] han sido empleados para la determinación de Cr(VI). En las últimas décadas la versatilidad de las técnicas electroquímicas ha permitido el uso de nuevos materiales para la modificación de electrodos con la finalidad de mejorar la selectividad, sensibilidad, estabilidad, así como los parámetros electroquímicos.

Existen cuatro métodos para inmovilizar modificadores en un electrodo de trabajo: a) mediante adsorción, b) enlazado covalentemente c) a través de la

formación de multicapas homogéneas y d) formación de multicapas heterogéneas [99]. Ver Figura 10.

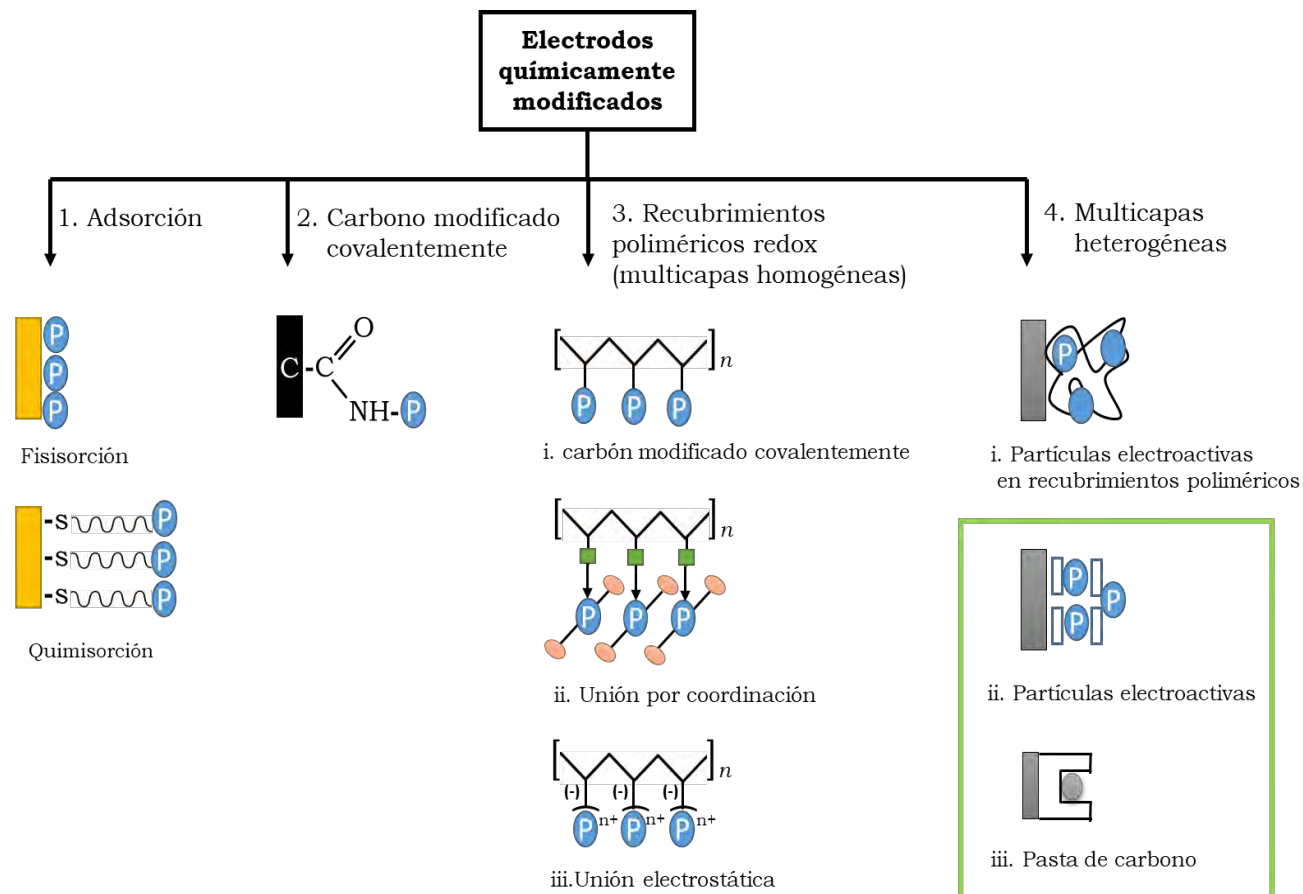


Figura 10. Metodologías para la modificación de electrodos

Considerando los electrodos modificados por la formación de multicapas heterogéneas, los electrodos a base de carbono presentan ventajas como fácil preparación y renovación de la superficie de los electrodos, superficie homogénea y ventana electroquímica de trabajo amplia, por lo que los electrodos de pasta de carbono y los electrodos serigrafados de carbono son de interés en este proyecto.

Los electrodos de pasta de carbono son elaborados a partir de grafito y un solvente hidrofóbico como aglutinante, generalmente aceite mineral. Además es

posible modificar las pastas para darle propiedades específicas a la misma de acuerdo a mecanismos de afinidad química hacia el analito de interés, adicionando por ejemplo adsorbentes selectivos o intercambiadores iónicos [98].

Por otra parte, a pesar de los avances que se han realizado en la determinación electroquímica de Cr(VI) en muestras de agua; la estandarización y simplificación de procesos de especiación y el desarrollo de técnicas analíticas sensibles, confiables y reproducibles para la determinación de este metal, ha adquirido mayor importancia debido a su toxicidad. El interés en desarrollar técnicas de bajo costo para análisis de rutina ha llevado a fabricar sensores que representen una opción viable y los electrodos serigrafiados de carbono cumplen con una serie de características que justifican su implementación: producción en masa, mejoras en la reproducibilidad y repetitividad, bajo costo, confiables, desechables, alta sensibilidad, excelentes límites de detección [80], posibilidad de miniaturización de sistemas analíticos, atractivo para el análisis de muestras ambientales, además de que pueden ser modificados con facilidad, incluso desde el proceso de impresión del electrodo [80, 82, 84].

Además, los electrodos serigrafiados permiten implementar de manera sencilla sistemas de detección electroquímicos acoplados a sistemas en continuo, obteniéndose una mejor sensibilidad y mayor reproducibilidad en las determinaciones, lo que da mediciones más confiables. A continuación se abordan con más detalle las técnicas de detección en continuo.

1.4 Determinación en continuo

Las técnicas de determinación en continuo permiten acoplar el sistema de separación al sistema de detección, por lo que los procesos de pre tratamiento, identificación y cuantificación se desarrollan en una sola etapa [1].

Las ventajas principales de estas técnicas son su simplicidad, rapidez, versatilidad y el bajo costo de la instrumentación que se requiere [89].

En las determinaciones en continuo la pulsación de la bomba ocasiona la presencia de ruido de fondo en la señal analítica, por lo que el patrón del flujo debe ser laminar con la finalidad de obtener medidas reproducibles. Por otro lado, el flujo puede ser detenido durante la determinación con la finalidad de lograr una mejor determinación.

Las técnicas de análisis en continuo han permitido realizar la automatización de procesos de detección con ventajas [63] como:

- Disminución del uso de solventes y menor consumo de muestra (orden de μL)
- Menor riesgo de contaminación o pérdida del analito
- Mayor precisión en las determinaciones
- Tiempo de análisis corto

1.4.1 Determinación electroquímica en continuo

Dentro de los métodos de determinación en continuo, ha sido descrito muy poco en la literatura para su aplicación en el análisis de Cr(VI). Sin embargo, se han implementado técnicas electroquímicas con electrodos de mercurio [86, 87, 90], acopladas a técnicas de FIA y de determinación en continuo para la determinación de otros metales, En la Tabla 8 se muestran algunos ejemplos.

Tabla 8. Ejemplos de determinación electroquímica en continuo para iones metálicos

Ion metálico	Técnica en continuo	Electrodo	Técnica electroquímica	Tiempo de acumulación min	LOD $\mu\text{g L}^{-1}$	Ref
Cr(VI)	En continuo	HMDE	AdCSV	1	0.0016	[86]
Cr(VI)	En continuo	HMDE	AdCSV	10	0.10	[88]
Cr(VI)	En continuo	GCE-película de mercurio	AdCSV	1	0.2	[90]
As(III)	En continuo	GCE-AuNPs	Voltamperometría de onda cuadrada	10	0.25	[100]
Cd(II), Pb(II) Ni(II), Co(II)	FIA/SIA	Película de Bi	ASV AdCSV	3	2.00, 1.00 1.0	[101]

HMDE: electrodo de gota de mercurio, GCE: electrodo de carbón vítreo AuNPs: nanopartículas de oro

La aplicación de técnicas de AdCSV para la determinación de Cr(VI) comúnmente involucra el uso de sistemas en discontinuo y aunque los fenómenos de adsorción se ven favorecidos por convección forzada (agitación o flujo), el tiempo de contacto es un factor importante para la eficiencia del proceso. En las técnicas FIA, al ser dinámicas disminuye el contacto electrodo-analito lo que tiene como consecuencia una sensibilidad menor respecto a las técnicas en discontinuo [85].

Las técnicas de determinación en continuo poseen una mayor flexibilidad en cuanto al volumen de muestra que es introducido en el sistema, lo que permite optimizar el tiempo de contacto del analito para la acumulación con la finalidad de incrementar la sensibilidad [85]. Otra ventaja de estos sistemas al ser empleados en técnicas en redisolución es la posibilidad de detener el flujo para realizar la medición [90].

1.4.2 Diseño de celdas electroquímicas en continuo

Para llevar a cabo una adecuada determinación, las celdas electroquímicas deben cumplir con ciertas características: deben poseer una alta relación señal-ruido, un volumen muerto mínimo, baja resistencia, respuesta rápida, intervalo lineal amplio, alta selectividad y sensibilidad. Además su fabricación y mantenimiento deben ser sencillos [102].

Existen tres tipos de celdas para determinación electroquímica en continuo, las cuales se muestran en la Figura 11:

- Celdas de capa fina **(a)**: En este tipo de celdas se emplea un electrodo plano, comunmente un electrodo serigrafiado y la solución fluye en sentido paralelo a la superficie del electrodo.
- Electrodo tubular **(b)**: debido a su configuración el flujo no se distorsiona por lo que hay una disminución en la dispersión de la muestra, evitando la electrolisis completa.
- Celda de choque frontal **(c)**: En esta configuración la solución se pone en contacto con un electrodo planar de manera perpendicular a la superficie del electrodo y posteriormente es dispersada radialmente, de esta manera el contacto del analito en la solución se lleva a cabo de una manera más directa.

En todos los arreglos el electrodo de referencia y el electrodo auxiliar deben colocarse después del electrodo de trabajo, lo que evita interferencias debidas a productos de reacción en el electrodo auxiliar o fugas del electrodo de referencia [102].

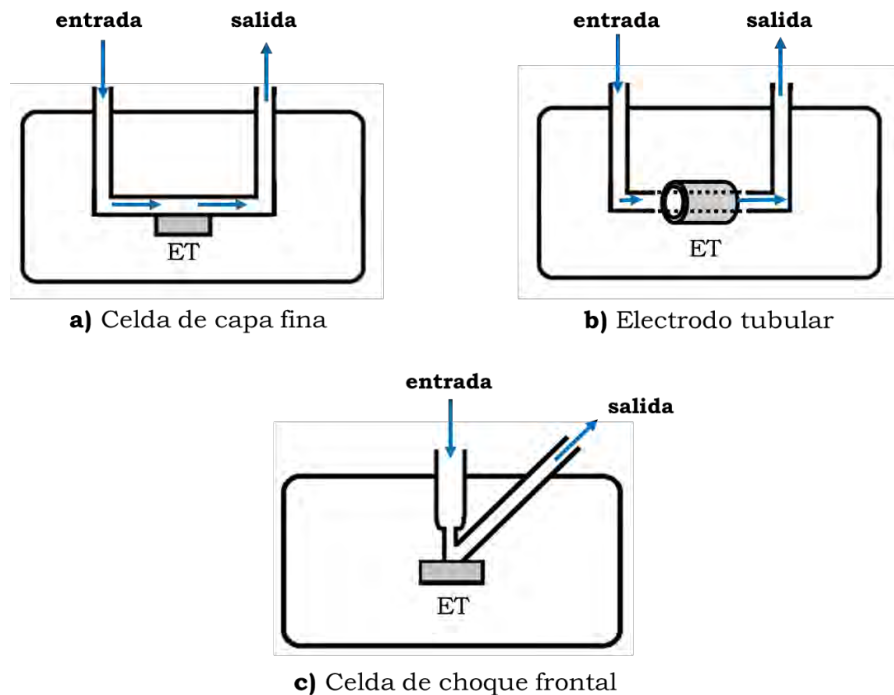


Figura 11. Configuraciones más empleadas para celdas electroquímicas en continuo. ET: Electrodo de trabajo

Este proyecto propone el uso de una técnica electroquímica en continuo para la determinación de Cr(VI) en muestras de agua empleando electrodos de carbono modificados. Para la modificación del electrodo de trabajo se usará cloruro de poli (1-alil-3-metil imidazolio) como adsorbente, considerando que los PILs poseen la capacidad de actuar como intercambiadores iónicos al ser empleados como adsorbentes para Cr(VI). Además, se diseñará una metodología para la determinación en continuo, haciendo uso de una celda de choque frontal, tomando en cuenta la necesidad del desarrollo de técnicas que permitan realizar análisis de rutina para Cr(VI) de manera versátil. Por otro lado, se evaluará la integración de las partículas magnéticas en el sólido adsorbente para obtener una técnica de adsorción más limpia, que además permita incorporar y renovar el adsorbente en el sistema electroquímico de manera sencilla con la manipulación de un campo magnético externo.

2 . OBJETIVOS

Objetivos

2.1 General

Diseñar una técnica de análisis electroquímico en continuo basada en el uso de electrodos de carbono modificados con PILs magnéticos que permita la detección selectiva de Cr(VI) en muestras de agua potable en concentraciones debajo del límite máximo permisible.

