

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS**



TESIS

**DETECCIÓN DE CIANURO DISOCIABLE CON ÁCIDO DÉBIL
UTILIZANDO QUINONAS ADSORBIDAS EN CARBÓN POROSO
JERARQUIZADO**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN QUÍMICA

ELABORADO POR:

ANTHONY CORNEJO HERRERA

ASESOR:

Dra. ANGÉLICA MARIA BAENA MONCADA

LIMA-PERÚ

2018

DEDICATORIA:

Este trabajo se lo dedico a mi familia por su gran apoyo, que me brindan hasta el día de hoy.

AGRADECIMIENTO

Deseo agradecer a mis padres que me brindan su apoyo incondicional desde siempre y también a mis hermanos: Ítalo y Jorge.

A todos los profesores que me enseñaron valiosas lecciones en carrera de pregrado y todos mis compañeros con quienes compartí momentos valiosos.

A mi asesora la Dra. Angélica María Baena Moncada, por su grandísimo apoyo y confianza en la realización de este trabajo de tesis. Igualmente, al Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez, Dra. Pilar Taboada, Ulises Quiroz por su apoyo en esta Tesis.

Finalmente, a todos mis compañeros del Laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Ciencias.

RESUMEN

En este trabajo de investigación se modificó superficialmente carbón poroso jerarquizado (HPC) con 1,8-dihidroxiantraquinona (1,8-DHAQ) mediante adsorción espontánea. El estudio del comportamiento redox de la quinona a diferentes pH (H_2SO_4 pH 0,3, tampón fosfato pH=5, tampón fosfato pH=7, KOH pH=13) mostró que la 1,8-DHAQ presenta picos definidos a pH menores a 7.

El 1,8-DHAQ-HPC fue caracterizado mediante SEM, IR y voltamperometría cíclica para determinar el tiempo mínimo de adsorción que permita obtener altas cargas de quinona adsorbidas. El 1,8-DHAQ-HPC fue evaluado frente a la detección del $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$. Las pruebas potenciométricas para la detección del complejo utilizando carbón vítreo modificado con 1,8-DHAQ-HPC mediante el empleo de tintas no fueron reproducibles. Sin embargo, las pruebas amperométricas utilizando un electrodo de pasta de 1,8-DHAQ-HPC permitió detectar concentraciones dentro de los límites máximos permisibles de la norma peruana¹, un rango lineal de 1×10^{-6} a 15×10^{-6} mol L^{-1} , límite de detección $0,05 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , límite de cuantificación $0,15 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} .

Los estudios de los interferentes Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^- , CN^- , $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ se realizó a $7,5 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , donde el carbonato (CO_3^{2-}) presenta un error (%) del 16%.

Finalmente se evaluó el sensor en una muestra de agua proveniente de un efluente de una laguna cercana a mina del distrito de Hualgayoc, en el departamento de Cajamarca.

ABSTRACT

In this research work, hierarchical porous carbon (HPC) was superficially modified with 1,8-dihydroxyanthraquinone (1,8-DHAQ) by spontaneous adsorption. The study of the redox behavior of the quinone at different pH (H_2SO_4 pH 0.3, phosphate buffer pH = 5, phosphate buffer pH = 7, KOH pH = 13) showed that 1,8-DHAQ presents defined peaks at lower pH than 7.

1,8-DHAQ-HPC was characterized by SEM, IR and cyclic voltammetry to determine the minimum adsorption time that allows obtaining high adsorbed quinone loads. The 1,8-DHAQ-HPC was evaluated against the detection of $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$. The potentiometric tests for the detection of the complex using vitreous carbon modified with 1,8-DHAQ-HPC by using inks were not reproducible. However, the amperometric tests using a paste electrode of 1,8-DHAQ-HPC allowed to detect concentrations within the maximum permissible limits of the Peruvian standard¹, a linear range of 1×10^{-6} to 15×10^{-6} mol L^{-1} , limit detection 0.05×10^{-6} mol L^{-1} , limit of quantification 0.15×10^{-6} mol L^{-1} .

