



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

**DETECCIÓN Y DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE
PLAGUICIDAS EN AGUA EMPLEANDO ELECTRODOS
NANOESTRUCTURADOS**

TESIS

QUE PARA OPTAR AL GRADO DE:

MESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL - AGUA

PRESENTA:

AXEL MACIAS GARCIA

TUTOR PRINCIPAL:

DR. PANDIYAN THANGARASU, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

COMITÉ TUTOR:

DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ GARFIAS, FACULTAD DE
QUÍMICA, UNAM

DR. EDSON BALTAZAR ESTRADA ARRIAGA, INSTITUTO MEXICANO DE
TECNOLOGÍA DEL AGUA, UNAM

CD. MX. OCTUBRE 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente: **Dr. Monje Ramírez Ignacio**
Secretario: **Dr. Vargas Casillas Alejandro**
1er. Vocal: **Dr. Estrada Arriaga Edson Baltazar**
2do. Vocal: **Dr. Garfias Vásquez Francisco Javier**
3er. Vocal: **Dr. Pandiyan Thangarasu**

Lugar donde se realizó la tesis: **Laboratorio 215 y 221 de la Facultad de Química de la UNAM**

TUTOR DE TESIS

Dr. Pandiyan Thangarasu

Firma

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi profundo agradecimiento por la oportunidad de pertenecer a la *Universidad Nacional Autónoma de México*. Los conocimientos adquiridos y el apoyo brindado por el cuerpo docente y administrativo han sido invaluable. Esta experiencia ha dejado una marca indeleble en mi formación profesional y personal.

Al distinguido *Programa de Posgrado en Ingeniería Ambiental*, agradezco su invaluable orientación y conocimiento compartido. A mis compañeros de estudio, por su colaboración y apoyo constante. Este trabajo es fruto del aprendizaje y la inspiración que he recibido de esta comunidad académica.

Al *Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT)* por la beca que me fue otorgada para llevar a cabo mis estudios de posgrado, así como por los recursos otorgados para realizar este proyecto.

Al *Dr. Pandiyan Thangarasu* más sincero agradecimiento por la invaluable oportunidad que me brindó al permitirme cursar la maestría bajo su tutela. Su orientación, conocimiento y apoyo fueron fundamentales en el desarrollo de mi tesis. Le estoy profundamente agradecido por su confianza y dedicación.

A los miembros del jurado, *Dr. Ignacio Monje Ramírez, Dr. Alejandro Vargas Casillas, Dr. Edson Baltazar Estrada Arriaga, Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez*, mi profundo agradecimiento por su dedicación y compromiso en la revisión de mi tesis. Sus valiosas aportaciones, sugerencias y comentarios han enriquecido significativamente este trabajo. Gracias por su tiempo, conocimiento y apoyo en este proceso académico.

Mi agradecimiento a la *Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII)* de la Facultad de Química de la UNAM por su invaluable apoyo en la realización de las técnicas de caracterización de materiales.

Al *Dr. Iván Bazany Rodríguez* agradecerle sinceramente por compartir su conocimiento y experiencia para esta investigación.

Agradezco a los compañeros de los laboratorios 215 y 221 del Edificio F de la Facultad de Química por su generosa colaboración al compartir su tiempo, espacio y conocimientos en la realización de este trabajo.

A mis padres *Virginia* y *Víctor*, un especial reconocimiento a ustedes por el apoyo constante y el amor incondicional que me han brindado a lo largo de esta travesía académica. Sus consejos y sacrificios han sido el pilar fundamental que me ha permitido alcanzar este logro. Son el ejemplo de dedicación y esfuerzo que me ha impulsado a superar cada desafío. Gracias por enseñarme a jamás rendirme.

A mi hermana *Valeria*, cada página de esta tesis, se encuentra impregnada de la inspiración, creatividad y el apoyo que siempre he hallado en ti. Gracias por todo tu amor, cariño y paciencia. Gracias por tantos momentos de reflexión que me han llevado a ser mejor persona. Estoy infinitamente agradecido de que me permitas guiarte y aconsejarte. Tu presencia ha sido una luz constante en mi camino personal. Estoy orgulloso de la persona que eres. Mi amor por siempre.

A mis amigos y seres humanos increíbles *Sinaí Sánchez*, *Luis Galindo* y *Enrique Navas* por haber sido pilares fundamentales en mi desarrollo personal. Gracias por compartir alegrías y risas, pero sobre todo por brindarme su apoyo incondicional en los momentos difíciles. Este trabajo lleva consigo una parte de cada uno de ustedes. Gracias por estar siempre a mi lado, por creer en mí y alentarme en todos estos años.

Quiero agradecer a *Jessica M.* por la confianza que me ha brindado a lo largo de este tiempo. Gracias por recordarme que todos podemos llegar a ser seres humanos extraordinarios. Valoro todo el apoyo, la motivación y consejos que me has brindado, pero, sobre todo, aprecio el brillo único que te caracteriza y que has compartido conmigo. Gracias por tu disposición para permitirme compartir lo que he aprendido. Me siento profundamente agradecido por cada risa, por el tiempo que hemos compartido y por cada pequeño detalle que hemos intercambiado. Te valoro mucho.

DEDICATORIAS

A mi querida familia, Virginia, Víctor y Valeria, este trabajo es el fruto del inmenso apoyo que me han brindado a lo largo de los años, permitiéndome construir un camino lleno de aventuras y de sueños. Cada logro y cada paso adelante han sido posibles gracias a su constante aliento y amor incondicional. Los quiero por siempre.

A aquellos que ya no están y a todos aquellos con los que he tenido la fortuna de cruzar caminos en esta vida, aunque haya sido por un breve momento. Sus acciones y palabras han dejado en mí valiosas lecciones y huellas imborrables. Gracias por formar parte de mi historia

A Axel M., este trabajo te pertenece. Disfruta al máximo y nunca dejes de entregarte a lo que verdaderamente te apasiona.

“Si no lo entiendes sin que te lo explique, quiere decir que no lo entenderás por más que te lo explique” - Haruki Murakami, 1Q84

ÍNDICE

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	3
2. MARCO TEÓRICO	10
2.1. Agricultura y contaminación	10
2.2. Plaguicidas	13
2.2.1. Clasificación de los plaguicidas	15
2.3. Glifosato	17
2.4. Detección de plaguicidas	18
2.5. Plaguicidas y calidad del agua	20
2.6. Procesos de oxidación avanzada	23
2.7. Nanotecnología	24
2.8. Óxido de grafeno reducido	26
2.9. Nanopartículas de Au (Nps Au)	28
2.10. Procesos electroquímicos	29
2.11. Sensores electroquímicos	36
2.12. Química electro-analítica	39
2.13. Electrodo modificado	40
2.14. Electrodo de pasta de carbono -CPE	41
3. METODOLOGÍA	43
3.1. Materiales y reactivos	43
3.2. Desarrollo y caracterización de materiales	44
3.2.1. Síntesis de nanomateriales	44
3.2.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido (OGr)	44
3.2.3. Nanopartículas de Au	45
3.2.4. Material OGr- Nps Au	46
3.3. Fabricación de los electrodos de pasta de carbono (CPE (grafito)-OGr)	46
3.3.1. Fabricación de los electrodos de pasta de carbono (CPE/OGr-Au)	47
3.3.2. Caracterización electroquímica para los electrodos CPE/OGr-Au	48
3.3.3. Detección de glifosato empleando voltamperometría cíclica (CV)	49
3.3.4. Detección de glifosato empleando cronoamperometría (CA)	49
3.4. Técnicas electroquímicas	50

3.4.1. Voltamperometría cíclica (CV)	50
3.4.2. Cronoamperometría	53
3.5. Caracterización morfológica de los materiales	55
3.5.1. Difracción de rayos X (X-RAY)	55
3.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	57
3.5.3. Espectroscopia UV-visible (UV-vis)	58
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	60
4.1. Caracterización de materiales	60
4.1.1. Estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM)	60
4.1.2. Estudios de UV-Visible	62
4.2. Optimización electroquímica	64
4.3. Caracterización electrodo CPE/OGr-Au	68
4.4. Detección electroquímica empleando CV	70
4.4.1. Efecto de la velocidad de barrido	72
4.5. Detección empleando cronoamperometría	75
4.6. Detección electroquímica en muestras reales	78
5. ALCANCES Y LIMITACIONES	81
6. CONCLUSIONES	83
7. REFERENCIAS	85

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1.1. Funcionamiento del electrodo CPE/OGr-Nps Au.	7
Figura 2.1. Causas y consecuencias de la contaminación ambiental.	10
Figura 2.2. Crecimiento de la población y la producción agrícola.	11
Figura 2.3. Impacto del uso de los plaguicidas en el ambiente.	12
Figura 2.4. Usos del agua en México	13
Figura 2.5. Consumo de plaguicidas a nivel mundial	14
Figura 2.6. Estados con afectación por plaguicidas en aguas de México.	15
Figura 2.7. Clasificación de los plaguicidas.	16
Figura 2.8. Movilidad de los plaguicidas en el ambiente.	19
Figura 2.9. Procesos unitarios aplicado al tratamiento de agua.	21
Figura 2.10. Tratamientos terciarios, características y mecanismo de acción.	22
Figura 2.11. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada	23
Figura 2.12. Aplicación de la nanotecnología para el ambiente.	26
Figura 2.13. Proceso para obtener óxido de grafeno reducido	27
Figura 2.14. Efecto de resonancia de plasmón superficial presentado en las Nps de Au	29
Figura 2.15. Celda electroquímica y sus procesos.	31
Figura 2.16. Fenómenos de transporte presentes en las reacciones electroquímicas.	32
Figura 2.17. Procesos electroquímicos que se presenta en voltamperometría cíclica.	34
Figura 2.18. Respuesta y aplicación de los sensores electroquímicos.	37
Figura 2.19. Diagrama del circuito formado por el sensor electroquímico.	38
Figura 2.20. Modificación de los electrodos nanoestructurados.	41
Figura 3.1. Metodología general.	43
Figura 3.2. Metodología para obtener oxido de grafeno reducido por tratamiento térmico.	45
Figura 3.3. Metodología para obtener nanopartículas de oro en suspensión.	45
Figura 3.4. Metodología para soportar las nanopartículas de oro en OGr.	46
Figura 3.5. Composición del electrodo CPE-OGr	47
Figura 3.6. Electrodo CPE con OGr y nanopartículas de Au	48
Figura 3.7. Celda electroquímica para caracterizar los electrodos diseñados.	49
Figura 3.8. Técnica de voltamperometría cíclica y su respuesta gráfica.	51

Figura 3.9. Caracterización de las variables eléctricas en la voltamperometría cíclica.	53
Figura 3.10. Principio de la técnica de cronoamperometría	54
Figura 3.11. Características de la gráfica de cronoamperometría	55
Figura 3.12. Ley de Bragg para la difracción de rayos X.	56
Figura 3.13. Diagrama del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido	57
Figura 3.14. Diagrama del funcionamiento de la espectroscopia UV-vis.	59
Figura 4.1. Imágenes SEM: a) grafito; b) OG; c) OGr; d) OGr-Nps Au	60
Figura 4.2. Análisis EDS: a) grafito; b) OG; c) OGr; d) OGr-Nps Au.	61
Figura 4.3. Histogramas para determinar el tamaño de partícula: a) grafito; b) OG; c) OGr; d) Nps Au	62
Figura 4.4. Espectroscopia UV-vis: OG (línea azul), OGr (línea roja).	63
Figura 4.5. a) Espectroscopia UV-vis Nps Au, b) Determinación de la banda prohibida, c) Color característico.	63
Figura 4.6. Voltamperometrías del diseño de experimentos: a) Composición 80 grafito mg/20mg OGr; b) Composición 80 grafito mg/40mg OGr; c) Composición 90 grafito mg/30mg OGr; d) Composición 100 grafito mg/20mg OGr; e) composición 100 grafito mg/40mg OGr; f) Comparativa a 100 mV/s; g) Linealización de los parámetros electroquímicos	66
Figura 4.7. Efectos principales del diseño de experimentos.	67
Figura 4.8. a) Caracterización del electrodo CPE/OGr-Au; b) Comparativa del electrodo CPE/OGr vs. CPE/OGr-Au c) Linealización comparada de los electrodos CPE/OGr y CPE/OGr-Au	69
Figura 4.9. a) Análisis de presencia y ausencia; b) Detección a diferentes concentraciones; c) Estimación lineal de la concentración	71
Figura 4.10. Detección de glifosato a diferentes velocidades de barrido	72
Figura 4.11. Linealización $\log i_{pa} - \log v$	73
Figura 4.12. Linealización $E_{pa} - \log v$	74
Figura 4.13. Mecanismo de oxidación para el glifosato	74
Figura 4.14. Análisis de presencia y ausencia empleando cronoamperometría.	76
Figura 4.15. a) Detección de glifosato a diferentes concentraciones; b) Linealización de la concentración de glifosato	76

Figura 4.16. Linealización de la ecuación de Cottrell en el tiempo comprendido entre 0.0-0.25 s	77
Figura 4.17. a) Análisis de presencia y ausencia en agua de grifo; b) Detección a diferentes concentraciones en agua de grifo; c) Estimación lineal de la concentración en agua de grifo	79
Figura 4.18. a) Análisis de presencia y ausencia en manzanilla; b) Detección a diferentes concentraciones en manzanilla; c) Estimación lineal de la concentración en manzanilla	80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación química de los plaguicidas.	17
Tabla 2. Características principales del glifosato	18
Tabla 3. Métodos empleados en la detección de plaguicidas.	20
Tabla 4. Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua para plaguicidas.	24
Tabla 5. Dimensiones y características de los nanomateriales.	25
Tabla 6. Propiedades del OG, grafito, OGr	28
Tabla 7. Principios y técnicas electro-analíticas para la detección de plaguicidas.	40
Tabla 8. Electrodo CPE modificados con nanopartículas metálicas, polímeros y formas alotropías del carbon.	42
Tabla 9. Composición de los electrodos CPE/OGr para optimizar.	47
Tabla 10. Análisis EDS, composición elemental de los materiales realizados.	61
Tabla 11. Comparativa de la banda prohibida empleando diferentes síntesis en Nps Au.	64
Tabla 12. Diseño de experimentos para los electrodos CPE (grafito/OGr).	64
Tabla 13. Respuesta de la caracterización electroquímica aplicando CV.	67
Tabla 14. Análisis de varianza del diseño de experimentos para evaluar la proporción optima CPE (grafito)/OGr	68
Tabla 15. Comparativa del electrodo CPE (grafito)/OGr vs CPE (grafito)/OGr- Nps Au.	70
Tabla 16. Comparativa en la detección electroquímica de glifosato.	71
Tabla 17. Comparativa de la tasa de transferencia de electrones e identificación del fenómeno en el proceso redox	75

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Au: Oro
CPE: Electrodo de pasta de carbón
CTAB: Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
CV: Voltamperometría cíclica
DPV: Voltamperometría de pulso diferencial
Dy₂Sn₂O₇: Estannato de disprosio
ECL: Electroquimioluminiscencia
EDS: Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
Eg: Energía de banda prohibida (eV)
EG: Etilenglicol
Epa: Potencial anódico
Epc: Potencial catódico
g-C₃N₄: Nitruro de carbón grafítico
GCE: Electrodo de carbón vítreo
H₂O₂: Peróxido
H₂SO₄: Ácido sulfúrico
k⁰: Constante de transferencia de electrones
K₄[Fe(CN)₆]: Ferrocianuro de potasio
KMnO₄: Permanganato potásico
LOD: Límite de detección
LOQ: Límite de cuantificación
MIPpy: polipirrol impreso molecularmente
MWNTs: Nanotubos de carbono de paredes múltiples
NaNO₃: Nitrato de sodio
Nps: Nanopartículas
OG: Óxido de grafeno
OGr: Óxido de grafeno reducido
POA: Procesos de oxidación
SEM: Microscopia electrónica de barrido
Sg: Silano
SG: Silica
SPR: Resonancia de plasmón superficial
SWV: Voltamperometría de onda cuadrada
TiO₂: Dióxido de titanio
ΔE_p: Separación de potencial

RESUMEN

La presente investigación se enfoca en la contaminación ambiental causada por la agricultura y las posibles soluciones para mitigar estos problemas. Se discute el impacto de los compuestos agroindustriales como los plaguicidas en la calidad del agua, el aire y el suelo. Se enfatiza en el glifosato debido a su impacto en el medio ambiente y la salud humana, así como en la detección electroquímica de este plaguicida en diversas muestras y la importancia del buscar una detección óptima, eficiente y rápida en muestras de agua para eliminar contaminantes, incluidos los plaguicidas.

Esta investigación también contiene el uso de materiales nanoestructurados para crear nuevos electrodos y generar procesos de oxidación como posibles soluciones para eliminar y detectar contaminantes persistentes del agua, también se discuten las propiedades y la producción de óxido de grafeno reducido empleando reducción térmica, ya que este material tiene aplicaciones potenciales en el transporte de electrones. Así mismo, se utilizaron nanopartículas metálicas de oro (NPs Au) para optimizar el electrodo diseñado. En esta investigación se describen los materiales obtenidos a escala nanométrica y la caracterización de estos utilizando técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), análisis por dispersión de rayos x (EDS). Con dichos métodos se verificó la reducción térmica del grafito para obtener óxido de grafeno reducido (OGr). Esta reducción fue de un 50 % sobre los grupos carboxilo. Además, se lograron soportar las nanopartículas de Au sobre el OGr las cuales tuvieron un tamaño de 89 nm.

En este sentido, el presente trabajo contiene el uso de los procesos electroquímicos y los sensores electroquímicos, que se utilizan para detectar y cuantificar especies químicas específicas en bajas concentraciones. Se realizó de la detección electroquímica de glifosato utilizando un electrodo de CPE/OGr-Nps Au empleando técnicas como la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría. Se encontró que una mayor proporción de grafito y OGr llevó a una mejor respuesta en el área superficial del electrodo. Así mismo la adición de nanopartículas de Au mejoro el rendimiento electroquímico y superficial del sensor para electro-detectar(oxidar) plaguicidas. Los resultados mostraron que para muestras reales como

el agua de grifo el límite de detección fue de 0.17 $\mu\text{mol/L}$ y en muestras de infusión de manzanilla fue de 0.31 $\mu\text{mol/L}$.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es uno de los desafíos más apremiantes que enfrenta nuestra sociedad en la actualidad. Entre los diversos agentes contaminantes, el glifosato es un herbicida ampliamente utilizado en la agricultura. El glifosato ha despertado preocupación debido a su impacto en los ecosistemas y la salud humana. Esta sustancia química ha ganado notoriedad debido a su uso extendido y su asociación con posibles efectos negativos en la biodiversidad y la calidad del agua.

1. Impacto en la biodiversidad: Estudios han demostrado que el glifosato puede tener efectos negativos en la diversidad biológica. Se ha observado una disminución en la abundancia y diversidad de especies en áreas expuestas al glifosato. Por ejemplo, investigaciones han documentado una disminución de insectos polinizadores, como abejas y mariposas, en áreas tratadas con glifosato [1].
2. Alteraciones en los ecosistemas acuáticos: El glifosato puede ingresar a los cuerpos de agua a través de la escorrentía agrícola, lo que puede resultar en la contaminación de ríos, lagos y acuíferos. Esto puede afectar negativamente los ecosistemas acuáticos, incluyendo la disminución de la diversidad de especies acuáticas, la alteración de las cadenas tróficas y la interrupción de procesos ecológicos clave [2, 3].
3. Resistencia de malezas: El uso repetido y extenso de glifosato ha llevado al desarrollo de malezas resistentes al herbicida. Se ha observado que ciertas especies de malezas han desarrollado resistencia al glifosato, lo que dificulta su control efectivo y puede resultar en una mayor dependencia de otros herbicidas más tóxicos o en prácticas agrícolas más intensivas [1].
4. Contaminación de alimentos y agua potable: El glifosato puede estar presente en alimentos y agua potable como resultado de la aplicación agrícola y la escorrentía de campos tratados. Estudios han encontrado residuos de glifosato en una variedad de alimentos, incluyendo cereales, frutas y verduras. La exposición a través de la ingesta de alimentos y agua potable plantea preocupaciones sobre los posibles efectos en la salud humana [4].

5. Posibles efectos para la salud humana: Existe un debate científico en curso sobre los posibles efectos del glifosato en la salud humana. Algunos estudios sugieren una asociación entre la exposición al glifosato y el desarrollo de ciertos problemas de salud, como trastornos endocrinos, cáncer y daño genético. Sin embargo, se requiere una investigación adicional para establecer conclusiones definitivas sobre los riesgos para la salud humana [5].

Por ello, es importante obtener detecciones precisas y rápidas de contaminantes en el agua para garantizar la seguridad de los recursos hídricos y proteger la salud humana. Por lo tanto, es crucial desarrollar métodos de detección eficientes y sensibles para monitorear la presencia de glifosato en el agua. En los últimos años, el desarrollo de electrodos nanoestructurados ha revolucionado el campo de la electroquímica, debido a que sus propiedades nanométricas les confieren a estos materiales un mayor aprovechamiento de los electrones y una mayor área superficial para llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción. Estos electrodos se basan en la modificación de su estructura para capturar y cuantificar selectivamente el glifosato presente en una muestra acuosa. Estas técnicas ofrecen ventajas significativas, como la sensibilidad, la selectividad y la rapidez de análisis, lo que convierte a estas herramientas en una tecnología prometedora para el monitoreo ambiental y la seguridad del agua [6].

Uno de los instrumentos más utilizados para la detección de xenobióticos son los electrodos de pasta de carbono (CPE), estos electrodos se componen principalmente de partículas de carbono (grafito) y un aglutinante, formando una pasta que se adhiere a un sustrato conductor. La versatilidad y las propiedades únicas de los CPE los convierten en una elección popular para la investigación en electroquímica ambiental. Este tipo de electrodos se ha conjugado con la adición de nanopartículas metálicas y diferentes formas alotrópicas de carbón para poder optimizar las detecciones electroquímicas.

Los CPE usualmente emplean únicamente grafito para su composición y soporte de materiales nanoestructurados. En los recientes años se han descubierto diferentes formas alotrópicas del carbono (fullerenos, grafeno, diamante y nanotubos) con propiedades catalíticas y estructurales superiores a las del grafito, tal es el caso del óxido de grafeno reducido (OGr). Dicho material se puede obtener de forma sencilla a partir del grafito y posee

una estructura en dos dimensiones (2D) que le confiere un mejor transporte de electrones para llevar a cabo reacciones redox.

La creciente preocupación por la detección efectiva de diversos contaminantes en agua ha generado que se añadan nanomateriales metálicos a los CPE con el objetivo de encontrar niveles más bajos en los límites de detección para poder regular de forma efectiva estos compuestos. Tal es el caso de las nanopartículas de TiO_2 o Pt que a pesar de tener propiedades electrocatalíticas efectivas, se ha demostrado que el TiO_2 se puede liberar en el ambiente y se acumula en la cadena trófica. Además, estas nanopartículas pueden reaccionar con la radiación ultravioleta activando sus propiedades fotocatalíticas para generar radicales libres que reaccionan con los compuestos de la atmósfera, incluyendo el ozono. Asimismo, estos materiales tienen un alto costo. Por lo tanto, su uso en aplicaciones a gran escala dificulta su accesibilidad. Por ello, las nanopartículas de Au representan un material viable que tiene propiedades únicas, se pueden sintetizar por diversos métodos, cuentan con una gran área superficial que les permite aumentar la capacidad de generar reacciones y su disponibilidad de electrones es alta debido al efecto de resonancia de plasmón superficial (RPS) [7, 8] .

La presente tesis se enfocó en el desarrollo y aplicación de técnicas electroquímicas para la detección de glifosato. Se investigaron diversos materiales para optimizar un CPE, que puedan mejorar la sensibilidad y la selectividad en la detección del glifosato. Además, se evaluaron diferentes técnicas de detección electroquímica, como la voltamperometría y la cronoamperometría, para determinar las características cinéticas en la detección de glifosato. Además, esta tesis se centró en la aplicación de estas técnicas para la detección de glifosato en muestras de agua sintética. Se realizaron análisis en laboratorio utilizando muestras de agua sintéticas para evaluar la presencia y concentración de glifosato. Se compararon los resultados obtenidos con otros métodos electroquímicos y materiales de referencia existentes para validar la eficacia y la precisión de las técnicas de electro-detección desarrolladas.

JUSTIFICACIÓN

La contaminación en los recursos hídricos por la acumulación de sustancias antropogénicas difícilmente biodegradables causadas por el crecimiento exponencial de la población y sus necesidades ha generado consecuencias crónicas o agudas en los ecosistemas y en el ser humano. Por lo tanto, son necesarios nuevos sistemas de tratamiento y detección para detener el deterioro de las aguas superficiales y subterráneas. En este contexto, se ha demostrado recientemente que la óxido-reducción parcial o total de sustancias como los plaguicidas puede disminuir la toxicidad de las aguas que las contienen. Entre los métodos de detección y degradación con más interés se encuentran los métodos electroquímicos; estos procesos representan una tecnología eficiente para lograr la electro-oxidación de compuestos persistentes en el ambiente, así mismo se logran detectar concentraciones traza de compuestos orgánicos, como los plaguicidas.

Sin embargo, los procesos de electro-oxidación para la degradación de compuestos orgánicos se encuentra limitada por el alto costo de la energía, el desarrollo de nuevos materiales que actúan como electro-catalizadores y la carga de contaminante presente en los cuerpos de agua. El uso de materiales a escala nanométrica en los procesos de óxido-reducción mejoran la eficiencia para degradar y detectar compuestos orgánicos, además estos compuestos son oxidados generando compuestos menos tóxicos para el ambiente disminuyendo los de residuos tóxicos en la detección.

En este sentido, la presente investigación se orientó al desarrollo de nuevos materiales derivados del carbono para aplicarlos en la electro-detección de compuestos orgánicos como el glifosato. Se busca mejorar la detección de forma rápida y segura sin generar residuos tóxicos. La exposición al glifosato en concentraciones micro molares, pero de forma acumulativa a través del agua potable plantea preocupaciones sobre posibles riesgos para la salud humana que han sugerido una posible asociación entre la exposición crónica al glifosato y un posible aumento del riesgo de cáncer [9].

Por ello es importante la aplicación de nanomateriales metálicos y formas alotrópicas del carbono que favorezcan el transporte de electrones sobre electrodos de pasta de carbono para reducir los límites de detección y así evitar la exposición de glifosato en agua de forma

acumulativa. Por esta razón, se propuso emplear óxido de grafeno reducido que debido a que su estructura 2D permite que los electrones tengan una mayor disponibilidad para generar reacciones de electro-oxidación. En comparación con electrodos de pasta de carbono que solo contienen grafito, el cual al tener una estructura 3D limita el transporte de electrones y el área donde se llevan las reacciones. Es decir, los electrodos de pasta de carbono que solo contienen grafito tienen una baja sensibilidad, esto puede dificultar la detección de analitos presentes en concentraciones muy bajas en la muestra. Por otro lado, los electrodos de pasta de carbono (grafito) pueden desgastarse con el tiempo debido a la oxidación, lo que puede requerir la sustitución frecuente de la pasta. Así mismo, el dopaje con nanopartículas metálicas como el oro (Au) sobre el óxido de grafeno reducido disminuye la distancia energética entre la banda de conducción y la banda de valencia, esto contribuye a un mejor transporte de electrones para lograr detecciones a escalas micro molares. El estudio de materiales a escala nanométrica en electrodos de pasta de carbono mejora el área de exposición para las reacciones de detección. Es decir, la detección se ve favorecida logrando hacer detecciones a escala micro molar y hasta nano molares con el objetivo de reducir los riesgos a la salud y al ambiente.

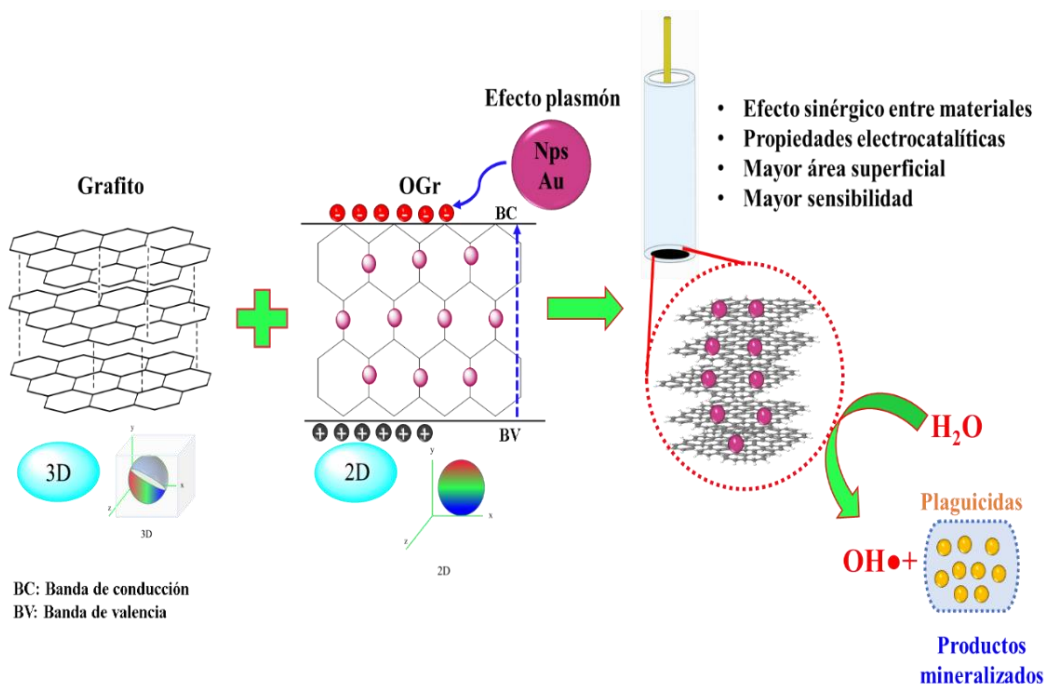


Figura 1.1. Funcionamiento del electrodo CPE/OGr-Nps Au.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un electrodo de carbono modificado con óxido de grafeno reducido y nanopartículas de oro con la capacidad de detectar con precisión plaguicidas, como el glifosato, mediante técnicas electroquímicas en muestras de agua sintética.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Fabricar y caracterizar el óxido de grafeno reducido y las nanopartículas de Au por diferentes técnicas morfológicas como espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis), microscopia electrónica de barrido (SEM), rayos X y análisis EDS para realizar un electrodo que pueda detectar electroquímicamente plaguicidas como el glifosato en muestras sintéticas.
- Desarrollar una variedad de electrodos compuestos por grafito (CPE) y óxido de grafeno (OGr) basados en un diseño factorial 2^k con el fin de optimizar tanto sus propiedades electroquímicas como morfológicas, mediante la aplicación de voltamperometría cíclica.
- Realizar la fabricación y caracterización de un electrodo compuesto de grafito, óxido de grafeno reducido y nanopartículas de oro (Grafito/OGr/NPs Au) empleando voltamperometría cíclica, con el propósito de desarrollar un sensor capaz de detectar de manera eficaz plaguicidas como el glifosato en muestras sintéticas.
- Realizar la detección del glifosato mediante la aplicación de técnicas electroquímicas, como la voltamperometría y la cronoamperometría, además de investigar y analizar la cinética de la electro-oxidación del glifosato.
- Evaluar la capacidad de detectar glifosato con el electrodo diseñado (grafito/OGr/NPs Au) en muestras sintéticas, tales como agua de grifo e infusiones herbales.

HIPÓTESIS

Es posible fabricar de un electrodo compuesto por óxido de grafeno reducido, obtenido a partir de grafito funcionalizado con nanopartículas de oro, que tenga la capacidad de aumentar la superficie electroactiva y mejorar el transporte de electrones gracias a las dimensiones nanométricas de los materiales y al efecto plasmónico inducido por las nanopartículas de metales nobles. Este innovador electrodo podría demostrar eficacia en la detección y oxidación electroquímica del glifosato presente en muestras ambientales

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Agricultura y contaminación

El crecimiento económico, la globalización y el acelerado desarrollo de la población han ocasionado un incremento en las necesidades de todos los individuos. En consecuencia, se han provocado nuevos riesgos en la salud de la población y el deterioro paulatino del ambiente. La contaminación ambiental se define como el ingreso de sustancias nocivas, en altas concentraciones al ambiente que al interactuar con el mismo se convierte en un fenómeno que altera la salud de los seres humanos, la vida silvestre, la degradación de los ecosistemas y provoca la pérdida del uso benéfico de los recursos [10, 11]. En la **Figura 2.1** se muestra la relación entre salud, los ecosistemas y ambiente es inevitable. Es decir, el agua potable, el saneamiento, la vivienda y el aire inciden directamente en la salud y en el bienestar de las personas y sus hábitats [12, 13].