2.2 Específicos

- Sintetizar y caracterizar adsorbentes magnéticos modificados con poli (1-alil-3-metilimidazolio) para su evaluación en la retención de Cr(VI) en muestras de agua potable.
- Evaluar la integración de los sólidos adsorbentes en el diseño de un sistema electroanalítico para el análisis de Cr(VI) en muestras de agua de consumo humano.
- Diseñar un sistema de determinación en continuo de Cr(VI) para su aplicación en muestras de agua potable y validarlo siguiendo el protocolo establecido por la IUPAC.

3. METODOLOGÍA

3.1 Reactivos, soluciones y equipo

Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada (sistema Milli-Q, Millipore) con una resistividad no menor a 18.2 M Ω cm. Todos los reactivos empleados son grado analítico de la marca Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA). La solución madre de Cr(VI) (500 mg L⁻¹) se preparó a partir de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) y las soluciones de menor concentración se prepararon realizando las diluciones correspondientes.

La determinación de Cr(VI) mediante UV-Vis utilizó como agente complejante 1, 5-difenilcarbazida [51-53], para lo cual se preparó una solución 0.02 M disolviendo 0.05 g en 10 mL de acetona.

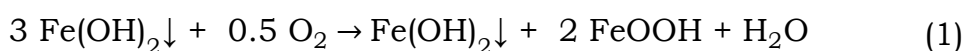
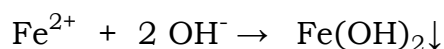
Las partículas de magnetita (Fe₃O₄) se sintetizaron a partir de hierro(II) heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) y la síntesis de la fase polimérica se realizó a partir de dimetilacrilato de etilenglicol (EGDMA), ácido metacrílico (MAA), cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio (IL) y persulfato de sodio (Na₂S₂O₈) como activador radicalario.

Para ajustar los valores de pH se utilizó hidróxido de sodio, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

El electrolito soporte utilizado para la determinación electroquímica de Cr(VI) consiste en una solución tampón Britton-Robinson 0.1 M H₃BO₃, 0.1 M H₃PO₄ y 0.1 M CH₃COOH, preparada a partir de los reactivos grado analítico (Sigma Aldrich). Para la preparación de los electrodos de trabajo para la determinación en sistemas en discontinuo se utilizó polvo de grafito, aceite mineral y los adsorbentes sintetizados Fe₃O₄, IL y Fe₃O₄-IL. Para la determinación en continuo de Cr(VI) se utilizaron electrodos serigrafados de carbono (Dropsens modelo110, Asturias, España).

3.2 Síntesis y caracterización de los adsorbentes para Cr(VI)

La síntesis de los sólidos consta de dos etapas, la primera etapa consiste en la obtención del sólido magnético Fe_3O_4 , para lo cual se utilizó un método de co-precipitación. Se disolvieron 12.96 mmol (3.6 g) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua desionizada, adicionándose NaOH (6 M) hasta un alcanzar un valor de pH de 10.0 ± 0.2 y la formación de un precipitado color verde oscuro. La suspensión se agitó a 300 rpm, se burbujeó con aire y se calentó a 100°C durante 45 min manteniendo el valor de pH constante en 10.0 ± 0.2 . Las partículas magnéticas se obtuvieron de acuerdo a la reacción de oxidación parcial ilustrada en la ecuación (1) [31].



La fase magnética se separó utilizando un campo magnético externo inducido por un imán de neodimio, y se decantó el sobrenadante. La magnetita se lavó con agua desionizada ($3 \times 10 \text{ mL}$) seguido de etanol ($2 \times 10 \text{ mL}$).

Para la reacción de polimerización, el soporte magnético se dispersó en 15 mL de metanol y se transfirió a un matraz balón de fondo plano. Posteriormente se añadieron 4 mmol de EGDMA (0.77 mL), relaciones molares variadas de IL (0-2 mmol) y MAA (0-2 mmol), colocándose la mezcla en agitación durante 15 minutos. Posteriormente se adicionaron 0.5 mmol de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.121 g) como iniciador radicalario y el sistema se colocó a reflujo empleando un baño de agua, se realizó una rampa de temperatura de t. a. a 60°C durante las primeras dos horas de reacción, para posteriormente mantener la temperatura constante (a

60°C) durante dos horas más [103]. En la Figura 12 se muestra el esquema general de la síntesis de los adsorbentes magnéticos.

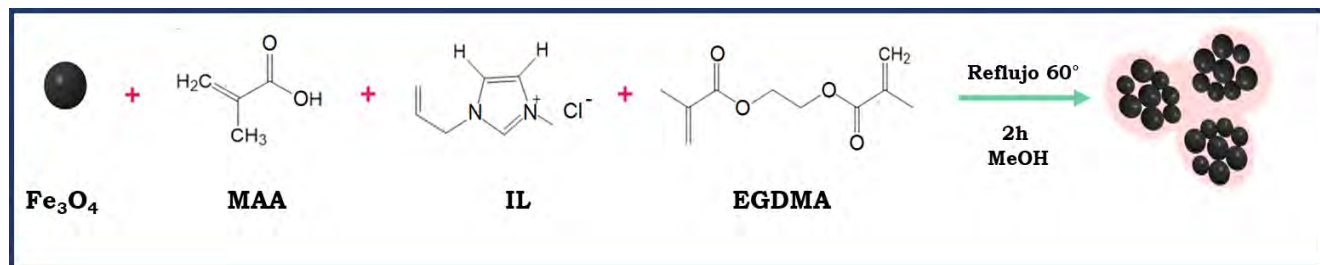


Figura 12. Esquema general de la síntesis de los adsorbentes magnéticos

Una vez finalizado el tiempo de reacción el sólido obtenido se recuperó con ayuda de un campo magnético externo y se lavó con agua desionizada, posteriormente se secó a 60°C durante 8 h. Los adsorbentes sintetizados se componen de la siguiente manera: Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MAA}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MAA-IL}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-IL}$, considerando las relaciones molares que se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Relación molar de los adsorbentes sintetizados (mmol)

Adsorbente	Fe_3O_4	EGDMA	MAA	IL
Fe_3O_4	4.3	-	-	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MAA}$	4.3	4.0	2.0	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MAA-IL}$	4.3	4.0	1.0	1.0
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-IL}$	4.3	4.0	-	2.0

La caracterización de los adsorbentes se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) en un espectrómetro Perkin-Elmer Frontier (Waltham, MA, USA) de 4000 a 400 cm^{-1} para identificar los grupos funcionales presentes en la estructura. Las micrografías de SEM de los adsorbentes se tomaron en un

microscopio de barrido electrónico (modelo FEI Quanta 200 F, Ámsterdam, Holanda) para visualizar la morfología de los sólidos.

3.3 Experimentos de adsorción

3.3.1 Sistemas en discontinuo

Para evaluar el comportamiento de los adsorbentes sintetizados se pesaron 8.0 mg del sólido a evaluar y se colocaron en tubos de polipropileno de 15 mL, junto con 10 mL de la solución de Cr(VI) de concentración conocida, evaluándose un intervalo de concentraciones de 0 a 20 mg L⁻¹ y las dispersiones se agitaron durante 30 minutos en un agitador mecánico (multi-wrist shaker modelo 3589). Se evaluó el pH de la solución tomándose en cuenta tres valores (2.0, 6.5 y 12.0 ± 0.2) para investigar la dependencia del proceso de adsorción con éste. Para el ajuste de pH se utilizaron soluciones de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio 0.01 M. Una vez que concluyó el tiempo de contacto, el adsorbente magnético se recuperó con ayuda de un campo magnético externo y se decantó el sobrenadante. La capacidad de adsorción de cada sólido se calculó por el cambio de concentración de Cr(VI) en las soluciones empleando el método de la difenilcarbazida. Se tomaron 5 mL de las soluciones de Cr(VI), los cuales se aforaron a 10 mL ajustando el pH a un valor de 2.0 ± 0.2 con ácido sulfúrico 0.01 M, posteriormente se adicionaron 0.2 mL de la solución de difenilcarbazida (0.02 M) dando lugar a una coloración magenta, luego de 5 minutos se midió la absorbancia de las soluciones un espectrofotómetro HACH (DR-2700, Dusseldorf, Alemania) a una longitud de onda de 540 nm.

Para describir el equilibrio de adsorción se construyeron isotermas de adsorción graficando la concentración remanente de Cr(VI) en la solución con respecto a la cantidad adsorbida de Cr(VI), la cual se calculó utilizando la ecuación (2)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (2)$$

donde q_e es la cantidad de cromo adsorbida (mmol kg^{-1}), C_0 y C_e son las concentraciones inicial y final respectivamente (mmol L^{-1}), V es el volumen de la solución (L) y w es la masa de adsorbente empleada (Kg).

Las constantes de afinidad fueron estimadas utilizando el método de Scatchard, graficando $q_e C_e^{-1}$ contra C_e (donde q_e se expresa en términos de mol kg^{-1} y C_e en términos de mol L^{-1}) [104].

3.3.2 Sistemas en semi-continuo

Los estudios de la cinética de adsorción se llevaron a cabo en un sistema semi-continuo implementado para calcular la velocidad de saturación de los adsorbentes sintetizados. Se partió de 100 mL de solución de Cr(VI) con una concentración de 2.0 mg L^{-1} , la cual se puso en contacto con el adsorbente a evaluar ($80.0 \pm 0.3 \text{ mg}$). Cada 10 minutos se tomaron volúmenes de 2 mL de muestra para la determinación de la concentración de Cr(VI) en función al tiempo de contacto para calcular las constantes de velocidad de los procesos de adsorción.

La constante de velocidad k para un modelo cinético de primer orden obedece a la ecuación (3), donde se toma como referencia la concentración del componente de interés en la solución.

$$\frac{dC_e}{dt} = kC_e \quad (3)$$

Lagergren propuso una modificación a la ecuación considerando la concentración de analito adsorbido en la fase sólida. La ecuación (4) es la

ecuación de velocidad propuesta para una reacción de pseudo-primer orden, donde la velocidad del proceso de adsorción depende de la constante de velocidad, la concentración máxima de Cr(VI) adsorbida (q_e) y la adsorción al tiempo t (q_t), con las unidades mencionadas anteriormente.

$$\frac{dq_t}{dt} = k[q_e - q_t] \quad (4)$$

Al integrar la ecuación (4), con respecto a las condiciones iniciales y finales se obtuvo la ecuación (5) donde t es el tiempo en el que se tomó la muestra.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt \quad (5)$$

Al graficar el $\ln(q_e - q_t)$ contra t de las ecuaciones de pseudo-primer orden para cada sólido es posible calcular la constante de velocidad (k) para la adsorción y obtener la ecuación de velocidad para el proceso. Una vez caracterizados los adsorbentes y evaluada su capacidad de adsorción se seleccionó el sólido más adecuado para ser integrado a un sistema electroquímico para la determinación de Cr(VI).

3.4 Incorporación del adsorbente a un sistema electroquímico.

Se emplearon dos técnicas de incorporación del sólido magnético Fe_3O_4 -IL al sistema electroquímico con la finalidad de comparar los parámetros analíticos obtenidos y seleccionar la técnica más adecuada para la determinación de Cr(VI).

- Técnica de determinación en un sistema discontinuo empleando electrodos de pasta de carbono modificados con los sólidos magnéticos seleccionados.
- Técnica de determinación en continuo empleando electrodos serigrafiados de carbono y modificando su superficie con el adsorbente magnético en presencia de un campo magnético externo.

3.4.1 Determinación electroquímica en discontinuo

Para la elaboración de los electrodos de pasta de carbono modificados se impregnó el adsorbente magnético con grafito utilizando diferentes composiciones en % peso/peso, con la finalidad de evaluar el efecto de la composición de la pasta de carbono. Para ello se pesaron las cantidades correspondientes del polvo de grafito y del adsorbente magnético seleccionado como el adecuado en los estudios de adsorción. La mezcla de sólidos se dispersó en 500 μL de MeOH, posteriormente se evaporó a sequedad el solvente y se adicionó aceite mineral, obteniéndose una pasta homogénea que se colocó en un electrodo con una cavidad de 1 mm x 4 mm de diámetro interno. Además de manera comparativa se elaboraron electrodos conteniendo los adsorbentes Fe_3O_4 y PIL con la finalidad de comparar y diferenciar la contribución de cada uno de los componentes. En la Tabla 10 se muestran las relaciones utilizadas de cada componente en % peso/peso para la elaboración de los electrodos de trabajo.

Tabla 10. Relaciones peso/peso utilizadas para la elaboración de los electrodos de trabajo

Electrodo	Polvo de grafito	Adsorbente	Aceite mineral
Pasta de carbono	60	-----	40
Fe_3O_4 -IL 3%	57	3	40
Fe_3O_4 -IL 5%	55	5	40
Fe_3O_4 3%	57	3	40
Polímero de IL 3%	57	3	40

La caracterización electroquímica para sistemas en discontinuo se realizó en un Potenciostato Autolab PGSTAT30 (Eco chemie) equipado con un Software GPES 4.5. Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos: Un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, un electrodo de Pt como electrodo auxiliar y electrodos de pasta de carbono como electrodos de trabajo.

Se evaluaron los parámetros: paso de potencial, periodo de pulso y ancho de pulso realizando pruebas univariadas para encontrar las condiciones óptimas para la determinación. Una vez encontrados los parámetros electroquímicos óptimos se evaluó el tiempo de adsorción.

3.4.2 Determinación electroquímica de Cr(VI) en continuo

Para el sistema de determinación en continuo se utilizó un Bipotenciostato μ Stat 200 de Dropsens (Asturias, España), con un software Dropview para Windows para realizar las mediciones. El esquema para el sistema propuesto en este proyecto se muestra en la Figura 13.

El detector consiste en una celda de choque frontal de metacrilato (Dropsens, modelo DRP-FLWCL) en la cual se colocó un electrodo serigrafiado de carbono (SPE, Dropsens, modelo DRP-110) para la detección. La muestra y el electrolito soporte se hicieron pasar a través de la celda utilizando una bomba peristáltica (Gilson minipuls 3, Francia) y una válvula de inyección de 4 vías (Gilson).