The studies of the interfering Cl^- , NO_3^{2-} , CH_3COO^- , CN^- , $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ were carried out at 7.5×10^{-6} mol L^{-1} , where the carbonate (CO_3^{2-}) shows an error (%) of 16%.

Finally, the sensor was evaluated in a sample of water from an effluent from a lagoon near the Hualgayoc district's mine, in the department of Cajamarca.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. PRESENTACIÓN	2
1.2. OBJETIVOS	3
1.2.1. Objetivos generales	3
1.2.2. Objetivos específicos.....	3
2. MARCO TEORICO	4
2.1. Cianuro: Propiedades físicas y químicas.....	5
2.2. Especies de cianuro en medio acuoso	6
2.2.1. Cianuro Libre: CN ⁻ , HCN.	6
2.2.2. Compuestos de cianuro libre	6
2.2.3. Metal-cianuro débil	6
2.2.4. Metal-cianuro moderadamente fuerte	6
2.2.5. Metal-Cianuro fuerte	6
2.3. Fuentes de cianuro.....	7
2.4. Uso industrial del cianuro	7
2.5. Efecto toxicológico del cianuro.....	9
2.5.1. Efectos en la salud humana	9
2.6. SENSORES	9
2.6.1. Generalidades	9
2.6.2. Aplicación e importancia	10
2.6.3. Sensor químico.....	11
2.6.4. Sensores electroquímicos	13
2.7. DETECCIÓN DE ESPECIES DE CIANURO	13
2.8. CARBÓN: Tipos, propiedades y aplicación electroquímica.....	16
2.8.1. Tipos de carbón	16
2.9. ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO.....	18
2.9.1. Activación del carbón vítreo	19
2.10. NANOTUBOS DE CARBÓN	20
2.10.1. Tipos de nanotubos de carbón.....	20
2.10.2. Nanotubos de carbón de pared múltiple funcionalizados con grupos carboxílicos e hidroxilo.21	
2.11. CARBÓN POROSO JERARQUIZADO	22
2.12. ADSORCIÓN EN CARBONO.....	22
2.13. QUINONAS	23
2.13.1. Adsorción de quinonas en carbón vítreo	24

2.13.2.	Adsorción de quinonas en nanotubos de carbón	24
2.13.1.	Adsorción de quinonas en carbón poroso jerarquizado.....	25
2.14.	DETECCIÓN DE CIANURO USANDO QUINONAS	25
2.15.	TECNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	26
2.15.1.	VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	26
2.16.	VOLTAMPEROMETRÍA DE PULSO DIFERENCIAL	28
2.17.	VALIDACION DE UN SENSOR	28
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	30
3.1.	MATERIALES Y EQUIPOS.....	31
3.1.1.	Reactivos	31
3.1.2.	Equipos.....	31
3.2.	METODOLOGÍA	31
3.3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	32
3.3.1.	Limpieza de los materiales y electrodos.....	32
3.3.2.	Síntesis del $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$	32
3.3.3.	Síntesis del carbón poroso jerarquizado 400.....	32
3.3.4.	Adsorción espontanea de quinonas en la superficie del carbón vítreo.....	32
3.3.5.	Adsorción espontánea de HNQ en diferentes materiales de carbono.....	33
3.3.6.	Preparación de tintas de los materiales de carbono modificados	33
3.3.7.	Preparación de la pasta de carbón con materiales de carbono modificado	34
3.4.	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	34
3.4.1.	Caracterización fisicoquímica	34
3.4.2.	Caracterización electroquímica	35
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	37
4.1.	SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$	37
4.1.1.	Síntesis de $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$	37
4.1.2.	Caracterización de $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ por espectroscopia Infrarroja y Raman	38
4.2.	CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN POROSO JERARQUIZADO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.....	39
4.3.	ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA ADSORCIÓN DE QUINONAS EN MATERIALES DE CARBON.....	40
4.3.1.	Estudio el electroquímico de la adsorción de quinonas en la superficie de carbón vítreo	40
4.3.2.	Estudio electroquímico del HNQ adsorbido en MWCNT, MWCNT-COOH, MWCNT-OH, Vulcan XC-72R, óxido grafeno reducido, HPC-400.	47
4.4.	CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LA ADSORCIÓN DE QUINONAS EN MATERIALES DE CARBÓN.....	53