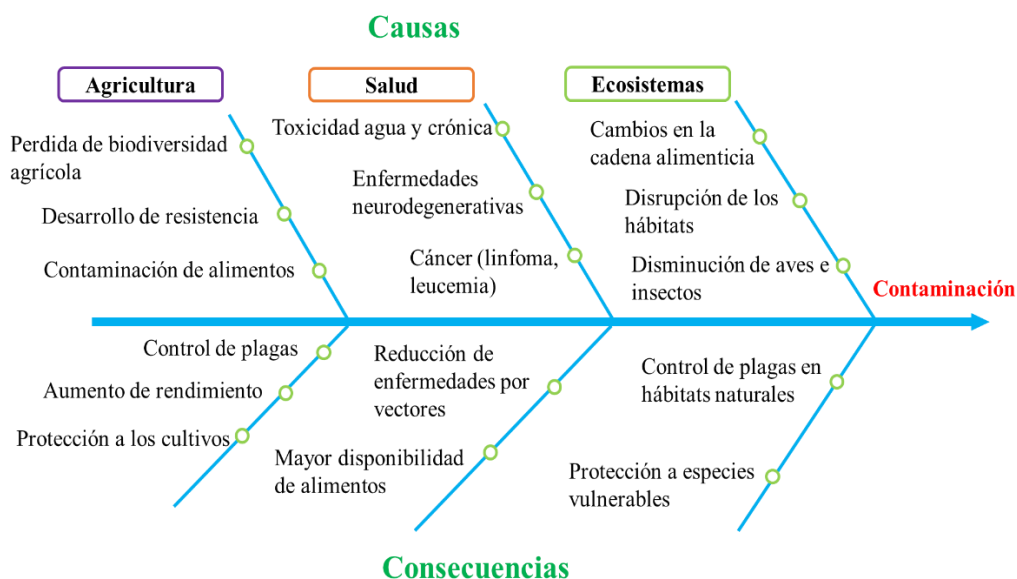


Figura 2.1. Causas y consecuencias de la contaminación ambiental.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que alrededor de una cuarta parte de las enfermedades que afronta la humanidad son secuela de una prolongada exposición a la contaminación ambiental, gran parte de estas enfermedades no son fáciles de detectar y podrían adquirirse durante la infancia para manifestarse más tarde en la edad adulta [14].

La agricultura es una actividad esencial para la supervivencia humana y el desarrollo económico y social de los países ya que proporciona alimentos, aceites, fibras y otros productos que satisfacen las necesidades básicas. Sin embargo, también puede ser una fuente significativa de contaminación ambiental [15]. El uso de compuestos agroindustriales (fertilizantes y plaguicidas), así como la eliminación inadecuada de los residuos que estos productos generan, pueden tener efectos negativos en el ambiente, incluyendo la calidad del agua, del aire y del suelo. En los últimos años, la agricultura ha enfrentado desafíos significativos, según la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO, por sus siglas en inglés) la población mundial está creciendo rápidamente y se espera que alcance los 8.400 millones de personas en 2030 (**Fig. 2.2**) [16]. Esto significa que la producción de alimentos tendrá que aumentar en un 50% para satisfacer la demanda de la población mundial. Al mismo tiempo, la agricultura es responsable de aproximadamente el 14% de las emisiones globales de gases de efecto invernadero, lo que contribuye al cambio climático y la degradación del ambiente. El uso excesivo de productos químicos en la agricultura es una de las principales causas de la contaminación del agua. Por consiguiente, uno de los retos a nivel mundial es verificar la calidad de los recursos ambientales principalmente los recursos hídricos, ya que diariamente llegan a estos ecosistemas contaminantes agroindustriales que causan efectos nocivos a todo el sistema [17, 18].

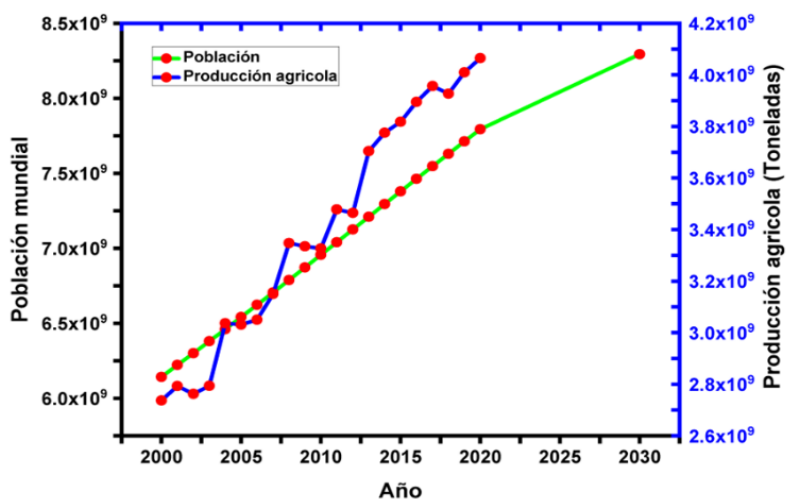


Figura 2.2. Crecimiento de la población y la producción agrícola.

Nota. Adaptado de "Datos sobre alimentación y agricultura", FAO, 2022, FAOSTAT (<https://www.fao.org/faostat/es/#data>)

El principal origen de contaminación del agua es la agricultura, a nivel mundial la sustancia química más abundante en los acuíferos subterráneos son los nitratos procedentes de la actividad agrícola, el riesgo para la salud humana por consumir agua contaminada con plaguicidas y nitratos conduce a condiciones patológicas graves, como es el cáncer [19]. Los fertilizantes contienen altas cantidades de nitrógeno y fósforo, que son nutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas. Sin embargo, cuando se utilizan en exceso, estos nutrientes pueden filtrarse en las aguas subterráneas o superficiales, lo que puede provocar la eutrofización, el cual produce un crecimiento excesivo de algas y otros organismos, lo que reduce la cantidad de oxígeno disponible para otros seres vivos acuáticos y, en algunos casos, puede provocar la muerte de los mismos (**Fig. 2.3**) [20, 21].

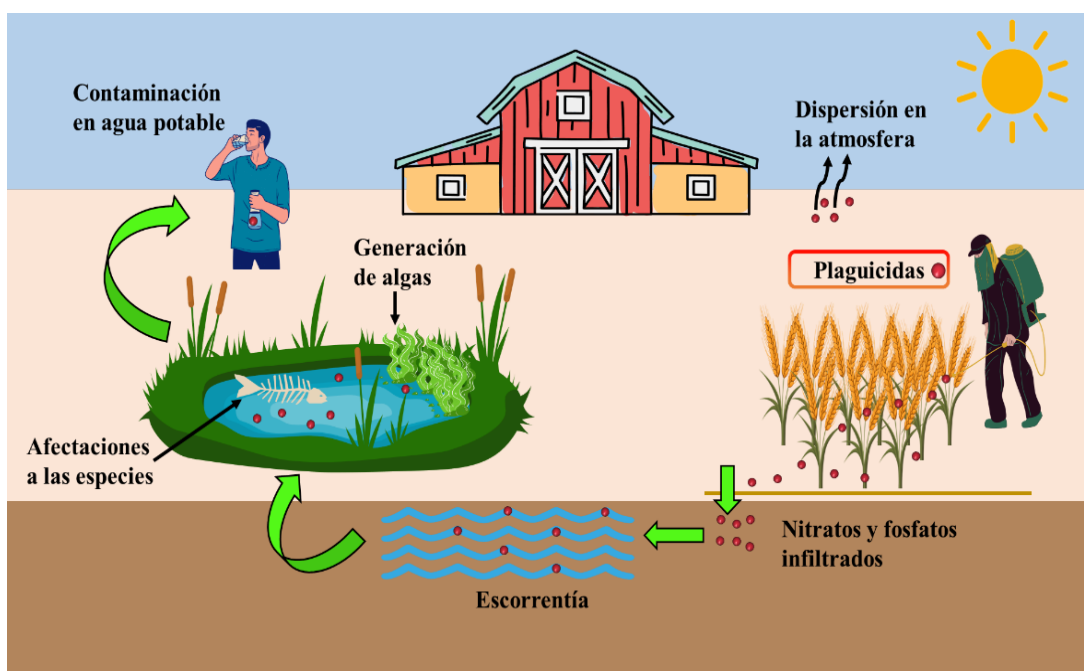


Figura 2.3. Impacto del uso de los plaguicidas en el ambiente.

Los cultivos agrícolas requieren para su crecimiento y desarrollo agua en grandes cantidades. Además, del suministro apropiado en el momento adecuado. Los cultivos tienen requerimientos específicos de agua, los cuales varían dependiendo de las condiciones climáticas locales, de la tecnología adoptada para la producción y de los rendimientos correspondientes [22]. La agricultura es uno de los sectores productivos que consume más agua. En México, en 2017 el sector agrícola recibió 76 % del volumen concesionado (66,799

hm³), el recurso hídrico que se concesiona para esta actividad se destina a diferentes distritos de riego, los cuales cubren el 18 % del área total agrícola (**Fig. 2.4**) [23, 24].

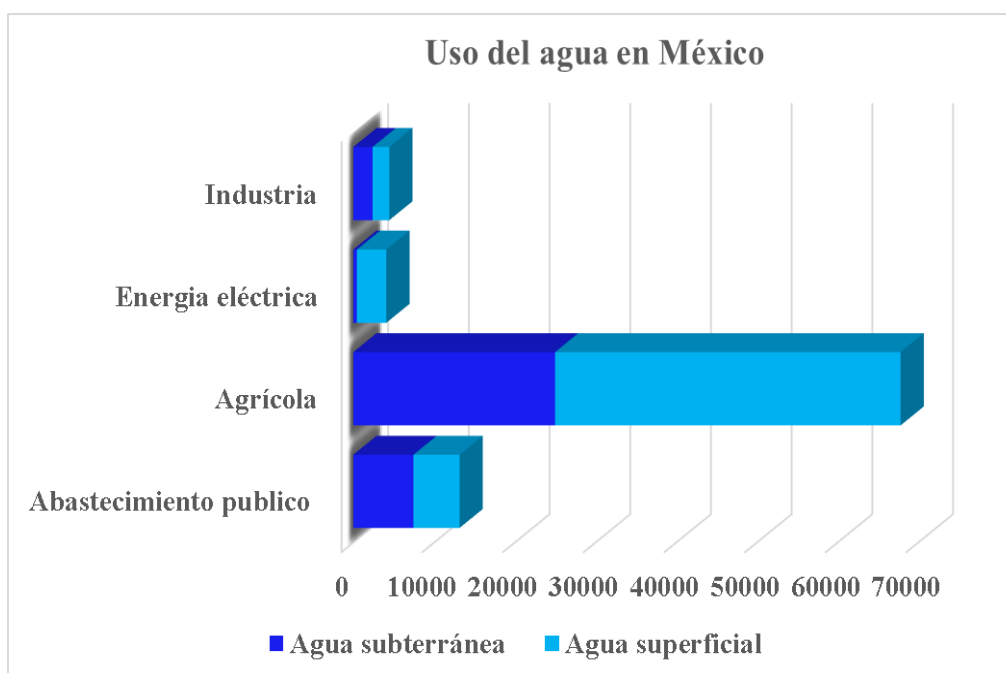


Figura 2.4. Usos del agua en México

Nota. Adaptado con los datos de CONAGUA, 2021, Sistema Nacional de Información del Agua.

2.2. Plaguicidas

Los plaguicidas son sustancias químicas diseñadas para controlar, atacar, repeler o eliminar organismos, especialmente a las plagas que provocan daños en los cultivos agrícolas o que son vectores de diversas enfermedades [25, 26]. Los plaguicidas se componen de ingredientes activos e inertes, y cada plaguicida contiene al menos un ingrediente activo cuya función es controlar al organismo objetivo a eliminar. Existen al menos 500 especies de insectos, 30,000 especies consideradas maleza y 1,000 especies de nematodos que están constantemente dañando los cultivos del mundo. Se estima que solo los insectos herbívoros son responsables de destruir una quinta parte de la producción total de cultivos en todo el mundo anualmente [27]. A pesar de su utilidad, estos productos químicos también pueden tener efectos negativos en la salud humana y el ambiente. Frecuentemente, la aplicación de plaguicidas se efectúa de forma aérea sobre el terreno, pero también se puede rociar de forma manual sobre los cultivos. Se estima que solo el 0.1 % de los plaguicidas aplicados llega al organismo objetivo

mientras que el 90 % del plaguicida se pierde en el ambiente por la biodegradación, hidrólisis, foto-oxidación, escorrentía, lixiviación y evaporación [28, 29]. Debido al uso intenso de estos compuestos la industria química ha desarrollado y registrado más de 6,400 ingredientes activos que son depositados en los campos agrícolas. Además, al verter plaguicidas estos pueden reaccionar con otros componentes que se encuentran en el medio lo que puede representar la creación de 100 mil formulaciones. La FAO reporto que en 2016 se consumieron en el mundo más de 4 millones de toneladas de plaguicidas (**Fig. 2.5**) [30].

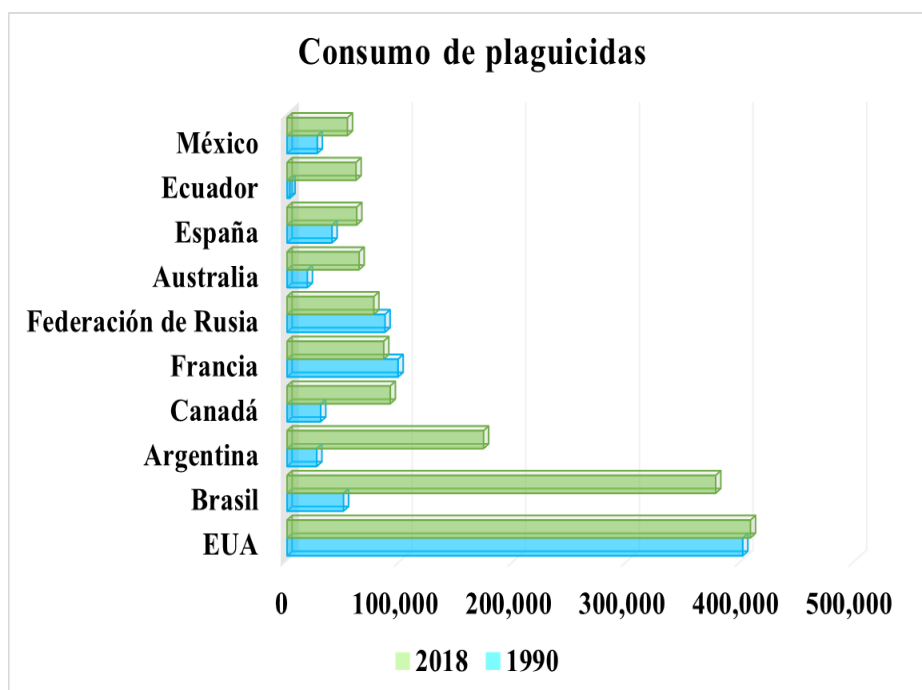


Figura 2.5. Consumo de plaguicidas a nivel mundial

Nota. Adaptado de “Datos sobre alimentación y agricultura”, FAO, 2022, FAOSTAT (<https://www.fao.org/faostat/es/#data>)

La contaminación causada por los plaguicidas se moviliza por las diferentes matrices ambientales, una de las principales formas es a través del agua. Una vez que los plaguicidas entran en los cuerpos de agua, pueden persistir durante largos periodos y dependerá de la solubilidad del compuesto su degradación [31, 32]. En consecuencia, se afecta la calidad del agua y la vida acuática. Los plaguicidas pueden ser tóxicos para los peces y otros organismos acuáticos, y en algunos casos los plaguicidas pueden bioacumularse en la cadena alimentaria. Estas sustancias químicas pueden ser resistentes a la degradación natural como la foto-oxidación. Además, la exposición a los plaguicidas también puede tener impactos

económicos negativos en las comunidades agrícolas. Por ejemplo, la contaminación de las fuentes de agua potable puede llevar a costos adicionales para los sistemas de tratamiento del agua y pérdidas económicas para los agricultores [33, 34].

En México no existen cifras oficiales sobre las cantidades de plaguicidas que se usan, en 2019 se publicó el primer diagnóstico sobre la contaminación generada por plaguicidas en diferentes matrices ambientales. La presencia de plaguicidas en sistemas hídricos es importante ya que se hallaron al menos 69 sitios de agua superficial con presencia de plaguicidas y aproximadamente 26 sitios de agua subterránea (pozos o manantiales) contenían residuos de algún plaguicida. Como se ilustra en la **Figura 2.6** los estados con mayor número de sitios con residuos de plaguicidas se encuentra Campeche, Sinaloa, Guerrero, Chiapas y Sonora. Respecto al tipo de plaguicida en el agua superficial se encontraron 58 plaguicidas y en el agua subterránea 24 plaguicidas, incluidos 5 metabolitos. Entre los más comunes se encuentran los organofosforados y los organoclorados [35-37].



Figura 2.6. Estados con afectación por plaguicidas en aguas de México.

Nota. Imagen propia.

2.2.1. Clasificación de los plaguicidas

Para mantener la productividad agrícola y salvaguardar la salud pública, es necesario abordar las plagas que afectan los cultivos con intervenciones químicas llamadas plaguicidas. Aunque estas sustancias han contribuido enormemente a lo largo del tiempo a garantizar la seguridad alimentaria, conllevan riesgos inherentes tanto para la salud humana como para la degradación ambiental. Como tal, el conocimiento de la clasificación de plaguicidas es clave para utilizarlos adecuadamente. Los plaguicidas se clasifican empleando diferentes criterios. comúnmente se utiliza para su clasificación el modo de entrada, su composición química y el organismo al que atacara (**Fig. 2.7**) [37, 38].

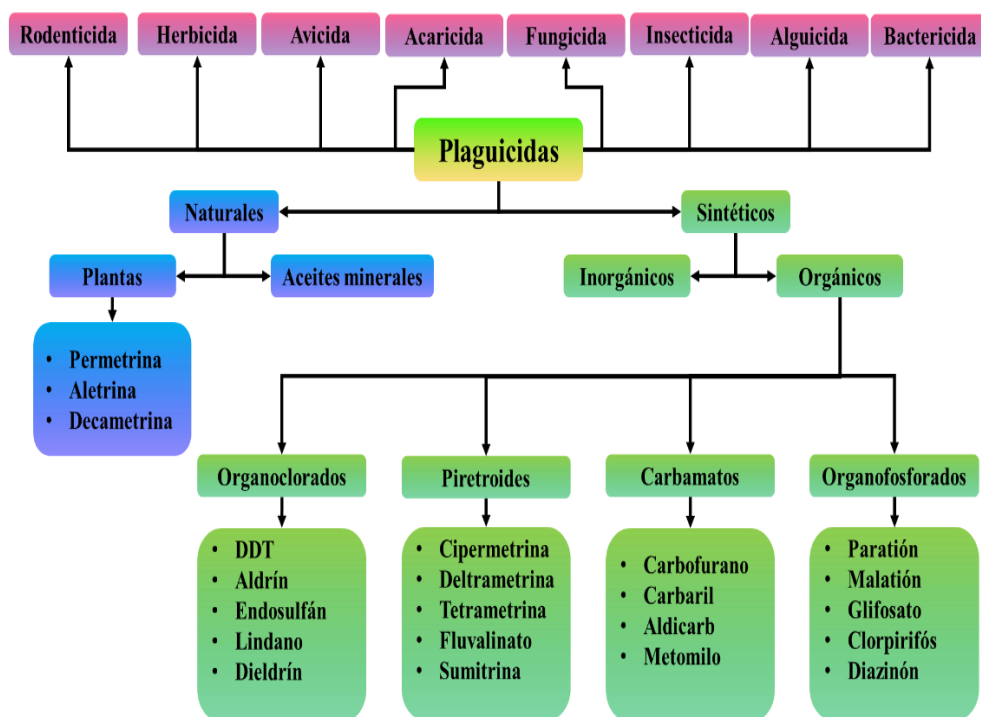


Figura 2.7. Clasificación de los plaguicidas.

Nota. Adaptado de “Classification, extraction and current analytical approaches for detection of pesticides in various food products por Sulaiman et al., 2019.

La clasificación química, de los plaguicidas se fundamenta en la naturaleza química de sus ingredientes activos, los ingredientes activos proporcionan información sobre la efectividad, características físicas, modo de aplicación, precauciones y la concentración a utilizar. La **Tabla 1** ejemplifica la clasificación química de los plaguicidas la cual es la más útil para los investigadores en el campo de plaguicidas y el medio ambiente.

Tabla 1. Clasificación química de los plaguicidas.

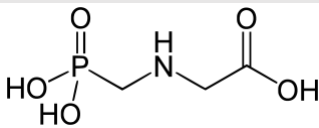
Tipo	Características	Ejemplos	Modo de acción	Ref
Organofosforados	Solubles en agua Persistentes en el ambiente Tiene enlace fosfato-carbono	Clorpirifos Malathion Diazinon	Inhibición de la enzima colinesterasa en el sistema nervioso de las plagas	[39, 40]
Carbamatos	Derivados del ácido carbámico Poco solubles en agua Su efecto es de corta duración	Carbofuran Aldicarb Propoxur	Inhibición de la acetilcolinesterasa	[41, 42]
Piretroides	Análogos sintéticos de las piretrinas naturales Fácil biodegradación Estructura básica del éster carboxílico	Permetrina Cipermetrina Deltametrina	Alteración del sistema nervioso	[43-45]
Organoclorados	Contienen cinco o más átomos de cloro Primeros plaguicidas orgánicos sintéticos Altamente persistentes	DDT Lindano Clordecona	Alteración de la permeabilidad de la membrana celular	[46-48]

2.3. Glifosato

El glifosato es un herbicida no selectivo creado en 1970 y patentado en 1974 por la empresa Monsanto. El glifosato puro tiene una solubilidad relativamente baja en agua (1.2 % a 25 °C), y es insoluble en otros disolventes. Es fuertemente polar, los enlaces de hidrógeno intermoleculares estabilizan la red cristalina, lo que provoca su baja solubilidad en agua [5, 49]. El glifosato pertenece a los organofosforados (grupo fosfonato) y se utiliza para eliminar malezas de hoja ancha y gramíneas. Puede acumularse en el suelo con una vida media larga porque se adsorbe fuertemente en los minerales del suelo. Sin embargo, puede ser lixiviado desde el suelo al medio acuoso a pesar de su capacidad para inmovilizarse en los minerales del suelo [2]. Según la Environmental Protection Agency (EPA), el límite máximo permisible

de glifosato en agua potable es de 700 µg/l. Por otro lado, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha clasificado al glifosato como "probablemente cancerígeno para los humanos". Otro aspecto importante es el impacto del glifosato en el medio ambiente. Debido a su amplio uso, el glifosato se encuentra en diferentes ambientes acuáticos, incluyendo ríos, lagos, suelos y plantas de tratamiento. Además, el glifosato tiene una vida media de 76 a 240 días. Debido a la aplicación excesiva en los campos o a la pulverización, el glifosato puede llegar incluso a las aguas superficiales y subterráneas, principalmente a través de la escorrentía. Por lo tanto, una cantidad traza del glifosato podría encontrarse en un porcentaje significativo en las muestras de agua. El glifosato puede interferir con la materia orgánica soluble en agua, las partículas de arcilla y el óxido de hierro coloidal. Por tanto, estos materiales podrían contribuir al transporte coloidal asociado a la movilidad del glifosato [50-52].

Tabla 2. Características principales del glifosato

Propiedad	Valor
Numero de CAS	1071-83-6
Formula química	C ₃ H ₈ NO ₅ P
Masa molar	169.07 g/mol
Estructura química	
Solubilidad en agua (20°C)	10.5 g/l
Vida meda en agua	7-10 semanas
Vida media en suelo	60 días
pKa	2.0,2.6,5.6,10.6

2.4. Detección de plaguicidas

El uso indebido y excesivo de plaguicidas durante las prácticas agrícolas sin la regulación adecuada o técnicas sostenibles para su aplicación, ha promovido el transporte ambiental y la contaminación. Los plaguicidas presentan una intensa movilidad por el medio ambiente, efectos persistentes y una toxicidad considerable. El proceso de lixiviación, la lluvia y el

viento promueven la movilidad de los plaguicidas a los sistemas hídricos y al suelo hacia otras regiones sin uso de plaguicidas, dando lugar a problemas ambientales y de salud pública (**Fig. 2.8**). Por esta razón, se han estudiado los efectos del uso inadecuado de plaguicidas procurando el desarrollo de metodologías analíticas para la identificación y cuantificación de estos compuestos en muestras ambientales, biológicas e industriales [53].

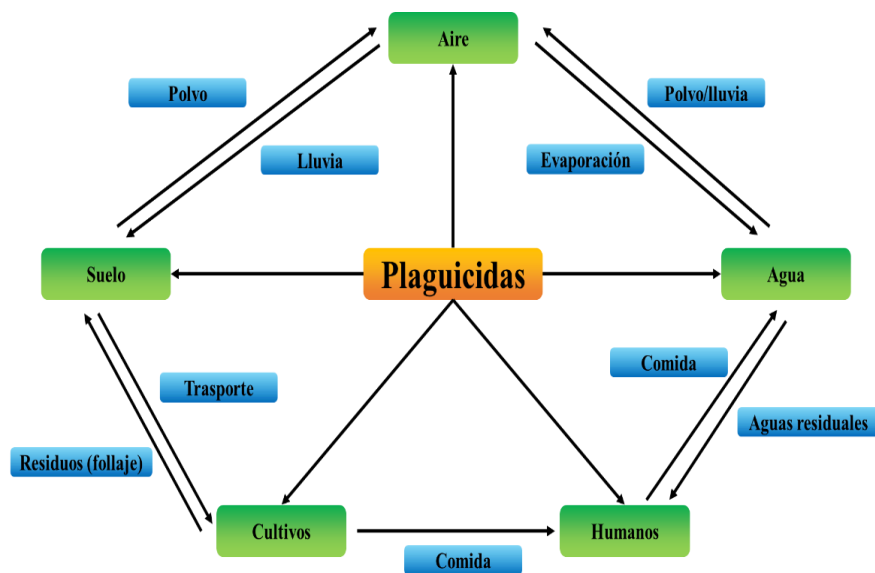


Figura 2.8. Movilidad de los plaguicidas en el ambiente.

Los efectos tóxicos, la remediación y las técnicas de análisis dependen de la naturaleza química de los plaguicidas, que se diferencian por sus grupos funcionales específicos que los caracterizan estructuralmente, dando lugar a las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas, como la solubilidad y estabilidad química. En la **Tabla 3** se describen los métodos más comunes que se emplea en la detección de plaguicidas. Por lo general, el análisis de plaguicidas se realiza mediante técnicas cromatográficas, que permitan la separación, identificación y cuantificación de sus residuos en diferentes muestras. Sin embargo, la adecuada elección de la técnica analítica se basa en las características fisicoquímicas del plaguicida con la instrumentación disponible [54]. Los datos resultantes, conocidos como cromatogramas, se obtienen mediante detectores cromatográficos específicos, en los que el tiempo de retención y el área de pico se emplean en la identificación y cuantificación del plaguicida. La evolución en la instrumentación química, el uso de tecnologías modernas, la necesidad la obtención de selectividad y sensibilidad adecuadas en

el análisis de plaguicidas en tiempo reducido, y la disminución del impacto ambiental condujeron al desarrollo al desarrollo de los métodos electro-analíticos.

Tabla 3. Métodos empleados en la detección de plaguicidas.

Método de detección	Características	Ventajas	Desventajas	Ref.
Cromatografía de gases (CG)	Separación de compuestos químicos por volatilidad y polaridad	Alta sensibilidad Alta selectividad	Equipo costoso No detecta compuestos no volátiles o poco volátiles Genera residuos	[55, 56]
Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	Separación de compuestos químicos por polaridad	Moderada sensibilidad Puede detectar compuestos no volátiles	Equipo costoso Genera residuos	[56, 57]
Espectrometría de masas (MS)	Identificación de compuestos químicos basados en su masa molecular	Alta sensibilidad Alta selectividad	Equipo costoso Genera residuos	[58, 59]
Ensayos de inmunodetección (ELISA)	Detecta plaguicidas utilizando anticuerpos específicos	Análisis rápido Prueba de campo	Sensibilidad limitada No puede detectar todos los plaguicidas	[56, 60, 61]
Sensores electroquímicos	Detecta plaguicidas utilizando la respuesta electroquímica de los compuestos	Análisis rápido Prueba de campo	Sensibilidad limitada Afectación por otros compuestos que contenga la muestra	[62, 63]

2.5. Plaguicidas y calidad del agua

El tratamiento de agua es un proceso para eliminar los contaminantes orgánicos, inorgánicos y biológicos para garantizar la seguridad del suministro de agua potable. Por esta razón, se utilizan diferentes métodos para tratar el agua y eliminar los diversos contaminantes que se encuentran ya que cada uno tiene características diferentes. En la **Figura 2.9** se ejemplifica los principales procesos unitarios que se llevan a cabo para el tratamiento de agua.

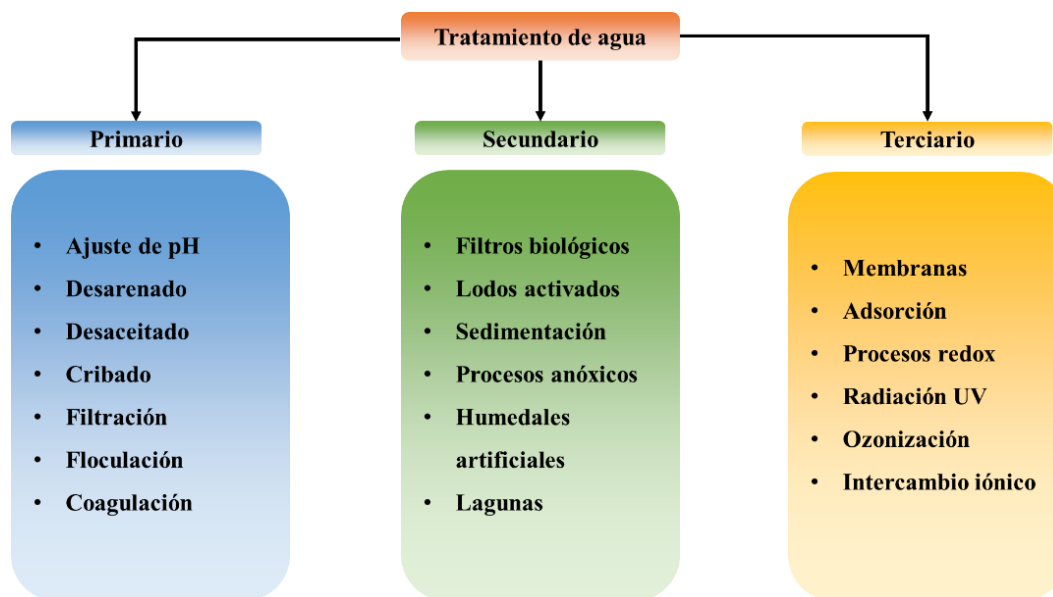


Figura 2.9. Procesos unitarios aplicado al tratamiento de agua.

Nota. Adaptado de Hendricks, D. W., 2016, *Fundamentals of water treatment unit processes*, CRC Press.

El objetivo del tratamiento primario, es eliminar los sólidos en suspensión y los materiales sedimentables que puedan estar presentes en las aguas residuales. Durante esta etapa, las aguas residuales pasan por un proceso de pretratamiento en el que se eliminan los sólidos gruesos y se separan gravitacionalmente los sólidos sedimentables. Se emplean tamices, rejillas y sedimentadores para lograr esto. La carga orgánica y los contaminantes físicos de las aguas residuales pueden reducirse con la ayuda del tratamiento primario [64, 65]. Posteriormente, el tratamiento secundario, se concentra en la eliminación de contaminantes biológicos y materia orgánica disuelta. En esta etapa, se aplica la depuración biológica, que consiste en emplear microorganismos aerobios para degradar y estabilizar la materia orgánica de las aguas residuales. Los reactores de lecho móvil y de lodos activados son dos ejemplos de sistemas de tratamiento biológico que proporcionan un entorno ideal para el crecimiento de microorganismos, lo que permite una descomposición eficaz de la materia orgánica. La

carga contaminante se reduce significativamente durante el tratamiento secundario, lo que también mejora la calidad del agua tratada. La etapa final del tratamiento de aguas residuales, es el tratamiento terciario, se concentra en la eliminación de determinados contaminantes como los plaguicidas ya que no pueden eliminar por completo en las etapas anteriores (**Fig. 2.10**). El objetivo de esta etapa es obtener agua tratada de alta calidad que pueda ser utilizada nuevamente para fines específicos o descargarla de manera segura al ambiente. La filtración avanzada, la cloración, ozonización, radiación UV y los procesos redox se utilizan en el tratamiento terciario. Mediante el uso de estos procedimientos, el tratamiento de aguas residuales cumple con todos los estándares sanitarios y ambientales necesarios [66-69].