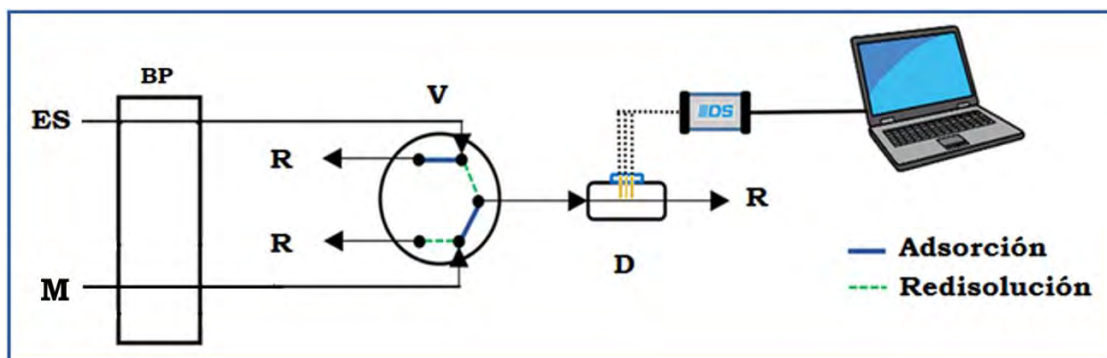


Figura 13. Sistema de determinación en continuo propuesto para la determinación de Cr(VI). ES: electrolito soporte Britton-Robinson H_3BO_3 0.01 M, H_3PO_4 0.01 M y CH_3COOH 0.01 M, M: muestra, BP: bomba peristáltica, V: válvula de inyección de 4 vías, R: residuos, D: detector

Para la modificación de la superficie del electrodo se pesaron 10 mg del adsorbente $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-IL}$, y se dispersaron en 10 mL de agua desionizada. Se midieron 10 μL de la dispersión y se colocaron sobre la superficie del electrodo de trabajo en presencia de un campo magnético externo para permitir la adsorción de Cr(VI) (ver Figura 14).

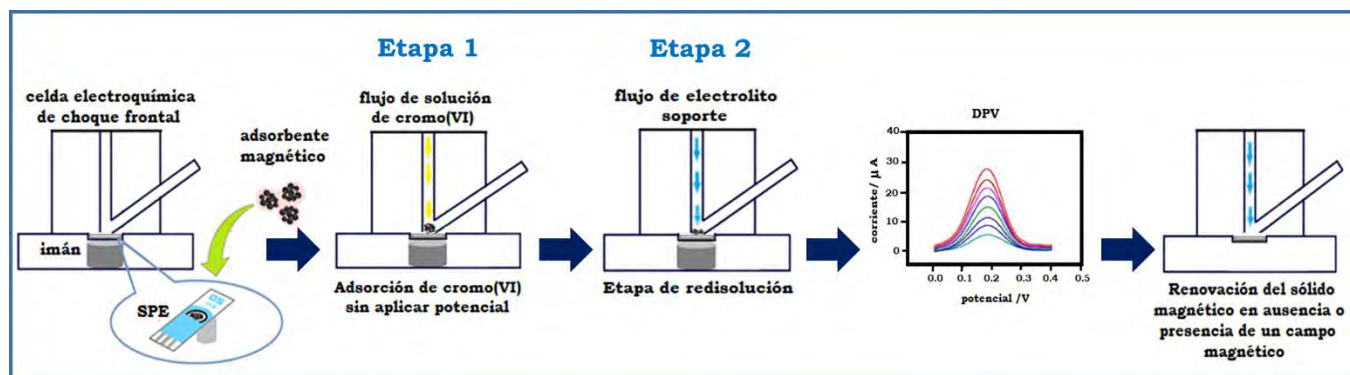


Figura 14. Incorporación del adsorbente al sistema de determinación en continuo y etapas del proceso de determinación.

El proceso de determinación de Cr(VI) en la metodología diseñada consta de dos etapas como se observa en la Figura 14:

- **Etapa de adsorción:** La solución estándar de Cr(VI) se hace pasar a través de la celda electroquímica, la cual contiene al electrodo serigráfico con 10 μg del poli(1-alil-3-metilimidazolio) magnético. Las condiciones del experimento son: velocidad del flujo de 0.5 mL min^{-1} y volumen de muestra de 5 mL (tiempo de contacto de 10 minutos) a potencial de corriente nula.
- **Etapa de redisolución:** Una vez concluido el tiempo de adsorción se hace pasar la solución del electrolito soporte (Britton Robinson a $\text{pH}=2.5 \pm 0.2$) a través de la celda para llevar a cabo la redisolución. El flujo es detenido

y se aplica un barrido de potencial en sentido catódico (0.6 a -0.6 V contra el electrodo de Ag) empleando voltamperometría diferencial de pulsos con una amplitud de 50 mV, paso de potencial de 6 mV, periodo de pulso de 4 ms y velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹.

Una vez que se realiza la determinación, el adsorbente puede ser renovado con facilidad al retirar el campo magnético sobre el electrodo de trabajo. Los parámetros experimentales como volumen de la muestra, velocidad de flujo, pH de la solución y cantidad de adsorbente fueron evaluados y optimizados mediante un diseño de parámetros de Taguchi.

3.5 Validación de la metodología

Utilizando las condiciones optimizadas se obtuvieron los parámetros analíticos resultantes de la metodología propuesta de acuerdo a lo establecido por la IUPAC para técnicas voltamperométricas [108].

- Sensibilidad: se realizaron las líneas de calibrado empleando agua desionizada, agua destilada y agua potable para evaluar el efecto de la matriz en la sensibilidad analítica.
- Límite de detección, límite de cuantificación e intervalo lineal: las líneas de calibrado se realizaron empleando disoluciones estándar en un intervalo de concentraciones de 0.8 a 15 µg L⁻¹, midiéndose la altura de la señal por triplicado, considerando el valor promedio en la construcción de las líneas. Los límites de detección y cuantificación se calcularon partiendo de las ecuaciones 6 y 7 de acuerdo a la IUPAC.

$$LD = \frac{3 S_y}{b_1} \quad (6)$$

$$LQ = \frac{10 S_y}{b_1} \quad (7)$$

donde S_y es la raíz cuadrada de la varianza residual y b_1 la sensibilidad analítica de la línea de calibrado.

- Selectividad: se evaluó el comportamiento de la señal analítica en presencia de iones interferentes presentes en la matriz de interés, tomando en cuenta los límites máximos permisibles de dichos interferentes reportados en la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994.
- Precisión de la metodología: se evaluó con el % de desviación estándar relativa (%RSD), tomando en cuenta la repetitividad y reproducibilidad del método empleando soluciones de Cr(VI) de concentraciones 2.5, 3.8 y 5.0 $\mu\text{g L}^{-1}$, y realizando las determinaciones por triplicado.
- Exactitud: se evaluó comparando los resultados obtenidos de los análisis de diez muestras de agua potable mediante la metodología electroquímica diseñada utilizando el método de adición patrón. Posteriormente los resultados se compararon con los obtenidos empleando el método oficial basado en el uso de la difenilcarbazida (NMX-AA-044-SCFI-2014).

3.6 Preparación de las muestras

Se analizaron 10 muestras de agua potable de diferentes regiones de la ciudad de Pachuca Hidalgo utilizando el método de adición patrón.

Para la determinación electroquímica en continuo se colocan en un matraz aforado de 25 mL: 5.0 mL de la muestra, 2.5 mL de la solución tampón Britton-Robinson H_3BO_3 , H_3PO_4 y CH_3COOH (todos 0.1 M) y 2.5 mL de una solución de NaCl 1.0 M. A cada una de las muestras se hicieron adiciones de 25, 50 y 75 μL de una solución estándar de Cr(VI) de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, obteniendo concentraciones finales de 1.0, 2.0 y 3.0 $\mu\text{g L}^{-1}$. El valor del pH se ajustó a 2.0 ± 0.2 utilizando NaOH y HCl , posteriormente el volumen se aforó con agua desionizada.

Para la determinación mediante UV-Vis se midieron 9.9 mL de la muestra, a la cual se adicionan 60 μL de H_2SO_4 (0.1 M) y se aforó a 10 mL con agua desionizada, posteriormente se siguió la metodología reportada en la NMX-AA-044-SCFI-2014 según se describió en el apartado 3.3.1.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización de los adsorbentes para Cr(VI)

La evaluación de los grupos funcionales presentes en la superficie de los sólidos se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) con la finalidad de confirmar la formación del recubrimiento polimérico. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 15. En el espectro de la magnetita (Figura 15 a), se observa una banda característica a 560 cm^{-1} para la vibración de flexión del enlace Fe-O, esto también se observa en los adsorbentes modificados (b, c). La reacción de polimerización en los sólidos recubiertos genera la presencia de bandas en 1137 cm^{-1} y 1722 cm^{-1} correspondientes a grupos C-O-C y C=O debidos al uso de EGDMA como agente entrecruzante. Los sólidos que contienen 1-alil-3-metilimidazolio como monómero (Figura 15 c), presentan además una banda a 1635 cm^{-1} característica del enlace doble C=C del anillo del imidazolio [41], lo que confirma la presencia del mismo en la estructura polimérica.

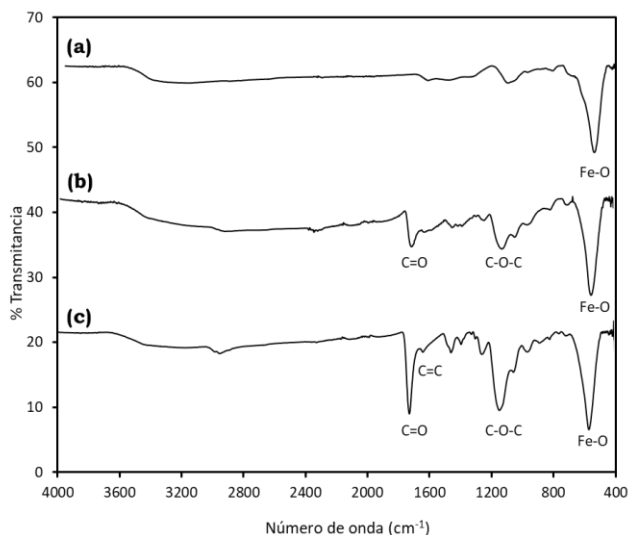


Figura 15. Espectros de Infrarrojo (FT-IR) obtenidos para los adsorbentes **a)** Fe₃O₄; **b)** Fe₃O₄-MAA; **c)** Fe₃O₄-MAA-IL; Fe₃O₄-IL.

La morfología de las partículas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 16 se observan las micrografías obtenidas para las

partículas de Fe_3O_4 con y sin recubrimiento polimérico. La micrografía de la Fe_3O_4 (16 a) muestra la formación de partículas esféricas. Las micrografías obtenidas luego de la reacción de polimerización (16 b) indican la formación de un recubrimiento polimérico sobre agregados de partículas magnéticas.

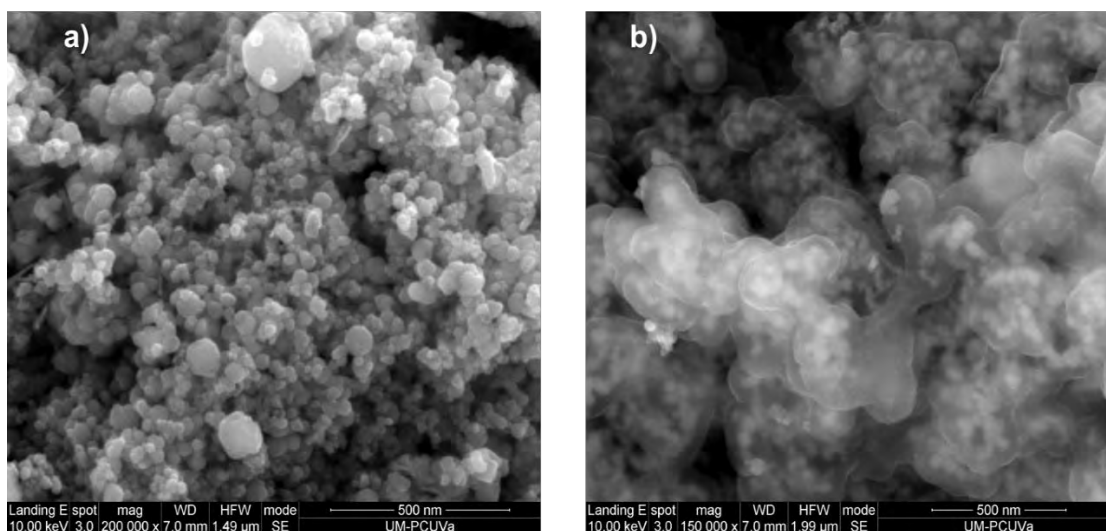


Figura 16. Micrografías de SEM para los adsorbentes sintetizados **a)** Fe_3O_4 ; **b)** Fe_3O_4 con recubrimiento polimérico

Los espectros de IR y las micrografías de SEM permitieron confirmar la formación de un recubrimiento polimérico sobre la superficie de las partículas de Fe_3O_4 .

4.2 Estudios de adsorción

4.2.1 Sistemas en discontinuo

Los estudios al equilibrio se realizaron para conocer las condiciones de máxima adsorción de los sólidos sintetizados. Los experimentos de adsorción se llevaron

a cabo a valores de pH 2.0, 6.5 y 12.0. Sin embargo, los resultados de los experimentos a pH 12.0 no se muestran debido a que la capacidad de adsorción y la afinidad hacia el Cr(VI) disminuyen al incrementar el valor del pH. La cantidad adsorbida (q_e) es despreciable, por lo cual la concentración de Cr(VI) remanente (C_e) es prácticamente igual a la concentración inicial (C_0). En la Figura 17 se muestran las isothermas de adsorción, el proceso de retención de Cr(VI) presenta una dependencia con el pH de la solución.