4.4.1.	Caracterización por espectroscopia FTIR de la adsorción de HNQ y 1,8-DHAQ en la superficie del carbón vítreo.	53
4.4.2.	Caracterización por espectroscopia UV-Visible de la solución HNQ+CNT y 1,8-DHAQ+HPC-400.....	54
4.5.	EVALUACIÓN DE HNQ Y 1,8-DHAQ SOPORTADOS EN CNTMW Y HPC-400 PARA LA DETECCIÓN DE $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	55
4.5.1.	Evaluación de HNQ-CNTMW-GCEy 1,8-DHAQ-CNTMW-GCE para la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ por potenciometría.....	56
4.5.2.	Evaluación de HNQ-CNTMW-GCE , 1,8-DHAQ-CNTMW-GCE, HNQ-HPC-GCE y 1,8-DHAQ-HPC-GCE para la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ por amperometría.	57
4.6.	EVALUACIÓN DEL SENSOR 1,8-DHAQ-HPC PARA LA DETECCIÓN DE $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	62
4.6.1.	Prueba de linealidad	62
4.6.2.	Prueba de reproducibilidad.....	62
4.6.3.	Límite de detección y cuantificación.....	63
4.6.4.	Prueba de interferentes	64
4.7.	MECANISMO DE DETECCIÓN DEL SENSOR 1,8-DHAQ-HPC.....	65
4.8.	EVALUCIÓN DEL SENSOR 1,8-DHAQ-HPC EN MUESTRA DE AGUA CERCANA A UNA MINA.....	66
4.8.1.	Procedimiento en los puntos de muestreo	66
4.8.2.	Análisis del punto de muestreo	67
4.8.3.	Curvas de calibración del sensor amperometrico.....	67
5.	CONCLUSIONES	69
6.	BIBLIOGRAFIA	71

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del cianuro libre.	5
Figura 2. Esquema de los componentes de un sensor.	10
Figura 3. Diagrama esquemático del funcionamiento de un sensor.	12
Figura 4. Estructura del carbón vítreo.	19
Figura 5. Estructura de nanotubo de carbón de pared simple a) y nanotubo de carbón de pared múltiple b).	21
Figura 6. Nanotubos de carbón funcionalizados con grupo carboxilo e hidroxilo. ⁸⁹	21
Figura 7. Carbón poroso jerarquizado	22
Figura 8. Reacción de Oxidación de la Hidroquinona.	23
Figura 9. Derivados de quinonas, naftoquinonas y antraquinonas.	23
Figura 10. Izquierda: La bencenosulfonato ester de quinona moxima y la derecha: El producto fluorescente.	25
Figura 11. Reacción de p-benzoquinona con cianuro.	26
Figura 12. Excitación típica de una señal voltamperometría cíclica.	27
Figura 13. Ilustración esquemática de un resultado típico de una medición voltamperograma cíclico.	27
Figura 14. Señal de excitación para la voltamperometría de pulso diferencial.	28
Figura 15. Cristales de $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ y la estructura molecular.	38
Figura 16. Espectroscopia FTIR y Raman del $\text{N Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$	39
Figura 17. Microscopia electrónica de barrido del carbón poroso jerarquizado.	40
Figura 18. VC de quinonas adsorbidas en carbón vítreo, H_2SO_4 0,5 M y 20 mVs^{-1}	41
Figura 19. Dependencia del pH, en la oxidación/reducción de la quinona.	41
Figura 20. Saturación de la superficie de carbón vítreo al adsorber quinona.	42
Figura 21. Desplazamiento de los picos oxidación/reducción de la 1,8-dihidroxi-antraquinona en diferentes pH, $v=20 \text{ mVs}^{-1}$, primer ciclo.	43
Figura 22. Desplazamiento de los picos oxidación/reducción de la 1,4-dihidroxi-antraquinona en diferentes pH, $v=20 \text{ mVs}^{-1}$, primer ciclo.	44
Figura 23. Desplazamiento de los picos oxidación/reducción de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona en diferentes pHs, $v=20 \text{ mVs}^{-1}$, primer ciclo.	45
Figura 24. Desplazamiento de los picos oxidación/reducción de la 9,10-fenantrenquinona en diferentes pH, $v=20 \text{ mVs}^{-1}$, primer ciclo.	46