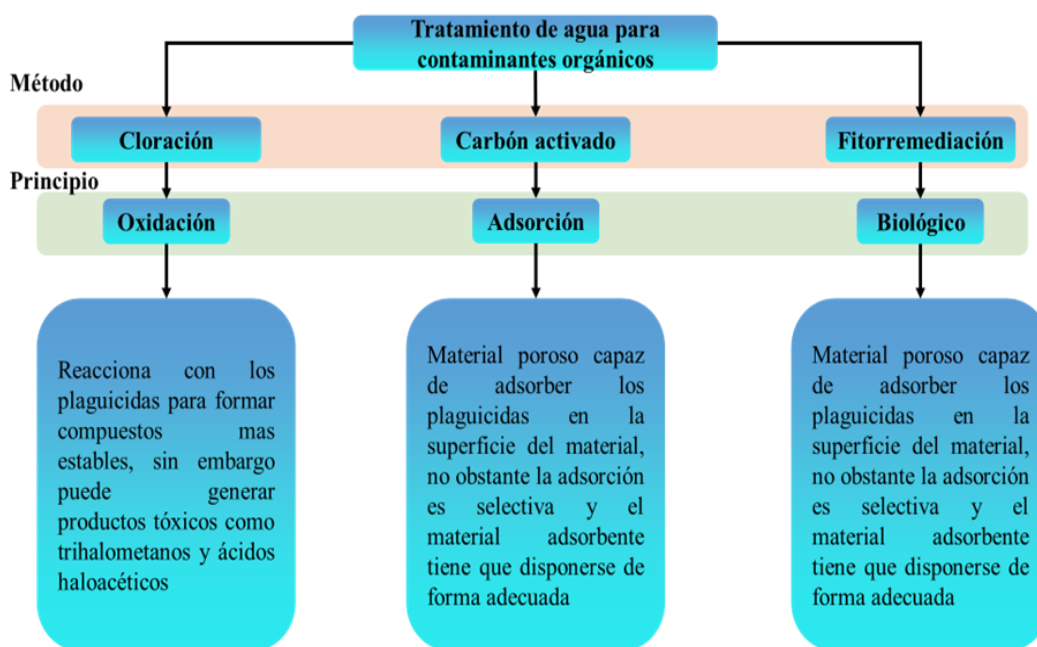


Figura 2.10. Tratamientos terciarios, características y mecanismo de acción.

El tratamiento para la eliminación de los contaminantes persistentes es un reto debido a que estos compuestos son resistentes a los procesos de tratamiento convencionales en donde se aplican macroorganismos para su degradación. Entre los contaminantes persistentes más comunes en el tratamiento de agua se encuentran los compuestos orgánicos persistentes (COPs), como los bifenilos policlorados (PCBs), los plaguicidas (como el DDT), los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y los retardantes de llama bromados (BFRs). Sin embargo, existen tecnologías de tratamiento que pueden ser efectivas para la eliminación de estos compuestos [70].

2.6. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son técnicas de tratamiento de aguas residuales que remueven o eliminan contaminantes en estado coloidal o suspendido, difícilmente biodegradable y resistentes a los procesos biológicos debido a su toxicidad para los microorganismos (**Fig. 2.11**). Estos procesos son nombrados así debido a que el principio de los tratamientos se encuentra de forma natural en el ambiente y se le añaden reactivos, materiales o equipo que aceleran las reacciones de estos tratamientos. Estos procesos implican la generación in situ de especies oxidantes altamente reactivas, como radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y dióxido de cloro (ClO_2), para oxidar los contaminantes presentes en el agua. Estos tratamientos tienen como objetivo obtener efluentes de alta calidad, es decir agua potable [71, 72].

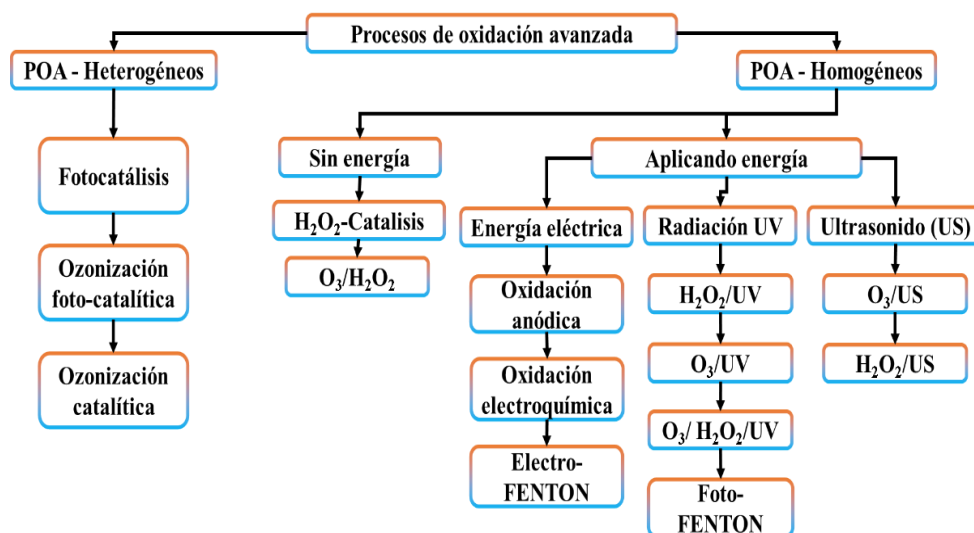


Figura 2.11. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada

Nota. Adaptado de “Review on advanced oxidation processes for effective water treatment.”, Mishra et al., 2017.

Los POA tienen varias ventajas en comparación con los métodos de tratamiento convencionales, como la biodegradación y la adsorción, ya que no generan subproductos tóxicos y son más eficaces para tratar contaminantes orgánicos resistentes a la biodegradación [73]. Además, los POA pueden utilizarse como pretratamiento para reducir la carga orgánica antes de la biodegradación. Los POA suelen emplear reactivos costosos, como el peróxido de hidrógeno o el ozono, además, suelen consumir grandes cantidades de

energía como se expone en la **Tabla 4**. Por estas razones, es que las investigaciones han centrado su atención en hacer más eficientes los POA, por ejemplo, se han desarrollado electrodos modificados que puedan mejorar las reacciones de oxidación y reducción para diferentes contaminantes recalcitrantes [74]. La modificación de electrodos han reportado que tiene una alta eficiencia en la degradación de contaminantes, no requieren el uso de reactivos y no existe generación de lodos, además se pueden emplear independientemente de las condiciones ambientales [75, 76].

Tabla 4. *Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua para plaguicidas.*

Proceso de oxidación avanzada	Características principales	Referencias
Ozonización avanzada	Utiliza ozono para generar radicales libres que oxidan los plaguicidas. Requiere equipos costosos para la generación de ozono. Alta eficiencia en la eliminación de plaguicidas. Genera pocos subproductos tóxicos	[77, 78]
Proceso Fenton	Utiliza peróxido de hidrógeno y sales de hierro para generar radicales libres que oxidan los plaguicidas. Costo moderado. Alta eficiencia en la eliminación de plaguicidas. Genera subproductos tóxicos.	[79-81]
Proceso de peróxido de hidrógeno activado	Utiliza peróxido de hidrógeno y catalizadores para generar radicales libres que oxidan los plaguicidas. Bajo costo. Alta eficiencia en la eliminación de plaguicidas. Genera subproductos tóxicos moderados.	[82]
Proceso de foto-Fenton	Utiliza peróxido de hidrógeno, sales de hierro y luz ultravioleta para generar radicales libres que oxidan los plaguicidas. Costo moderado. Alta eficiencia en la eliminación de plaguicidas. Genera subproductos tóxicos.	[80, 83]
Electro-oxidación	Utiliza corriente eléctrica para generar radicales libres que oxidan los plaguicidas. Costo moderado. Alta eficiencia en la eliminación de plaguicidas. Genera escasos subproductos tóxicos moderados.	[84, 85]

2.7. Nanotecnología

Los nanomateriales son materiales con dimensiones en el rango de nanómetros (nm). Los nanomateriales se pueden clasificar en función del número de dimensiones dentro del rango nanométrico en 0D, 1D, 2D y 3D (**Tabla 5**). Además, existen los materiales nanoestructurados son aquellos que se componen de diferentes materiales nanométricos. La nanotecnología ambiental es una rama de la nanotecnología que se enfoca en el desarrollo y aplicación de materiales para abordar problemas ambientales y de sustentabilidad, como la contaminación del aire y del agua, así como los desafíos y preocupaciones asociados con su uso [86-88].

Tabla 5. Dimensiones y características de los nanomateriales.

Dimensión	Ejemplo	Tamaño	Características	Ref
0D	Puntos cuánticos de carbono	≤10 nm	Tamaño cuántico Alta disponibilidad de electrones Aplicaciones en biomedicina.	[89]
1D	Nanotubos de carbono	1-100 nm	Alta resistencia mecánica Conductividad eléctrica y térmica Gran área superficial	[90]
2D	Grafeno	20-100nm	Alta conductividad eléctrica Transparencia y flexibilidad Alta área superficial, Aplicaciones en electrónica	[91]
3D	Nanopartículas metálicas	10-100 nm	Propiedades ópticas y magnéticas Alta área superficial Alta disponibilidad de electores	[90]

Uno de los principales beneficios de la nanotecnología ambiental es su capacidad para mejorar la eficiencia y reducir los costos de los procesos de tratamiento de aguas residuales y efluentes industriales. Los nanomateriales se han utilizado en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, se han investigado como catalizadores y electrodos en procesos de

oxidación avanzada para la degradación de contaminantes recalcitrantes y persistentes. Los nanomateriales de carbono, como los nanotubos de carbono y el grafeno, son muy utilizados en el tratamiento de agua debido a su alta conductividad, superficie específica y estabilidad química. Se ha demostrado que los nanotubos de carbono pueden remover una amplia gama de contaminantes, incluyendo metales pesados, plaguicidas y productos farmacéuticos, mediante adsorción y oxidación [92, 93].

Los nanomateriales metálicos, como las nanopartículas de oro y plata, también son muy utilizados en el tratamiento de agua. Las nanopartículas de oro se utilizan en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos a través de procesos de oxidación y reducción, mientras que las nanopartículas de plata se utilizan como agentes antimicrobianos y en la eliminación de contaminantes bacterianos del agua (**Fig. 2.12**). Además, los nanomateriales basados en óxidos metálicos, como el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de hierro (Fe_2O_3), son muy utilizados en procesos de oxidación avanzada. El TiO_2 se utiliza comúnmente como un fotocatalizador en la degradación de contaminantes orgánicos, mientras que el Fe_2O_3 se utiliza en la remoción de contaminantes inorgánicos y orgánicos a través de procesos de adsorción y oxidación [94].

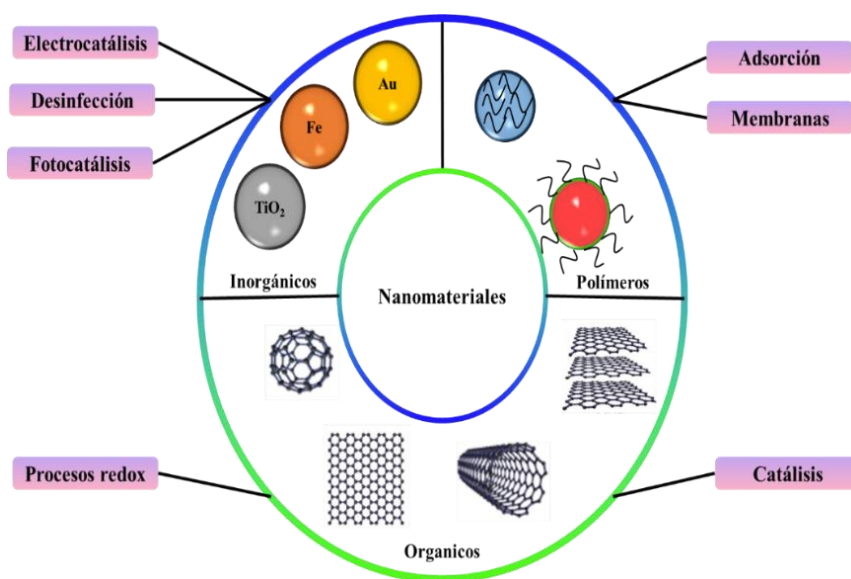


Figura 2.12. Aplicación de la nanotecnología para el ambiente.

2.8. Óxido de grafeno reducido

El óxido de grafeno reducido (OGr) es un material que se puede obtener a partir del grafito, tiene diversas aplicaciones en áreas como la electrónica y energía. Uno de los métodos más estudiados para obtener óxido de grafeno reducido es el método Hummers propuesto en 1959 cuyo precursor es el grafito, este material es una forma alotrópica del carbono, que se compone de capas de átomos de carbono dispuestas en una estructura hexagonal bidimensional. Cada átomo de carbono está unido a tres átomos vecinos, formando enlaces covalentes fuertes en el plano de las capas, mientras que las fuerzas de Van der Waals mantienen unidas a las capas entre sí. La estructura del grafito tiene la capacidad de ser exfoliado en capas delgadas, para obtener óxido de grafeno reducido (**Fig. 2.13**) [95].

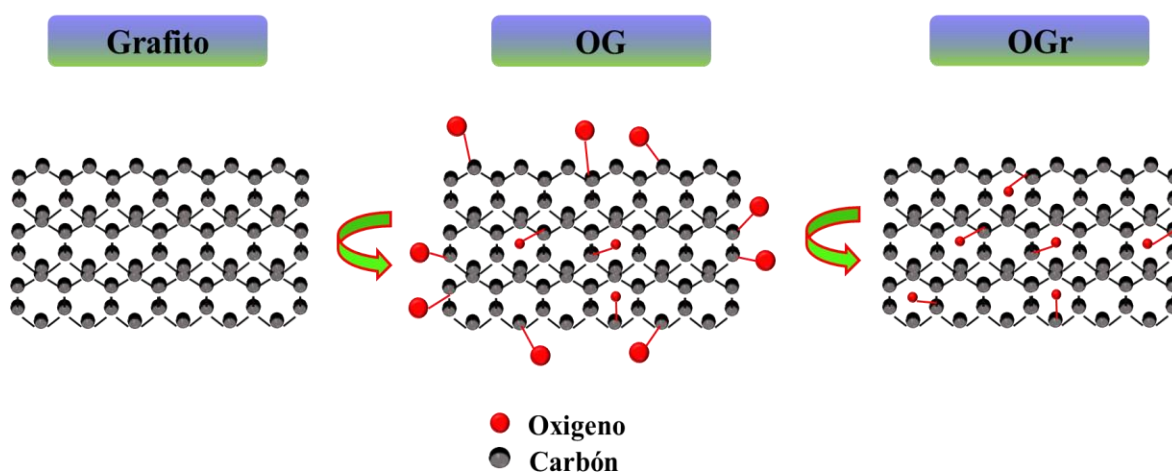


Figura 2.13. Proceso para obtener óxido de grafeno reducido

Para obtener óxido de grafeno reducido el grafito tiene que pasar por un proceso de exfoliación, oxidación y reducción. Este método consiste en someter al grafito en ácidos fuertes y oxidantes mientras está en una agitación constante, con el objetivo de obtener laminas (grafeno) y posteriormente oxidarlo. El óxido de grafeno (OG) resultante contiene grupos funcionales oxigenados que se pueden eliminar químicamente o térmicamente. El óxido de grafeno (OG) es una red semi-aromática de átomos de carbono con hibridación sp^2/sp^3 , funcionalizados con grupos oxigenados es decir las propiedades conductoras de este material se ven afectadas [96]. Finalmente, la obtención del óxido de grafeno reducido se produce partir de reducirlo químicamente o térmicamente, la reducción implica la eliminación parcial o totalmente los grupos oxigenados, regresando a la forma de hibridación del carbono de sp^3 a sp^2 , restaurando parcialmente la aromaticidad (**Fig. 2.13**) [97]. La

reducción térmica es una de las técnicas más comunes para producir OGr. Este proceso se lleva a cabo mediante la exposición del OG a altas temperaturas. Durante este proceso, se eliminan algunos de los grupos funcionales del OG y se restaura la estructura del grafeno [98]. En particular, el OGr es un material conductor con una alta superficie específica y una excelente capacidad de carga, lo que lo hace ideal para su uso en aplicaciones electrónicas. Las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del óxido de grafeno reducido son similares a las del grafeno, lo que convierte al OGr en un compuesto idóneo para aplicaciones de electrocatalíticas (**Tabla 6**) [99].

Tabla 6. Propiedades del OG, grafito, OGr

Propiedad	OG	Grafito	OGr	Referencias
Dimensión	2D	3D	2D	[99, 100]
Densidad (g/cm ³)	1.9-2.3	2.09	1.9-2.3	[101]
Conductividad eléctrica (S/m)	1000-2000	2.3 *10 ⁶	1000-5000	[99, 102]
Conductividad térmica (W/m·K)	0.35-1.5	300-530	300-530	[100]
Superficie específica (m ² /g)	500-1500	1-10	500-1500	[102, 103]
Estabilidad química	Sensible a ácidos y oxidantes	Inerte	Inerte	[104]
Solubilidad en agua	Insoluble	Insoluble	Insoluble	[103]

2.9. Nanopartículas de Au (Nps Au)

Las nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos son materiales de uso común en la remediación ambiental debido a sus ventajas inherentes, como una alta capacidad de adsorción, gran área superficial y una cinética relativamente rápida. Las nanopartículas de oro (Nps Au) son una forma de oro que tiene un tamaño inferior a los 100 nm, tienen una alta superficie específica, lo que las hace ideales para su uso como catalizadores en reacciones químicas. Además, su coloración que varía dependiendo de su tamaño [105, 106].

Esto surge porque absorben la luz en la región de los 520 nm debido al efecto de resonancia de plasmón superficial (RPS). Este efecto es un fenómeno óptico que se produce cuando se ilumina una nanopartícula metálica, como las de oro, con luz de longitud de onda adecuada. En este proceso, los electrones libres en la superficie de la nanopartícula se excitan y se mueven en conjunto, produciendo una oscilación colectiva de carga conocida como plasmón de superficie (**Fig.2.14**) [107]. Este plasmón de superficie genera una fuerte absorción de luz en la región visible, lo que les da a las nanopartículas de oro su color característico. La resonancia del plasmón de superficie depende de varios factores, como el tamaño, la forma y la composición de las nanopartículas de oro. Cuando el tamaño de la nanopartícula aumenta, la polarización se pierde regionalmente y la frecuencia de resonancia se desplaza a una longitud de onda aún más larga. Por lo tanto, incluso pequeños agregados de nanopartículas dan como resultado una combinación de los plasmones de la superficie y el color cambia de rojo a púrpura [108, 109]. Cuando se aplica un potencial eléctrico a una nanopartícula de oro con RPS, la superficie puede cambiar debido a la redistribución de carga en la superficie de la partícula. Este cambio en la resonancia del plasmón de superficie puede afectar la eficiencia catalítica de la nanopartícula de oro, la resonancia del plasmón de superficie puede aumentar la densidad de estados electrónicos en la superficie de la partícula, lo que mejora la transferencia de electrones entre la nanopartícula de oro y la sustancia con la que se tiene la reacción [109, 110].

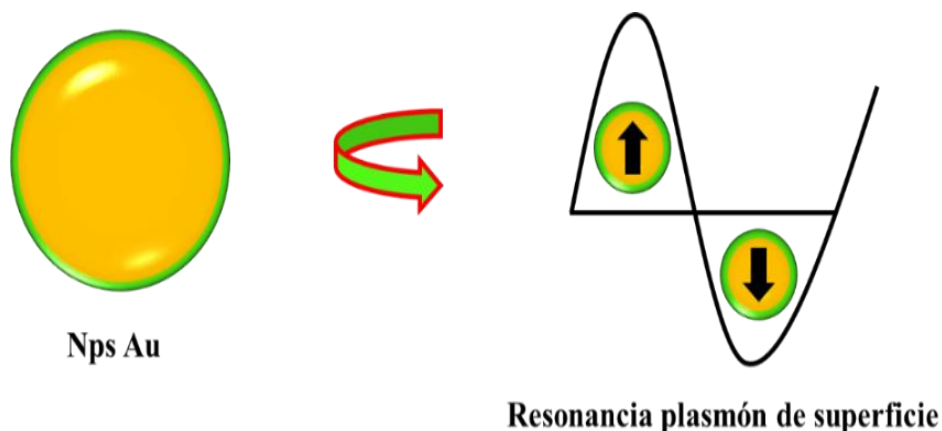


Figura 2.14. Efecto de resonancia de plasmón superficial presentado en las Nps de Au

2.10. Procesos electroquímicos

La electroquímica es la rama de la química que estudia las reacciones químicas que involucran transferencia de electrones y cómo se pueden utilizar para generar energía eléctrica o producir reacciones químicas específicas. Los fenómenos eléctricos están asociados a partículas cargadas, por esta razón, todas las técnicas electroquímicas implican medir o manipular el voltaje que se ejerce en un conductor. El voltaje es una medida de la energía eléctrica que motiva a los electrones a fluir en un circuito disponible para realizar un trabajo. Es decir, el voltaje es una medida específica de energía potencial que existe entre dos puntos. Cuando se aborda la noción de voltaje en un circuito eléctrico, se hace alusión a una magnitud que representa la medida de la energía potencial eléctrica disponible para impulsar el flujo de electrones desde un punto determinado hacia otro dentro del circuito. El voltaje, expresado en voltios (V), se convierte en un parámetro esencial en el análisis y diseño de electrodos. Por otro lado, el movimiento continuo de estos electrones libres a través de un conductor se denomina corriente (i), y a menudo se interpreta como el movimiento de un fluido [111-113]. En este sentido, se comprende que los procesos electroquímicos implican la transferencia de electrones a través de la interfaz entre una solución y un material conductor llamado electrodo. La interacción solución-electrodo da origen a las reacciones electroquímicas (redox) cuyo objetivo es el intercambio de electrones, En estas reacciones una especie química se oxida, perdiendo electrones, mientras que otra especie química se reduce, ganando electrones [114]. Teniendo en cuenta los procesos electroquímicos este trabajo se enfocó en aplicar estos principios para desarrollar electrodos (sensores electroquímicos) que permitan la detección (oxidación/reducción) de contaminantes agroindustriales presentes en el ambiente.

El punto de partida común para el desencadenamiento de reacciones electroquímicas no espontáneas, que requieren la aplicación de energía externa, se encuentra en un espacio especializado denominado celda electroquímica, tal como se ilustra en la **Figura 2.15**. En esta celda electroquímica, se establece un flujo de corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en una solución. Este fenómeno se genera mediante la creación de una diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos, impulsada por un generador que suministra la energía necesaria para mantener este potencial eléctrico constante. En el generador eléctrico, el flujo de corriente se produce debido al movimiento de electrones a través de conductores y electrodos. Sin embargo, es esencial destacar que en la interfaz electrodo-solución, el paso

de corriente se completa gracias a las reacciones electroquímicas, es decir, el intercambio de electrones entre el electrodo y las sustancias electroactivas presentes en la solución. Los electrodos presentes en la celda electroquímica se destacan por ser los sitios donde se inician y desarrollan las reacciones de óxido-reducción. En consecuencia, en un electrodo particular, conocido como cátodo, se favorece la reducción, con el flujo de electrones dirigido desde el electrodo hacia la solución, mientras que, en el otro electrodo, denominado ánodo, se produce la oxidación, con el flujo de electrones dirigido desde la solución hacia el electrodo.[115].

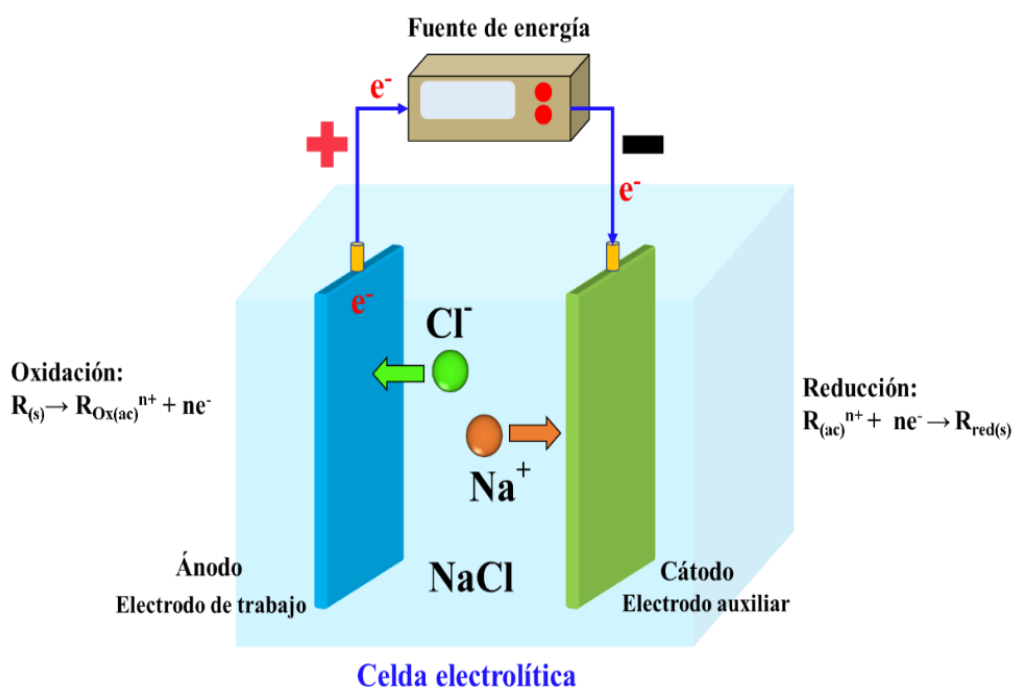


Figura 2.15. Celda electroquímica y sus procesos.

Cuando se aplica el potencial sobre los electrodos y este alcanza el valor necesario para producir las reacciones electroquímicas, las especies que se encuentran en solución se comienzan a consumir, es decir, los sistemas electroquímicos están directamente relacionado con el transporte de masa en las soluciones y la mecánica de fluidos que esto implica [116]. El transporte de estas especies puede manifestarse mediante tres procesos distintos: migración, convección y difusión. La migración, también conocida como electro-migración, se refiere al movimiento de especies cargadas en respuesta a un gradiente eléctrico inducido por un voltaje aplicado. En esencia, cuando una especie se encuentra ionizada dentro de un campo eléctrico, se genera un fenómeno electrostático entre los electrodos, lo que da lugar a

la atracción o repulsión de cualquier especie cargada próxima a esta interfaz debido a las fuerzas electrostáticas que operan en la región. Por otro lado, el fenómeno de convección se origina por aplicar una fuerza externa en la solución para homogenizar la concentración. Esta fuerza está relacionada al suministro de energía al sistema (calor) o emplear energía mecánica (agitación). Finalmente, en la mayoría de procesos electroquímicos se busca obtener fenómenos de difusión, es decir que el movimiento de especies este en respuesta del gradiente de concentración. La difusión es particularmente importante en un experimento electroquímico porque la reacción ocurre solo en la superficie del electrodo [117]. Como resultado, la concentración del reactivo en el electrodo es menor que en la solución. En consecuencia, la concentración del producto cerca del electrodo es mayor que en la solución más alejada. Cuanto más drástico sea el cambio en la concentración, mayor será la velocidad de difusión (**Fig. 2.16**).

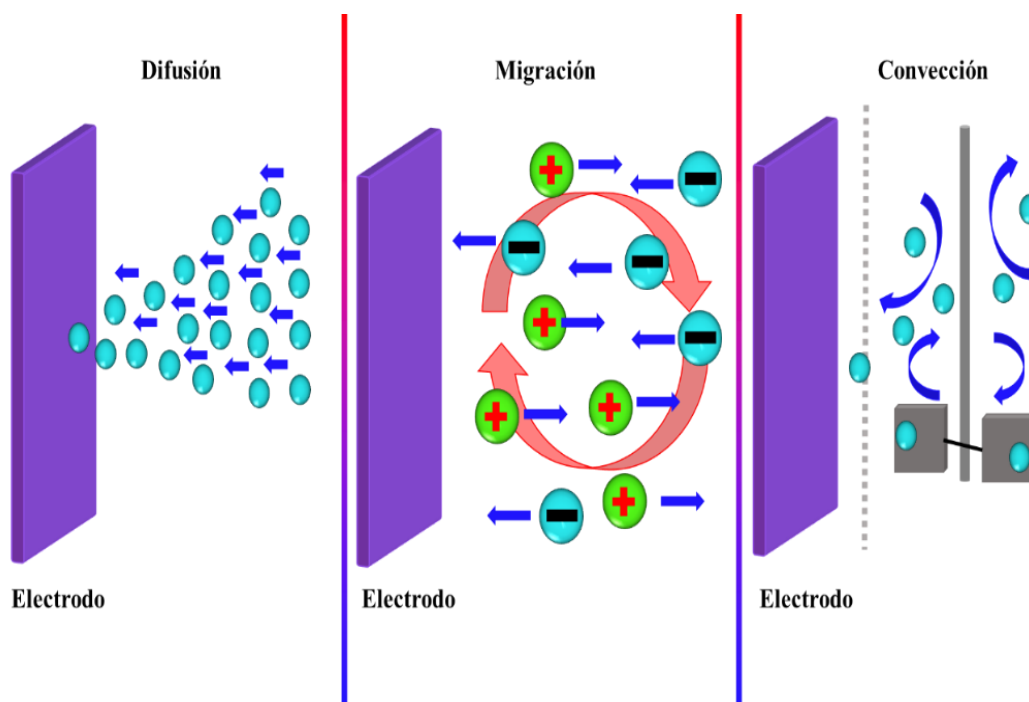


Figura 2.16. Fenómenos de transporte presentes en las reacciones electroquímicas.

Los procesos de óxido-reducción, comúnmente denominados redox, pueden ser precisamente descritos matemáticamente a través de ecuaciones que modelan la transferencia de electrones entre distintas especies químicas. Estas ecuaciones son conocidas como ecuaciones de carga o ecuaciones de Nernst. La formulación matemática de los procesos redox desempeña un

papel fundamental en la comprensión, diseño y optimización de sistemas electroquímicos. En esencia, proporcionan un marco teórico que permite analizar y prever el comportamiento de estas reacciones, lo que resulta esencial para desarrollar sistemas electroquímicos eficientes y efectivos. La descripción matemática de los procesos redox son esenciales para comprender, diseñar y optimizar los sistemas electroquímicos. La ecuación de Nernst describe la fuerza electromotriz (fem) o el potencial asociado con las reacciones redox. La fem es una medida de la tendencia de una reacción a transferir electrones y se expresa en unidades de voltios (V). La ecuación de Nernst corresponde a la fuerza electromotriz de una reacción redox con las concentraciones de reactivos, productos y la constante de equilibrio de la reacción. La ecuación de Nernst (**Ecuación 1**) se puede utilizar cuando la reacción está en el equilibrio. En un proceso reversible, la ecuación muestra que la fem de la celda disminuye a medida que aumenta la concentración de los productos o disminuye la de los reactivos, lo que resulta en un aumento en el valor del cociente de reacción Q [118].

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad [\text{Ecuación 1}]$$

donde E es el potencial de reducción, E^0 pertenece al potencial estándar, R es la constante de los gases, F es la constante de Faraday, T es la temperatura en Kelvin, mientras que z hace referencia a la concentración de iones (moles de electrones) y Q es el cociente de la reacción.

Es importante destacar que las reacciones redox pueden ser reversibles, cuasi – reversibles e irreversibles. Estas reacciones se pueden explicar a partir de métodos electro-analíticos como la voltamperometría. Esta técnica consiste en obtener información de un analito midiendo la corriente a medida que cambia el potencial. El resultado del experimento se presenta en forma de voltamperograma (**Fig. 2.17**), que es el gráfico de la corriente frente al potencial del electrodo de trabajo (ánodo) [119]. El potencial se varía arbitrariamente, ya sea paso a paso o de forma continua y mide el valor real de la corriente como variable dependiente. La forma de las curvas depende de la velocidad de variación del potencial (velocidad de barrido) y de si la solución está agitada o está en reposo (transferencia de masa).

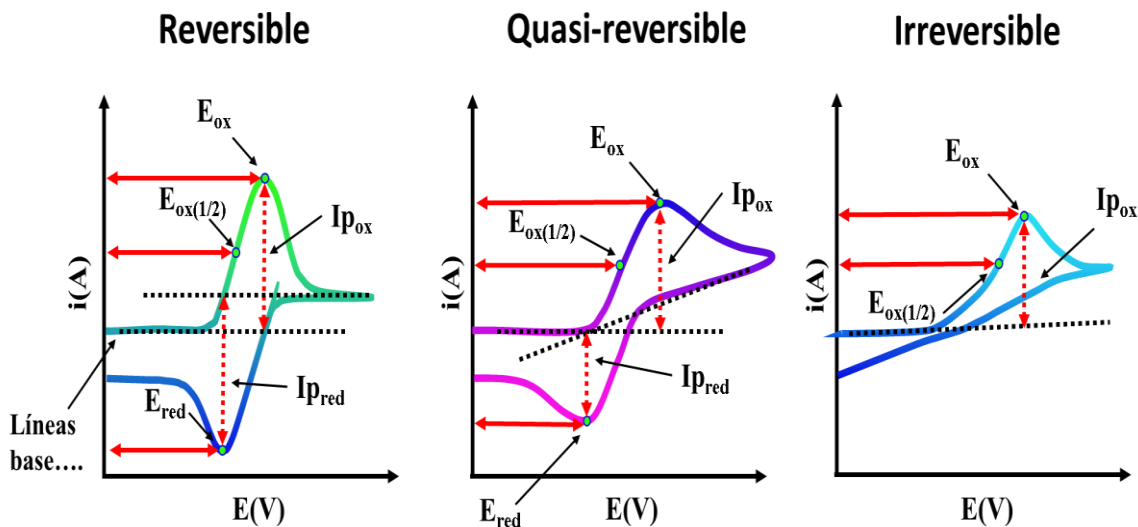


Figura 2.17. Procesos electroquímicos que se presenta en voltamperometría cíclica.