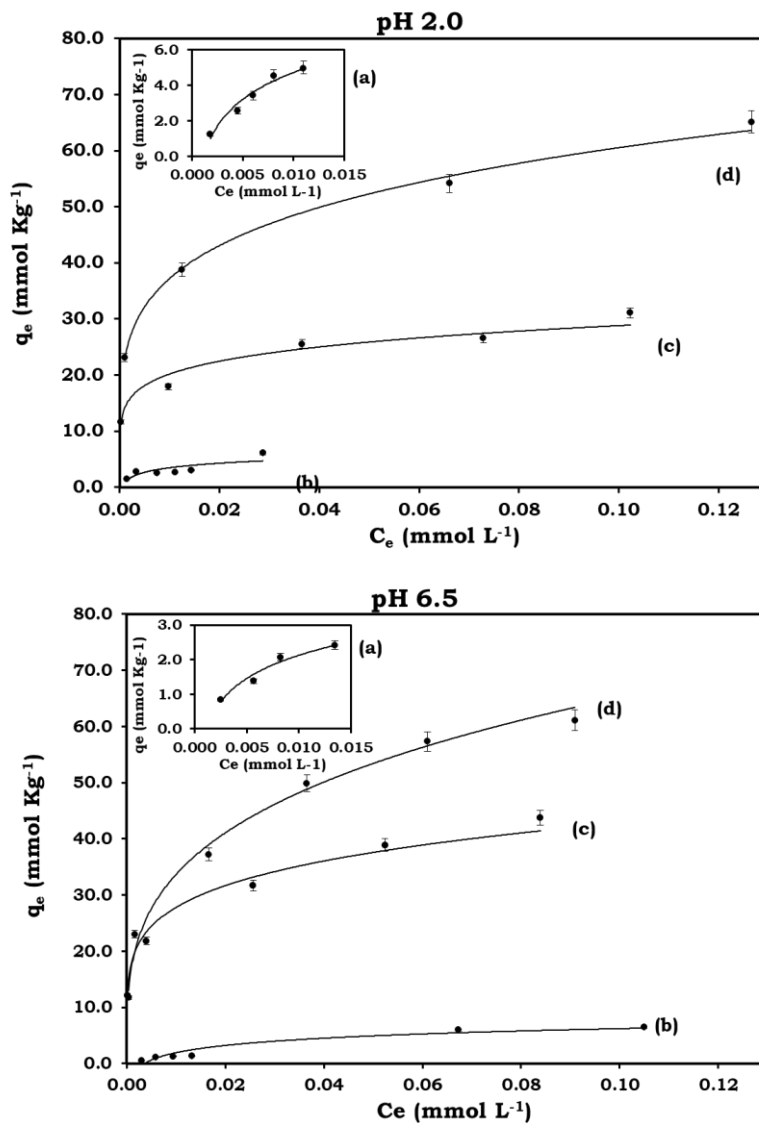


Figura 17. Efecto del pH en las isothermas de adsorción de **a)** Fe_3O_4 ; **b)** $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MAA}$; **c)** $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MAA-IL}$; **d)** $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-IL}$. Valores de pH evaluados: 2.0 y 6.5. Cantidad de adsorbente: 8.0 mg

La figura muestra que al aumentar el valor del pH disminuye la adsorción de Cr(VI). Los sólidos Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MAA}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MAA-IL}$, y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-IL}$ poseen diferencias significativas en su capacidad de adsorción.

En el caso de la magnetita esto puede explicarse debido a la carga superficial, ya la superficie se encuentra neutra a valores de pH iguales al pH_{pzc} (6.5 - 7.3), por debajo de este valor, la superficie de la magnetita se encuentra cargada positivamente, mientras que la especie predominante de Cr(VI) es HCrO_4^- . Lo anterior favorece la atracción electrostática y con ello, la adsorción; en cambio, a valores de pH mayores al pH_{pzc} , la superficie adquiere carga negativa, lo que causa repulsión electrostática con la especie predominante de Cr(VI): CrO_4^{2-} [3, 14-16, 34].

La magnetita recubierta con la fase polimérica acrílica presenta grupos $-\text{OH}$ y $-\text{COOH}$, que pueden protonarse a valores ácidos de pH, causando nuevamente la formación de cargas positivas en la superficie, favoreciendo las interacciones electrostáticas con las especies de Cr(VI) en la solución [30].

Los sólidos que contienen IL en la fase polimérica presentan una mejor capacidad de adsorción. Se ha descrito que los materiales a base de IL presentan un aumento en la selectividad y en la capacidad de adsorción debido a interacciones de intercambio iónico [41], en este caso, entre el Cl^- del líquido iónico y los iones HCrO_4^- .

Sin embargo, para proponer el mecanismo de la adsorción es necesario tomar en cuenta la presencia de otros componentes en las muestras acuosas, como las sustancias orgánicas, ya que en medios ácidos, éstas son capaces de llevar a cabo la reducción de Cr(VI) a Cr(III) [12]. Es posible que ocurran fenómenos de complejación entre los grupos carbonilo del polímero y el Cr(III), debido a que el oxígeno en este grupo funcional actúa como una base de Lewis fuerte, capaz de donar sus electrones a cationes metálicos. Debido a esto, la especiación del estado de oxidación del cromo adsorbido en el sólido debe ser considerado [22] con la finalidad de proponer un mecanismo de adsorción.

Como se muestra en las isotermas, la magnetita muestra la menor capacidad de adsorción para Cr(VI) (5.01 mmol kg⁻¹ a pH=2.0) comparada con el uso de las magnetitas con recubrimiento polimérico. El sólido Fe₃O₄-MAA presenta un ligero aumento en la capacidad de adsorción (6.11 mmol kg⁻¹ a pH=2.0); sin embargo, al adicionar la sal de imidazolio como monómero, se incrementa de manera considerable la capacidad del sólido para retener las especies de Cr(VI), como se observa para los sólidos Fe₃O₄-MAA-IL y Fe₃O₄-IL. La máxima capacidad de adsorción es de 65.16 mmol kg⁻¹ para Fe₃O₄-IL llevando a cabo el proceso a un valor de pH de 2.0.

Una vez obtenidas las isotermas, se realizaron los gráficos de Scatchard. Partiendo de las concentraciones de Cr(VI) adsorbido y remanente, se estimaron los valores de las constantes de afinidad para cada adsorbente, siendo de 40.7, 8.13, 5.01 y 1.41 μM para Fe₃O₄, Fe₃O₄-MAA, Fe₃O₄-IL-MAA, Fe₃O₄-IL, respectivamente.

Al aumentar la relación molar del líquido iónico en el recubrimiento polimérico se mejora la capacidad de adsorción del sólido y su afinidad hacia Cr(VI). Con base en los resultados obtenidos, se eligió el pH de 2.0 para realizar los experimentos de cinética.

4.2.2 Sistemas en semi-continuo. Cinética de adsorción

Para realizar el estudio de la cinética de adsorción, se realizaron los experimentos en un sistema semi-continuo siguiendo el modelo de un tanque agitado. Esto permitió evaluar el efecto del tiempo de contacto con la eficiencia en la adsorción. La cinética de adsorción se evaluó utilizando un modelo de pseudo-primer orden y los resultados presentan una buena correlación lineal en todos los casos.

El valor de la constante de velocidad para el proceso (k_1) fue calculada partiendo de la pendiente del gráfico $\ln(q_e - q_t)$ respecto al tiempo (t) de acuerdo a la ecuación

(4). Los resultados de las constantes de velocidad de adsorción, así como los coeficientes de correlación se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Datos cinéticos obtenidos a partir de un modelo de tanque agitado a pH=2.0

Adsorbente	Constante de velocidad min⁻¹ (×10⁻³)	R²	Referencia
Fe ₃ O ₄	6.56 ± 0.75	0.98	
Fe ₃ O ₄ -MAA	25.40 ± 5.50	0.93	Este trabajo
Fe ₃ O ₄ -MAA-IL	25.30 ± 3.20	0.97	
Fe ₃ O ₄ -IL	27.80 ± 6.10	0.94	
Carbón activado derivado de copolímero de acrilonitrilo-divinilbenceno	5.99	0.84	[16]
Biomasa de <i>Acinetobacter junii</i>	18.00	0.99	[17]

Adicionalmente se realizó una comparación con dos adsorbentes previamente descritos (ver Tabla 11), un carbón activado derivado de un copolímero de acrilonitrilo-divinilbenceno y biomasa observándose que los sólidos sintetizados en este trabajo presentan una mejor constante de velocidad.

En la Figura 18 se muestran los gráficos de capacidad de adsorción respecto al tiempo (a) y la velocidad de adsorción respecto al tiempo (b), donde se observa que ambos parámetros aumentan con la cantidad de líquido iónico y disminuyen con el tiempo debido a la saturación de los sitios disponibles para la interacción o bien para el intercambio iónico.

Dado que el sólido Fe₃O₄-IL presenta los resultados más favorables en los estudios de adsorción, tanto en sistemas en discontinuo como en sistemas semi-continuos, este sólido fue seleccionado como el adecuado para ser incorporado en un sistema electroquímico para la determinación de Cr(VI).

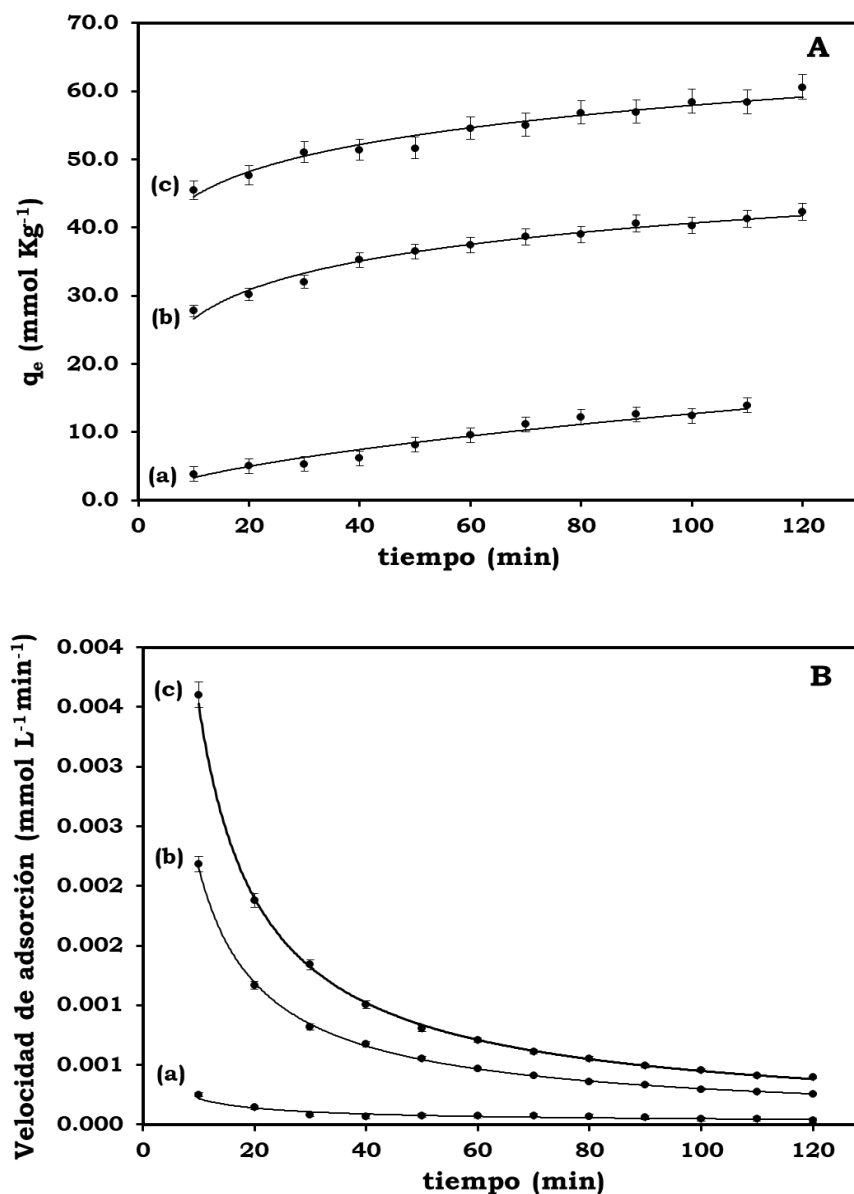


Figura 18. Cinética de adsorción. **A)** Capacidad de adsorción (q_e) respecto al tiempo y **B)** velocidad de adsorción respecto al tiempo (pH= 2.0) a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MAA}$, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MAA-IL}$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-IL}$

4.3 Incorporación del adsorbente a un sistema electroquímico

La metodología propuesta para la determinación de Cr(VI) se basa en la adsorción de la especie HCrO_4^- en el sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-IL}$ presente en la superficie del electrodo. La técnica seleccionada fue la voltamperometría de redisolución, empleando DPV

con la finalidad de disminuir los límites de detección. A diferencia de la mayoría de las metodologías descritas en la literatura para la determinación de Cr(VI) mediante AdCSV, no se requiere de la adición de agentes complejantes como los descritos en el apartado 1.3.3.1 [73, 86-88, 94, 95].

4.3.1 Determinación electroquímica en un sistema en discontinuo

4.3.1.1 Caracterización del sistema electroquímico

En el apartado de metodología se muestran los electrodos evaluados (Tabla 10), así como su composición. Los electrodos modificados se elaboraron con porcentajes de cloruro de poli (alil-3-metilimidazolio) del 3% y del 5%, ya que se ha descrito en la bibliografía el uso de modificadores entre el 1 y el 10%, observándose que al aumentar la proporción del mismo es posible disminuir la conductividad de la pasta de carbono, con lo que disminuye la altura de la señal analítica o bien aumenta la corriente de fondo [45, 98,105-107]. Se evaluó la respuesta de los electrodos de interés mediante voltamperometría cíclica y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 19. La Figura 19 A muestra los voltamperogramas obtenidos con el electrodo modificado con el 3.0% de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-LI}$, en una solución tampón Britton Robinson 0.01 M y los obtenidos cuando el electrolito contiene una concentración de $\text{Cr(VI)}=3.5 \text{ mM}$. Se observa la presencia de una señal irreversible en sentido catódico alrededor de 0.25 V, la cual se atribuye a la reducción del Cr(VI). Al comprobar que existe respuesta del electrodo a la presencia de Cr(VI), se realizaron estudios variando la composición de la pasta de carbono.