Figura 25. Voltamperometría cíclica del 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida en nanotubos de carbón con pared múltiple, todas en H ₂ SO ₄ 0,5 M y velocidad de barrido v=20 mVs ⁻¹ .	47
Figura 26. Voltamperometría cíclica del 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida en nanotubos de carbón con pared múltiple, todas en H ₂ SO ₄ 0,5 M y velocidad de barrido v=20 mVs ⁻¹ .	48
Figura 27. Voltamperometría cíclica del 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida en nanotubos de carbón de pared múltiple, funcionalizados con grupos –COOH (MWCNT-COOH), todas en H ₂ SO ₄ 0,5 M y velocidad de barrido v=20 mVs ⁻¹ .	49
Figura 28. Voltamperometría cíclica del 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida en óxido de grafeno reducido (rGO), todas en H ₂ SO ₄ 0,5 M y velocidad de barrido v=20 mVs ⁻¹ .	50
Figura 29. Voltamperometría cíclica del 2-Hidroxi-1,4-Naftoquinona adsorbida en Vulcan XC-72, todas en H ₂ SO ₄ 0,5 M y velocidad de barrido v=20 mVs ⁻¹ .	51
Figura 30. Voltamperometría cíclica del 2-Hidroxi-1,4-Naftoquinona adsorbida en Vulcan XC-72, todas en H ₂ SO ₄ 0,5 M y velocidad de barrido v=20 mVs ⁻¹ .	52
Figura 31. FTIR del carbón vítreo modificado con HNQ y 1,8-DHAQ.	54
Figura 32. Disociación del HNQ en agua.	54
Figura 33. Espectro UV-Visible de 1,8-DHAQ 5x10 ⁻³ M en acetonitrilo y HNQ 5x10 ⁻⁴ M en etanol-agua.	55
Figura 34. Diagrama de Pourbaix de Cu-CN y Ag-CN.	55
Figura 35. Estabilidad del potencial medido del HNQ-CNT (A) y 1, 8-DHAQ-CNT (B) en el tiempo al detectar [Cu(CN) ₃] ²⁻ por potenciometría.	56
Figura 36. Detección de [Cu(CN) ₃] ²⁻ por potenciometría usando HNQ-CNT (A) y 1, 8-DHAQ-CNT (B), repetición por triplicado.	57
Figura 37. VC de 1,8-DHAQ-CNTMW-GCE (A), HNQ-CNTMW-GCE(B), 1,8-DHAQ-HPC-GCE(C) y HNQ-HPC-GCE(D) al aumentar la concentración de [Cu(CN) ₃] ²⁻ .	58
Figura 38. Voltamperometría de pulso diferencial de de 1,8-DHAQ-CNTMW-GCE (A), HNQ-CNTMW-GCE(B), 1,8-DHAQ-HPC-GCE(C) y HNQ-HPC-GCE(D) al aumentar la concentración de [Cu(CN) ₃] ²⁻ .	59
Figura 39. Voltamperogramas de pulso diferencial de la pasta de carbón de HNQ-HPC(A) y 1,8-DHAQ(B) al variar la concentración de [Cu(CN) ₃] ²⁻ (a –e: 1x10 ⁻⁶ – 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹).	60
Figura 40. Concentración de [Cu(CN) ₃] ²⁻ vs corriente por triplicado.	61
Figura 41. Voltamperogramas de pulso diferencial (DPV) de [Cu(CN) ₃] ²⁻ con concentraciones variables (a-h: 0- 15 μ mol L ⁻¹) en el sensor HPC-1,8-DHAQ en tampón de fosfato (pH 5.0). En el recuadro se muestra un gráfico de I _{pa} vs. [[Cu(CN) ₃] ²⁻] / μM.	61