Las reacciones reversibles son aquellas en las que la oxidación y la reducción ocurren en ambas direcciones, y están en equilibrio dinámico. Cuando la velocidad de barrido, aumenta la altura de los picos también lo hace. En las reacciones reversibles, la velocidad de transferencia de electrones en cualquier potencial es mayor que la velocidad de transporte de masa. Se ha señalado que el potencial de pico catódico ($E_{p_{ox}}$) es independiente de la velocidad de barrido (VB) en sistemas reversibles a 298 K [119-121]. Para confirmar si la reacción es reversible se han establecido los siguientes parámetros:

1. La separación de picos entre el potencial de pico anódico y el catódico es igual a $59/n$ mV.
2. La relación entre la corriente de pico anódica y la catódica es igual a 1.
3. Los potenciales de pico son independientes de la velocidad de barrido.

Las reacciones cuasi-reversibles son aquellas que tienen características tanto de reacciones reversibles como irreversibles. En una reacción cuasi-reversible, la oxidación y la reducción ocurren en ambas direcciones, pero no están en equilibrio dinámico. Esto significa que la velocidad de la transferencia de electrones respecto a la del transporte de masa es insuficiente para mantener el equilibrio en la superficie del electrodo[121, 122]. Estas reacciones se pueden estudiar por medio de la ecuación de Randles- Sevcik (**Ecuación 2**) en el cual se

describe la dependencia de la corriente de pico (I_p) con la velocidad de barrido (VB) y la concentración a 298 K.

$$I_p = \pm(2.69 * 10^{-5})n^{3/2}ACD_i^{0.5}VB^{0.5} \quad [\text{Ecuación 2}]$$

Donde, I_p corresponde a la corriente máxima (A), A es el área del electrodo de trabajo (cm^2), n es el número de electrones transferidos, C es la concentración de la especie en el seno de la solución (mol cm^{-3}), D_i es el coeficiente de difusión de esa especie ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) y VB es la velocidad de barrido (V s^{-1}).

Además, este tipo de reacciones se pueden analizar tomando en cuenta las siguientes las características de la voltamperometría:

1. El potencial de pico aumenta con respecto a $VB^{1/2}$ pero no es proporcional a él.
2. La separación entre los picos de potencial anódico y catódico es superior a $59/n$ mV y aumenta con la velocidad de barrido.
3. El potencial de pico catódico se desplaza negativamente con el aumento de la velocidad de barrido.

Asimismo, se puede obtener el parámetro cinético a partir de los voltamperogramas cíclicos de reacciones cuasi-reversibles. El potencial de media onda ($E_{1/2}$) es el valor de voltaje en el que ocurre una corriente máxima o mínima durante el barrido de potencial. Específicamente, es el punto en el que la corriente alcanza la mitad de su valor máximo o mínimo en el proceso de oxidación o reducción. Este valor se obtiene registrando los potenciales de pico anódico y catódico respectivamente, posteriormente se emplea la **Ecuación 3**.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad [\text{Ecuación 3}]$$

Finalmente, las reacciones irreversibles son aquellas en las que la oxidación y la reducción solo ocurren en una dirección, y no hay equilibrio dinámico. Las dos características más importantes de un voltamperograma cíclico en un sistema totalmente irreversible son que solo se muestra un pico en cualquier sentido que se aplique el barrido, por lo tanto, se puede observar un pico en el sentido directo, pero no el sentido opuesto del barrido o los picos obtenidos en el barrido directo e inverso son asimétricos entre sí [123]. Este fenómeno está

representado por la **Ecuación 4**, que muestra la dependencia de la corriente de pico (I_p) de la velocidad de barrido directo (VB) y de la concentración (C) a 298 K.

$$I_p = \pm(0.4463)nFA(\alpha n)^{0.5}(F/TR)^{0.5}CD_i^{0.5}VB^{0.5} \quad \text{[Ecuación 4]}$$

En la que, I_p corresponde a la corriente máxima (A), A es el área del electrodo de trabajo (cm^2), n es el número de electrones transferidos, α es el coeficiente de transferencia, C es la concentración de la especie (mol cm^{-3}), D_i es coeficiente de difusión de esa especie ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). VB es la velocidad de barrido (V s^{-1}). F corresponde a la constante de Faraday (96485.339 C/mol), mientras que R es la constante de los gases ideales (8,3144 J/molK) y T es la temperatura en K.

También, se pueden considerar que son reacciones irreversibles si contienen las siguientes características dentro de la voltamperometría:

1. No hay pico inverso.
2. La corriente catódica de pico es proporcional a $VB^{1/2}$.

2.11. Sensores electroquímicos

En análisis químico puede ser costoso, llevar un largo tiempo para realizarse o generar residuos tóxicos. Por ello es importante el desarrollo de dispositivos que proporcionen automáticamente mediciones que pueden convertirse en concentraciones, a estos dispositivos se les conoce como sensores.

Muchos sensores funcionan aplicando principios electroquímicos. Como se aprecia en **Figura 2.18** los sensores electroquímicos son instrumentos analíticos, su principio está basado en la medición de señales eléctricas producidas por las reacciones redox en la superficie de los electrodos. Este tipo de sensores son de un tamaño pequeño que se puede utilizar para la medición directa del analito en la matriz de la muestra [6, 124].

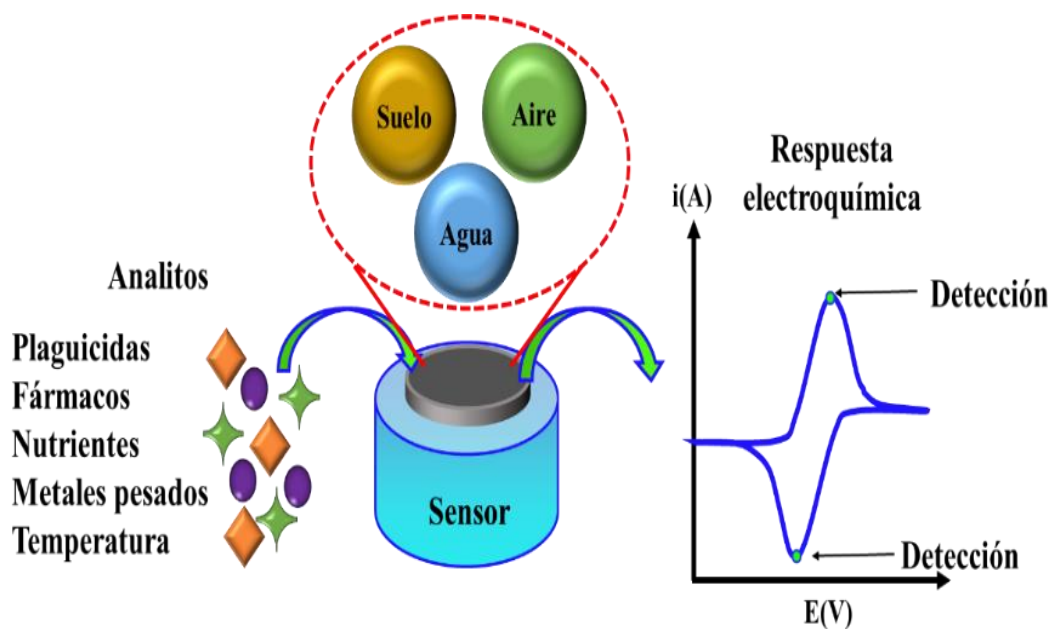


Figura 2.18. Respuesta y aplicación de los sensores electroquímicos.

Idealmente, dicho dispositivo es capaz de responder de forma continua, reversible y no perturba la muestra. Además, los sensores electroquímicos eliminan la necesidad de recolectar y preparar muestras. El principio de estos sensores consiste en un elemento de transducción cubierto con una capa de reconocimiento químico o biológico. Esta capa interactúa con el analito objetivo y los cambios químicos resultantes de esta interacción son traducidos por el elemento de transducción en señales eléctricas [125]. Estos sensores se utilizan en una amplia gama de campos, desde la detección de contaminantes en el agua hasta el seguimiento de la actividad biológica. Una de las principales ventajas de los sensores electroquímicos es su alta sensibilidad y selectividad, lo que les permite detectar y cuantificar especies químicas específicas en concentraciones muy bajas. Además, los sensores electroquímicos son altamente reproducibles, portátiles y económicos. Los detectores electroquímicos utilizan distintos tipos de principios de funcionamiento, pueden diferenciarse según la variable dependiente del principio de funcionamiento de un sistema. En este trabajo se empleó la voltamperometría y la cronoamperometría para la detección de plaguicidas, estas técnicas son consideradas amperométricas, aunque su principio entre una y otra es diferente. En el contexto de la voltamperometría, este tipo de sensor se fundamenta en la medición de la corriente generada como resultado de las reacciones redox que tienen lugar en los electrodos. Por otro lado, en la cronoamperometría, el enfoque se dirige hacia la

medición de la corriente en relación con el tiempo durante el cual se aplica un potencial constante. Ambos enfoques representan valiosas herramientas en el campo de la electroquímica analítica y son utilizados para caracterizar y cuantificar especies químicas en solución, así como para estudiar las cinéticas de reacciones redox. Mientras que la voltamperometría permite obtener información sobre el comportamiento de una sustancia electroactiva en función del potencial aplicado, la cronoamperometría ofrece una perspectiva temporal de la respuesta electroquímica de un sistema bajo un potencial dado.[126].

Estos sensores se integran típicamente en una celda electroquímica de tres electrodos, que consta de un electrodo de trabajo (el sensor), un electrodo de referencia y un contraelectrodo. En un sensor de tres electrodos como en la **Figura 2.19**, la disposición y conexión de estos componentes en el circuito eléctrico son cruciales para su funcionamiento en la celda electrolítica.

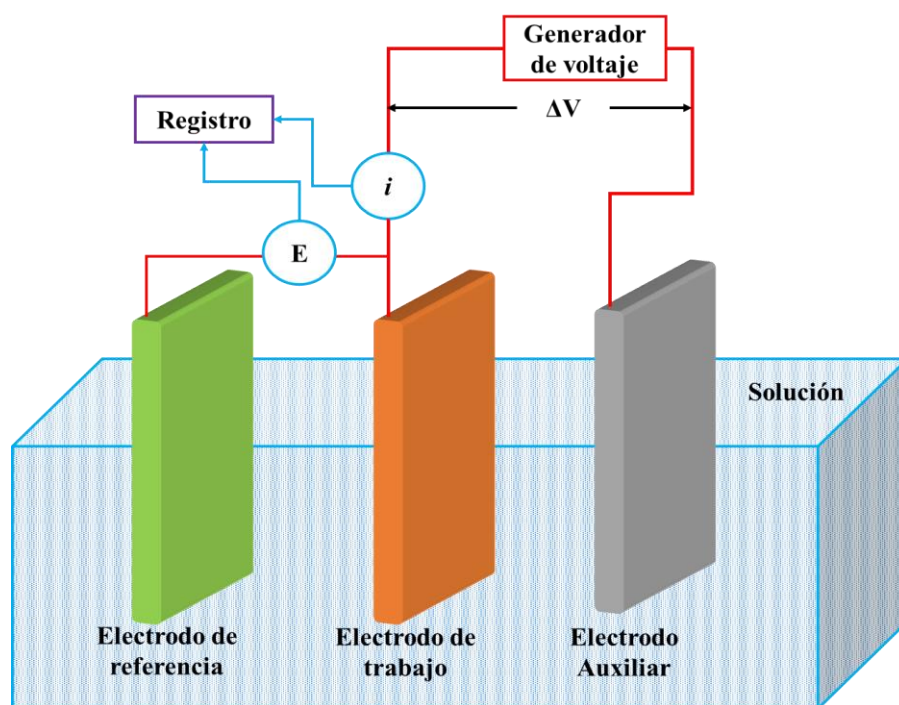


Figura 2.19. Diagrama del circuito formado por el sensor electroquímico.

El electrodo de trabajo, que es el sensor propiamente dicho, interactúa con el analito que se pretende cuantificar o detectar, promoviendo reacciones anódicas al atraer electrones. El contraelectrodo, por otro lado, actúa como receptor de electrones para las reacciones de detección anódica y como fuente de electrones para las reacciones de detección catódica,

permitiendo así completar el circuito del sensor. En contraste, el electrodo de referencia es un componente inerte que mantiene constante la tensión en el electrodo de trabajo, independientemente de las variaciones en las variables eléctricas que puedan surgir. El proceso que tiene lugar en estos sensores implica la electro-oxidación o electro-reducción de la sustancia de interés, y el resultado se traduce en una corriente eléctrica característica para cada analito estudiado. Los parámetros que influyen en las características de estos sensores empleados en voltamperometría incluyen el caudal de la muestra, la composición del electrodo de trabajo, la naturaleza del electrolito, el tipo de membrana utilizada y el potencial electroquímico aplicado al electrodo [127-129].

Uno de los avances más recientes en la tecnología de sensores electroquímicos es la incorporación de nanomateriales, los cuales han demostrado mejorar la sensibilidad y selectividad de los sensores. Los nanomateriales utilizados en sensores electroquímicos incluyen nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono, nano-fibras y grafeno, entre otros. La incorporación de estos nanomateriales en los sensores electroquímicos ha demostrado mejorar la sensibilidad y selectividad de los mismos debido a sus propiedades únicas, como su gran área superficial, alta conductividad eléctrica y capacidad de unión selectiva con analitos específicos [130].

2.12. Química electro-analítica

La química electro-analítica es una rama de la química analítica que se enfoca en el uso de métodos electroquímicos para el análisis cuantitativo y cualitativo de compuestos químicos. Esta disciplina combina los principios de la electroquímica y la química analítica para desarrollar técnicas de análisis sensibles y precisas. Los métodos electroquímicos se basan en la medición de corriente eléctrica, potencial eléctrico o carga eléctrica generados durante una reacción electroquímica. Estos métodos pueden utilizarse para determinar la concentración de una sustancia, la identificación de compuestos y la caracterización de sus propiedades químicas. En la **Tabla 7** se presentan los principios que utilizan las diferentes técnicas electroquímicas para determinar con precisión la concentración de especies químicas en la industria farmacéutica, el control ambiental, la monitorización de procesos industriales.

Tabla 7. Principios y técnicas electro-analíticas para la detección de plaguicidas.

Técnica	Principio	Parámetro	Aplicaciones	Ref
Amperometría	Corriente eléctrica	Concentración Cinética	Concentración de una sustancia, estudio de la cinética	[131, 132]
Potenciometría	Potencial eléctrico	Concentración Acidez/basicidad	Determinación de la concentración de iones, estudio de la acidez o basicidad de una solución	[133]
Coulombimetría	Carga eléctrica	Cantidad de sustancia	Determinación de la pureza de los compuestos químicos.	[134]
Espectroscopía de impedancia electroquímica	Impedancia eléctrica	Caracterización de sistemas electroquímicos	Estudio de la cinética, determinación de la conductividad, difusividad de especies electroactivas	[135, 136]

2.13. Electrodos modificados

Los electrodos modificados son una herramienta importante en la electroquímica, han sido cada vez más utilizados debido a sus propiedades mejoradas en comparación con los electrodos convencionales. La modificación de los electrodos se logra mediante la incorporación de una variedad de materiales que pueden mejorar la conductividad, la selectividad y la sensibilidad de los electrodos. Uno de los tipos de electrodos modificados son los electrodos modificados con superficies sólidas, que incluyen electrodos modificados con carbono, grafeno, óxidos metálicos y polímeros conductores. Las formas masivas de carbono (ya sean fases grafiticas o amorfas) se han convertido en los materiales de mayor uso para aplicaciones de electrodos modificados, ya sea en electroanálisis o en el almacenamiento/conversión de energía (**Fig. 2.20**). Por lo tanto, el hallazgo de estructuras de carbono bidimensionales, tales como los fullerenos, nanotubos y, más recientemente, el grafeno y sus derivados, ha marcado un objetivo significativo en la investigación de materiales y la nanotecnología [137-139].

En este estudio, se optó por la utilización del óxido de grafeno reducido debido a sus destacadas propiedades, que incluyen una excelente conductividad eléctrica, alta resistencia, estabilidad química, elevada superficie específica y flexibilidad. Estos electrodos son ampliamente empleados en la detección de una variedad de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Además, encuentran aplicaciones relevantes en el campo de la electroquímica ambiental, donde se utilizan para la detección de contaminantes presentes en el agua y el aire. Además, se han desarrollado electrodos modificados con nanomateriales que tienen una gran superficie y una alta capacidad de adsorción. La utilización de sensores electroquímicos para la detección de contaminantes en el agua se ha vuelto cada vez más importante debido a la creciente preocupación por la calidad del agua en todo el mundo. Los electrodos nanoestructurados tienen una alta relación superficie-volumen y pueden aumentar la tasa de transferencia de electrones y la adsorción de analitos. Estos electrodos se pueden fabricar mediante una variedad de técnicas, como la deposición electroquímica, la síntesis de soluciones coloidales y la deposición de capas atómicas [140-142].

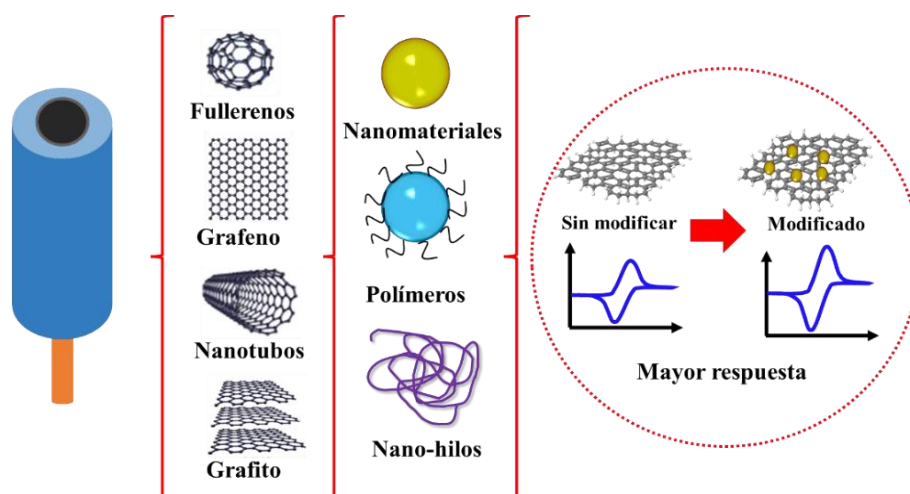


Figura 2.20. Modificación de los electrodos nanoestructurados.

2.14. Electrodos de pasta de carbono -CPE

En 1958, Ralph Norman Adams reportó un nuevo tipo de electrodo. El electrodo de pasta de carbono consiste generalmente en un electrodo formado por una mezcla de polvo de grafito y un líquido aglomerante no conductor usualmente parafina, llamándolo pasta de carbón o electrodo de pasta de carbono [143]. La mezcla generada es introducida en un hueco de teflón dentro del cual se inserta un contacto eléctrico de platino, cobre, acero o grafito. Los

electrodos de pasta de carbono (CPE) son dispositivos ampliamente utilizados en la electroquímica para estudiar la oxidación o reducción de compuestos electroactivos. Los CPE tienen la ventaja de ser relativamente baratos, fáciles de fabricar y de tener una superficie electroactiva grande que puede ser modificada con diversos materiales. Los CPE pueden ser modificados con diferentes compuestos, como metales, polímeros, nanopartículas, y otras formas alotrópicas del carbono como en este trabajo con el objetivo de mejorar su selectividad y sensibilidad hacia diferentes analitos [144]. Además, los CPE pueden ser utilizados en la detección de metales pesados, y en este trabajo para contaminantes ambientales (plaguicidas). Los electrodos de pasta de carbono modificados (CPE-M) son similares a los CPE, pero tienen ventajas debido a la diferente estructura del carbono y a las propiedades electrocatalíticas del mismo. Estos electrodos se pueden nanoestructurar con diferentes materiales durante la preparación de la pasta que da como resultado un electrodo de pasta de carbono modificado proporcionando un efecto sinérgico entre las nanoestructuras formadas o los derivados de carbono que se utilicen [145].

Tabla 8. *Electrodos CPE modificados con nanopartículas metálicas, polímeros y formas alotrópicas del carbono.*

Electrodo	Aplicación	Matriz	Ref
CPE/Silica/Cloruro de cetilpiridinio	Carmoisina	Bebidas no alcohólicas	[146]
CPE/Nafión/Fullereno	Ciprofloxacino	Muestra de carne	[147]
CPE/ Nps de hexacianoferrato de cerio	Dopamina	Muestra de orina	[148]
CPE/TiO ₂ / β-Ciclodextrina	Acyclovir	Tampón de fosfatos	[149]
CPE/Nanotubos de carbono	Diclofenaco	Muestra de agua	[150]
CPE/Nps Au/ Nps Fe ₃ O ₄	Acetomifeno	Tampón de fosfatos	[151]
CPE/Nps Au-Cu/ Nps Zeolita	Hidracina	Muestra de agua	[152]
CPE/Nps Au	Brexpiprazol	Tampón de Britton-Robinson	[153]
CPE/Grafeno-Au	Melamina	Leche en polvo	[154]
CPE/ Nps Au/ Nps Pd/ Nanotubos de carbono	Timolol	Tampón de Britton-Robinson	[155]

3. METODOLOGÍA

La metodología experimental de este estudio se muestra en la **Figura 3.1** y fue diseñada para lograr los objetivos establecidos. Primeramente, se desarrollaron los materiales y se caracterizaron morfológicamente. En la segunda parte se realizaron diferentes electrodos de pasta de carbono modificados (CPE-M). Finalmente, se adicionaron las nanopartículas de Au a los electrodos para mejorar su desempeño electroquímico y superficial. Estos electrodos fueron caracterizados por métodos electroquímicos para su uso en la electro-detección de contaminantes agroindustriales.

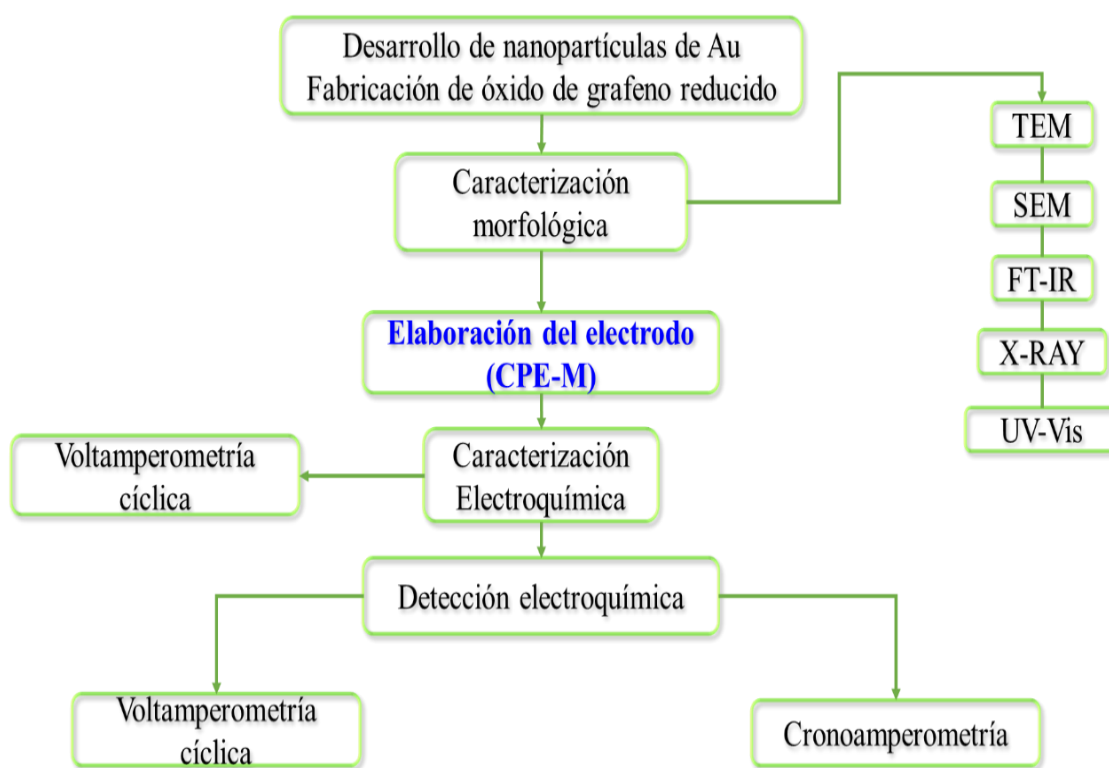


Figura 3.1. Metodología general.

3.1. Materiales y reactivos

Durante el desarrollo de la presente investigación se utilizaron diversos materiales y reactivos que fueron adquiridos de diferentes proveedores. Para la síntesis de nanopartículas de Au se utilizaron precursores de HAuCl_4 los cuales fueron de la marca Sigma Aldrich (CAS 16961-25-4). Los reactivos utilizados en la síntesis de óxido de grafeno, como el precursor de grafito

en polvo (CAS 7782-42-5) es de la marca Sigma Aldrich, además, el agente oxidante KMnO_4 (CAS 7722-64-7), NaNO_3 (CAS 7631-99-4) y el H_2O_2 (CAS 7722-84-1) corresponden a la misma compañía. La solución de H_2SO_4 (CAS 7664-93-9) que se empleó para esta síntesis fue de la marca WOHLER. Los compuestos utilizados para evaluar la caracterización electroquímica como el $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (CAS 13746-66-2) pertenece a la marca Sigma Aldrich por otro lado la solución amortiguadora de fosfatos es de la marca J. T. Baker. El estándar de glifosato empleado para la detección electroquímica pertenece a la compañía Toronto Research Chemical (CAS 1071-83-6).

3.2. Desarrollo y caracterización de materiales

3.2.1. Síntesis de nanomateriales

En la primera parte de la investigación el principal enfoque fue el desarrollo de los materiales que se emplearían para el diseño de los nuevos electrodos. En este sentido, se sintetizaron las nanopartículas metálicas de Au. Así mismo, también se realizó la síntesis de óxido de grafeno reducido (OGr) y posteriormente se llevó a cabo la síntesis de OGr-Au. Utilizando metodologías anteriormente reportadas se seleccionaron las variables que afectan al proceso de formación y síntesis de los nanomateriales para proponer un nuevo método de síntesis para cada material.

3.2.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido (OGr)

El óxido de grafeno reducido se preparó a partir del método Hummers[156]. Este método consiste en utilizar un precursor del óxido de grafeno, en este caso se empleó grafito (polvo, 1 g). El grafito se disolvió en 23 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%) y se dejó agitando por 240 minutos posteriormente se sonico la mezcla por 10 minutos con el objetivo de dispersar y exfoliar de manera efectiva el grafito. Inmediatamente, se colocó la solución en un baño frío (5°C) para poder agregar permanganato de potasio (KMnO_4 , 2 g) el cual actúa como el agente oxidante, que tiene como principal función transformar el grafito en óxido de grafeno. A continuación, se elevó la temperatura a 50°C por 60 minutos en agitación constante. Finalmente, se agregaron 5 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30%) y se dejó agitando la solución por 120 minutos. El producto obtenido se lavó en tres ocasiones con agua destilada a 6000 rpm y se secó a 100°C por 60 minutos. Para la reducción del óxido de grafeno se

empleó el tratamiento térmico, el cual consistió en colocar 1 g del producto obtenido en un crisol de porcelana para llevarlo al horno a una temperatura de 800°C por 10 minutos.

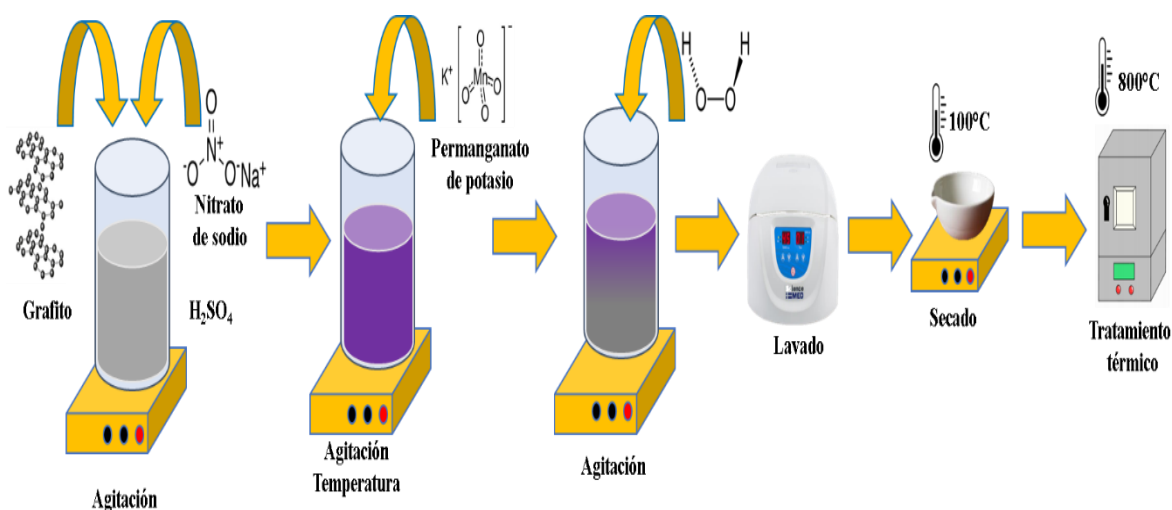


Figura 3.2. Metodología para obtener óxido de grafeno reducido por tratamiento térmico.

3.2.3. Nanopartículas de Au

Las nanopartículas de Au se prepararon usando un agente reductor como el citrato de sodio el cual forma de iones Au³⁺ a nanopartículas de Au. Comúnmente se usa como precursor el HAuCl₄ (50 mL, 0.254 mM) se disolvió en agua y se calentó a 100°C, después, lentamente se añadió citrato de sodio (0.94 mL, 38.8 mM) disuelto en agua y se observó un cambio de color de amarillo a morado. Finalmente, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente.

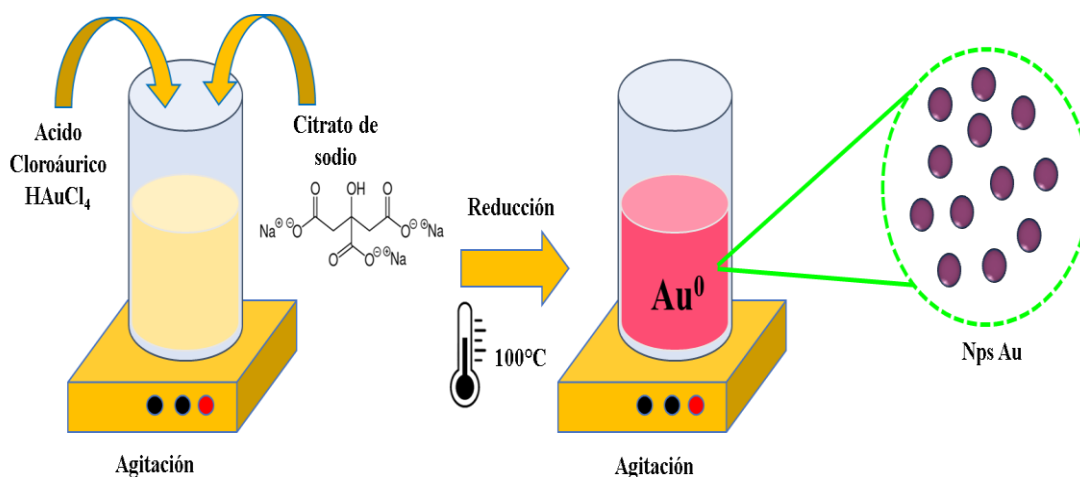
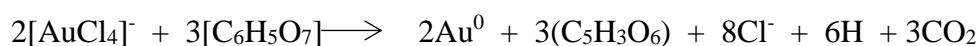


Figura 3.3. Metodología para obtener nanopartículas de oro en suspensión.



3.2.4. Material OGr- Nps Au

Se sintetizaron las nanopartículas de OGr/Nps Au a partir de los procesos descritos anteriormente, donde se dispersaron 25 mg de OGr en 50 mL de la solución para preparar nanopartículas de Au, se agito por 60 minutos y se sónico esta mezcla por 10 minutos. Posteriormente, se siguió la metodología para preparar las nanopartículas de Au como se describió anteriormente en presencia del OGr. El lavado se realizó por duplicado aplicando etanol y posteriormente agua desionizada. Finalmente, se dejó secar el material a 100°C por 60 minutos.