Los resultados del efecto de la cantidad de adsorbente en la respuesta se presentan en la Figura 19 B. Los voltamperogramas muestran que la señal catódica incrementa al utilizar el 3% del adsorbente $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-LI}$ en la pasta de carbono; sin embargo al utilizar un 5% la conductividad de la pasta disminuye,

con lo que también disminuye la señal analítica, por lo cual se eligió la composición del 3% como la adecuada para estudios posteriores.

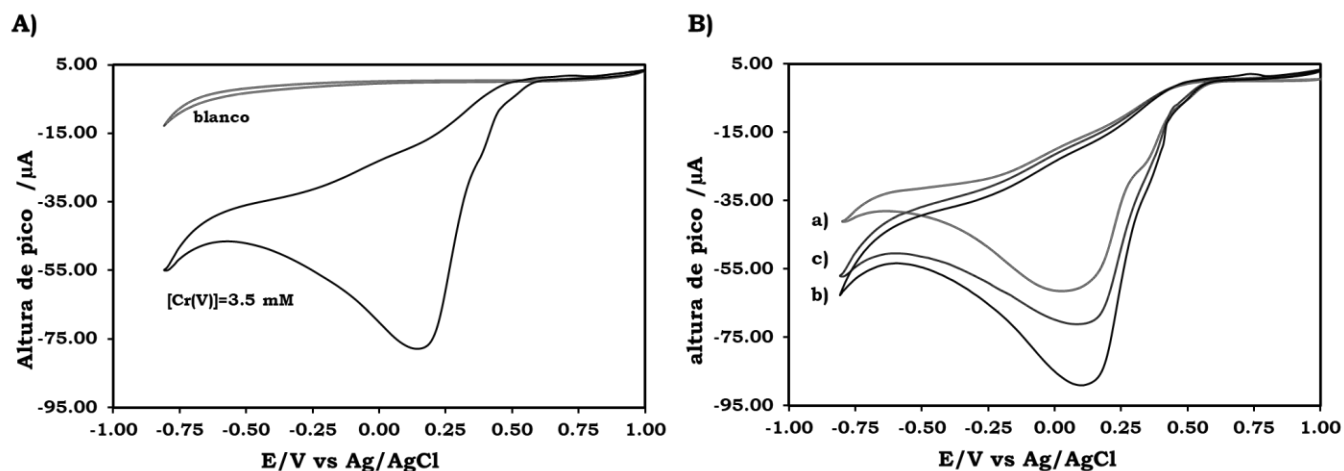


Figura 19. Efecto de la composición de la pasta de carbono. En A) la respuesta del electrodo modificado con $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-LI}$ en la solución blanco y en presencia de Cr(VI) (3.5mM) y en B) el efecto de la cantidad de adsorbente a) electrodo de pasta de carbono b) 3% Fe_3O_4 c) 5% Fe_3O_4

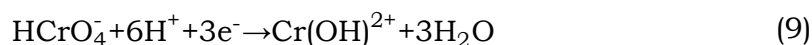
Por otro lado, debido a las propiedades ácido-base de las especies en estudio se evaluó la influencia del pH del electrolito soporte, lo que permite conocer el proceso que se está llevando a cabo en la superficie del electrodo, si existe la presencia de equilibrios ácido-base y su relación con la transferencia de electrones. El sistema en estudio se evaluó mediante voltamperometría cíclica empleando el electrodo de pasta de carbono sin modificar en una solución que contenía una $[\text{Cr(VI)}]= 3.5 \text{ mM}$ en tampón Britton Robinson (0.01M) evaluando un intervalo de pH de 1.5 a 4.0, ya que el fenómeno de adsorción de interés se lleva a cabo a valores ácidos de pH. Los valores de los potenciales (E_p) y corrientes de pico (I_p) obtenidos se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Intervalo evaluado de pH, así como Ep e Ip obtenidos

pH	Ep (V)	Ip (μA)
1.50	0.36	18.53
2.00	0.31	23.54
2.60	0.20	9.26
3.00	0.13	1.26
4.00	0.08	0.16

Se observó que el valor del pH tiene un efecto importante en la sensibilidad y altura de la señal de reducción de Cr(VI), siendo máxima a valores de pH=2.0, por lo que este pH se selecciona como el adecuado para el análisis. Por otro lado, existe un desplazamiento en los potenciales de pico catódico en los voltamperogramas, lo que indica la presencia de una reacción ácido-base acoplada. Se realizó un gráfico de potencial vs pH, en el cual se obtuvo una pendiente de 116 mV pH⁻¹ lo que sugiere, de acuerdo a la ecuación de Nernst (8) que el número de protones involucrados en la reacción que se lleva a cabo en la superficie del electrodo es el doble del número de electrones transferidos, por lo que se propone la reacción que se muestra en la ecuación 9, lo que concuerda con la especie predominante de Cr(VI) a las condiciones de trabajo de acuerdo al diagrama de pourbaix de la Figura 2.

$$E = E^{\circ} + \frac{59}{n} \log \frac{[\text{Cr(VI)}][\text{H}^+]^m}{[\text{Cr(III)}]} \quad E = E^{\circ} - \frac{m}{n} 59 \text{ pH} \quad (8)$$



4.3.2 Optimización de las variables electroquímicas

4.3.2.1 Dependencia en la velocidad de barrido

Con la finalidad de identificar el proceso de transferencia de masa, se realizó un estudio variando la velocidad de barrido y observando el efecto en la señal de reducción de Cr(VI) empleando el electrodo de pasta de carbono sin modificar, que es utilizado como control para evaluar el comportamiento del sistema y el electrodo modificado con 3% del sólido magnético Fe₃O₄-IL, que es el electrodo de interés. Las velocidades se evaluaron en un intervalo de 10-100 mV s⁻¹, obteniéndose los voltamperogramas que se muestran en Figura 20.

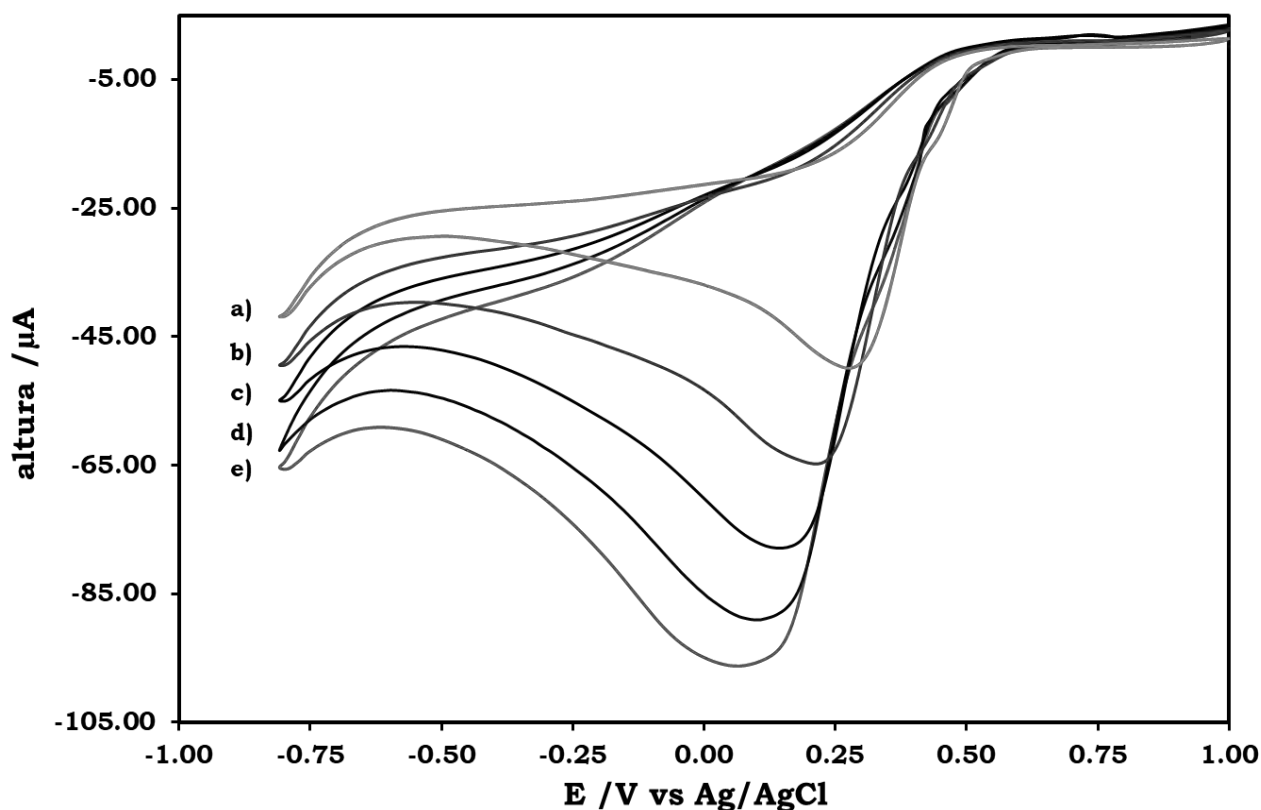


Figura 20. Voltamperogramas para la reducción de Cr(VI) (3.5 mM) variando la velocidad de barrido **a)** 10 **b)** 25 **c)** 50 **d)** 75 **e)** 100 mV s⁻¹

En la Figura 20 se observa un desplazamiento de la señal hacia potenciales negativos, lo que es consistente con procesos irreversibles [72]. Se realizaron los gráficos de corriente (I_p , μA) contra velocidad de barrido (mV s^{-1}) para el electrodo de pasta de carbono sin modificar y para el electrodo modificado con el 3% del sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-IL}$ (Fig. 21). En la Figura 21 A se observa que ambos electrodos presentan un comportamiento lineal respecto a $v^{1/2}$ debido a que el proceso de transferencia de masa en la pasta de carbono se encuentra regido por difusión de acuerdo a la ecuación 10 [102]. El electrodo modificado se comporta de manera similar a ejemplos descritos en la bibliografía, en los cuales el proceso de adsorción se realiza a circuito abierto, de manera independiente a la etapa de redisolución [82, 96]. Sin embargo, se observa que la gráfica correspondiente al electrodo modificado no cruza en el origen, lo que sugiere que el Cr(VI) se reduce en un estado pre-adsorbido [82].

$$I_p = -(2.99 \times 10^5) n (\alpha a_c n_a)^{1/2} c_O^\infty D_O^{1/2} v^{1/2} \quad (10)$$

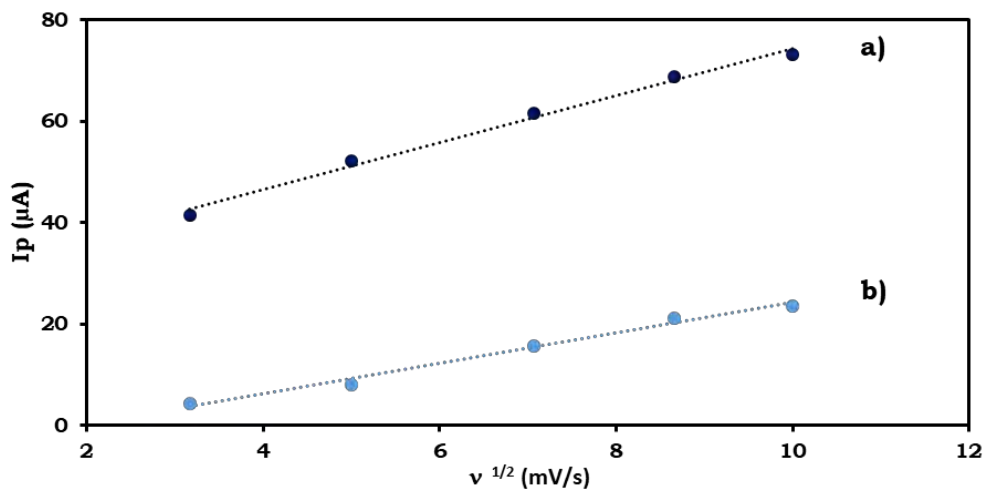


Figura 21. Fenómenos de transferencia de masa. Gráfico de corriente de acuerdo a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido a) Electrodo $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-IL}$ ($R^2=0.992$) b) CPE ($R^2=0.989$)

4.3.3 Determinación de Cr(VI) mediante DP-AdCSV

Con la finalidad de disminuir los límites de detección se diseñó una metodología de redisolución catódica adsorptiva utilizando voltamperometría diferencial de pulsos (DP-AdCSV) [73, 83, 92]. De manera inicial se estudiaron las condiciones de diferencial de pulsos (DPV) empleando una concentración de Cr(VI) de 0.133 mM en solución tampón Britton-Robinson a un pH=2.0.

Los parámetros electroquímicos evaluados fueron: paso de potencial (de 2 a 25 mV), periodo de pulso (de 0.1 a 1.0 s) y ancho de pulso (de 2 a 20 ms), condiciones que han sido evaluadas en la bibliografía para la determinación electroquímica de Cr(VI) [73, 92, 94 96, 97]. Los voltamperogramas se obtuvieron aplicando un barrido de 0.6 a -0.6 V. Los electrodos empleados fueron modificados con el 3% de los adsorbentes Fe₃O₄-LI, Fe₃O₄ y LI para diferenciar el efecto de cada componente en la señal analítica. En la Tabla 13 se muestran los valores óptimos para los parámetros evaluados obtenidos al realizar un método de optimización univariable.