Figura 42. Prueba de reproducibilidad de 3 ensayos en diferentes días usando el sensor pasta de carbón de 1,8-DHAQ-HPC para la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ en PBS (Ph 5).	63
Figura 43. Voltamperometría de pulso diferencial variando las a una concentración de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$: 0 , 7.5×10^{-6} , 15×10^{-6} mol L ⁻¹ en PBS (pH 5) cuando se tiene 7.5×10^{-6} mol L ⁻¹ de un interferente : Cianuro (A), Carbonato (B) , Acetato (C) , Nitrato (D) y Hexacianuro Ferroso (E).	64
Figura 44. Histograma de los picos de corriente de la detección del complejo (7.5×10^{-6} mol L ⁻¹ negro) y la presencia de interferentes (7.5×10^{-6} mol L ⁻¹ rojo).	65
Figura 45. Modelo propuesto para el mecanismo de detección del complejo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ en el sensor DHQA.	66
Figura 46. Pulso diferencial al añadir 500 μL de muestra de agua.	67

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Proceso de síntesis del cianuro de hidrógeno. ³⁵	7
Tabla 2. Predicción de crecimiento en el uso de sensores químico. ⁵³	11
Tabla 3. Clasificación de sensores químicos por tipo de señal que mide el transductor ⁵⁸ ..	12
Tabla 4. Métodos analíticos para el análisis cuantitativo de especies de cianuro	14
Tabla 5. Tipos de carbono usado en electroquímica.	16
Tabla 6. Ventanas de potencial utilizadas para los análisis de las diferentes quinonas todos los potenciales son versus electrodo de Ag/AgCl. Todas las mediciones de VC se realizaron a una velocidad de barrido de 20 mVs ⁻¹	35
Tabla 7. Estudio de la adsorción de HNQ en diferentes materiales de carbono.....	53
Tabla 8. Tabla de Prueba F.....	62
Tabla 9. Desviación estándar residual del intercepto y la pendiente de los ajustes lineales.	63
Tabla 10. Desviación estándar de la señal de los blancos del ajuste lineal y pendiente.....	63
Tabla 11. Influencia de los interferentes y porcentaje de error.	65

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviación	Significado
HPC	Herarchical porous carbon (Carbón jerarquizado poroso)
MWCNT	Multiwall carbon nanotube (Nanotubo de carbón de pared múltiple)
SWCNT	Singlewall carbon nanotube (Nanotubo de carbón de pared simple)
MWCNT-COOH	Multiwall carbon nanotube-COOH (Nanotubo de carbón de pared múltiple funcionalizados con grupos -COOH)
MWCNT-OH	Multiwall carbon nanotube-OH (Nanotubo de carbón de pared múltiple funcionalizados con grupos -OH)
rGO	Reduced graphene oxide (Oxido de grafeno reducido)
GCE	Glassy carbon electrode (Electrodo de carbon vítreo)
DP	Differential pulse (Pulso diferencial)
VC	Voltamperometría cíclica
PBS	Phosphate buffer solution (solución tampón de fosfato)
1,8-DHAQ	1,8-dihidroxi-antraquinona
1,4-DHAQ	1,4-dihidroxi-antraquinona
9,10-FQ	9,10-fenantrenquinona
HNQ	2-hidroxi-1,4-naftoquinona

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. PRESENTACIÓN

El cianuro libre (CN^-) es un compuesto altamente tóxico, que tiene una aplicación en la industria minera, como disolvente líquido para separar el oro del mineral que contiene el oro. Los aniones de cianuro al enlazarse con algunos metales forman complejos metálicos muy estables usados en la minería, metalurgia, manufactura, etc. Los complejos metálicos de zinc, cobre, níquel, cadmio enlazado a cianuro (Metal-CN), pueden liberarse del metal usando un ácido débil, esta especie de cianuro, se conoce como disociable con ácido débil (cianuro WAD)². La constante de ionización de los diferentes complejos metal-cianuro está ligado con su estado de oxidación, pH, fotodegradación; es por ello, que la constante de ionización está relacionada con el grado toxicidad del cianuro-WAD³. De acuerdo a los Estándares de Calidad del Agua⁴ (ECA), para aguas superficiales destinadas al consumo de la población que contienen *complejos metal-cianuro disociables con ácido débil* (cianuro WAD), el límite permisible es $0,08 \text{ mg L}^{-1}$.