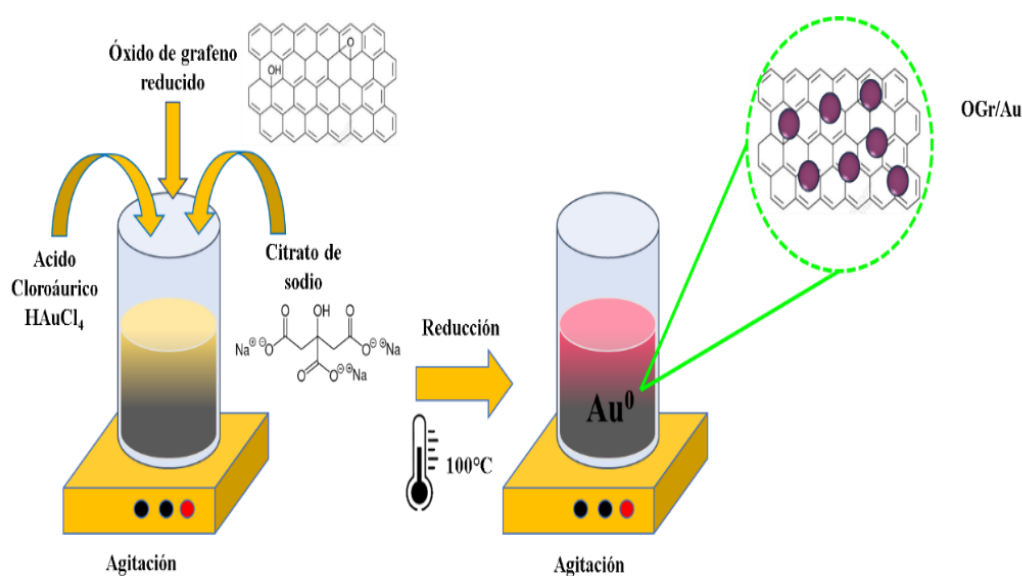


Figura 3.4. Metodología para soportar las nanopartículas de oro en OGr.

3.3. Fabricación de los electrodos de pasta de carbono (CPE (grafito)-OGr)

La fabricación de los electrodos de pasta de carbono modificado con OGr (CPE-OGr) (**Fig. 3.5**), se realizó mezclando polvo de grafito y óxido de grafeno reducido a diferentes concentraciones (**Tabla 9**). La mezcla obtenida se le añadió un agente aglomerante en la misma cantidad para todos los electrodos propuestos. Esta mezcla se agitó por 30 minutos hasta obtener una pasta uniforme, las pastas obtenidas se empaquetaron en un electrodo de trabajo (profundidad de 3.0 mm con un diámetro de 3.0 mm). Posteriormente, fueron pulidos con tela raso húmeda y utilizados para la caracterización electroquímica

Tabla 9. Composición de los electrodos CPE/OGr para optimizar.

Electrodo	OGr(mg)	Grafito(mg)	Aglomerante(mg)
1	20	100	65
2	40	80	65
3	30	90	65
4	20	80	65
5	40	100	65

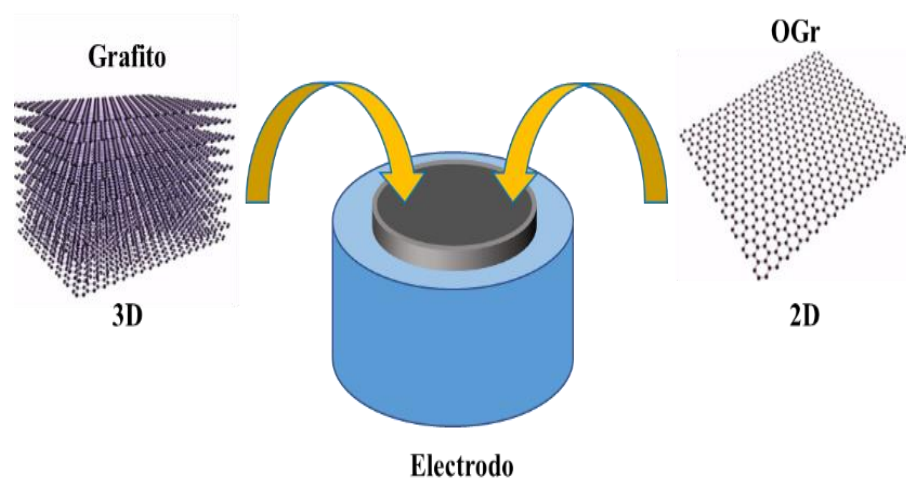


Figura 3.5. Composición del electrodo CPE-OGr

3.3.1. Fabricación de los electrodos de pasta de carbono (CPE/OGr-Au)

La fabricación del electrodo de CPE/OGr-Au (**Fig. 3.6**) se realizó a partir de la composición más óptima entre el grafito y el OGr donde se evaluaron las propiedades electrocatalíticas y superficiales usando la menor cantidad de OGr posible. A la composición más óptima se le agregaron las nanopartículas de Au, se agregó el agente aglomerante previamente utilizado y se agitó por 30 minutos para obtener una pasta uniforme. Finalmente, la mezcla fue empaquetada en un electrodo de trabajo con las mismas propiedades que los anteriores. El electrodo se pulió con tela raso húmeda y se caracterizó electroquímicamente.

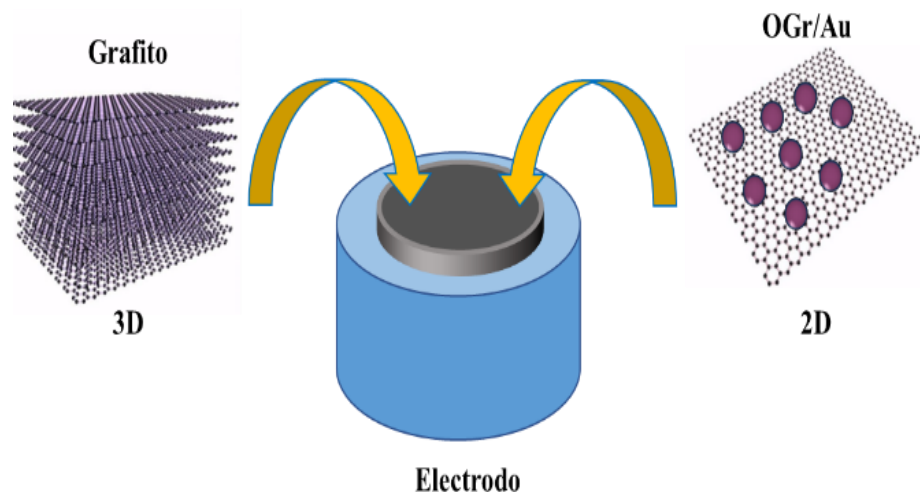


Figura 3.6. Electrodo CPE con OGr y nanopartículas de Au

3.3.2. Caracterización electroquímica para los electrodos CPE/OGr-Au

Los estudios de caracterización electroquímica se llevaron a cabo utilizando un potenciostato (Princeton Applied Research Corporation, Modelo PARC 263A) conectado a una computadora, los resultados se analizaron con el software Power Suite. El rendimiento electroquímico de los electrodos fabricados se evaluó por la técnica de voltametría cíclica (CV). La configuración de la celda electroquímica empleada fue un sistema de tres electrodos, donde se utilizó un electrodo de pasta de carbono modificado (CPE-M) como electrodo de trabajo, mediante el cual se midieron los potenciales de oxidación y reducción; el electrodo de referencia fue de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$, así como un electrodo auxiliar de alambre de platino donde se determinaban las corrientes de oxidación o reducción, utilizando como electrolito de soporte una solución amortiguadora de fosfatos (B-F, pH 7.0) (**Fig. 3.7**). Se utilizó la técnica electroquímica CV para analizar el desempeño de los electrodos fabricados en un rango de potencial de 0.2 a 0.85 V con una velocidad de exploración de 30 a 250 mV/s, el analito estándar para efectuar la caracterización fue $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, los resultados obtenidos se compararon para determinar el electrodo con las mejores propiedades.

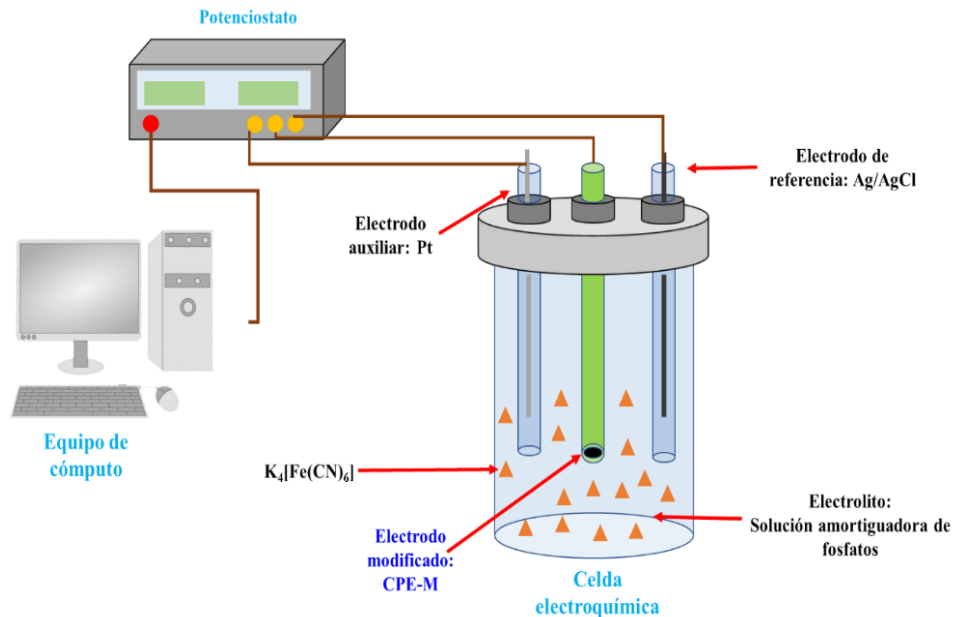


Figura 3.7. Celda electroquímica para caracterizar los electrodos diseñados.

3.3.3. Detección de glifosato empleando voltamperometría cíclica (CV)

La detección de glifosato se efectuó empleando la solución amortiguadora de fosfatos (pH 7.0). Primeramente, se realizó una prueba de ausencia y presencia la cual consiste en realizar una exploración empleando voltamperometría cíclica a un barrido de 100 mV/s en ausencia del contaminante, posteriormente se agregó una concentración conocida del contaminante y se volvió a realizar la exploración para corroborar la diferencia entre los picos de oxidación y reducción. Para concluir con los estudios de detección se realizó un método de adición estándar con un analito de glifosato de [0.059 mol/L], este estudio se realizó por triplicado y se calcularon los parámetros de sensibilidad del electrodo aplicando voltamperometría cíclica.

3.3.4. Detección de glifosato empleando cronoamperometría (CA)

La técnica de cronoamperometría para la detección de glifosato se estableció empleando la solución amortiguadora de fosfato (pH 7.0). La primera prueba realizada fue de ausencia y presencia, implicó el uso de un potencial de 0.7-1.2 V en un periodo de tiempo de 0-90 s. Inicialmente se estableció la prueba de ausencia del contaminante, luego se agregó el contaminante en una concentración conocida. Para concluir los estudios de detección, se utilizó un analito de glifosato [0.059 mol/L] en un método de adición estándar. Este estudio

se realizó por triplicado para determinar la detección eficiente. Finalmente, se realizaron los cálculos para determinar la sensibilidad del electrodo en presencia de este plaguicida.

3.4. Técnicas electroquímicas

3.4.1. Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica potenciométrica, el principio de esta técnica se basa en la aplicación de un potencial lineal en una solución, como respuesta de la aplicación de este potencial se obtiene la corriente que fluye a través de la solución. La técnica implica la repetición periódica del proceso de barrido, desde un valor inicial hasta un valor final y viceversa, a una velocidad constante, generando así un ciclo de barrido. La información obtenida a partir de la técnica de CV se puede utilizar para conocer el comportamiento electroquímico de los electrodos de trabajo en función de la solución y los analitos agregados al estudio.

La voltamperometría cíclica comúnmente registra dos picos, uno correspondiente a la etapa donde ocurre oxidación y otro a la reducción de las especies electroactivas presentes en la solución, además es importante mencionar que se pueden encontrar más de un pico de oxidación y reducción, sobre todo cuando esta técnica es aplicada en más de dos especies electroactivas. Estos picos se denominan picos anódicos y catódicos, respectivamente. La posición y la altura de los picos en la voltamperometría cíclica se relacionan con las características electroquímicas de la especie electroactiva, así como su potencial de oxidación o reducción, el coeficiente de difusión y la concentración de analito estudiado. La voltamperometría cíclica proporciona información valiosa sobre las características electroquímicas de las especies presentes en la solución, lo que permite el estudio de la cinética electroquímica y la termodinámica de los procesos redox [119, 157].

La cinética electroquímica aplicando voltamperometría cíclica proporciona información sobre el comportamiento de las especies electroactivas, una de las propiedades más importantes al analizar el gráfico de la voltamperometría cíclica es que se puede obtener la reversibilidad de la reacción electroquímica. Es decir, una reacción electroquímica tiene la capacidad de ocurrir tanto en sentido oxidativo como reductivo y, por lo tanto, la capacidad de alcanzar un equilibrio electroquímico. La reversibilidad se estudia a partir de la simetría

y la forma de los picos anódicos y catódicos del gráfico que presenta este estudio(voltamperograma) (Fig. 3.8).

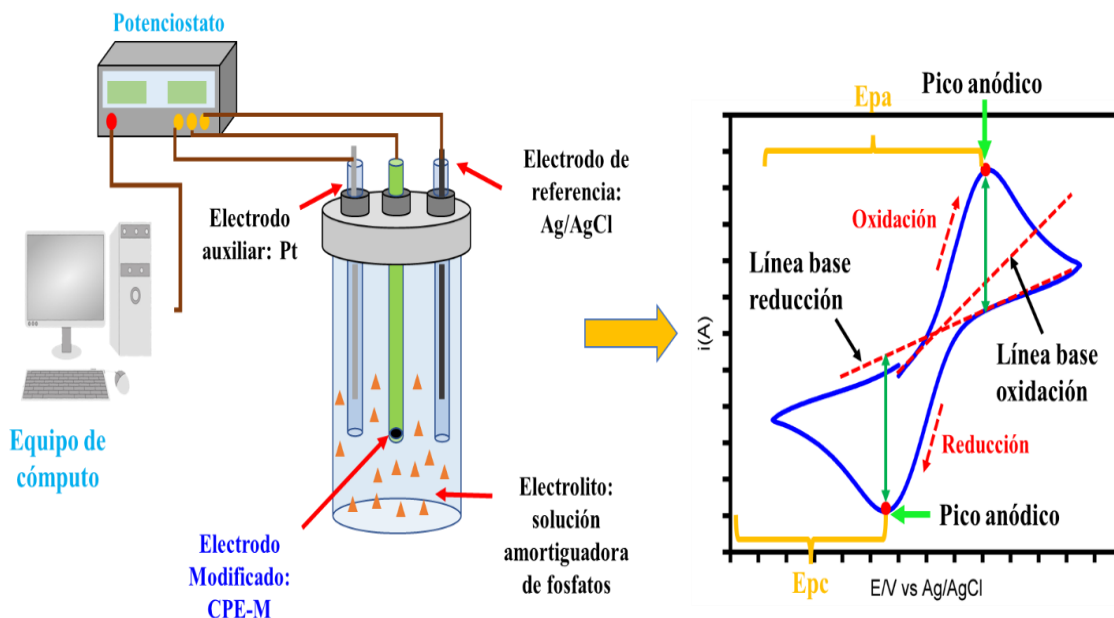


Figura 3.8. Técnica de voltamperometría cíclica y su respuesta gráfica.

Si la reacción es reversible, los picos anódicos y catódicos en el voltamperograma cíclico serán simétricos, lo que indica que la corriente generada durante la oxidación es igual y opuesta a la corriente generada durante la reducción. Además, los picos anódicos y catódicos tendrán la misma forma, altura y posición en el voltamperograma cíclico. Por otro lado, si la reacción es irreversible, los picos anódicos y catódicos en el voltamperograma cíclico serán asimétricos y tendrán diferentes formas, alturas y posiciones. En este caso, la corriente generada durante la oxidación no será igual y opuesta a la corriente generada durante la reducción, lo que indica que la reacción no alcanza un equilibrio electroquímico.

Es importante destacar que la reversibilidad de la reacción electroquímica puede verse afectada por diferentes factores, pero uno de los más importantes es la velocidad de barrido. Por lo tanto, es importante tomar en cuenta esta variable al interpretar el voltamperograma cíclico y determinar la reversibilidad de la reacción. La velocidad de barrido es un parámetro clave en la voltamperometría cíclica, ya que afecta directamente la forma y la altura de los picos anódicos y catódicos en el voltamperograma cíclico. Una velocidad de barrido lenta (1-90 mV/s) resulta en picos altos y estrechos, mientras que una velocidad de barrido rápida

(≤ 100 mV/s) resulta en picos más amplios y menos intensos. Esto se debe a que una velocidad de barrido lenta permite que la reacción electroquímica alcance el equilibrio, mientras que una velocidad de barrido rápida no permite que la reacción alcance el equilibrio [158].

La elección de la velocidad de barrido adecuada depende de la aplicación y del tipo de reacción electroquímica que se esté estudiando. Una velocidad de barrido lenta es adecuada para estudiar reacciones reversibles y determinar constantes cinéticas y termodinámicas, mientras que una velocidad de barrido rápida es adecuada para estudiar reacciones rápidas o irreversibles y para obtener información sobre la estabilidad del electrodo.

La voltamperometría cíclica representada en la **Figura 3.8**, muestra que, durante la primera mitad del ciclo, el potencial aumenta gradualmente desde un valor inicial hasta un valor máximo, y durante la segunda mitad del ciclo, el potencial disminuye gradualmente hasta el valor inicial. Se observa dos picos en voltamperometría, durante un ciclo completo la cantidad de corriente aumenta debido a la reacción oxidante o disminuye debido a la reacción de reducción, respectivamente. Durante todo el ciclo, se mide la corriente que fluye a través del electrodo como función del potencial.

El transporte de masa en la voltamperometría cíclica es un proceso clave que afecta la respuesta electroquímica del sistema. La especie electroactiva en solución debe difundir hacia el electrodo para participar en la reacción electroquímica. La tasa de transporte de masa depende de varios factores, como la concentración de la especie electroactiva, la viscosidad de la solución y las propiedades del electrodo. Durante el ciclo, la concentración de la especie electroactiva cerca del electrodo varía debido a la difusión y la reacción electroquímica. Esta variación de la concentración afecta la corriente medida en el electrodo, y puede utilizarse para obtener información sobre la cinética de la reacción electroquímica [121].

Para el caso del potencial la voltamperometría consta de dos curvas, una correspondiente al barrido anódico (E_{pa}) y otra al barrido catódico (E_{pc}), que corresponden al aumento del potencial y al punto máximo de oxidación y por otro lado se encuentra la disminución del potencial aplicado y el punto máximo de reducción, respectivamente. Por otro lado, la separación entre los picos de corriente (ΔE_p) se correlaciona con la diferencia de energía entre los procesos de oxidación y reducción. El pico de corriente máxima obtenido en la curva anódica se llama corriente anódica de pico (I_{pa}), y el pico de corriente máxima

obtenido en la curva catódica se llama corriente catódica de pico (I_{pc}). La diferencia entre la corriente anódica de pico y la corriente catódica de pico se llama corriente de pico (I_p) y es una medida de la cantidad de especie electroactiva en solución (**Fig 3.9**).

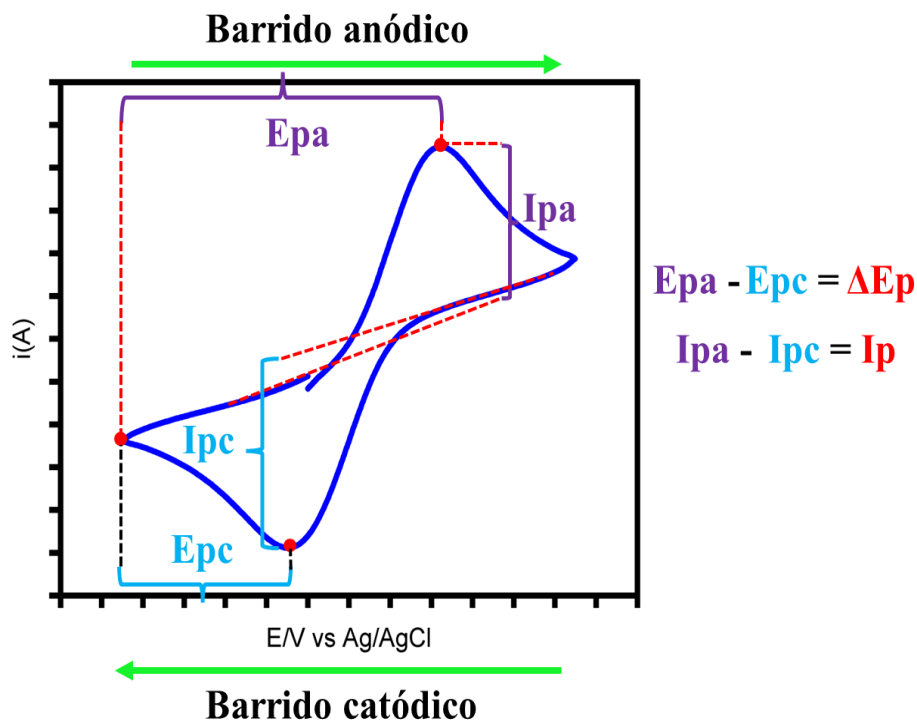


Figura 3.9. Caracterización de las variables eléctricas en la voltamperometría cíclica.

3.4.2. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica considerada como potenciostática la cual permite estudiar la cinética de reacciones electroquímicas. El fundamento de la cronoamperometría se basa en aplicar un potencial constante a un electrodo y se mide la respuesta de la corriente en el electrodo en función del tiempo que esta se aplica. La respuesta de corriente se representa gráficamente como corriente-tiempo. A partir de esta gráfica, se pueden obtener datos importantes, como la concentración de especies electroactivas y los parámetros de difusión de las especies en la solución (**Fig. 3.10**).

La respuesta de corriente se debe a la formación o consumo de especies electroquímicas en la interfaz del electrodo. La cinética de las reacciones electroquímicas puede ser afectada por varios factores, como la concentración de las especies electroquímicas, la velocidad de

difusión y las propiedades de la interfaz electrodo/solución. El comportamiento de la corriente en la cronoamperometría puede ser explicado por los procesos de transferencia de carga y de difusión en la interfaz electrodo-solución. Durante la reacción electroquímica, los iones en solución se transfieren al electrodo a través del proceso de transferencia de carga. Este proceso es controlado por la velocidad de transferencia de carga, que a su vez está influenciada por la concentración de iones en solución, la densidad de corriente y la eficiencia de transferencia de carga en la interfaz electrodo-solución [159].

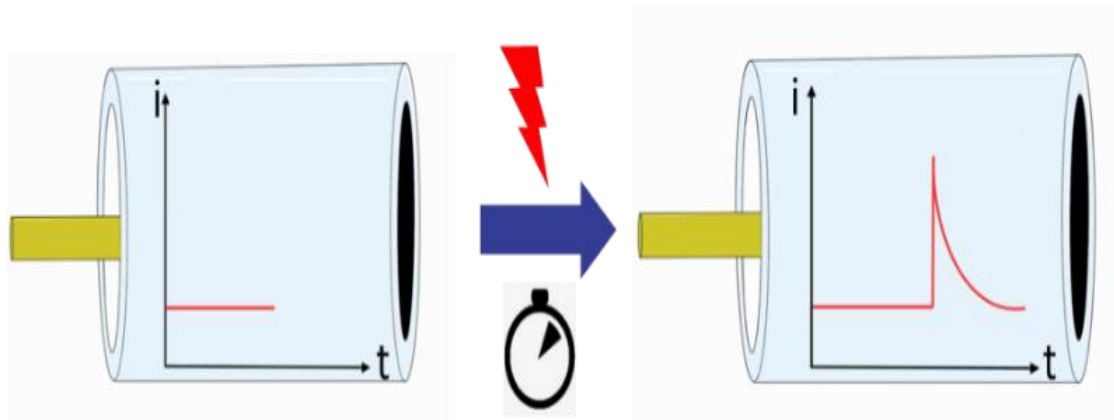


Figura 3.10. Principio de la técnica de cronoamperometría

El gráfico de la cronoamperometría por lo general muestra una curva que comienza desde una corriente cero y aumenta rápidamente hasta un valor máximo. A partir de este punto, la corriente se reduce gradualmente y alcanza un valor constante, denominado corriente de estado estacionario. Esta parte de la curva se conoce como la fase de transición o la región transitoria, y se produce porque la reacción electroquímica aún no ha alcanzado la condición de equilibrio (**Fig. 3.11**). Inmediatamente de la región transitoria, la corriente se estabiliza y se mantiene constante durante un período de tiempo. Este es el llamado estado estacionario, donde la reacción electroquímica ha alcanzado el equilibrio y la velocidad de reacción es igual a la velocidad de difusión de los reactivos hacia el electrodo. La corriente en estado estacionario es proporcional a la concentración del analito en solución y se puede utilizar para determinar la concentración de la especie electroactiva [160].

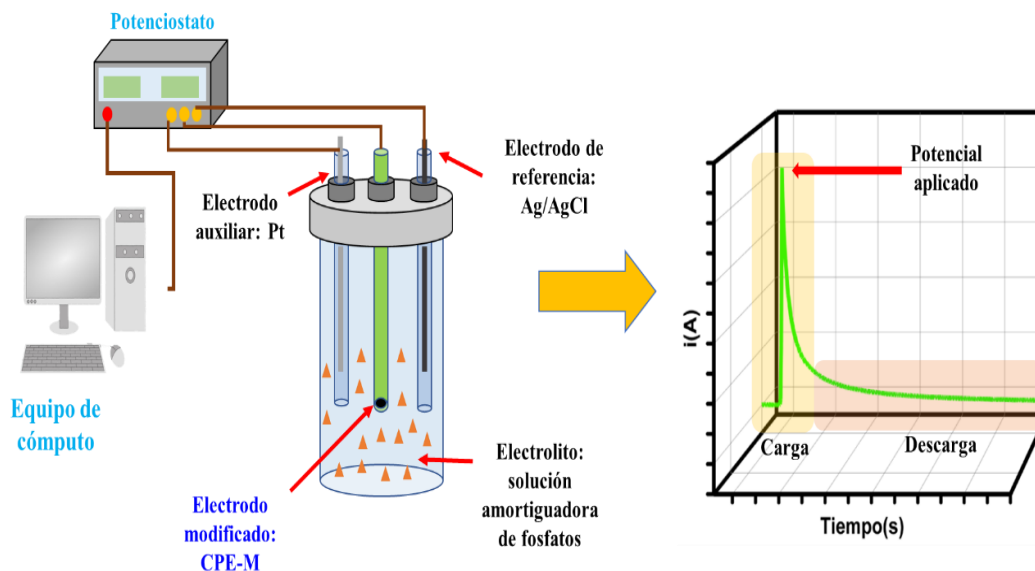


Figura 3.11. Características de la gráfica de cronoamperometría

El proceso de difusión juega un papel importante en la cronoamperometría, ya que influye en la velocidad a la que los iones se acercan al electrodo. A medida que los iones se mueven hacia el electrodo, su concentración en la interfaz electrodo-solución cambia y esto a su vez afecta la velocidad de transferencia de carga.

3.5. Caracterización morfológica de los materiales

El análisis de las características estructurales, físicas, químicas y ópticas de los materiales a escala nanométrica requiere el uso de una amplia variedad de técnicas experimentales. Estos métodos pueden incluir análisis de tamaño de partículas, análisis termogravimétrico, espectroscopia de absorción y emisión, microscopía electrónica de transmisión y barrido y difracción de rayos X. La caracterización precisa y detallada de los nanomateriales es esencial para desarrollar nuevos materiales con propiedades personalizadas y optimizadas para aplicaciones específicas.

3.5.1. Difracción de rayos X (X-RAY)

La técnica de difracción de rayos X es una herramienta esencial en el estudio y caracterización de materiales. La difracción de rayos X es una técnica no destructiva y se puede utilizar para analizar una amplia variedad de materiales, como el OGr, el grafito y las nanopartículas de Au. También es una técnica cuantitativa, lo que significa que se puede

utilizar para determinar la cantidad de diferentes fases en una muestra, así como para medir el tamaño de cristal.

Para el análisis de rayos X de todos los materiales aplicados a la detección electroquímica, se utilizó un difractómetro Rigaku RU300 (radiación Cu $K\alpha$, $\lambda = 0,154$ nm), los datos recopilados se compararon con la base de datos de estructuras cristalinas de American Mineralogist (AMCSD, No. 0002576). Finalmente, el tamaño de los cristales fue calculado aplicando la fórmula de Scherrer.

El objetivo principal de la difracción de rayos X es determinar la estructura cristalina de un material es decir la disposición espacial de los átomos en el material, conocido como celda unitaria, este acomodo espacial de los átomos determina las propiedades físicas y químicas. La difracción de rayos X emplea la medición de la intensidad y el ángulo de difracción de los rayos X que interactúan con el material para poder analizar las estructuras.

La técnica de difracción de rayos X se basa en la ley de Bragg, que establece que cuando los rayos X inciden en un cristal, se producen interferencias constructivas y destructivas entre los rayos reflejados por los átomos del cristal. Esto resulta en un patrón de difracción que es único para cada material y se puede utilizar para determinar su estructura cristalina. La ley de Bragg establece que la diferencia de camino óptico entre dos rayos X reflejados por los átomos de un cristal es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X.

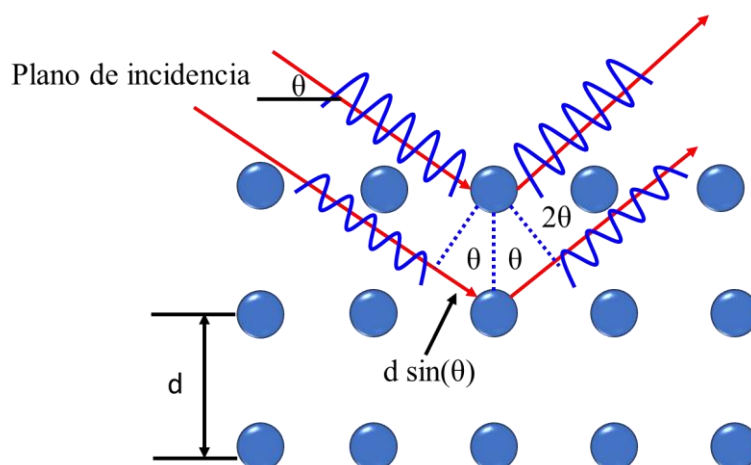


Figura 3.12. Ley de Bragg para la difracción de rayos X.

La difracción de rayos X se realiza utilizando un difractómetro de rayos X, que consta de una fuente de rayos X, un cristal y un detector. Los rayos X se dirigen hacia el cristal y, a medida que interactúan con la estructura cristalina del material, se difractan en diferentes ángulos. La intensidad y el ángulo de difracción se miden utilizando el detector y se utilizan para determinar la estructura cristalina del material.

3.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de imagen que utiliza un haz de electrones para explorar la superficie de un material y obtener información sobre su estructura y composición. La morfología de todas las muestras se determinó mediante el equipo SEM, utilizando una emisión de campo Quanta 400F en un JEOL-JSM-5600LV equipado con un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía.

La microscopía electrónica de barrido se basa en la interacción entre un haz de electrones y la superficie de un material. El haz de electrones se dirige hacia la muestra y, a medida que interactúa con ella, se produce una señal que se utiliza para formar una imagen. Esta señal puede ser en forma de electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X o fotones [161].

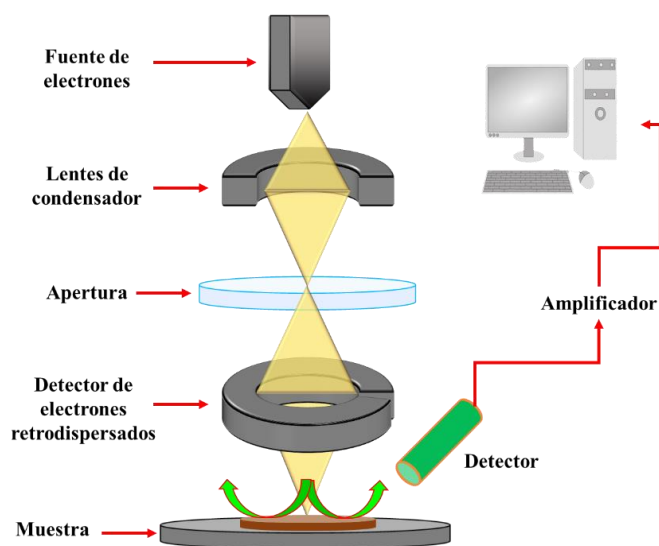


Figura 3.13. Diagrama del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido

la microscopía electrónica de barrido proporciona imágenes de alta resolución de la superficie de un material. Esto permite estudiar detalles a escala nanométrica del grafito, OGr y de las nanopartículas de Au. Así mismo, con esta técnica se obtiene la forma y el tamaño de las partículas y las características de la superficie de un material. Además, la microscopía electrónica de barrido se puede utilizar para analizar la composición química de un material, lo que es especialmente útil para estudiar materiales compuestos o materiales que contienen impurezas [162].