Tabla 13. Valores óptimos de los parámetros electroquímicos

Electrodo	Paso de potencial (mV)	Periodo de pulso (s)	Ancho de pulso (ms)	Velocidad de barrido (mV s⁻¹)
Pasta de carbono	10	0.10	4.0	100
3% Fe ₃ O ₄ -LI	6	0.12	2.0	50
3% Fe ₃ O ₄	6	0.12	4.0	50
3% PIL	10	0.2	8.0	50

Una vez obtenidas las condiciones de determinación, se evaluaron las condiciones de redisolución. Las metodologías descritas en la bibliografía permiten formar complejos que posteriormente son adsorbidos en la superficie del electrodo, logrando alcanzar límites de detección de concentraciones del

orden de 10^{-9} - 10^{-11} M. La acumulación de Cr(VI) en la superficie del electrodo en este trabajo se realizó variando el tiempo de contacto entre la solución y el electrodo (en agitación) a potencial de corriente nula y posteriormente se realizó la redisolución de la especie aplicando un barrido en sentido catódico (sin agitación). El electrodo de interés (Fe_3O_4 -LI) presenta una mayor corriente de pico a los 300 s de contacto, por lo que se consideró este tiempo para la evaluación de los cuatro electrodos en estudio.

Empleando los parámetros electroquímicos y las condiciones de redisolución óptimas se realizaron las líneas de calibrado de Cr(VI), encontrando una tendencia lineal respecto a la concentración. El intervalo lineal y los límites de detección y cuantificación fueron determinados según la IUPAC (Tabla 14) [108].

Tabla 14. Parámetros analíticos obtenidos para los electrodos en estudio

Electrodo	LOD $\mu\text{g L}^{-1}$	LOQ $\mu\text{g L}^{-1}$	LOL $\mu\text{g L}^{-1}$	Sensibilidad analítica $\mu\text{C L } \mu\text{g}^{-1} (\times 10^{-4})$	R²
Pasta de carbono	9.4	31.35	110.00	2.2 ± 0.06	0.992
3% Fe_3O_4	0.31	1.03	5.30	8.8 ± 0.40	0.995
3% PIL	0.96	3.19	8.83	5.4 ± 0.40	0.987
3% Fe_3O_4-LI	1.00	3.34	14.14	40.0 ± 1.00	0.996

De acuerdo a los resultados obtenidos, el electrodo de interés (Fe_3O_4 -LI) permite alcanzar un límite de detección de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, además de un intervalo lineal más amplio que en el caso de los electrodos modificados con los sólidos Fe_3O_4 y LI debido a que el sólido empleado posee una mayor capacidad de adsorción.

El electrodo Fe_3O_4 -LI presenta además una sensibilidad analítica de $40.0 \times 10^{-4} \mu\text{C L } \mu\text{g}^{-1}$. La metodología propuesta ofrece un límite de detección adecuado, elaboración sencilla del electrodo de trabajo y tiempo de medición corto, por lo

que el adsorbente se utilizó para diseñar una metodología para la determinación electroquímica en continuo de Cr(VI) en muestras de agua potable.

4.4 Determinación en continuo de Cr(VI) mediante AdCSV

El adsorbente con el mejor comportamiento electroquímico para la determinación de Cr(VI) en sistemas en discontinuo, fue seleccionado para realizar el diseño de una metodología en continuo para el análisis de muestras de agua potable. La metodología se basa en el uso de un electrodo SPE modificado con el adsorbente magnético cloruro de poli(alil-3-metilimidazolio). Partiendo de los parámetros electroquímicos óptimos para el electrodo modificado con el cloruro de poli(alil-3-metilimidazolio) en un sistema en discontinuo (amplitud= 50 mV paso de potencial= 6 mV, periodo de pulso de 4 ms y velocidad de barrido= 50 mV s⁻¹), los parámetros experimentales como pH, cantidad de adsorbente, volumen de muestra y velocidad de flujo fueron evaluados y optimizados empleando un diseño de experimentos.

4.4.1 Validación de la metodología propuesta

4.4.1.1 Optimización de las variables experimentales

Para la optimización del método se realizó un diseño de parámetros de Taguchi L₉ (3⁴) en el que se evaluaron los factores de interés a tres niveles. Se obtuvo la matriz de diseño (Tabla 15), en la cual se indican los niveles evaluados de los factores, las combinaciones de los factores seleccionados y la respuesta obtenida en cada experimento. La velocidad de flujo, el volumen de muestra la cantidad de adsorbente y el valor de pH fueron las variables de control, cada experimento se realizó por triplicado empleando una concentración de Cr(VI) de 10 µg L⁻¹.

Tabla 15. Matriz de diseño de parámetros de Taguchi

Velocidad de Flujo (mL min⁻¹)	Volumen de muestra (mL)	Masa de adsorbente (µg)	pH	Altura de la señal (µA)
0.3	3.0	10	2.0	3.97
0.3	5.0	20	2.5	6.08
0.3	7.0	30	3.0	3.88
0.5	3.0	20	3.0	4.04
0.5	5.0	30	2.0	5.87
0.5	7.0	10	2.5	7.97
0.7	3.0	30	2.5	4.25
0.7	5.0	10	3.0	4.21
0.7	7.0	20	2.0	4.17

Con los resultados obtenidos se realiza un análisis de medias, cuyo resultado se representa en la Figura 22. Las condiciones óptimas para la determinación de Cr(VI) en el sistema en continuo, son: velocidad de flujo: 0.5 mL min⁻¹, volumen de muestra : 5 mL, cantidad de adsorbente 10 µg y un valor del pH de 2.5.

La velocidad de flujo y el volumen de la muestra se relacionan directamente al tiempo de contacto del adsorbente con el analito, si la velocidad de flujo es muy grande y el volumen de la muestra es pequeño, el tiempo de contacto será insuficiente y por lo tanto la cantidad de cromo adsorbida en la superficie será pequeña y en consecuencia se obtiene una menor respuesta analítica. En cambio, si la velocidad del flujo es muy pequeña y el volumen es elevado, el tiempo de contacto será demasiado largo, llegando a la saturación del adsorbente, lo que no permite una determinación adecuada.

En cuanto a la cantidad de adsorbente, a menor cantidad de sólido en la superficie del electrodo mejora la difusión del analito, mejorando así la respuesta analítica. Cuando la cantidad de adsorbente es mayor, aumenta el grosor de la capa sobre el electrodo, lo que dificulta el transporte de Cr(VI) a la superficie del electrodo.

El pH del electrolito soporte es una variable que posee gran influencia en la determinación de Cr(VI). El valor óptimo de pH es de 2.5, este valor tiene influencia sobre la carga del adsorbente, grado de ionización y especiación del metal en solución [43]. Se ha reportado que los PILs son químicamente tolerantes a diferentes condiciones químicas, sin embargo pueden ocurrir reacciones de re-arreglo en la estructura o degradación del polímero bajo circunstancias extremas en un sistema y reacción en particular [47], cambiando las características de interés, en este caso disminuyendo su capacidad de adsorción, sin embargo no existen suficientes ejemplos descritos en la bibliografía relacionados a la estabilidad de los mismos en condiciones ácidas que permitan llegar a una conclusión acerca del resultado óptimo obtenido.

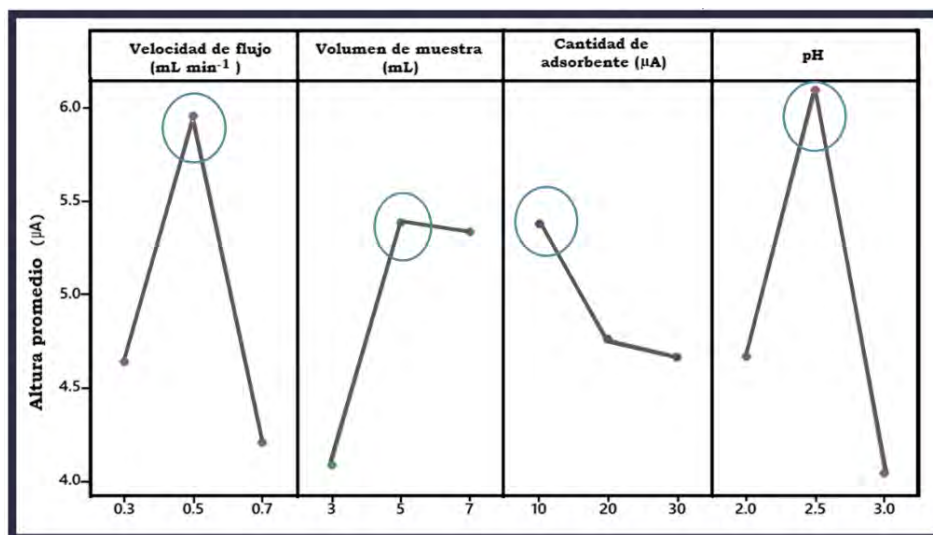


Figura 22. Efecto de los factores de control en la señal analítica

4.4.1.2 Sensibilidad y límites de detección

Una vez optimizadas las condiciones experimentales para la determinación, se realizaron las líneas de calibrado empleando disoluciones estándar en un intervalo de concentraciones de 0.88 a 8.0 µg L⁻¹, haciéndose las determinaciones

por triplicado. La línea se graficó tomando en cuenta el valor promedio de las tres determinaciones.

Se evaluó además el efecto de la matriz en la determinación de Cr(VI), evaluándose tres matrices: agua destilada, agua desionizada y agua potable. Como se observa en la Figura 23 y en la Tabla 16, las sensibilidades y los límites de detección de las matrices agua destilada y agua desionizada son similares ya que no existe interferencia debida a los iones metálicos presentes en la solución, sin embargo al emplear agua potable como matriz, se observa una disminución importante en la sensibilidad.

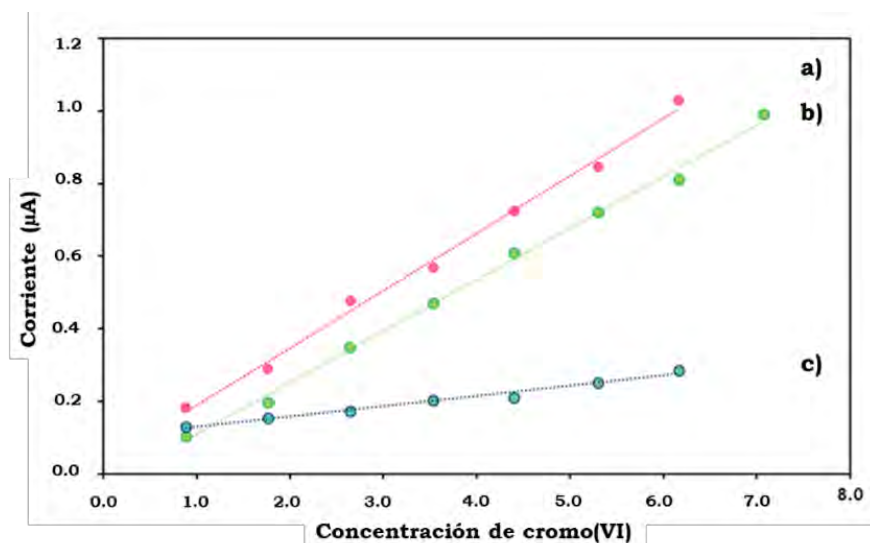


Figura 23. Comparación de la sensibilidad al utilizar diferentes matrices **a)** agua destilada, **b)** agua desionizada, **c)** agua potable

Debido a la disminución en la sensibilidad analítica al emplear agua potable como matriz, se decidió realizar la determinación de Cr(VI) en las muestras empleando el método de adición patrón para así contrarrestar el efecto matriz.

Tabla 16. Parámetros analíticos de las líneas de calibrado evaluando diferentes matrices

Parámetro	Agua desionizada	Agua destilada	Agua potable
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.5	0.5	0.9
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.5	1.5	3.0
LOL ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.5-8.0	1.5-6.2	3.0- 6.2
Sensibilidad ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)	0.145 ± 0.005	0.158 ± 0.005	0.028 ± 0.002

4.4.1.3 Precisión del método

La precisión fue evaluada en términos de repetitividad y reproducibilidad. Una serie de soluciones conteniendo 2.5, 3.8 y 5.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(VI) se analizaron (n=3) con el electrodo modificado con el adsorbente magnético y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 17 para cada una de las concentraciones. La determinación muestra buena repetitividad, con un % RSD de 0.6% y buena reproducibilidad con un %RSD menor al 4.2%.

Tabla 17. Resultados obtenidos al evaluar la precisión del método

[Cr(VI)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Repetitividad %RSD (n=3)	Reproducibilidad %RSD (n=3)
2.5	0.6	4.2
3.8	0.3	2.2
5.0	0.5	2.8

4.4.1.4 Evaluación de la selectividad del método

Al emplear un sensor electroquímico es importante evaluar las especies interferentes en la determinación de los analitos de interés. Para determinar la selectividad del método, se evaluó la influencia de iones potencialmente interferentes, los cuales son comúnmente encontrados en agua potable, estos iones y sus respectivos límites máximos permisibles, establecidos por la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994 para agua potable, se encuentran en la Tabla 18. Los experimentos de selectividad se realizaron con una concentración de Cr(VI) de $5.0 \mu\text{g L}^{-1}$ y se añadió cada uno de los iones de manera independiente.

En la tercera columna se muestra la concentración a la cual es posible observar variaciones en la señal analítica y en la cuarta se muestra el % en el cual la señal analítica se ve afectada a dicha concentración. [116].

La presencia de iones Cl^- produce una mejora en la señal analítica. Ya que la especie HCrO_4^- se intercambia por los Cl^- presentes en la superficie del polímero, al incrementar la concentración de cloruros en la solución de redisolución, se promueve la desorción del Cr(VI), lo que permite que el analito difunda hacia la superficie del electrodo. Debido a lo anterior, el análisis de las muestras de agua potable se realizó en presencia de una concentración conocida de Cl^- (0.1M).

Además se observa que existe disminución en la señal analítica debida a la dureza de la muestra a analizar, lo que se ve reflejado además en la pérdida de la sensibilidad analítica de acuerdo a las líneas de calibrado de la Figura 23.