Existen diferentes métodos para determinar complejos metal-cianuro disociables con ácido débil; para disociar el cianuro del metal se usan 3 métodos principales: destilación ácida de cianuro, cianuro disponible para intercambio de ligando y cianuro susceptible a cloración; una vez colectado el cianuro en una solución básica ($\text{pH} = 12$) se mide por colorimetría o amperometría⁵.

Las quinonas son compuestos orgánicos semi-volátiles que pertenecen a la clase de los hidrocarburos aromáticos policíclicos oxigenados, el grupo aromático contienen electrones π , y pueden ser adsorbidas en superficies de carbón vítreo por medio de la interacción de estos con los electrones π del anillo aromático del carbón vítreo⁶. Las quinonas como: 1,4-dihidroxiantraquinona, 1,8-dihidroxiantraquinona, 9,10-fenantrenquinona y 2-hidroxi-1,4-naftoquinona son derivados que poseen distinta estructura química que influye en la adsorción en la superficie del carbón vítreo⁷. Las quinonas son compuestos orgánicos que tienen colores llamativos, es por ello, que tienen una gran aplicación en la industria. Además son poco solubles en agua, por ello se preparan soluciones que contienen un volumen determinado de etanol⁸. Existen algunas quinonas que pueden usarse como electro-oxidante o sustrato para detecta algunos aniones como el cianuro libre o acetato⁹.

La interacción cobre-quinona es relevante para áreas de investigación tan diversas como sistemas bioquímicos, dispositivos moleculares, biodegradación, síntesis orgánica e industrial y transferencia de carga fotoquímica¹⁰. Existen estudios y caracterización de

complejos cobre(II)-quinona como: cobre(II)-2-hidroxi-1,4-naftoquinona¹¹, cobre(II)-1,8-dihidroxiantraquinona¹², cobre(II)-1,4-dihidroxiantraquinona^{13,14} y cobre(II)-9,10-fenantrenquinona^{15,16}. Sin embargo, hay pocos los complejos cobre(I)-quinona como: [(PhenQ)-cobre(I) (dppf)](BF₄), dppf = 1,1'-bis(difenilfosfina)-ferroceno y PhenQ = 9,10-fenantrenquinona. Esto se debe a la labilidad del cobre(I) frente al átomos de oxígeno y baja basicidad de los ligandos quinonas¹⁰. Este estudio busca utilizar derivados de quinonas para detectar electroquímicamente complejos de [Cu(CN)₃]²⁻_(ac). Se adsorbió 1,8-dihidroxiantraquinona, 1,4-dihidroxiantraquinona, 9,10-Fenantrenquinona y 2-hidroxi-1,4-naftoquinona en diferentes materiales de carbón. Se eligió la quinona y el sustrato de carbón más estable. Se sintetizó una pasta de carbón con los materiales elegidos y se realizó la detección por voltametría de pulso diferencial a diferentes concentraciones del [Cu(CN)₃]²⁻.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivos generales

- Desarrollar un sensor electroquímico basado en la adsorción espontánea de la 1,8-DHAQ en carbón poroso jerarquizado, para la detección de Na₂[Cu(CN)₃] en agua de río.

1.2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar el complejo Na₂[Cu(CN)₃] por DRX y FTIR.
- Sintetizar y caracterizar carbón poroso jerarquizado por SEM
- Modificar superficialmente el carbón poroso jerarquizado con 1,8-DHAQ y evaluar la carga óptima de quinona adsorbida mediante voltamperometría cíclica.
- Caracterizar por voltamperometría cíclica y SEM el 1,8-DHAQ adsorbido en carbón poroso jerarquizado.
- Realizar un estudio electroquímico del 1,8-DHAQ-HPC como electrodo para la detección de [Cu(CN)₃]²⁻.
- Examinar los parámetros de linealidad, LOD, repetibilidad, interferentes del 1,8-DHAQ-HPC.