3.5.3. Espectroscopia UV-visible (UV-vis)

La espectroscopía UV-visible es una técnica analítica basada en la absorción de luz por una sustancia o una muestra desconocida. La muestra se ilumina con rayos electromagnéticos de varias longitudes de onda, en el visible. (vis, es decir, 400 - 800 nm) y rangos adyacentes, es decir, ultravioleta (UV, 190 - 400 nm) y parte de la región infrarroja inferior (IR cercano) del espectro. Dependiendo de la sustancia, la luz se absorbe parcialmente y la luz restante será transmitida. La luz, se registra en función de la longitud de onda mediante un detector adecuado, proporcionando el espectro UV-visible de la muestra. Con este análisis, se pueden obtener las propiedades electrónicas y estructurales de moléculas y materiales a través de su interacción con varios tipos de radiación. El principio fundamental de la espectroscopía UV-visible radica en la absorción y emisión de fotones por parte de los electrones en los orbitales atómicos y moleculares [163].

La espectroscopía UV-visible se basa en la ley de Beer-Lambert, que establece que la absorbancia de una muestra es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente y al camino óptico de la radiación a través de la muestra. El proceso comienza con la irradiación de la muestra con luz en el rango UV-visible. Los electrones en los orbitales de energía más bajos pueden absorber energía de los fotones incidentes y saltar a niveles de energía más altos. Esto crea una transición electrónica excitada [164].

La absorbancia se mide mediante un espectrofotómetro, que separa la radiación incidente y transmitida a través de la muestra en función de la longitud de onda. En otras palabras, una muestra más concentrada absorberá más luz. Al medir la absorbancia a diferentes longitudes

de onda, se genera un espectro de absorbancia, que muestra las transiciones electrónicas y proporciona información sobre la estructura y la concentración de las especies en la muestra.

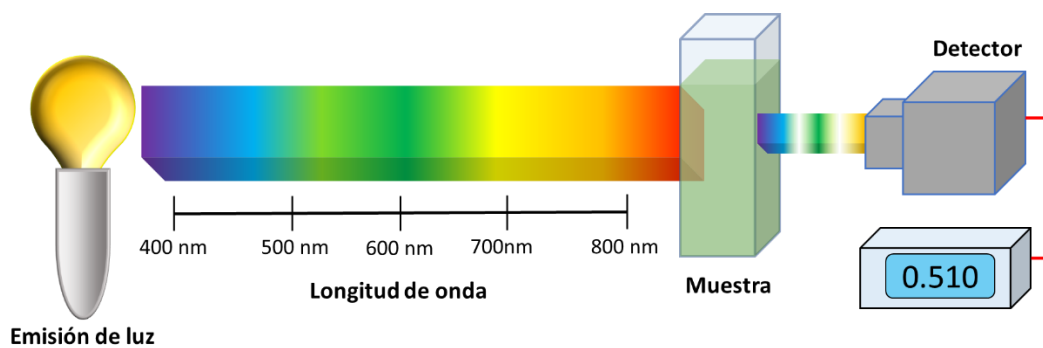


Figura 3.14. Diagrama del funcionamiento de la espectroscopia UV-vis.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Caracterización de materiales

4.1.1. Estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó el análisis de los materiales sintetizados mediante imágenes SEM (**Fig. 4.1**) con el objetivo de obtener el tamaño promedio de cada partícula, conocer su morfología y verificar el soporte de las nanopartículas de oro en el material de óxido de grafeno reducido. Para el grafito y el óxido de grafeno (**Fig. 4.1-a, b**), se puede observar una morfología alargada en forma de hojuela, por el contrario, en el óxido de grafeno reducido (**Fig. 4.1-c**) se obtuvo una morfología con tendencia esférica y con una menor longitud. Finalmente, con esta técnica se consiguió confirmar el soporte de las nanopartículas de Au en la superficie del óxido de grafeno de reducido (**Fig. 4.1-d**).

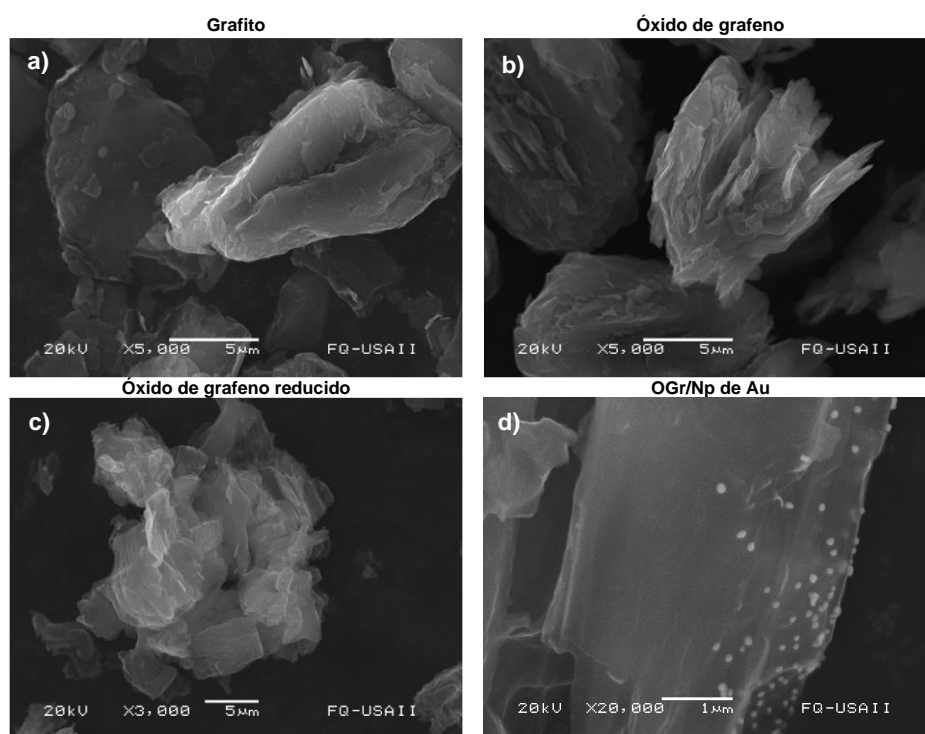


Figura 4.1. Imágenes SEM: a) grafito; b) OG; c) OGr; d) OGr-Nps Au

Del mismo modo, las imágenes de la técnica fueron consistentes con los resultados del estudio EDS (**Tabla 10**), es decir para el grafito el único elemento encontrado fue el carbono

(C), posteriormente, en la oxidación de este material se puede observar la adición de grupos carboxilos (COOH) es decir existe un aumento de 24.6 % en el oxígeno. Finalmente, con el tratamiento térmico para obtener óxido de grafeno reducido se alcanzó la disminución de los grupos carboxilo hasta en un 50 % (**Fig. 4.2-c**). Por otra parte, en el desarrollo del material de OGr/Au se logró obtener un 6.2 % de nanopartículas de Au soportadas en la superficie del OGr.

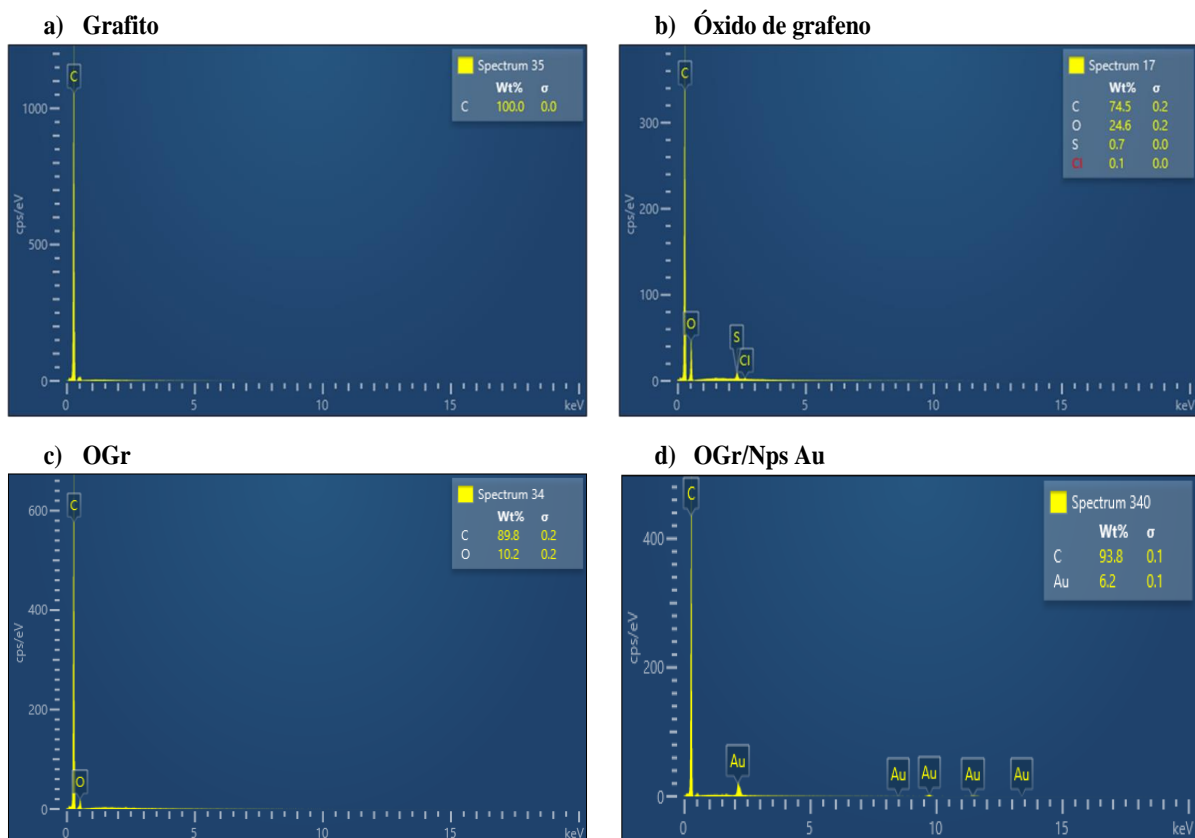


Figura 4.2. Análisis EDS: a) grafito; b) OG; c) OGr; d) OGr-Nps Au.

Tabla 10. Análisis EDS, composición elemental de los materiales realizados.

Material	C (%)	O (%)	Au (%)
Grafito	100	Ausencia	Ausencia
Óxido de grafeno	74.5	24.6	Ausencia
Óxido de grafeno reducido	89.8	10.2	Ausencia
OGr/Au	93.8	Ausencia	6.2

Por último, se realizó el análisis del tamaño de partícula de los materiales obtenidos (**Fig. 4.3**) donde también podemos contrastar lo realizado en las imágenes de SEM. Las partículas de grafito tuvieron un tamaño promedio de $9.42 \mu\text{m}$ (**Fig. 4.3-a**). Debido a la oxidación del grafito se generan grupos carboxilo como consecuencia se obtiene un mayor tamaño de partícula la cual promedio un tamaño de $11.72 \mu\text{m}$ (**Fig. 4.3-b**), posteriormente aplicando el proceso térmico se obtiene partículas de menor dimensión con respecto a las dos anteriores de un tamaño de $7.09 \mu\text{m}$ (**Fig. 4.3-c**). La medición de las nanopartículas de Au en la superficie del OGr promediaron 89 nm (**Fig. 4.3-d**) confirmando la escala nanométrica de este material y el soporte en el OGr.

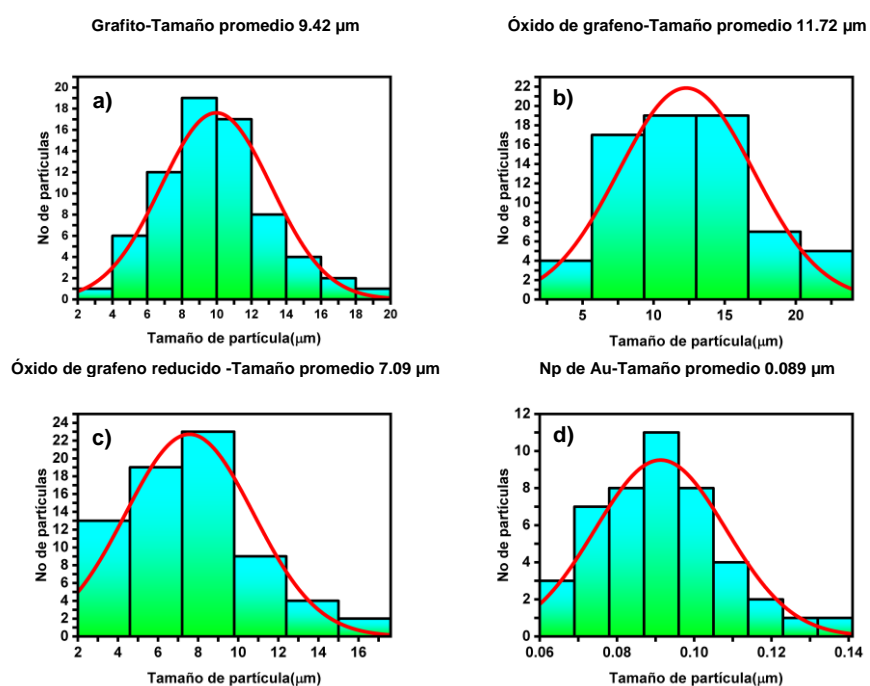


Figura 4.3. Histogramas para determinar el tamaño de partícula: a) grafito; b) OG; c) OGr; d) Nps Au

4.1.2. Estudios de UV-Visible

Durante la síntesis de óxido de grafeno reducido se dió seguimiento para reconocer la oxidación del grafito y posteriormente su reducción o eliminación de estos grupos aplicando el tratamiento térmico. En la **Figura 4.4** se muestra que el grafito se logra oxidar debido a la adición del NaNO_3 , KMnO_4 y H_2O_2 se expone una pronunciación característica de los grupos carboxilo (COOH) que va de los $200\text{-}300 \text{ nm}$ principalmente aquellos con un doble enlace ($\text{C}=\text{C}$). Posteriormente, se llevó el material obtenido al tratamiento térmico de 800°C por 10

minutos se puede observar que la pronunciación entre los 200-300 nm donde se encontraban los grupos COOH queda sin respuesta debido a que estos grupos se volatilizan entre los 100 – 300 °C.

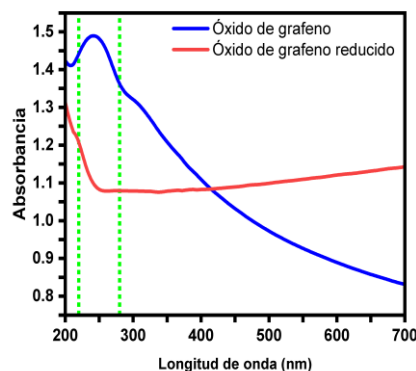


Figura 4.4. Espectroscopia UV-vis: OG (línea azul), OGr (línea roja).

Para las nanopartículas de Au el estudio de UV-visible mostro que la síntesis coloidal propuesta cuenta con el pico de resonancia de plasmón superficial (SPR) característico que se encuentra aproximadamente en los 520 nm (**Fig. 4.5-a**). Además, estas nanopartículas poseen un color particular cuando se encuentran formadas, este puede ser morado hasta rojo dependiendo del tamaño y su aglomeración (**Fig. 4.5-c**).

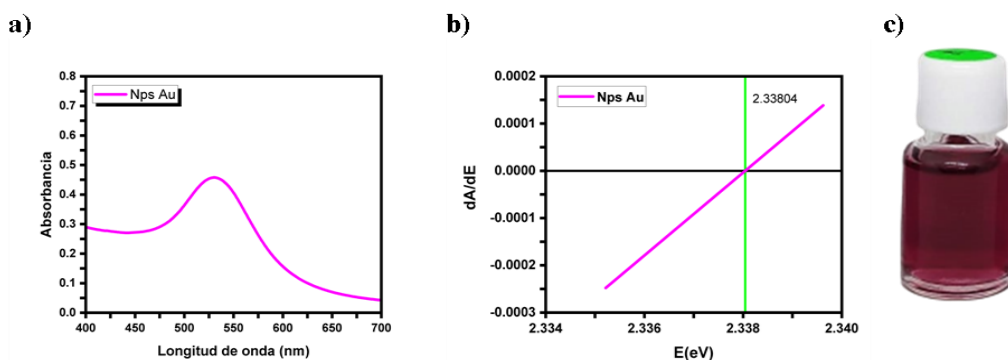


Figura 4.5. a) Espectroscopia UV-vis Nps Au, b) Determinación de la banda prohibida, c) Color característico.

Posteriormente, se realizó en cálculo de la energía que tienen las nanopartículas de Au en dispersión, el cual fue de 2.33 eV (**Fig. 4.5-b**), como se muestra en la **Tabla 11** el pico característico entre los 520 nm en las nanopartículas de Au sobre el especto visible genera

una banda prohibida entre los 3.41 eV hasta 1.36 eV, para un tamaño menor a los 10 nm encontramos en aumento en la banda prohibida, en consecuencia, se necesitará más energía para transportar electrones a la banda de conducción. Por otro lado, un tamaño superior a los 10 nm reduce la distancia en la banda prohibida, por lo que favorece el transporte de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción, es decir aplicado a la detección electroquímica se dispondrá de un mayor número de electrones para generar las reacciones redox además de un aumento en la senilidad del electrodo.

Tabla 11. Comparativa de la banda prohibida empleando diferentes síntesis en Nps Au.

Método	Tamaño (nm)	Eg (eV)	Referencia
Biosíntesis	6-10	3.41	[165]
Biosíntesis	53.29	2.13	[166]
Biosíntesis	180-200	2.90-2.95	[167]
Síntesis coloidal	10-50	2.18	[168]
Química húmeda	-	1.36	[169]
Síntesis coloidal	89	2.33	Este trabajo

4.2. Optimización electroquímica

Primeramente, se realizó la caracterización electroquímica de los electrodos propuestos en el diseño de experimentos 2^k , donde k son las variables a estudiar (grafito y OGr). Además, se agregaron cuatro puntos centrales (electrodo 5). Este estudio tiene el objetivo de encontrar la proporción óptima entre el grafito y el OGr (**Tabla 12**).

Tabla 12. Diseño de experimentos para los electrodos CPE (grafito/OGr).

Experimento	Grafito (mg)	OGr (mg)
Electrodo 1	80	20
Electrodo 2	80	40
Electrodo 3	100	20
Electrodo 4	100	40
Electrodo 5	90	30

Las variables independientes seleccionadas para el estudio fueron la cantidad de OGr y grafito cada una con dos niveles, además se agregaron cuatro puntos centrales para corroborar la variabilidad del experimento, por otro lado, la variable respuesta fue el área electroactiva. Como analito para la caracterización se utilizó $K_4[Fe(CN)_6]$ a una concentración de 0.05 mol/L disuelto en una solución amortiguadora de fosfatos (B-F, pH 7). El potencial electroquímico empleado durante la caracterización fue de -0.2 hasta 0.85 V. Los experimentos se realizaron en una celda de tres electrodos conectados a un potenciostato modelo PARC 273.

En la **Figura 4.6** se muestran los voltamperogramas empleando diferentes velocidades de barrido (40, 50, 60, 70, 80, 100, 120, 150, 200, 250 mV/s). El valor máximo y mínimo de la corriente catódica y anódica para cada voltamograma fueron representados en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, para calcular el área electroactiva empleado la ecuación de Randles-Sevcik a 298 K (**Ecuación 5**).

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{1.5} A C_0 D_0^{0.5} v^{0.5} \quad [\text{Ecuación 5}]$$

donde el área electroactiva (A) está en (cm^2), la concentración en el seno de la disolución de la especie oxidada (C_{ox}^*) en (mol/cm^3), el coeficiente de difusión de la especie oxidada (D_{ox}) en (cm^2/s), la velocidad de barrido (v) en (V/s) y la corriente pico (i_p) en (A).

La pendiente formada por los puntos máximos y mínimos de cada voltamograma se puede asociar al área electroactiva aplicando la ecuación de Randles-Sevcik. Se considero el coeficiente de difusión (D)= $2.55 \times 10^{-3} cm^2/s$, la transferencia de un electrón para el analito de $K_4[Fe(CN)_6]$ a una concentración de 0.05 M y se calcularon las áreas electroactivas y los parámetros electrocatalíticos para cada electrodo (**Tabla 13**). Los electrodos estudiados dentro del diseño de experimentos mostraron un comportamiento con buena reversibilidad en presencia del $K_4[Fe(CN)_6]$. Es decir, los electrodos de grafito-OGr transportan de forma efectiva los electrones para poder llevar a cabo las reacciones redox. El factor ΔE_p para estudiar el comportamiento eléctrico muestra que están cerca del valor teórico de 0.59 V, para los electrodos que se encuentran en el nivel bajo de grafito el valor de ΔE_p es mal alto mientras que para los electrodos que se encuentran en su valor alto el valor ΔE_p se disminuye, por lo tanto, encontramos que los electrodos con una mayor cantidad de grafito aceleran las reacciones de óxido-reducción.

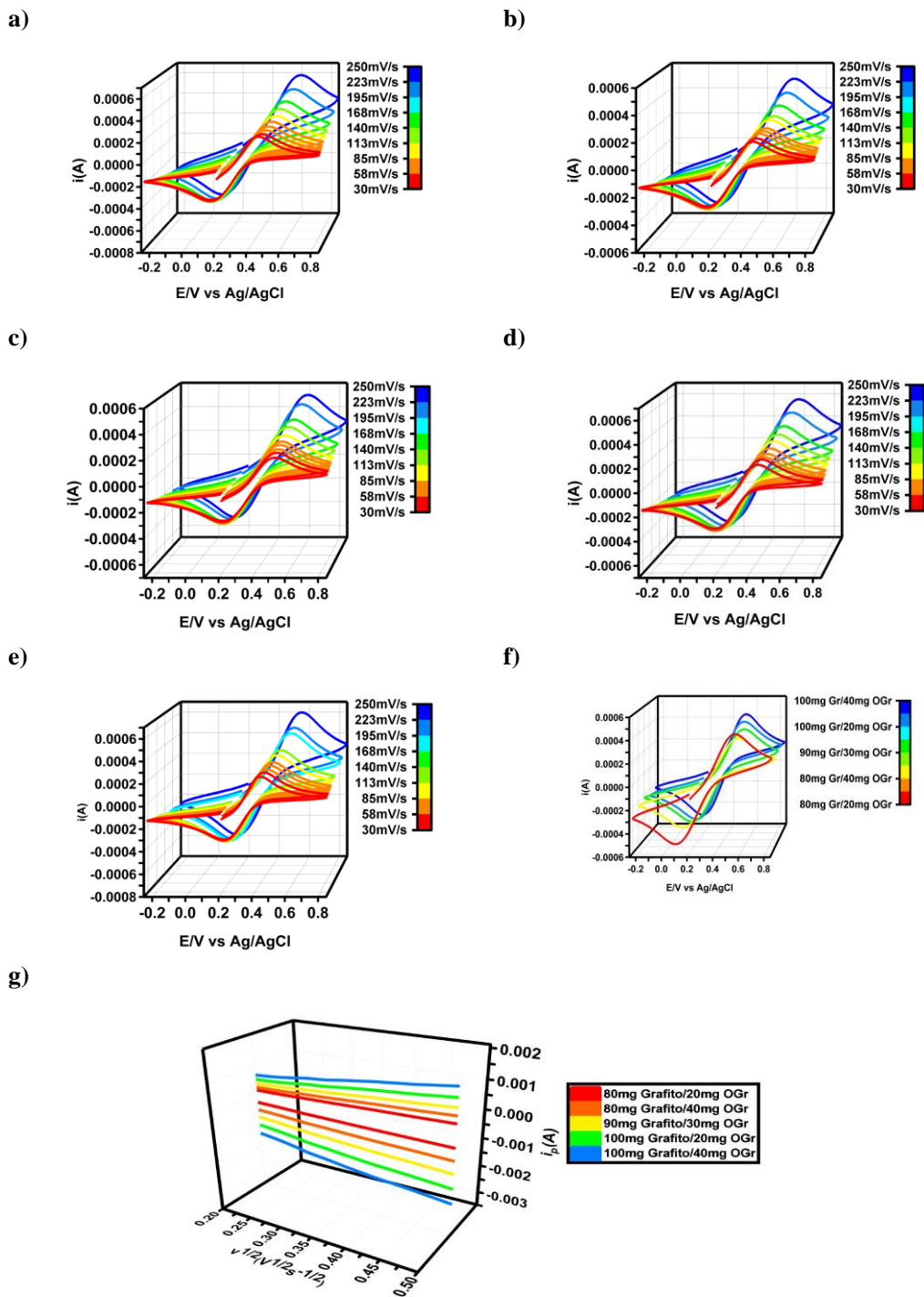


Figura 4.6. Voltamperométrías del diseño de experimentos: a) Composición 80 grafito mg/20mg OGr; b) Composición 80 grafito mg/40mg OGr; c) Composición 90 grafito mg/30mg OGr; d) Composición 100 grafito mg/20mg OGr; e) composición 100 grafito mg/40mg OGr; f) Comparativa a 100 mV/s; g) Linealización de los parámetros electroquímicos

Tabla 13. Respuesta de la caracterización electroquímica aplicando CV.

Electrodo	Área electroactiva (cm ²)	Epa	Epc	ΔEp
80 mg Grafito/20 mg OGr	1.69 x10 ⁻⁵	0.57	0.07	0.49
80 mg Grafito/40 mg OGr	1.48 x10 ⁻⁵	0.56	0.10	0.46
100 mg Grafito/20 mg OGr	2.02 x10 ⁻⁵	0.56	0.13	0.42
100 mg Grafito/40 mg OGr	2.18 x10 ⁻⁵	0.53	0.13	0.40
90 mg Grafito/30 mg OGr	1.79 x10 ⁻⁵	0.58	0.13	0.45

El diseño de experimentos propuesto fue analizado mediante un análisis de varianza en el software *statgraphics centurión*, se comparó la influencia de las variables independientes en la variable de respuesta seleccionada. Es decir, se buscó la mejor proporción entre el grafito/OGr para obtener la mayor área electroactiva minimizando la cantidad de material empleado. En el gráfico de efectos principales (**Fig. 4.7**) muestra las relaciones de cada variable independiente en los diferentes niveles propuestos y su respectiva respuesta para los experimentos. Se obtuvo que el grafito cuando este se encuentra en su nivel alto (100 mg) incrementa el área electroactiva, es decir, para el grafito la pendiente tiene un sentido positivo, por el contrario, para el OGr se produce una pendiente negativa, esto es, cuando se experimenta en el nivel menor de OGr se favorece el aumento del área electroactiva (20 mg). Por esta razón, el aumento de OGr en la proporción del electrodo no implica la mejora del área electroactiva.

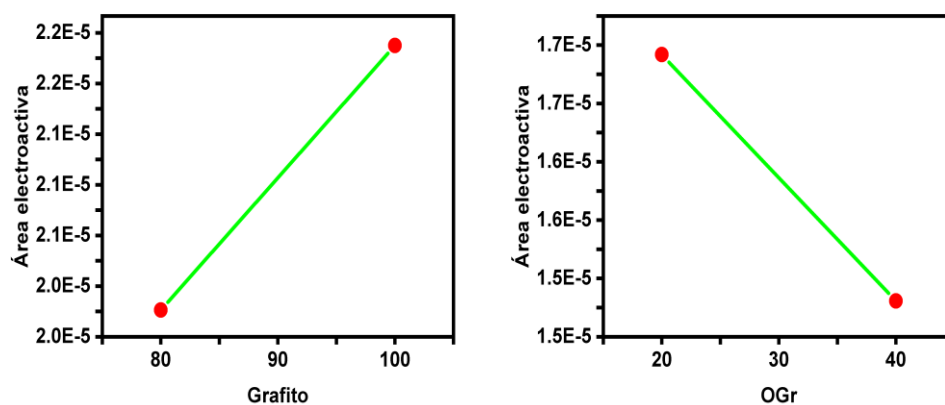


Figura 4.7. Efectos principales del diseño de experimentos.

El análisis de varianza (**Tabla 14**) representa la influencia y variabilidad que tiene el grafito y el OGr en la construcción de electrodos con el objetivo de obtener un efecto sinérgico entre estas dos variables. El análisis de varianza mostró que para los niveles de OGr seleccionados no fueron significativos para el valor de $\alpha=0.05$ preestablecido. Por otro lado, el grafito y la interacción OGr-Grafito son significativas debido que tienen un valor p por debajo del preestablecido. Se puede indicar que seleccionar el nivel bajo o alto de OGr para la construcción del electrodo no afecta el desempeño electroquímico del mismo. Por tal motivo, se seleccionó la proporción del electrodo 100 mg grafito/20 mg de OGr para soportar las nanopartículas de Au y posteriormente realizar la detección del plaguicida. Esta proporción con respecto al electrodo 100mg grafito/40mg de OGr representó una diferencia entre áreas de $1.56 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ debido a que la diferencia es mínima y el valor ΔE_p también represento una diferencia mínima de 0.02 V se seleccionó el electrodo con el nivel bajo de OGr con el objetivo de emplear una menor cantidad de este material y reducir el costo del electrodo.

Tabla 14. Análisis de varianza del diseño de experimentos para evaluar la proporción óptima CPE (grafito)/OGr

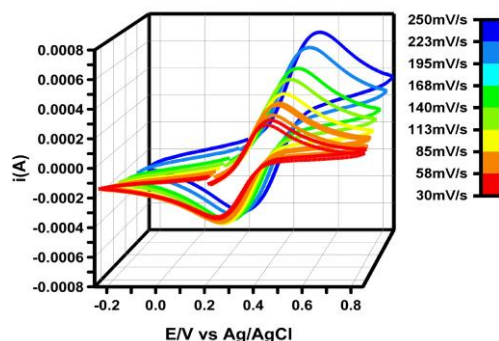
Variables	SC Ajust.	GL	MC Ajust.	Valor F	Valor p
A: OGr	$7.39 \cdot 10^{-14}$	1	$7.39 \cdot 10^{-14}$	2.13	0.241
B: Grafito	$2.68 \cdot 10^{-11}$	1	$2.68 \cdot 10^{-11}$	770.95	0.000
AB	$3.38 \cdot 10^{-12}$	1	$3.38 \cdot 10^{-12}$	97.17	0.002
Error total	0.0	4	0.0		
Total (corr.)	$3.06 \cdot 10^{-11}$	7			

4.3. Caracterización electrodo CPE/OGr-Au

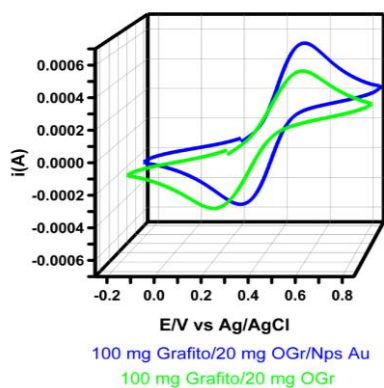
En consecuencia, del diseño de experimentos realizado se determinó que la proporción adecuada para añadir las nanopartículas de Au sería 100 mg grafito/20 mg de OGr (CPE/OGr-Au) con esto se comprobó el efecto sinérgico entre los tres materiales empleados para desarrollar el electrodo. La caracterización y los parámetros electroquímicos de este nuevo electrodo se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones en las que se desarrollaron los electrodos del diseño de experimentos expuesto anteriormente. En la (**Fig. 4.8-a**) se muestra la caracterización electroquímica de electrodo enriquecido con Nps Au en

comparación con el que no tiene nanopartículas de Au. Se identifico que los potenciales de oxidación y reducción son menores a los obtenidos en el electrodo que no contiene nanopartículas de Au, en otros términos, para el electrodo que cuenta con nanopartículas de oro se requiere menos potencial para llevar a cabo las reacciones de oxido-reducción.

a)



b)



c)

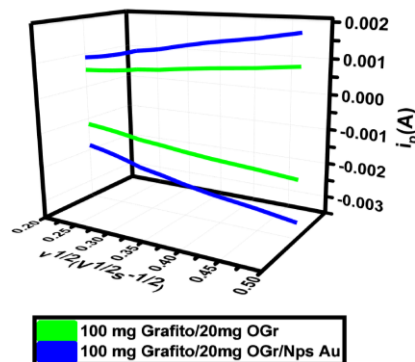


Figura 4.8. a) Caracterización del electrodo CPE/OGr-Au; b) Comparativa del electrodo CPE/OGr vs. CPE/OGr-Au c) Linealización comprada de los electrodos CPE/OGr y CPE/OGr-Au

Además, la conductividad se ve favorecida ya que se logran intensidades más altas en los picos de oxidación y reducción. Es decir, las nanopartículas de oro favorecen la conducción de electrones aumentando la corriente en el nuevo electrodo (**Fig. 4.8-b**). Con respecto al área electroactiva (**Fig. 4.8-c**) se estudió aplicando la ecuación de Randles-Sevcik, se obtuvo una pendiente mayor con respecto a la pendiente que no cuenta con nanopartículas de Au, en consecuencia, existe una mayor área electrocatalítica en la superficie del electrodo, este fenómeno se explica debido a la dimensión nanométrica de las Nps Au que aportan una

mayor superficie de contacto ya que toda su área está expuesta en comparación de materiales que no se encuentran en una escala nanométrica. (**Tabla 15**).