Tabla 18. Iones interferentes evaluados en la determinación en continuo de Cr(VI)

Ion interferente	Límite máximo permisible (mg L⁻¹)	Concentración interferente (mg L⁻¹)	Interferencia (%)
CaCO ₃	500.00	0.05	- 2.44
SO ₄ ²⁻	400.00	0.50	- 9.08
Hg(II)	0.001	0.001	- 5.63
PO ₄ ³⁻	18.00	18.00	+ 0.71
NO ₃ ⁻	10.00	10.00	- 6.92
Fe(III)	0.30	0.30	+ 1.00
Zn(II)	5.00	5.00	- 1.81
Cu(II)	2.00	2.00	- 1.88
Cd(II)	0.005	0.005	+ 0.86
Pb(II)	0.01	0.01	+ 0.11
Cr(III)	0.05	0.05	- 2.31

Debido a que la adsorción y la detección son etapas independientes, la interferencia de iones metálicos se evitó al no aplicar potenciales al momento de la adsorción de Cr(VI) [36].

4.4.1.5 Exactitud del método propuesto

El método optimizado se aplicó a la determinación de Cr(VI) en diez muestras de agua potable de diferentes zonas de la ciudad de Pachuca, Hidalgo, empleando el método de adición patrón descrito en la parte experimental con la finalidad de

evitar los efectos causados por la matriz. Las determinaciones se realizaron por triplicado, graficándose los promedios de las alturas obtenidas.

La exactitud fue evaluada al contrastar los resultados obtenidos del análisis de la concentración de Cr(VI) en diez muestras de agua potable empleando la metodología propuesta con los obtenidos empleando la metodología oficial de la difenilcarbazida y análisis mediante UV-Vis de acuerdo a la normativa mexicana (NMX-044-SSA1-1994) [53]. Los valores encontrados en el análisis de las muestras en agua potable por ambas metodologías se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19. Comparación de concentraciones encontradas empleando el método propuesto, contra las encontradas mediante la metodología oficial

Muestra	Método electroquímico de determinación en continuo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Método de la difenilcarbazida NMX-044-SSA1-1994 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1	13.7 \pm 1.3	14.29 \pm
2	14.5 \pm 1.2	17.57 \pm
3	16.1 \pm 1.5	15.43 \pm
4	18.7 \pm 1.3	17.29 \pm
5	24.0 \pm 1.6	24.50 \pm
6	16.7 \pm 1.5	14.29 \pm
7	14.4 \pm 1.0	13.86 \pm
8	6.8 \pm 0.4	6.86 \pm
9	12.7 \pm 1.3	12.29 \pm
10	6.2 \pm 0.8	6.85 \pm

Los resultados se compararon mediante una prueba t de datos emparejados, encontrándose un valor de $t_{\text{calculada}}$ de 0.12, el cual se contrastó con el valor de $t_{\text{crítica}}$ (2.26, $\alpha=0.05$, g.l.=9), concluyendo que no existen diferencias significativas entre la metodología propuesta en este proyecto y la metodología oficial, por lo cual se concluye que el método propuesto es una alternativa viable para la determinación en continuo de Cr(VI) en muestras de agua potable.

La síntesis, caracterización y evaluación de cuatro sólidos magnéticos a base de cloruro de poli(1-alil-3-metilimidazolio) para la adsorción de Cr(VI) se llevó a cabo, lo que dio como resultado una mejora en las características del adsorbente al aumentar la relación molar de IL. El sólido Fe₃O₄-IL presentó una mayor capacidad de adsorción (3.40 mg g⁻¹) y una mejor afinidad hacia Cr(VI) (K_d= 1.41 μM), por lo que fue seleccionado para incorporarse en un sistema electroquímico. El sólido se incorporó a un sistema en discontinuo, utilizando un electrodo de pasta de carbono y a un sistema en continuo, empleando electrodos serigrafiados de carbono en una celda de choque frontal.

La metodología propuesta para la determinación en continuo de Cr(VI) presenta un LOD de 0.5 μg L⁻¹, un LOQ de 1.5 μg L⁻¹, una sensibilidad de 0.145 μA μg⁻¹ y una precisión adecuada (%RSD (n=3) menores al 5%).

5. Conclusiones

- Se diseñó una técnica de AdCSV para la determinación de Cr(VI) utilizando electrodos de carbono modificados con cloruro de poli(1-alil-3-metilimidazolio), lo que demostró un aumento en la altura del pico de reducción de Cr(VI), comparado con los electrodos sin modificar.
- Se observó la reducción irreversible de Cr(VI) regida por un proceso de difusión y la presencia de un equilibrio ácido-base acoplado donde la señal analítica es óptima a un pH=2.5.
- La metodología propuesta para la determinación en continuo de Cr(VI) presenta, bajo condiciones óptimas, un LOD de $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, y una sensibilidad analítica de $0.145 \mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$, lo que satisface los requerimientos de detección de la OMS.
- El electrodo modificado con el sólido magnético Fe_3O_4 -IL permite analizar de manera selectiva Cr(VI) en presencia de iones encontrados en agua potable debido a que las etapas de adsorción y detección son independientes.
- El método propuesto se aplicó a 10 muestras de agua potable. Los resultados obtenidos fueron comparados con la metodología oficial (NMX-044-SSA1-1994) sin encontrar diferencias significativas, haciendo que la metodología propuesta sea viable para el análisis de Cr(VI) en muestras de agua potable.
- La modificación de las partículas de Fe_3O_4 con el poli(líquido iónico) cloruro de poli(alil-3-metilimidazolio) permitió combinar las propiedades de los ILs con las ventajas de los materiales magnéticos, lo que resultó en un proceso de determinación de Cr(VI) eficiente y preciso para muestras de agua potable.

6. Referencias

- [1] Kotas, J., Stasicka, Z., commentary Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Pollut.* 107 (2000) 263-283.
- [2] Kachoosangi, R. T., Compton, R. G., Voltammetric determination of chromium(VI) using a gold film modified carbon composite electrode. *Sens. Actuators, B.* 178 (2013) 555-562.
- [3] Park, H., Tavlarides, L. L., Adsorption of Chromium(VI) from aqueous solutions using an imidazole functionalized adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3401-3409.
- [4] World Health Organization. Chromium in drinking water. Guidelines for drinking water quality: fourth edition incorporating the first addendum, 2017.
- [5] Tabla de contaminantes regulados del agua potable, Agencia de protección ambiental de los estados Unidos. <http://www.epa.gov/your-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants#Inorganic>, 216, (acceso 21.02.17).
- [6] Modificación a la Norma oficial Mexicana nom-127-ssa1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites de calidad permisibles y tratamientos a los que debe someterse el agua para su purificación. Disponible en línea: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html> (acceso 20.10.17)
- [7] World Health Organization. *International Agency for Research on Cancer monographs on the evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, List of classifications, Volumes 1-117. Disponible en línea: http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php (acceso 17.09.17)
- [8] Aroua, M. K., Zuki, F. M., Sulaiman, N. M., Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 752-758.
- [9] Kalidhasan, S., Sricharan, S., Ganesh, M., Rajesh, N., Liquid-liquid extraction of chromium(VI) with tricaprilmethylammonium chloride using isoamylalcohol as the diluent and its application to industrial effluents. *J. Chem. Eng. Data.* 55 (2010) 5627-5633.

- [10] Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P., Robens, E., Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*. 56 (2004) 91-106.
- [11] Chang, F., Tian, C., Liu, S., Ni, J., Discrepant hexavalent chromium tolerance and detoxification by two strains of *trichoderma asperellum* with high homology. *Chem. Eng. J.* 298 (2016) 75-81.
- [12] Mohan, D., Pittman, C. U., Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J. Hazard. Mater. B* 137 (2006) 762-811.
- [13] Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. S., Adsorption of chromium(VI) from water by clays, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 7232-7240.
- [14] Baig, U., Rao, R. A. K., Khan, A. A., Sanagi, M. M., Gondal, M. A., Removal of carcinogenic hexavalent chromium from aqueous solutions using newly synthesized and characterized polypyrrole-titanium(IV)phosphate nanocomposite, *Chem. Eng. J.* 280 (2015) 494-504.
- [15] Khare, P., Yadav, A., Ramkumar, J., Verma, N., Microchannel-embedded metal-carbon-polymer nanocomposite as a novel support for chitosan for efficient removal of hexavalent chromium from water under dynamic conditions. *Chem. Eng. J.* 293 (2016) 44-54.
- [16] Duranoglu, D., Trochimczuk, A. W., Beker, U., Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer. *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 193-202.
- [17] Paul, M. L., Samuel, J., Chandrasekaran, N., Mukherjee, A., Comparative kinetics, equilibrium, thermodynamic and mechanistic studies on biosorption of hexavalent chromium by live and heat killed biomass of *Acinetobacter junii* VITSUKMW2, an indigenous chromite mine isolate. *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 104-113.
- [18] González, Y., Rodríguez, I. L., Guibal, E., Calero de Hocesc, M., Martín-Lara, M. A., Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization. *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 68-76.

- [19] Moussavi, G., Barikbin, B., Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 893-900.
- [20] Finocchio, E., Lodi, A., Solisio, C., Converti, A., Chromium (VI) removal by methylated biomass of *Spirulina platensis*: The effect of methylation process. *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 264-269.
- [21] Wang, P., Lo, I. M.C., Synthesis of mesoporous magnetic γ -Fe₂O₃ and its application to Cr(VI) removal from contaminated water. *Water Res.* 43 (2009) 3727-3734.
- [22] Oliveira, E. A., Montanher, S. F., Andrade, A. D., Nóbrega, J. A., Rollemberg, M. C., Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. *Process Biochem.* 40 (2005) 3485-3490.
- [23] Muñoz-Bonilla, A., Sánchez-Marcos, J., Herrasti, P., Magnetic nanoparticle-based conducting polymer nanocomposites. *Springer series on polymer and composite materials.* (2017) 45-80.
- [24] Castaño, J. G., Arroyave, C., La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Rev. Metal. Madrid.* 34(3) (1998) 274-280.
- [25] Seraj, S., Mirzayi, B., Nematollahzadeh, A., Superparamagnetic maghemite/polyrhodanine core/Shell nanoparticles: synthesis and characterization. *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 1520-1526.
- [26] Vanegas, M. E., Vázquez, V., Moscoso, D., Cruzat, C., Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas del tipo Fe₃O₄/TiO₂, efecto del pH en la dispersión y estabilización en soluciones acuosas. *Maskana* 5 (2014) 43-55.
- [27] Atta, A. M., Ezzat, A. O., Hashem, A. I., Synthesis and application of monodisperse hydrophobic magnetite nanoparticles as an oil spill collector using an ionic liquid. *RSC Adv.* 7 (2017) 16524-16530.
- [28] Hu, J., Chen, G., Lo, I. M. C., Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparicles. *Water Res.* 39 (2005) 4528-4536.
- [29] Fontanals, N., Borrull, F., Marcé, R. M., Ionic liquids in solid-phase extraction. *Trends Anal. Chem.* 41 (2012) 15-26.

- [30] Muliwa, A. M., Leswifi, T. Y., Onyango, M. S., Maity, A., Magnetic adsorption separation (MAS) process: An alternative method of extracting Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole coated Fe₃O₄ nanocomposites. *Sep. Purif. Technol.* 258 (2016) 250-258.
- [31] Petcharoen, K., Sirivat, A., Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Mater. Sci. Eng. B.* 177 (2012) 421-427.
- [32] Nematollahzadeh, A., Seraj, S., Mirzayi, B., Catecholamine coated maghemite nanoparticles for the environmental remediation: hexavalent chromium ions removal. *Chem. Eng. J.* 277 (2015) 21-29.
- [33] Bhaumik, M., Setshedi, K., Maity, A., Onyango, M. S., Chromium(VI) removal from water using fixed bed column of polypyrrole/Fe₃O₄ nanocomposite. *Sep. Purif. Technol.* 110 (2013) 11-19.
- [34] Tang, L., Fang, Y., Pang, Y., Zeng, G., Wang, J., Zhou, Y., Deng, Y., Yang, G., Cai, Y., Chen, J., Synergistic adsorption and reduction of hexavalent chromium using highly uniform polyaniline-magnetic mesoporous silica composite. *Chem. Eng. J.* 254 (2014) 302-312.
- [35] Shen, Y. F., Tang, J., Nie, Z. H., Wang, Y. D., Ren, Y., Zuo, L., Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification. *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 312-319.
- [36] Yang, G., Zhao, F., Zeng, B., Magnetic entrapment for fast and sensitive determination of metronidazole with a novel magnet-controlled glassy carbon electrode. *Electrochim. Acta* 135 (2014) 154-160.
- [37] Zhu, L., Liu, Y., Chen, J., Synthesis of N-methylimidazolium functionalized strongly basic anion exchange resins for adsorption of Cr(VI). *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3261-3267.
- [38] Liu, Y., Guo, L., Zhu, L., Sun, X., Chen, J., Removal of Cr(III, VI) by quaternary ammonium and quaternary phosphonium ionic liquids functionalized silica materials. *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 108-114.
- [39] Sadeghi, S., Moghaddam, A. Z., Preconcentration and speciation of trace amounts of chromium in saline samples using temperature-controlled microextraction based

- on ionic liquid as extraction solvent and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* 99 (2012) 758-766.
- [40] Hemeon, I., Singer, R. D., Recyclable palladium(0)-catalysed silylstannation of terminal alkynes in ionic liquids. *J. Mol. Catal. A:Chem.* 214 (2004) 33-44.
- [41] Bi, W., Tian, M., Row, K. H., Separation of phenolic acids from natural plant extracts using molecularly imprinted anion-exchange polymer confined ionic liquids. *J. Chromatogr. A.* 1232 (2012) 37-42.
- [42] Mahmoud, M. E., Al-Bishri, H. M., Supported hydrophobic ionic liquid on nano-silica for adsorption of lead. *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 157-167.
- [43] Al-bishri, H. M., Abdel-Fattah, T. M., Mahmoud, M. E., Immobilization of [Bmim+Tf2N-] hydrophobic ionic liquid on nano-silica-amine sorbent for implementation in solid phase extraction and removal of lead. *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 1252-1257.
- [44] Maleki, N., Safavi, A., Tajabadi, F., High-performance carbon composite electrode based on an ionic liquid as a binder. *Anal. Chem.* 78 (2006) 3820-3826.
- [45] Khani, H., Kazem Rofouei, M., Arab, P., Kumar Gupta, V., Vafaei, Z., Multi-walled carbon nanotubes-ionic liquid-carbon paste electrode as a super selectivity sensor: Application to potentiometric monitoring of mercury ion(II). *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 402-409.
- [46] Men, Y.; Kuzmicz, D.; Yuan, J., Poly(ionic liquid) colloidal particles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 19 (2014) 76-83.
- [47] Yuan, J., Mecerreyes, D., Antonietti, M., Poly(ionic liquid)s: An update. *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1009-1036.
- [48] Xiong, Y., Wang, Y., Wang H., Wang, R., A facile one-step synthesis to ionic liquid-based cross-linked polymeric nanoparticles and their application for CO₂ fixation. *Polym. Chem.* 2 (2011) 2306-2315.
- [49] López-García, I., Briceño, M., Vicente-Martínez, Y., Hernández-Córdoba, M., Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the speciation of