CAPITULO 2

MARCO

TEORICO

2.1. Cianuro: Propiedades físicas y químicas

El “cianuro” es el nombre común que recibe el cianuro de hidrógeno o ácido cianhídrico (HCN) y sus sales, y no solamente al anión cianuro (CN⁻) que da origen a la denominación¹⁷. El cianuro de hidrógeno es un compuesto gaseoso, incoloro, de olor característico a almendras amargas, peso molecular de 27,03 g mol⁻¹, punto de ebullición de 27,7 °C, no combustible, miscible en agua y alcohol y soluble ligeramente en éter¹⁸. Sus sales se caracterizan por ser oxidantes fuertes, comparados con nitratos, cloratos y ácidos¹⁹.

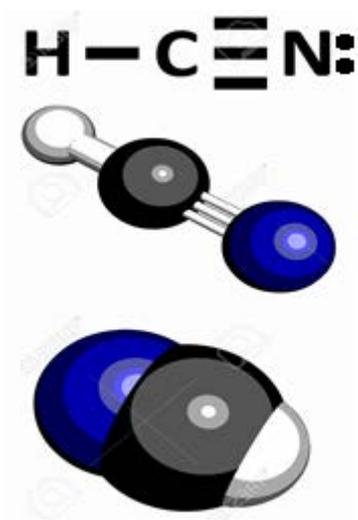


Figura 1. Estructura del cianuro libre.

La principal característica de esta sustancia es la presencia de una unidad química formada por un carbono unida por un enlace triple al nitrógeno (-C≡N), que interacciona con la gran mayoría de compuestos orgánicos e inorgánicos²⁰.

Existen muchos compuestos de cianuro (inorgánico y orgánico) diferentes. Dentro de los compuestos inorgánicos se incluye las sales simples de cianuro que son muy solubles en agua; por otro lado, la estabilidad de los complejos de meta-cianuro está en función del pH y su potencial redox⁵.

2.2. Especies de cianuro en medio acuoso

2.2.1. Cianuro Libre: CN^- , HCN .

El término “cianuro libre” se refiere a 2 compuestos: $\text{HCN}_{(ac)}$ y $\text{CN}_{(ac)}^-$ formada en una solución²¹. Cuando $\text{CN}_{(ac)}^-$ se hidroliza y forma el ácido cianhídrico²².



El cianuro libre es biodisponible y aproximadamente es mil veces más tóxico para los organismos acuáticos de lo que es para los seres humanos²³.

2.2.2. Compuestos de cianuro libre

Estos compuestos se dividen en 2 grupos, dependiendo de su solubilidad:

- Fácilmente solubles: El cianuro se enlaza a cationes de algunos elementos del grupo alcalino, alcalinotérreo y otros elementos como el mercurio: **NaCN , KCN , $\text{Ca}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$** ²⁴.
- Relativamente insolubles: El cianuro se enlaza a algunos metales de transición: **$\text{Zn}(\text{CN})_2$, CuCN , $\text{Ni}(\text{CN})_2$, AgCN** ²⁴.

2.2.3. Metal-cianuro débil

Cuando el enlace metal-cianuro es débil (*Weak*) a condiciones de pH no tan bajos ($4.5 < \text{pH} < 6$), estos se disocian fácilmente del metal: **$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$** ²⁴.

2.2.4. Metal-cianuro moderadamente fuerte

Debido a que el enlace metal-cianuro es moderadamente fuerte las condiciones de pH son bajas ($2 < \text{pH} < 4$), para poder disociar al cianuro del metal: **$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^-$** ²⁴.