Tabla 15. Comparativa del electrodo CPE (grafito)/OGr vs CPE (grafito)/OGr- Nps Au.

Electrodo	Área electroactiva (cm ²)	Epa	Epc	ΔEp
100 mg Grafito/20 mg OGr	1.69 x10 ⁻⁵	0.57	0.07	0.49
100 mg Grafito/20 mg OGr/Nps Au	3.35 x 10 ⁻⁵	0.50	0.19	0.31

4.4. Detección electroquímica empleando CV

Se desarrollo la detección electroquímica por CV empleando como electrodo de trabajo las proporciones de 100 mg grafito/20 mg de OGr/Nps de Au. La detección se llevó a cabo a una velocidad de barrido de 100 mV/s, se realizó el experimento de presencia-ausencia (**Fig. 4.9-a**) para identificar la presencia de picos de oxidación y reducción para el glifosato. Los resultados exponen la ausencia de picos de reducción, es decir es un proceso irreversible y el sentido directo nos indica que se oxida el glifosato. Por otro lado, no se observa una respuesta electroquímica en la parte de oxidación cuando el electrodo se encuentra en presencia del buffer de fosfatos. Asimismo, cuando se agrega glifosato a la solución amortiguadora esta señal se intensifica en el potencial 0.9 – 1.1 V (**Fig. 4.9-a, línea verde**). Finalmente se realizó la detección de glifosato a diferentes concentraciones desde 0.07 μmol/L hasta 1.0 μmol/L (**Fig. 4.9-b**). Utilizando estas concentraciones se construyó una curva de calibración tomando en cuenta la corriente pico producida por la concentración de glifosato (**Fig. 4.9-c**) para calcular el límite de detección (**LOD, Ecuación 6**) y el límite de cuantificación (**LOQ, Ecuación 7**) se encontró que los límites son 0.31 μmol/L y 0.94 μmol/L respectivamente. Como se puede observar en la **Tabla 16** los valores obtenidos para el LOD están cercanos o son mejores en comparación de otras técnicas electroquímicas y electrodos.

$$LOD = \frac{3.3\sigma}{m} \quad [\text{Ecuación 6}]$$

$$LOQ = \frac{10\sigma}{m} \quad [\text{Ecuación 7}]$$

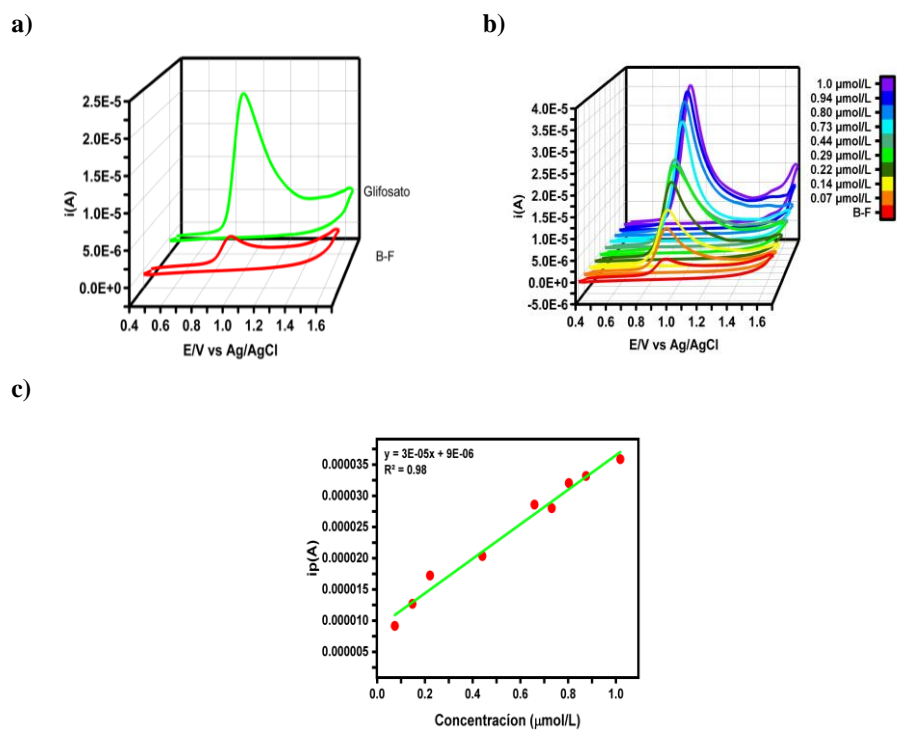


Figura 4.9. a) Análisis de presencia y ausencia; b) Detección a diferentes concentraciones; c) Estimación lineal de la concentración

Tabla 16. Comparativa en la detección electroquímica de glifosato.

Electrodo	Técnica	Rango ($\mu\text{mol/L}$)	LOD ($\mu\text{mol/L}$)	Ref.
CPE/Sg-OS/EG	SWV	10-100	0.98	[170]
CPE/Biocarbon/Cu(II)	SWV	0.3–4.0	0.02	[171]
MIPpy/Au	DPV	0.03–4.7	1.59	[172]
CPE/MWNTs/Peroxidasa/Nano arcilla	SWV	0.59- 23.92	0.17	[173]
EPFC-LI	ECL	0.3-30	0.2	[174]
Electrodo de Au impreso	Cronoamperometría	0.002-0.3	1.6	[175]
CPE/OGr-Nps Au	CV	0.07-1	0.31	Este trabajo
CPE/OGr-Nps Au	Cronoamperometría	0.01-0.33	0.10	

4.4.1. Efecto de la velocidad de barrido

El estudio de la velocidad de barrido es un parámetro importante para describir los fenómenos de transporte que ocurren en la superficie del electrodo, Este experimento consistió en agregar una concentración del glifosato conocida de 1 $\mu\text{mol/L}$ y variar la velocidad de barrido de forma creciente (50 mV/s – 250 mV/s). Como se muestra en la **Figura 4.10** a medida que la velocidad de barrido aumenta lo hace el pico anódico (ipa) revelado una relación directamente proporcional.

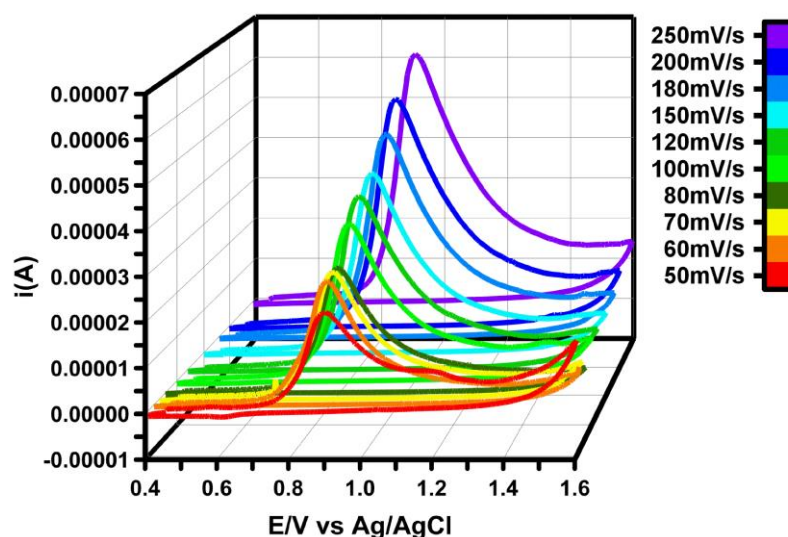
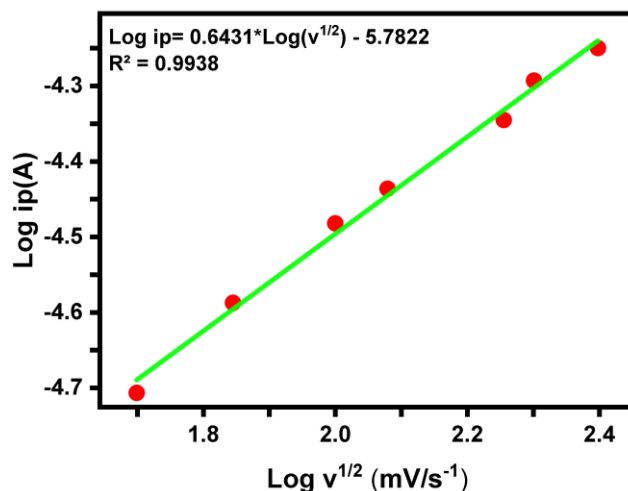


Figura 4.10. Detección de glifosato a diferentes velocidades de barrido

Las reacciones electroquímicas pueden estar controladas por los procesos de difusión o absorción y en algunos casos pueden presentarse en su conjunto. Estos fenómenos dependen del factor $i_p \cdot v^{1/2}$. Debido a que para el glifosato solo se muestra un pico anódico (irreversible) la linealización se presenta como $\log i_{pa} - \log v^{1/2}$ (**Fig. 4.11**). Por lo tanto, se obtuvo la linealización que está dada por: $\log i_{pa} = 0.64 * \log (v^{1/2}) - 5.78$; ($R^2 = 0.99$). El estudio de la linealización de la variable de corriente y velocidad de barrido en los procesos redox ha demostrado que pendientes cercanas a 0.5 se pueden atribuir a fenómenos controlados por el proceso de difusión mientras que los procesos cercanos a 1.0 pueden ser

aplicables a procesos de absorción[176]. Es decir, la reacción de oxido- reducción empleando este electrodo presenta el fenómeno de difusión.

Figura 4.11.
Linealización log ipa
 El potencial puede ser estudiado con a la velocidad de Se encontró que el aumento en la velocidad de es directamente



- log v
 también
 respecto
 barrido.
 barrido

proporcional al potencial de pico en el rango 0.8-1.2 V como se muestra en la **Figura 4.12**. La relación se puede expresar como $E_p = 0.0482 * \log (v^{1/2}) + 0.8119$; ($R^2 = 0.98$). Este proceso se puede relacionar para procesos irreversibles a través de la ecuación de Laviron (**Ecuación 8**).

$$E_p = E^0 + \left(\frac{2.303RT}{\alpha nF}\right) \log \left(\frac{RTk^0}{\alpha nF}\right) + \left(\frac{2.303RT}{\alpha nF}\right) \log v \quad \text{[Ecuación 8]}$$

Donde E^0 es el potencial redox estándar, α es el coeficiente de transferencia, n es el número de electrones transferidos en la reacción, k^0 es la constante de velocidad heterogénea estándar de la reacción y v representa la velocidad de barrido. El sistema se calculó tomando el valor de la siguientes constantes $R= 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $T= 298 \text{ K}$ y $F= 96480 \text{ C mol}^{-1}$.

La ecuación de Laviron se utiliza para describir la relación entre la corriente eléctrica que fluye a través de una celda electroquímica y el potencial eléctrico aplicado a la celda. Esta ecuación es una forma simplificada de la ecuación de Butler-Volmer, que describe el proceso de transferencia de electrones en la interfaz entre el electrodo y la solución. La pendiente de

la linealización $E_p - \log v$ nos permite conocer el parámetro de α^*n , mientras que el parámetro α está dado por la **Ecuación 9** propuesta por Bard y Faulkner.

$$\alpha = \frac{47.7}{E_p - E_p/2} \text{ mV} \quad [\text{Ecuación 9}]$$

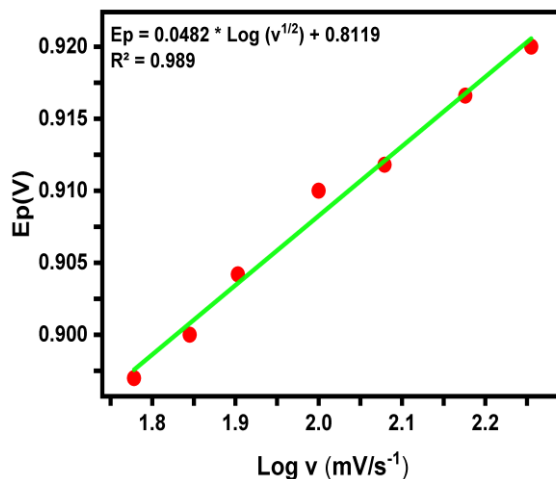


Figura 4.12. Linealización $E_p - \log v$

Tomando estas consideraciones para la aplicación de la ecuación de Laviron podemos obtener los parámetros que involucran el potencial y la velocidad de barrido para describir los procesos redox que involucran la detección de glifosato. Es decir, para α^*n se obtuvo el valor de 1.22, mientras que el número de electrones transferidos en la electro-oxidación de glifosato (n) fue de $1.8 \approx 2$ (**Fig. 4.13**).

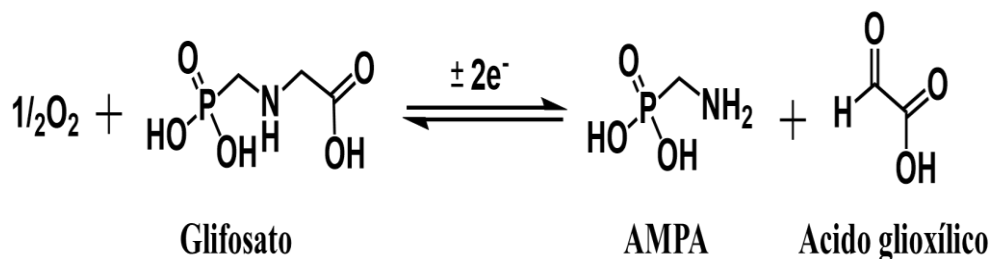


Figura 4.13. Mecanismo de oxidación para el glifosato

Finalmente, el valor calculado de la constante de velocidad heterogénea estándar (k^0) para el glifosato fue de 4.17 s^{-1} . Esta constante describe la rapidez de una reacción electroquímica

en función de las concentraciones de las especies que se encuentran en la celda y de las características del electrodo.

Tabla 17. Comparativa de la tasa de transferencia de electrones e identificación del fenómeno en el proceso redox

Electrodo	Contaminante	k^0 (s^{-1})	Electrones proceso	Mecanismo redox	Ref
GO /Dy ₂ Sn ₂ O ₇	Carbofurano	-	0.96≈1	Adsorción	[177]
CPE/SG	Linuron	3.34×10 ³	2	-	[178]
CPE/g-C ₃ N ₄ - CTAB	Linuron	-	2	Difusión	[179]
GCE	Paclitaxel	3.17	2	Difusión	[180]
GCE /g-C ₃ N ₄ *	Aclonifen	4.04 × 10 ³	1.82≈2	Adsorción- Difusión	[176]
CPE- CTAB/TiO ₂	Amitrol	3.23× 10 ³	1.99≈2	Difusión	[181]
CPE/Nano- Sílice	Nimesulida	-	2.1≈2	Adsorción	[182]
CPE/Nano - Arcilla	Aciclovir	2.37 × 10 ³	2	Difusión	[183]
CPE/OGr-Au	Glifosato	4.17	1.8≈2	Difusión	Este trabajo

4.5. Detección empleando cronoamperometría

Se realizó la detección electroquímica por cronoamperometría empleando como electrodo de trabajo CPE/OGr-Au. La detección se llevó a cabo aplicando un tiempo de 0 a 90 s, mientras que el potencial aplicado fue de 0.7 a 1.2 V. Se realizó el experimento de presencia-ausencia (**Fig. 4.14**) para identificar la diferencia de conductividad en los procesos de la cinética redox para el glifosato.

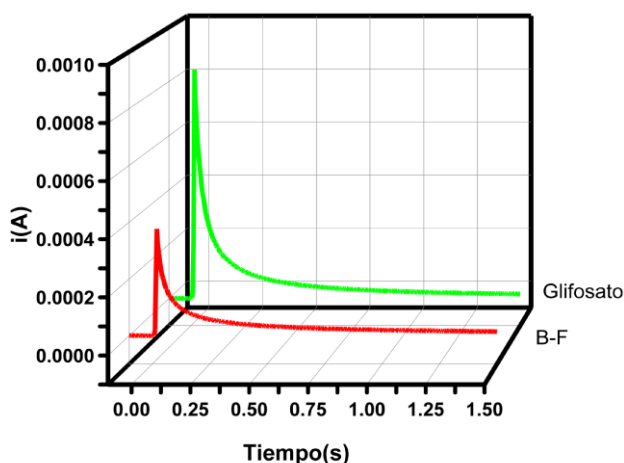


Figura 4.14. Análisis de presencia y ausencia empleando cronoamperometría.

Los resultados exponen el aumento de la conductividad cuando el glifosato se encuentra presente en la solución a una concentración de $0.01 \mu\text{mol/L}$ en contraste cuando solo se encuentra la solución amortiguadora de fosfatos (B-F). Es decir, existe una mayor disponibilidad de las especies electroactivas en la superficie del electrodo proporcionadas por el glifosato para generar una reacción de electro-reducción y en consecuencia la señal se amplifica de manera significativa. Finalmente, se realizó la detección de glifosato a diferentes concentraciones desde $0.01 \mu\text{mol/L}$ hasta $0.33 \mu\text{mol/L}$ (**Figura. 4.15-a**). Utilizando estas concentraciones se construyó una curva de calibración (**Fig. 4.15-b**) para calcular el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ), los límites son $0.10 \mu\text{mol/L}$ y $0.31 \mu\text{mol/L}$ respectivamente.

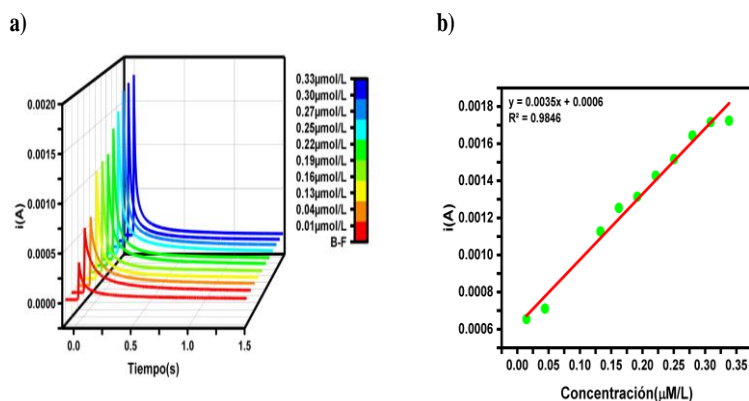


Figura 4.15. a) Detección de glifosato a diferentes concentraciones; b) Linealización de la concentración de glifosato

Por otro lado, esta técnica permite calcular parámetros difusivos que ocurren en la superficie del electrodo-solución. La ecuación de Cottrell, es una relación que describe a la corriente eléctrica que fluye a través de una celda electroquímica en un proceso de oxidación o reducción, en el cual la velocidad de reacción está limitada por la difusión de las especies químicas hacia el electrodo. La ecuación de Cottrell (**Ecuación 10**) muestra que cuando se aplica una corriente eléctrica por un tiempo ($t > 0$), esta es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, lo que indica que la corriente disminuye a medida que pasa el tiempo. Esto se debe a que, a medida que las especies químicas se consumen en la superficie del electrodo, se crea un gradiente de concentración que disminuye la concentración de las especies químicas en la solución, lo que limita la velocidad de la reacción.

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad \text{[Ecuación 10]}$$

Donde n representa el número de electrones para oxidar o reducir del analito de interés, A (cm^2) es el área del electrodo, F es la constante de Faraday (C/mol), t (s) es el tiempo de la reacción, D (cm^2/s) representa al coeficiente de difusión del analito y C es la concentración del analito que se estudia (mol/L).

Como se muestra en la **Figura 4.16** y teniendo en cuenta que el comportamiento del electrodo el cual presenta el fenómeno de difusión se realizó el ajuste de los datos experimentales a la **Ecuación 10**, cuya pendiente está relacionada con el parámetro $(nFAD^{1/2}C) / \pi^{1/2}$.

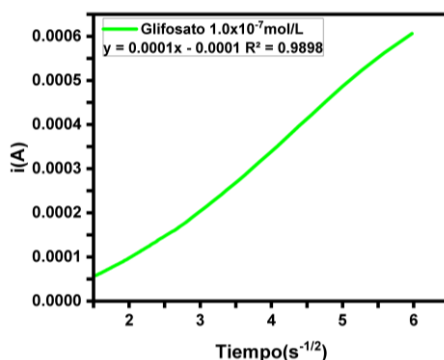


Figura 4.16. Linealización de la ecuación de Cottrell en el tiempo comprendido entre 0.0-0.25 s

De acuerdo a la **Ecuación 11**, el coeficiente de difusión para el glifosato hacia el electrodo de trabajo fue $D = 2.19 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$, donde m representa la pendiente de la linealización.

$$D = \frac{m^2\pi}{(nFAC)^2} \quad [11]$$

4.6. Detección electroquímica en muestras reales

Se realizó un estudio para evaluar el funcionamiento del electrodo CPE/OGr-Nps Au para la detección de glifosato en muestras reales. En este estudio la técnica empleada fue voltamperometría cíclica utilizando como medio sintético agua de grifo y posteriormente se realizó el estudio en una infusión de manzanilla. La infusión fue preparada empleando 1 g de manzanilla en 150 ml de agua potable por 5 minutos, el agua fue previamente calentada a 80°C.

El estudio comprendido la adición de glifosato a una concentración de 1 µmol/L para determinar la respuesta de presencia y ausencia. Finalmente, se realizó el método de adición estándar para determinar los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) en muestras reales. Como se muestra en la **Figura 4.17-a**, el potencial seleccionado para la detección fue de 0.45-1.7 V, la velocidad de barrido empleada fue de 100 mV/s.

La concentración de glifosato para el cálculo de los límites de sensibilidad en el agua de grifo fue desde 0.14 µmol/L – 1 µmol/L. En relación con la prueba de presencia y ausencia (**Fig. 4.17-a**) se puede observar el aumento significativo de la corriente cuando el agua de grifo se encuentra en presencia del glifosato en comparación de cuando no lo está. Así mismo el rango donde se encuentra el potencial de oxidación esta entre 1.4-1.6 V. Por otro lado, en la **Figura 4.17-b** se muestra la adición de glifosato para estudiar el efecto de la concentración, como se puede notar la corriente es directamente proporcional a la concentración ingresada al agua de grifo, demostrando que en muestras sintéticas como el agua de grifo este electrodo muestra una alta sensibilidad para el glifosato. Finalmente, se desarrolló la curva de calibración de tomando en cuenta la respuesta del pico anódico vs la concentración agregada, se obtuvo que el LOD en agua de grifo para el glifosato es de 0.17 µmol/L mientras que el LOQ es de 0.54 µmol/L (**Fig. 4.17-c**).

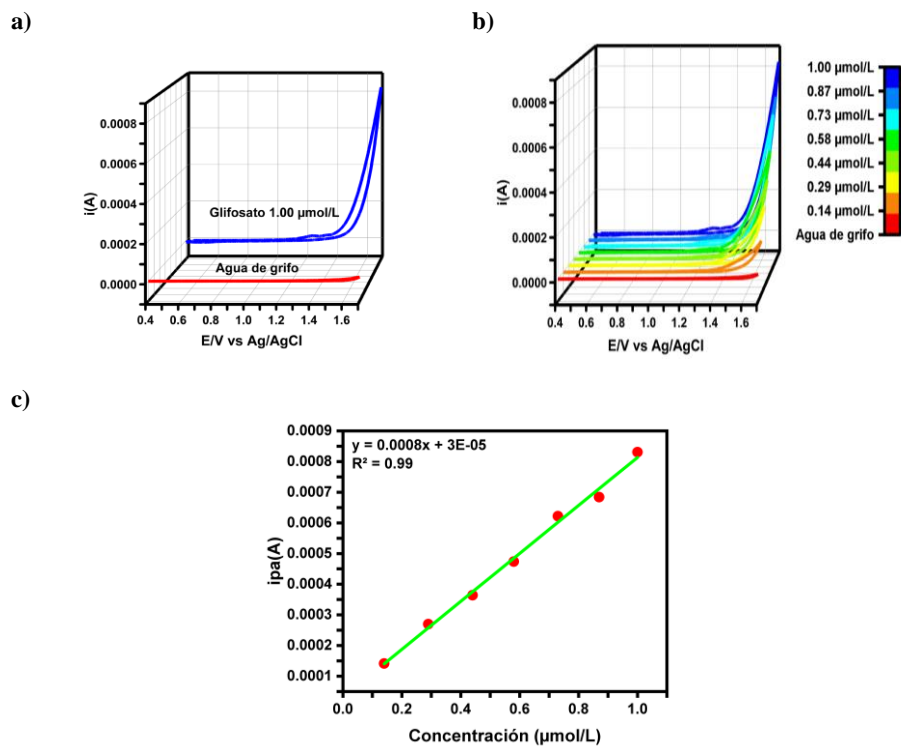


Figura 4.17. a) Análisis de presencia y ausencia en agua de grifo; b) Detección a diferentes concentraciones en agua de grifo; c) Estimación lineal de la concentración en agua de grifo

Así mismo, se desarrolló la detección en muestras de infusión manzanilla, las condiciones electroquímicas fueron las mismas condiciones que se utilizaron en el agua de grifo. En la **Figura 4.18-a** se muestra la prueba de presencia y ausencia.

Similar al fenómeno presentado en el agua de grifo se observa que el potencial de oxidación se encuentra en el rango de 1.4-1.6 V, además la corriente aumenta cuando se agrega glifosato. Es decir, el estudio de la concentración de glifosato (**Fig. 4.18-b**) muestra que se mantiene una relación directamente proporcional con respecto a la concentración agregada y la corriente. El electrodo CPE/OGr-Au tiene una buena respuesta a la sensibilidad en la electro-detección de glifosato en matrices complejas como la infusión de manzanilla, la transferencia de electrones para producir la electro-oxidación es efectiva ya que en las dos pruebas realizadas el potencial de oxidación es similar y el comportamiento de la corriente aumenta con respecto a la concentración. Finalmente, se desarrolló la curva de calibración tomando en cuenta la respuesta del pico anódico vs la concentración agregada, se obtuvo que

el LOD en la infusión de manzanilla fue de glifosato de $0.31 \mu\text{mol/L}$ mientras que el LOQ es de $0.95 \mu\text{mol/L}$ (**Fig. 4.18-c**).

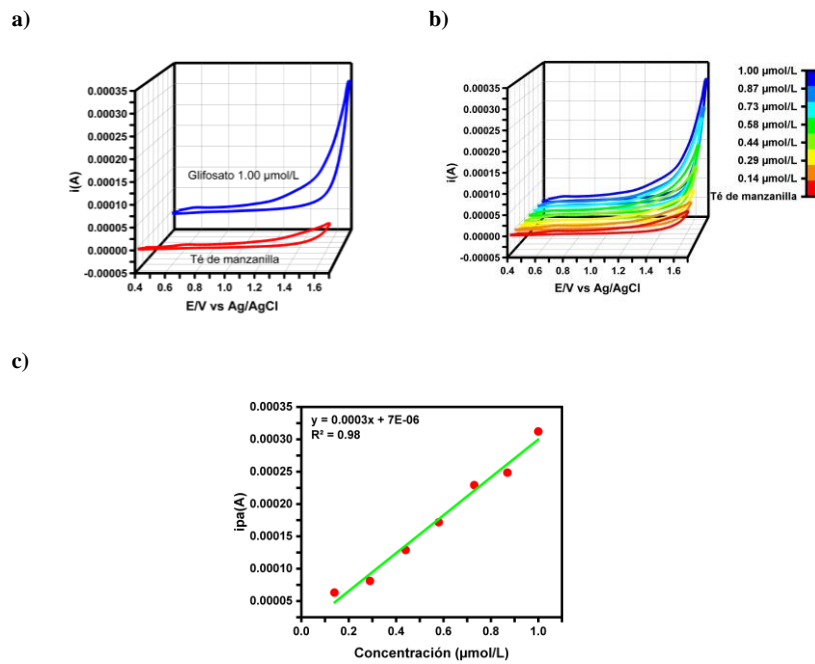


Figura 4.18. a) Análisis de presencia y ausencia en manzanilla; b) Detección a diferentes concentraciones en manzanilla; c) Estimación lineal de la concentración en manzanilla

5. ALCANCES Y LIMITACIONES

Los hallazgos obtenidos a partir de este estudio presentan una contribución significativa al campo de la detección del glifosato. La modificación del electrodo mediante la incorporación de nanopartículas de oro sobre una matriz de óxido de grafeno reducido ha demostrado ser una estrategia altamente eficaz. Esto se refleja en la sensibilidad excepcional alcanzada en la detección electroquímica del glifosato. La técnica de cronoamperometría, empleada en este estudio, juega un papel fundamental al permitir la amplificación de la señal electroquímica, lo cual es crucial en la detección de analitos en concentraciones muy bajas.

La optimización de la proporción entre el grafito y el óxido de grafeno ha sido una variable clave en el éxito de este método. El equilibrio adecuado entre estos componentes ha maximizado la superficie electroactiva del electrodo, lo que a su vez ha mejorado la sensibilidad y la selectividad de la detección. Esta optimización refleja la importancia de considerar cuidadosamente la composición de los materiales en la fase de diseño experimental.

No obstante, es imperativo reconocer ciertas limitaciones que acompañan estos resultados. El estudio proporciona información detallada sobre la modificación del electrodo y la caracterización de la superficie. Es importante mencionar que los resultados presentados pueden estar específicamente adaptados a la proporción particular de grafito y óxido de grafeno seleccionada en el estudio. Variaciones en esta proporción pueden tener un impacto significativo en los resultados y, por lo tanto, es esencial considerar este factor al aplicar la técnica en otros contextos.

Además, se debe tener en cuenta que los límites de detección reportados en el estudio pueden variar según la naturaleza de la muestra y las condiciones experimentales específicas. Es fundamental llevar a cabo pruebas de validación en diferentes matrices para determinar la aplicabilidad de este método en diferentes escenarios. Una condición destacada es que el estudio no incluyó la detección utilizando cronoamperometría en muestras reales. Esto se debe a la necesidad de realizar un análisis exhaustivo de las condiciones y matrices específicas para garantizar la fiabilidad y precisión de los resultados en entornos reales. Este

aspecto es de gran relevancia y requiere una investigación adicional para validar la aplicabilidad práctica de la técnica desarrollada en este estudio en situaciones de campo.

Por otro lado, la investigación se limitó a la detención del glifosato. Esta limitación se debe a las dimensiones del nanoelectrodo utilizado. Aunque esta técnica es prometedora para la detección de contaminantes, el tamaño reducido del electrodo empleado limitó su capacidad para llevar a cabo esta reacción de degradación de manera eficiente. No obstante, es alentador observar que se planea dar continuidad al proyecto con el objetivo de desarrollar un electrodo de mayores dimensiones que permita llevar a cabo la degradación del glifosato de manera efectiva. Esta expansión puede abrir nuevas perspectivas en la aplicación práctica de la detección y eliminación de este contaminante en situaciones del mundo real.

6. CONCLUSIONES

En resumen, esta investigación ha confirmado la hipótesis inicial de que el óxido de grafeno reducido (OGr) y las nanopartículas de oro (Nps de Au) pueden emplearse eficazmente en electrodos de pasta de carbono para la detección eficiente de plaguicidas, como el glifosato, en muestras de agua. Los resultados de esta investigación se dividen en dos secciones principales: la caracterización y obtención de los materiales, y su aplicación electroquímica.

En la primera sección, se logró obtener el OGr mediante un proceso de reducción térmica a 800°C durante 10 minutos, lo que resultó en una reducción significativa del contenido de oxígeno en la muestra en comparación con el óxido de grafeno original (OG). Además, se logró reducir el tamaño de las partículas de grafito de 9.42 μm a 7.09 μm mediante exfoliación y tratamiento térmico. Las Nps de Au, con un tamaño promedio de 89 nm y una banda prohibida de 2.3 eV, se incorporaron con éxito en la estructura del OGr, como se confirmó mediante análisis EDS, SEM y UV-vis. Estas técnicas permitieron una caracterización eficiente de los materiales.

En cuanto a los electrodos diseñados (CPE - OGr), se demostró su reversibilidad para el $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, y se identificó que el grafito y la interacción grafito-OGr son variables significativas que afectan el área electroactiva. Se seleccionó una composición de 100 mg de grafito y 20 mg de OGr para el electrodo de electroanálisis, lo que resultó en un efecto sinérgico entre los materiales y redujo los costos de producción del electrodo, con un área electroactiva de $2.02 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$. Por otro lado, el electrodo con Nps de Au exhibió un rendimiento superior en el área electroactiva ($3.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$), lo que indica un efecto sinérgico adicional entre los materiales seleccionados.

En la etapa de detección de glifosato, se utilizaron técnicas de voltamperometría y cronoamperometría. Se observó que la electrodetección de glifosato es un proceso irreversible con una señal de sentido directo, indicando la oxidación del contaminante. El estudio cinético sugiere que se intercambian 2 electrones para lograr la oxidación, lo que está influenciado por un proceso de difusión y se calculó un valor de la constante de velocidad heterogénea estándar (k^0) de 4.17 s^{-1} . Los límites de detección fueron altamente sensibles,

con un LOD de 0.31 $\mu\text{mol/L}$ para la voltamperometría y 0.10 $\mu\text{mol/L}$ para la cronoamperometría en la solución amortiguadora de fosfatos.