- traces of chromium using electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* 115 (2013) 166-171.
- [50] López, M. M., Vereda, E., Cano J. M., Siles M., García, T. A., On-line preconcentration using chelating and ion-exchange mini columns for the speciation of chromium(III) and chromium(VI) and their quantitative determination in natural waters by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 682-688.
- [51] Doria, G. M., Paz, P. A., Hormaza, A., Estandarización de la difenilcarbazida como indicador y acomplejante en la identificación de cromo hexavalente-Cr(VI). *Producción + Limpia* 8 (2) (2013) 9-20.
- [52] Severiche, C. A., González, H., Verificación analítica para la determinación de cromo hexavalente en aguas por espectrofotometría. *Ing. USBMed* 4 (2013) 22-26.
- [53] Norma mexicana NMX-AA-044-SCFI-2014 Análisis de agua. Medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y residuales tratadas, método de prueba. Disponible en línea: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166148/nmx-aa-044-scfi-2014.pdf> (acceso 31.10.17)
- [54] Islam, A., Ahmad, H., Zaidi, N., Kumar, S., A graphene oxide decorated with triethylenetetramine-modified magnetite for separation of chromium species prior to their sequential speciation and determination via FAAS. *Microchim Acta* 183 (2016) 289-296.
- [55] Rossi, E., Errea, M. I., Fidalgo de Cortalezzi, M. M., Stripeikis, J., Selective determination of Cr(VI) by on-line solid phase extraction FI-SPE-FAAS using an ion exchanger resin as sorbent: An improvement treatment of the analytical signal. *Microchem. J.* 130 (2017) 88-92.
- [56] Tunceli, A., Türker, A. R., Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water after preconcentration of its 1,5-diphenylcarbazone complex on amberlite XAD-16 resin and determination by FAAS. *Talanta.* 57 (2002) 1199-1204.
- [57] Kiran, K., Kumar, S., Prasad, B., Suvadhan, K., Babu, L. R., Janardhanam, K., Speciation determination of chromium(III) and Cr(VI) using preconcentration cloud

- point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 582-586.
- [58] Krishna, M. V. B., Chandrasekaran, K., Rao, S. V., Karunasagar, D., Arunachalam, J., Speciation of chromium(III) and Cr(VI) in waters using immobilized moss and determination by ICP-MS and FAAS. *Talanta*, 65 (2005) 135-143.
- [59] Béni, A., Karosi, R., Posta, J., Speciation of hexavalent chromium in waters by liquid-liquid extraction and GFAAS determination. *Microchem. J.* 85 (2007) 103-108.
- [60] Zhu, X., Hu, B., Jiang, Z., Li, M., Cloud point extraction for speciation of chromium in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Water Res.* 39 (2005) 589-595.
- [61] Sperling, M., Yin, X., Welz, B., Differential determination of chromium(VI) and total chromium in natural waters using flow injection on-line separation and preconcentration electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analyst* 117 (1992) 629-635.
- [62] Inoue, Y., Sakai, T., Kumagai, H., Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 706 (1995) 127-136.
- [63] Gómez, V., Callao, M. P., Chromium determination and speciation since 2000, *Trends Anal. Chem.*, 25 (2006) 1006-1015.
- [64] Catalani, S., Fostinelli, J., Gilberti, M. E., Apostoli, P., Application of a metal free high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) for the determination of chromium species in drinking and tap water. *Int. J. Mass Spectrom.* 387 (2015) 31-37.
- [65] Vacchina, V., de la Calle, I., Séby, F., Cr(VI) speciation in foods by HPLC-ICP-MS: investigation of Cr(VI)/ food interactions by size exclusion and Cr(VI) determination and stability by ion-exchange on-line separations. *Anal. Bioanal. Chem.* 407 (2015) 3831-3839.
- [66] Wang, H., Du, X., Wang, M., Wang, T., Ou-Yang, H., Wang, B., Zhu, M., Wang, Y., Jia, G., Feng, W., Using ion-pair reversed-phase HPLC-ICP-MS to simultaneously

- determine Cr(III) and Cr(VI) in urine of chromate workers. *Talanta*. 81 (2010) 1856-1860.
- [67] Lintschinger, J., Kalcher, K., Gössler, W., Kölbl, G., Novic, M., Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) by reversed-phase ion-pair HPLC with chromium-specific detection. *J. Anal. Chem.* 351 (1995) 604-609.
- [68] Sadeghi, S. Moghaddam, A. Z., Solid-phase extraction an HPLC-UV detection of Cr(III) and Cr(VI) using ionic liquid-functionalized silica as a hydrophobic sorbent. *Anal. Methods*. 6 (2014) 4867-4877.
- [69] Tande, T., Pettersen, J. E., Torgrimsen, T., Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) in water by reversed phase HPLC, after chelating with sodium diethyldithiocarbamate. *Chromatographia*, 13 (1980) 607-610.
- [70] Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., Speciation of chromium in waste water using ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 72 (2007) 394-400.
- [71] Chen, Y., Chen, J., Xi, Z., Yang, G., Wu, Z., Li, J., Fu, F., Simultaneous analysis of Cr(III), Cr(VI) and chromium picolinate in foods using capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Electrophoresis* 36 (2015)
- [72] Jin, W., Wu, G., Chen, A., Sensitive an selective electrochemical detection of chromium(VI) based on gold nanoparticle- decorated titania nanotube arrays. *Analyst* 139 (2014) 235- 241.
- [73] Ouyang, R., Zhang, W., Zhou, S., Xue, Z., Xu, L., Gu, Y., Miao, Y., Improved Bi film wrapped single walled carbon nanotubes for ultrasensitive electrochemical detection of trace Cr(VI). *Electrochim. Acta* 113 (2013) 686-693.
- [74] Hassan, S. S. M., Abbas, M. N., Moustafa, G. A. E., Hydrogen chromate PVC matrix membrane sensor for potentiometric determination of chromium(III) and chromium(VI) ions. *Talanta* 43 (1996) 797-804.
- [75] Hassan, S. S. M., El-Shahawi, M. S., Othman, A. M., Mosaad, M. A., A potentiometric rhodamine-B based membrane sensor for the selective determination of chromium ions in wastewater. *Anal. Sci.* 21 (2005) 673-678.

- [76] Reza Ganjali, M., Mizani, F., Salvati-Niasari, M., Javanbakht, M., Novel potentiometric membrane sensor for the determination of trace amounts of chromium(III) ions. *Anal. Sci.*, 19 (2003) 235-238.
- [77] Singh, A. k., Gupta, V. K., Gupta, B., Chromium(III) selective membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores. *Anal. Chim. Acta* 585 (2007) 171-178.
- [78] Wei, J., Guo, X., Han, D., Wang, X., Huang, X., Ultrasensitive and ultraselective impedimetric detection of Cr(VI) using crown ethers as high-affinity targeting receptors. *Anal. Chem.* 87 (2015) 1991-1998.
- [79] Xing, S., Xu, H., Shi, G., Chen, J., Zeng, L., Jin, L., A simple and sensitive method for the amperometric detection of trace chromium(VI) based on Prussian blue modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis* 21 (2009) 1678-1684.
- [80] Miscoria, S. A., Jacq, C., Maeder, T., Martín Negri, R., Screen-printed electrodes for analytical sensing of chromium(VI) in strong acid media. *Sens. Actuators, B* 195 (2014) 294-302.
- [81] Zeng, G., Tang, L., Shen, G., Huang, G., Niu, C., Determination of trace chromium(VI) by an inhibition-based enzyme biosensor incorporating an electropolymerized aniline membrane and ferrocene as electron transfer mediator. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 84 (2015) 761-774.
- [82] Bergamini, M. F., Dos Santos, D. P., Boldrin Zanoni, M. V., Development of a voltammetric sensor for chromium(VI) determination in wastewater sample. *Sens. Actuators, B*. 123 (2007) 902-908.
- [83] Wyantuti, S., Ishmayana, S., Hartati, Y. W., Voltammetric determination of Cr(VI) using gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode. *Procedia Chemistry* 16 (2015) 15-23.
- [84] Domínguez-Renedo, O., Ruiz- Espelt, L., García- Astorgano, N., Arcos, Martínez, M. J., Electrochemical determination of chromium(VI) using metallic nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes. *Talanta*. 76 (2008) 854-858.

- [85] Economou, A., Fielden, P. R., Selective determination of Ni(II) and Co(II) by flow injection analysis and adsorptive cathodic stripping voltammetry on a Wall jet mercury film electrode. *Talanta*. 46 (1998) 1137-1146.
- [86] Korolczuck, M., Grabarczyk, M., Voltammetric determination of Cr(VI) in flow system in the presence of diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) following its deposition in the metallic state. *Anal. Chim. Acta*. 387 (1999) 97-102.
- [87] Korolczuck, M., Grabarczyk, M., Voltammetric determination of traces of Cr(VI) in the flow system in the presence of bipyridyne. *Talanta*, 49 (1999) 703-709.
- [88] Wang J., Wang, J., Lu, J., Tian, B., McDonald, D., Olsen, K., Flow probe for in situ electrochemical monitoring of trace chromium. *Analyst*. 124 (1999) 349-352.
- [89] Saturno, J., Valera, D., Carrero, H., Fernández, L., Electroanalytical detection of Pb, Cd and traces of Cr at micro/nano-structured bismuth film electrodes. *Sens. Actuators, B* 159 (2011) 92-95.
- [90] Dobney, A. M., Greenway, G. M., On-line determination of chromium by adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Analyst*. 119 (1994) 293-297.
- [91] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., Fundamentos de química analítica, octava edición; ed. Thomson, México, 2005.
- [92] Espada-Bellido, E., Bi, Z., Van den Berg, C. M. G., Determination of chromium in estuarine waters by catalytic cathodic stripping voltammetry using a vibrating silver amalgam microwire electrode. *Talanta* 105 (2013) 287-291
- [93] Achterberg, E. P., Braungardt, C., Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters. *Anal. Chim. Acta*, 400 (1999) 381-397.
- [94] Lin. L., Lawrence, N. S., Thongngamdee, S., Wang, J., Lin, Y., Catalytic adsorptive stripping determination of trace chromium(VI) at the bismuth film electrode. *Talanta* 65 (2005) 144-148.
- [95] Chatzitheodorou, E., Economou, A., Voulgaropoulos, A., Trace determination of chromium by square-wave adsorptive stripping voltammetry on bismuth film electrodes, *Electroanalysis*. 16 (2004) 1745- 1754.

- [96] Sadeghi, S., Garmroodi, A., A highly sensitive and selective electrochemical sensor for determination of Cr(VI) in the presence of Cr(III) using modified multi-walled carbon nanotubes/querccetin screen-printed electrode. *Mater. Sci. Eng., C* 33 (2013) 4972-4977.
- [97] Golimowski, J., Valenta, P., Nürnberg, H. W., Trace determination of chromium in various water types by adsorption differential pulse voltammetry. *Anal. Chem.* 322 (1985) 315-322.
- [98] Paniagua, A. R., Vazquez, M. D., Tascon, M. L., Sanchez Batanero, P., Determination of chromium(VI) and chromium(III) by using dyphenilcarbazine-modified carbon paste electrode. *Electroanalysis* 5 (1993) 155- 163.
- [99] Zen, J., Kumar, A. S., Tsai, D., Recent updates of chemically modified electrodes in analytical chemistry. *Electroanalysis* 15 (2003) 1073-1087.
- [100] Majid, E., Hrapovic, S., Liu, Y., Male, K. B., Luong, J. H. T., Electrochemical determination of arsenite using a gold nanoparticle modified glassy carbon electrode and flow analysis. *Anal. Chem.* 78 (2006) 762-769.
- [101] Economou, A., Voulgaropoulos, A., On-line stripping voltammetry of trace metals at a flow-through bismuth-film electrode by means of a hybrid flow-injection/sequential-injection system. *Talanta* 71 (2007) 758-765.
- [102] Wang, J., Analytical electrochemistry, segunda edición; Wiley-VCH, Nueva York, 2001.
- [103] Díaz Alvarez, M., Turiel, E., Selective sample preparation for the analysis of (fluoro) quinolones in baby food: molecularly imprinted polymers versus anion-exchange resins. *Anal. Bioanal. Chem.* 393 (2009) 899-905.
- [104] Davenport, A.P. Receptor Binding Techniques; Humana Press: Cambridge, UK, 2005.
- [105] Teixeira, M. C., Tavares E., Saczk, A. A., Okumura L. L., Cardoso M., Magriotis, Z. M., Oliveira M., Cathodic stripping voltammetric determination of arsenic in sugarcane brandy at a modified carbon nanotube paste electrode. *Food Chem.* 154 (2014) 38-43.

- [106] Wang, J., Walcarius, A., Zeolite-modified carbon paste electrode for selective monitoring of dopamine. *J. Electroanal. Chem.* 407 (1996) 183-187.
- [107] Cao, L., Jia, J., Wang, Z., Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with in situ bismuth-modified zeolite doped carbon paste electrodes. *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2177-2182.
- [108] Mocak, J., Bond, A. M., Mitchell, S., Scollary, G., A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques. *Pure and Appl. Chem.*, 69(2) (1997) 297-328.