El electrodo CPE/OGr-Au mostró un excelente desempeño para la detección electroquímica de glifosato, lo que sugiere su potencial aplicación en la monitorización de este herbicida en muestras ambientales y agrícolas. Además, la metodología empleada en este estudio puede servir como base para el desarrollo de sensores electroquímicos para la detección de otros contaminantes químicos con aplicaciones relevantes en la preservación del medio ambiente y la seguridad alimentaria. Además, la síntesis y caracterización de estos materiales se realizaron de manera efectiva, proporcionando una base sólida para futuras investigaciones en este campo.

7. REFERENCIAS

1. Schütte, G., et al., *Herbicide resistance and biodiversity: agronomic and environmental aspects of genetically modified herbicide-resistant plants*. Environmental Sciences Europe, 2017. **29**: p. 1-12.
2. Gill, J.P.K., N. Sethi, and A. Mohan, *Analysis of the glyphosate herbicide in water, soil and food using derivatising agents*. Environmental Chemistry Letters, 2017. **15**: p. 85-100.
3. Villamar-Ayala, C.A., et al., *Fate, eco-toxicological characteristics, and treatment processes applied to water polluted with glyphosate: A critical review*. Critical Reviews in Environmental Science Technology, 2019. **49**(16): p. 1476-1514.
4. Bai, S.H. and S.M. Ogbourne, *Glyphosate: environmental contamination, toxicity and potential risks to human health via food contamination*. Environmental Science Pollution Research, 2016. **23**: p. 18988-19001.
5. Van Bruggen, A.H., et al., *Environmental and health effects of the herbicide glyphosate*. Science of the total environment, 2018. **616**: p. 255-268.
6. Bakker, E. and M. Telting-Diaz, *Electrochemical sensors*. Analytical chemistry, 2002. **74**(12): p. 2781-2800.
7. Zhu, C., et al., *Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures*. Analytical chemistry, 2015. **87**(1): p. 230-249.
8. Power, A.C., et al., *Carbon nanomaterials and their application to electrochemical sensors: a review*. Analytical chemistry, 2018. **7**(1): p. 19-41.
9. Davoren, M.J. and R.H. Schiestl, *Glyphosate-based herbicides and cancer risk: a post-IARC decision review of potential mechanisms, policy and avenues of research*. Carcinogenesis, 2018. **39**(10): p. 1207-1215.
10. Aktar, W., D. Sengupta, and A. Chowdhury, *Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards*. Interdisciplinary toxicology, 2009. **2**(1): p. 1.
11. Carvalho, F.P. and policy, *Agriculture, pesticides, food security and food safety*. Environmental science, 2006. **9**(7-8): p. 685-692.
12. Tang, F.H., et al., *Risk of pesticide pollution at the global scale*. Nature Geoscience, 2021. **14**(4): p. 206-210.
13. Mahmood, I., et al., *Effects of pesticides on environment*. Plant, soil microbes: volume 1: implications in crop science, 2016. **1**: p. 253-269.
14. Sharma, N. and R. Singhvi, *Effects of chemical fertilizers and pesticides on human health and environment: a review*. International journal of agriculture, environment biotechnology, 2017. **10**(6): p. 675-680.
15. Delcour, I., P. Spanoghe, and M. Uyttendaele, *Literature review: Impact of climate change on pesticide use*. Food Research International, 2015. **68**: p. 7-15.
16. Dudley, N. and S. Alexander, *Agriculture and biodiversity: a review*. Biodiversity, 2017. **18**(2-3): p. 45-49.
17. Rossati, A., *Global warming and its health impact*. The international journal of occupational environmental medicine, 2017. **8**(1): p. 7.
18. Finley, J.W., et al., *Nutritional sustainability: Aligning priorities in nutrition and public health with agricultural production*. Advances in nutrition, 2017. **8**(5): p. 780-788.
19. Syafrudin, M., et al., *Pesticides in drinking water—a review*. International journal of environmental research public health, 2021. **18**(2): p. 468.
20. Schwarzenbach, R.P., et al., *Global water pollution and human health*. Annual review of environment resources, 2010. **35**: p. 109-136.

21. AYDINALP, C. and M.M. PORCA, *The effects of pesticides in water resources*. Journal of Central European Agriculture, 2004. **5**(1): p. 5-12.
22. Ding, J., et al., *Impacts of land use on surface water quality in a subtropical River Basin: a case study of the Dongjiang River Basin, Southeastern China*. Water, 2015. **7**(8): p. 4427-4445.
23. Ochoa-Noriega, C.A., et al., *The use of water in agriculture in Mexico and its sustainable management: a bibliometric review*. Agronomy, 2020. **10**(12): p. 1957.
24. Mazari-Hiriart, M., et al., *Challenges and opportunities on urban water quality in Mexico City*. Frontiers in Environmental Science, 2019. **7**: p. 169.
25. Hough, R.L., *A world view of pesticides*. Nature Geoscience, 2021. **14**(4): p. 183-184.
26. Edwards, C.A., *The impact of pesticides on the environment*. The pesticide question: Environment, economics, ethics
1993: p. 13-46.
27. Kim, K.-H., E. Kabir, and S.A. Jahan, *Exposure to pesticides and the associated human health effects*. Science of the total environment, 2017. **575**: p. 525-535.
28. Arias-Estévez, M., et al., *The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources*. Agriculture, ecosystemsenvironment, 2008. **123**(4): p. 247-260.
29. De Smedt, C., et al., *Comparison of different solid adsorbents for the removal of mobile pesticides from aqueous solutions*. Adsorption, 2015. **21**: p. 243-254.
30. Böcker, T.G. and R. Finger, *A meta-analysis on the elasticity of demand for pesticides*. Journal of Agricultural Economics, 2017. **68**(2): p. 518-533.
31. Fenner, K., et al., *Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities*. Science, 2013. **341**(6147): p. 752-758.
32. Pehkonen, S.O. and Q. Zhang, *The degradation of organophosphorus pesticides in natural waters: a critical review*. Critical reviews in environmental science technology, 2002. **32**(1): p. 17-72.
33. Remucal, C.K., *The role of indirect photochemical degradation in the environmental fate of pesticides: a review*. Environmental Science: Processes Impacts
2014. **16**(4): p. 628-653.
34. Mulla, S.I., et al., *Organophosphate pesticides: impact on environment, toxicity, and their degradation*. Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety: Volume I: Industrial Waste Its Management
2020: p. 265-290.
35. Rodríguez Aguilar, B.A., et al., *Analysis of pesticide residues in the surface water of the Ayuquila-Armeria River watershed, Mexico*. Terra Latinoamericana, 2019. **37**(2): p. 151-161.
36. Sierra-Cortés, J.C., et al., *Organochlorine pesticides in water of the Laguna Negra of Puerto Marques, Acapulco, Guerrero, Mexico*. Revista internacional de contaminación ambiental, 2019. **35**(2): p. 397-406.
37. Ponce-Vélez, G. and G. de la Lanza-Espino, *Organophosphate pesticides in coastal lagoon of the Gulf of Mexico*. Journal of Environmental Protection, 2019. **10**(2): p. 103-117.
38. Jepson, P.C., et al., *Selection of pesticides to reduce human and environmental health risks: a global guideline and minimum pesticides list*. The Lancet Planetary Health, 2020. **4**(2): p. e56-e63.
39. Eddleston, M., et al., *Management of acute organophosphorus pesticide poisoning*. The Lancet Planetary Health, 2008. **371**(9612): p. 597-607.

40. Ajiboye, T.O., et al., *Organophosphorus pesticides: Impacts, detection and removal strategies*. Environmental Nanotechnology, Monitoring Management 2022. **17**: p. 100655.
41. Mdeni, N.L., et al., *Analytical evaluation of carbamate and organophosphate pesticides in human and environmental matrices: a review*. Molecules, 2022. **27**(3): p. 618.
42. Wille, T., et al., *Investigation of kinetic interactions between approved oximes and human acetylcholinesterase inhibited by pesticide carbamates*. Chemo-biological interactions, 2013. **206**(3): p. 569-572.
43. Tang, W., et al., *Pyrethroid pesticide residues in the global environment: an overview*. Chemosphere, 2018. **191**: p. 990-1007.
44. Saillenfait, A.-M., D. Ndiaye, and J.-P. Sabaté, *Pyrethroids: exposure and health effects—an update*. International journal of hygiene environmental health, 2015. **218**(3): p. 281-292.
45. Thatheyus, A. and A.G. Selvam, *Synthetic pyrethroids: toxicity and biodegradation*. Applied Ecology and Environmental Sciences, 2013. **1**(3): p. 33-36.
46. Chopra, A., M.K. Sharma, and S. Chamoli, *Bioaccumulation of organochlorine pesticides in aquatic system—an overview*. Environmental monitoring assessment, 2011. **173**: p. 905-916.
47. Shen, L. and F. Wania, *Compilation, evaluation, and selection of physical– chemical property data for organochlorine pesticides*. Journal of Chemical Engineering Data, 2005. **50**(3): p. 742-768.
48. Martyniuk, C.J., A.C. Mehinto, and N.D. Denslow, *Organochlorine pesticides: Agrochemicals with potent endocrine-disrupting properties in fish*. Molecular Cellular Endocrinology, 2020. **507**: p. 110764.
49. Duke, S.O., *The history and current status of glyphosate*. Pest management science, 2018. **74**(5): p. 1027-1034.
50. Mesnage, R., et al., *Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits*. Food Chemical Toxicology, 2015. **84**: p. 133-153.
51. Arcuri, A. and Y.H. HENDLIN, *Introduction to the Symposium on the Science and Politics of Glyphosate*. European Journal of Risk Regulation, 2020. **11**(3): p. 411-421.
52. Sammons, R.D. and T.A. Gaines, *Glyphosate resistance: state of knowledge*. Pest management science, 2014. **70**(9): p. 1367-1377.
53. Campanale, C., et al., *The monitoring of pesticides in water matrices and the analytical criticalities: A review*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2021. **144**: p. 116423.
54. Andreu, V. and Y. Picó, *Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2004. **23**(10-11): p. 772-789.
55. Poole, C.F., *Matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by gas chromatography*. Journal of Chromatography A, 2007. **1158**(1-2): p. 241-250.
56. Fenik, J., M. Tankiewicz, and M. Biziuk, *Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2011. **30**(6): p. 814-826.
57. Harshit, D., K. Charmy, and P. Nrupesh, *Organophosphorus pesticides determination by novel HPLC and spectrophotometric method*. Food chemistry, 2017. **230**: p. 448-453.
58. Masiá, A., et al., *Determination of pesticides and veterinary drug residues in food by liquid chromatography-mass spectrometry: A review*. Analytica Chimica Acta, 2016. **936**: p. 40-61.
59. Botitsi, H.V., et al., *Current mass spectrometry strategies for the analysis of pesticides and their metabolites in food and water matrices*. Mass spectrometry reviews, 2011. **30**(5): p. 907-939.

60. Piao, Y.Z., et al., *Development of ELISAs for the class-specific determination of organophosphorus pesticides*. Journal of agricultural food chemistry, 2009. **57**(21): p. 10004-10013.
61. Kumar, P., K.-H. Kim, and A. Deep, *Recent advancements in sensing techniques based on functional materials for organophosphate pesticides*. Biosensors and Bioelectronics, 2015. **70**: p. 469-481.
62. Umapathi, R., et al., *Portable electrochemical sensing methodologies for on-site detection of pesticide residues in fruits and vegetables*. Coordination Chemistry Reviews, 2022. **453**: p. 214305.
63. Viswanathan, S. and P. Manisankar, *Nanomaterials for electrochemical sensing and decontamination of pesticides*. Journal of nanoscience nanotechnology, 2015. **15**(9): p. 6914-6923.
64. Sharma, S. and A. Bhattacharya, *Drinking water contamination and treatment techniques*. Applied water science, 2017. **7**(3): p. 1043-1067.
65. Igunnu, E.T. and G.Z. Chen, *Produced water treatment technologies*. International journal of low-carbon technologies, 2014. **9**(3): p. 157-177.
66. Benner, J., et al., *Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes?* Water research, 2013. **47**(16): p. 5955-5976.
67. Davies, P.S., *The biological basis of wastewater treatment*. Strathkelvin Instruments Ltd, 2005. **3**.
68. Grandclément, C., et al., *From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review*. Water research, 2017. **111**: p. 297-317.
69. Arzate, S., et al., *Environmental impacts of an advanced oxidation process as tertiary treatment in a wastewater treatment plant*. Science of the Total Environment, 2019. **694**: p. 133572.
70. Bustos Bustos, E., A. Sandoval-González, and C. Martínez-Sánchez, *Detection and Treatment of Persistent Pollutants in Water: General Review of Pharmaceutical Products*. ChemElectroChem, 2022. **9**(12): p. e202200188.
71. Miklos, D.B., et al., *Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review*. Water research, 2018. **139**: p. 118-131.
72. Dewil, R., et al., *New perspectives for advanced oxidation processes*. Journal of environmental management, 2017. **195**: p. 93-99.
73. Priyadarshini, M., et al., *Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies*. Journal of Environmental Management, 2022. **316**: p. 115295.
74. Dong, G., et al., *Advanced oxidation processes in microreactors for water and wastewater treatment: Development, challenges, and opportunities*. Water Research, 2022: p. 118047.
75. Hodges, B.C., E.L. Cates, and J.-H. Kim, *Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials*. Nature nanotechnology, 2018. **13**(8): p. 642-650.
76. El Kateb, M., et al., *Electrochemical advanced oxidation processes using novel electrode materials for mineralization and biodegradability enhancement of nanofiltration concentrate of landfill leachates*. Water research, 2019. **162**: p. 446-455.
77. Bourgin, M., et al., *Effect of operational and water quality parameters on conventional ozonation and the advanced oxidation process O₃/H₂O₂: kinetics of micropollutant abatement, transformation product and bromate formation in a surface water*. Water research, 2017. **122**: p. 234-245.

78. Ikehata, K., M. Gamal El-Din, and S.A. Snyder, *Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater*. Ozone: Science Engineering, 2008. **30**(1): p. 21-26.
79. Pignatello, J.J., E. Oliveros, and A. MacKay, *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*. Critical reviews in environmental science technology 2006. **36**(1): p. 1-84.
80. Abdesslem, A.K., et al., *Treatment of a mixture of three pesticides by photo-and electro-Fenton processes*. Desalination, 2010. **250**(1): p. 450-455.
81. Pawar, V. and S. Gawande, *An overview of the Fenton process for industrial wastewater*. IOSR Journal of Mechanical Civil Engineering, 2015. **2**: p. 127-136.
82. Yu, F., et al., *A novel electro-Fenton process with H₂O₂ generation in a rotating disk reactor for organic pollutant degradation*. Environmental Science Technology Letters, 2014. **1**(7): p. 320-324.
83. Ulu, H., N. Değermenci, and F. Dilek, *Removal of chloridazon pesticide from waters by Fenton and photo-Fenton processes*. Desalination Water Treatment, 2020. **194**: p. 429-438.
84. Särkkä, H., A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, *Recent developments of electro-oxidation in water treatment—A review*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015. **754**: p. 46-56.
85. Yang, Y., *Recent advances in the electrochemical oxidation water treatment: Spotlight on byproduct control*. Frontiers of Environmental Science Engineering, 2020. **14**: p. 1-12.
86. Fulekar, M., B. Pathak, and R. Kale, *Nanotechnology: perspective for environmental sustainability*. Environment sustainable development, 2014: p. 87-114.
87. Saikia, J., A. Gogoi, and S. Baruah, *Nanotechnology for water remediation*. Environmental Nanotechnology, 2019. **2**: p. 195-211.
88. Vollath, D., *Nanomaterials an introduction to synthesis, properties and application*. Environmental Engineering Management Journal, 2008. **7**(6): p. 865-870.
89. Liu, J., et al., *A review of non-precious metal single atom confined nanomaterials in different structural dimensions (1D–3D) as highly active oxygen redox reaction electrocatalysts*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(5): p. 2222-2245.
90. Saleh, T.A., *Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities*. Environmental Technology Innovation, 2020. **20**: p. 101067.
91. Zhuang, X., et al., *Two-dimensional soft nanomaterials: a fascinating world of materials*. Advanced Materials, 2015. **27**(3): p. 403-427.
92. Nasrollahzadeh, M., et al., *Carbon-based sustainable nanomaterials for water treatment: state-of-art and future perspectives*. Chemosphere, 2021. **263**: p. 128005.
93. Thines, R., et al., *Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: a review*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017. **72**: p. 116-133.
94. Saleem, H. and S.J. Zaidi, *Developments in the application of nanomaterials for water treatment and their impact on the environment*. Nanomaterials, 2020. **10**(9): p. 1764.
95. Tkachev, S., et al., *Reduced graphene oxide*. Inorganic Materials, 2012. **48**: p. 796-802.
96. Chua, C.K. and M. Pumera, *Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(1): p. 291-312.
97. Pei, S. and H.-M. Cheng, *The reduction of graphene oxide*. Carbon, 2012. **50**(9): p. 3210-3228.

98. Saleem, H., M. Haneef, and H.Y. Abbasi, *Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide*. *Materials Chemistry Physics*, 2018. **204**: p. 1-7.
99. Tarcan, R., et al., *Reduced graphene oxide today*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020. **8**(4): p. 1198-1224.
100. Zhu, Y., et al., *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications*. *Advanced materials*, 2010. **22**(35): p. 3906-3924.
101. Suk, J.W., et al., *Mechanical properties of monolayer graphene oxide*. *ACS nano*, 2010. **4**(11): p. 6557-6564.
102. Niyogi, S., et al., *Solution properties of graphite and graphene*. *Journal of the American Chemical Society*, 2006. **128**(24): p. 7720-7721.
103. Smith, A.T., et al., *Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites*. *Nano Materials Science*, 2019. **1**(1): p. 31-47.
104. Farjadian, F., et al., *Recent developments in graphene and graphene oxide: Properties, synthesis, and modifications: A review*. *ChemistrySelect*, 2020. **5**(33): p. 10200-10219.
105. Hvolbæk, B., et al., *Catalytic activity of Au nanoparticles*. *Nano today*, 2007. **2**(4): p. 14-18.
106. Li, Y., J.T. Cox, and B. Zhang, *Electrochemical responses and electrocatalysis at single Au nanoparticles*. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. **132**(9): p. 3047-3054.
107. Amendola, V., et al., *Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017. **29**(20): p. 203002.
108. Chen, Y., et al., *The study of surface plasmon in Au/Ag core/shell compound nanoparticles*. *Plasmonics*, 2012. **7**: p. 509-513.
109. Robotjazi, H., et al., *Direct plasmon-driven photoelectrocatalysis*. *Nano letters*, 2015. **15**(9): p. 6155-6161.
110. Zhao, J., et al., *Localized surface plasmon resonance for enhanced electrocatalysis*. *Chemical Society Reviews*, 2021. **50**(21): p. 12070-12097.
111. Kleijn, S.E., et al., *Electrochemistry of nanoparticles*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014. **53**(14): p. 3558-3586.
112. Oja, S.M., et al., *Nanoscale electrochemistry revisited*. *Analytical chemistry*, 2016. **88**(1): p. 414-430.
113. Noël, T., Y. Cao, and G. Laudadio, *The fundamentals behind the use of flow reactors in electrochemistry*. *Accounts of chemical research*, 2019. **52**(10): p. 2858-2869.
114. Janssen, L. and L. Koene, *The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection*. *Chemical Engineering Journal*, 2002. **85**(2-3): p. 137-146.
115. Gasteiger, H., K. Krischer, and B. Scrosati, *Electrochemical cells: basics*. *Lithium Batteries: Advanced Technologies Applications*, 2013: p. 1-19.
116. Lemay, S.G., C. Renault, and J.E. Dick, *Particle mass transport in impact electrochemistry*. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2023: p. 101265.
117. Modestino, M.A., S.M.H. Hashemi, and S. Haussener, *Mass transport aspects of electrochemical solar-hydrogen generation*. *Energy Environmental Science*, 2016. **9**(5): p. 1533-1551.
118. Vidal-Iglesias, F.J., et al., *Understanding the Nernst equation and other electrochemical concepts: an easy experimental approach for students*. *Journal of Chemical Education*, 2012. **89**(7): p. 936-939.
119. Aristov, N. and A. Habekost, *Cyclic voltammetry-A versatile electrochemical method investigating electron transfer processes*. *World J. Chem. Educ*, 2015. **3**(5): p. 115-119.
120. Girard, H.-L., et al., *Physical interpretation of cyclic voltammetry for hybrid pseudocapacitors*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. **119**(21): p. 11349-11361.

121. Yamada, H., et al., *Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals*. Electrochemistry, 2022. **90**(10): p. 102005-102005.
122. Uchida, Y., E. Kästelhön, and R.G. Compton, *Cyclic voltammetry with non-triangular waveforms: Electrochemically irreversible and quasi-reversible systems*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018. **810**: p. 135-144.
123. Espinoza, E.M., et al., *Practical aspects of cyclic voltammetry: how to estimate reduction potentials when irreversibility prevails*. Journal of The Electrochemical Society, 2019. **166**(5): p. H3175-H3187.
124. Privett, B.J., J.H. Shin, and M.H. Schoenfish, *Electrochemical sensors*. Analytical Chemistry, 2010. **82**(12): p. 4723-4741.
125. Simões, F.R. and M.G. Xavier, *Electrochemical sensors*. Nanoscience its Applications, 2017. **1**: p. 155-178.
126. Kimmel, D.W., et al., *Electrochemical sensors and biosensors*. Analytical chemistry, 2012. **84**(2): p. 685-707.
127. Grieshaber, D., et al., *Electrochemical biosensors-sensor principles and architectures*. Sensors, 2008. **8**(3): p. 1400-1458.
128. Sharma, N., V. Mutreja, and H. Kaur, *Electrochemical sensors*. European Journal of Molecular & Clinical Medicine, 2020. **7**: p. 4519-4528.
129. Scozzari, A., *Electrochemical sensing methods: A brief review*. Algal Toxins: Nature, Occurrence, Effect Detection, 2008: p. 335-351.
130. Power, A.C., et al., *Carbon nanomaterials and their application to electrochemical sensors: a review*. Nanotechnology Reviews, 2018. **7**(1): p. 19-41.
131. Xiong, L. and R.G. Compton, *Amperometric gas detection: A review*. Int. J. Electrochem. Sci, 2014. **9**(12): p. 7152-7181.
132. Amine, A. and H. Mohammadi, *Amperometry*. The Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, 2018.
133. Karimi-Maleh, H., et al., *A critical review on the use of potentiometric based biosensors for biomarkers detection*. Biosensors and Bioelectronics, 2021. **184**: p. 113252.
134. Han, T., U. Mattinen, and J. Bobacka, *Improving the sensitivity of solid-contact ion-selective electrodes by using coulometric signal transduction*. ACS sensors, 2019. **4**(4): p. 900-906.
135. Liu, X., P.A. Duckworth, and D.K. Wong, *Square wave voltammetry versus electrochemical impedance spectroscopy as a rapid detection technique at electrochemical immunosensors*. Biosensors and Bioelectronics, 2010. **25**(6): p. 1467-1473.
136. Magar, H.S., R.Y. Hassan, and A. Mulchandani, *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): Principles, construction, and biosensing applications*. Sensors, 2021. **21**(19): p. 6578.
137. Kumar, K.S., et al., *Recent advances in two-dimensional nanomaterials for supercapacitor electrode applications*. ACS Energy Letters, 2018. **3**(2): p. 482-495.
138. Akanda, M.R., et al., *Recent advances in nanomaterial-modified pencil graphite electrodes for electroanalysis*. Electroanalysis, 2016. **28**(3): p. 408-424.
139. Karimi-Maleh, H., et al., *Recent advances in carbon nanomaterials-based electrochemical sensors for food azo dyes detection*. Food Chemical Toxicology, 2022. **164**: p. 112961.
140. Zhang, L. and M. Fang, *Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement*. Nano Today, 2010. **5**(2): p. 128-142.
141. Perreault, F., A.F. De Faria, and M. Elimelech, *Environmental applications of graphene-based nanomaterials*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(16): p. 5861-5896.
142. Maduraiveeran, G. and W. Jin, *Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications*. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2017. **13**: p. 10-23.

143. Švancara, I., et al., *Carbon paste electrodes in the new millennium*. Open Chemistry, 2009. **7**(4): p. 598-656.
144. Vytrás, K., I. Švancara, and R. Metelka, *Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry*. Journal of the Serbian Chemical society, 2009. **74**(10): p. 1021-1033.
145. Tajik, S., et al., *Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes*. RSC advances, 2020. **10**(36): p. 21561-21581.
146. Chebotarev, A.N., K.V. Pliuta, and D. Snigur, *Determination of carmoisine onto carbon-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride*. ChemistrySelect, 2020. **5**(12): p. 3688-3693.
147. Hernández, P., et al., *Development of a new voltammetric methodology for the determination of ciprofloxacin in beef samples using a carbon paste electrode modified with nafion and fullerenes*. Electroanalysis, 2021. **33**(6): p. 1539-1546.
148. de Oliveira, D.R., D.S. Fernandes, and D.R. do Carmo, *A Cerium Hexacyanoferrate (III) Nanoparticle-Modified Carbon Paste Electrode: Voltammetric Characterization and Behavior in the Presence of Dopamine*. Electroanalysis, 2020. **32**(7): p. 1524-1532.
149. Karim-Nezhad, G., Z. Khorablou, and S. Mehdikhani, *Preparation of a double-step modified carbon paste electrode for trace quantification of acyclovir using TiO₂ nanoparticle and β -cyclodextrin*. Electroanalysis, 2018. **30**(12): p. 2908-2915.
150. Amra, S., et al., *Preconcentration and successful selective detection of traces of diclofenac in water using a nanostructured modified carbon paste electrode*. Electroanalysis, 2021. **33**(4): p. 936-946.
151. Haghshenas, E., T. Madrakian, and A. Afkhami, *A novel electrochemical sensor based on magneto Au nanoparticles/carbon paste electrode for voltammetric determination of acetaminophen in real samples*. Materials Science Engineering: C, 2015. **57**: p. 205-214.
152. Amiripour, F., S.N. Azizi, and S. Ghasemi, *Gold-copper bimetallic nanoparticles supported on nano P zeolite modified carbon paste electrode as an efficient electrocatalyst and sensitive sensor for determination of hydrazine*. Biosensors and Bioelectronics, 2018. **107**: p. 111-117.
153. Abdel-Raouf, A.M., et al., *Versatile sensor modified with gold nanoparticles carbon paste electrode for anodic stripping determination of brexpiprazole: a voltammetric study*. Journal of The Electrochemical Society, 2019. **166**(12): p. B948.
154. Peng, J., et al., *Sensitive electrochemical detection of melamine based on gold nanoparticles deposited on a graphene doped carbon paste electrode*. Analytical Methods, 2016. **8**(11): p. 2526-2532.
155. Nekoueian, K., M. Amiri, and M. Sillanpaa, *Carbon paste electrode with Au/Pd/MWCNT nanocomposite for nanomolar determination of timolol*. Int. J. Electrochem. Sci, 2017. **12**(2): p. 1612-1624.
156. Cao, N. and Y. Zhang, *Study of reduced graphene oxide preparation by Hummers' method and related characterization*. Journal of Nanomaterials, 2015. **2015**: p. 2-2.
157. Costentin, C., J. Fortage, and M.-N. Collomb, *Electrophotocatalysis: cyclic voltammetry as an analytical tool*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020. **11**(15): p. 6097-6104.
158. Uchida, Y., E. Kätelhön, and R.G. Compton, *Cyclic voltammetry with non-triangular waveforms: Electrochemically reversible systems*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017. **801**: p. 381-387.
159. Tian, R., et al., *Using chronoamperometry to rapidly measure and quantitatively analyse rate-performance in battery electrodes*. Journal of Power Sources, 2020. **468**: p. 228220.
160. Habekost, A., *Simulation and fitting of cyclic voltammetry and chronoamperometry curves of electrochemical reactions with different mechanisms—A didactic perspective*. World J. Chem. Educ, 2019. **7**(2): p. 53-64.

161. Vladár, A.E. and V.-D. Hodoroaba, *Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy*, in *Characterization of nanoparticles*. 2020, Elsevier. p. 7-27.
162. Goldstein, J.I., et al., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 2017: Springer.
163. Picollo, M., M. Aceto, and T. Vitorino, *UV-Vis spectroscopy*. *Physical sciences reviews*, 2018. **4**(4): p. 20180008.
164. Guo, Y., et al., *Advances on water quality detection by uv-vis spectroscopy*. *Applied Sciences*, 2020. **10**(19): p. 6874.
165. Dey, A., A. Yogamoorthy, and S. Sundarapandian, *Green synthesis of gold nanoparticles and evaluation of its cytotoxic property against colon cancer cell line*. *Research Journal of Life Sciences, Bioinformatics, Pharmaceutical Chemical Sciences*, 2018. **4**(6): p. 1-17.
166. Sivaji, S., et al., *Biosynthesis, characterization, and antibacterial activity of gold nanoparticles*. *J. Infect. Public Health*, 2021. **14**(12): p. 1842-1847.
167. Peter, J., et al., *Green synthesis and characterization of colloidal gold nanoparticles for optical properties*. *Journal of Advanced Chemical Sciences*, 2014: p. 1-5.
168. Olgun, U., et al., *Nano-gold-based synthesis, characterization and band gap energies of gold (III)-2 (3)-tetrakis (allyloxy)-substituted phthalocyanine and gold (III)-phthalocyanine dyes*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021. **32**(11): p. 15011-15025.
169. Shakeri-Zadeh, A., M. Ghasemifard, and G.A. Mansoori, *Structural and optical characterization of folate-conjugated gold-nanoparticles*. *Physica E: low-dimensional systems nanostructures*, 2010. **42**(5): p. 1272-1280.
170. Mbokana, J.G.Y., G.K. Dedzo, and E. Ngameni, *Grafting of organophilic silane in the interlayer space of acid-treated smectite: Application to the direct electrochemical detection of glyphosate*. *Applied Clay Science*, 2020. **188**: p. 105513.
171. Wong, A., et al., *Voltammetric sensing of glyphosate in different samples using carbon paste electrode modified with biochar and copper (II) hexadecafluoro-29H, 31 phtalocyanine complex*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2021. **51**: p. 761-768.
172. Zhang, C., et al., *A highly selective electrochemical sensor based on molecularly imprinted polypyrrole-modified gold electrode for the determination of glyphosate in cucumber and tap water*. *Analytical bioanalytical chemistry*, 2017. **409**: p. 7133-7144.
173. Oliveira, G.C., et al., *Biosensor based on atemoya peroxidase immobilised on modified nanoclay for glyphosate biomonitoring*. *Talanta*, 2012. **98**: p. 130-136.
174. Cai, Q., et al., *Electrochemiluminescent Detection Method for Glyphosate in Soybean on Carbon Fiber-ionic Liquid Paste Electrode*. *Chinese Journal of Chemistry*, 2011. **29**(3): p. 581-586.
175. Noori, J.S., et al., *Detection of glyphosate in drinking water: A fast and direct detection method without sample pretreatment*. *Sensors*, 2018. **18**(9): p. 2961.
176. Shetti, N.P., et al., *Electro-sensing base for herbicide aclonifen at graphitic carbon nitride modified carbon electrode–Water and soil sample analysis*. *Microchemical Journal*, 2019. **149**: p. 103976.
177. Thirumalraj, B., et al., *Rational design and interlayer effect of dysprosium-stannate nanoplatelets incorporated graphene oxide: a versatile and competent electrocatalyst for toxic carbamate pesticide detection in vegetables*. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2020. **8**(48): p. 17882-17892.
178. Prabhu, K., S.J. Malode, and N.P. Shetti, *Highly sensitive electrochemical sensor for the detection and quantification of Linuron based on silica gel modified carbon paste electrode*. *Environmental Technology Innovation*, 2021. **23**: p. 101687.

179. Ilager, D., et al., *Nanostructured graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-CTAB modified electrode for the highly sensitive detection of amino-triazole and linuron herbicides*. Environmental Research, 2022. **204**: p. 111856.
180. Lang, J., et al., *Electrochemical behavior and direct quantitative determination of paclitaxel*. Frontiers in Chemistry, 2022. **10**.
181. Malode, S.J., N.P. Shetti, and K.R. Reddy, *Highly sensitive electrochemical assay for selective detection of Aminotriazole based on TiO₂/poly (CTAB) modified sensor*. Environmental Technology Innovation, 2021. **21**: p. 101222.
182. Shetti, N.P., et al., *Electro-oxidation and determination of nimesulide at nanosilica modified sensor*. Materials Science for Energy Technologies, 2019. **2**(3): p. 396-400.
183. Shetti, N.P., et al., *Nano molar detection of acyclovir, an antiviral drug at nanoclay modified carbon paste electrode*. Sensing bio-sensing research, 2017. **14**: p. 39-46.