2.2.5. Metal-Cianuro fuerte

Los complejos de metal-cianuro fuertes son compuestos que requieren condiciones fuertemente ácidas ($\text{pH} < 2$) para disociar este enlace (Metal-CN) y liberar así el cianuro²⁵. Ejemplos de complejos de cianuro de metal fuertes incluyen son: **$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$** ²⁶. Las condiciones ácidas fuertes utilizadas para disociar estos complejos disocian fácilmente todas las otras especies de cianuro presentes en una muestra²⁶.

2.3. Fuentes de cianuro

El cianuro tiene un papel en el ciclo vital de algunos seres vivos: humanos , animales, pero principalmente dentro de este grupo están las plantas, hongos y bacterias, ya que estos producen o degradan este anión ²⁷ .

La cantidad de plantas que los producen son muchas, como el trigo (*T. spelta*) , la cebada (*Hordeum vulgare*), alubias (*P. vulgaris*), mijos (*Eleusine coracana*), taro (*Colocasia esculenta*) y la casava (mandioca)²⁸. Sin embargo, a pesar de tener concentraciones relativamente bajas de cianuro pueden llegar a ser tóxicas en la biosfera²⁹. La inadecuada manipulación o digestión de plantas cianogénicas pueden llegar a concentraciones de miles de partes por millón. Por ello, existe un potencial peligro debido al consumo de vegetales cianogénicos que pueden causar muerte en animales y envenenamiento al hombre³⁰.

Muchas especies de bacterias producen cianuro como metabolito secundario, la producción de este metabolito es una característica única de ciertas bacterias que habitan en una amplia gama de hábitats que van desde el cuerpo humano hasta la rizósfera (parte del suelo muy cercana a raíces vivas)³¹. El ser humano produce cianuro como productos secundarios a partir de la degradación de materiales manufacturados o procesos industriales; como en la industria metalúrgica química y galvánica³², combustión de motores de automóviles³², el humo del tabaco³³.

2.4. Uso industrial del cianuro

La producción de cianuro creció en el siglo XXI, tal es el caso, que en 2001 la producción de cianuro de hidrógeno fue de 2,6 millones de toneladas³⁴.

La producción de cianuro de hidrógeno se realiza por diferentes métodos predominando el método de Andrussov ³⁵:



Tabla 1.Proceso de síntesis del cianuro de hidrógeno.³⁵

Proceso	Catalizador	Temperatura(°C)	Alimentación
Andrussov	Platino/Rubidio	1100	NH ₃ , aire y CH ₄
Blausaure-Metano-Amoniaco	Platino	1100	NH ₃ y CH ₄
Shawinigan	Cama de carbón fluido	1350-1650	NH ₃ y C ₃ H ₆
Proceso Acrilonitrilo	Subproductos	400-510	NH ₃ , aire y C ₃ H ₆

Por motivos de seguridad y fácil transporte, el cianuro suele transportarse en forma de sal, como el cianuro de sodio³⁶. Los métodos para sintetizar el cianuro de sodio son una variación de Andrussow y Blausaure-Metano-Amoníaco, en donde los productos reaccionan con una solución de hidróxido de sodio³⁷:



El cianuro de sodio y otros compuestos de cianuro son usados extensamente en la fabricación de diversos materiales, como adhesivos (tiocianato de amonio)³⁸, estabilizador de cemento (cianuro de calcio)³⁹, proceso de electroplatinado (cianuro de sodio, propionitrilo, cianuro-metal: zinc, plata, cobre, níquel, bario)⁴⁰, retardante de fuego (ferrocianuro de potasio)⁴¹, en la minería utilizado como un agente de flotación para la separación de cobre y plomo/zinc (ferrocianuros)⁴⁰, aceite aditivo para lubricantes (malononitrilo)³⁸, usado como agente antiglutinante para derretir la nieve en las carreteras (ferrocianuro de potasio)⁴², en la síntesis de fibras sintéticas y plásticas (cianuro de vinilo)⁴³.

En la minería, el uso del cianuro es principalmente en el proceso de extracción de oro llamado lixiviación con cianuro. Este proceso se lleva a cabo mediante las siguientes etapas⁴⁴:

- Las rocas que contienen oro (5g/tonelada) se muelen hasta alcanzar un tamaño de partícula adecuado.
- Se extrae el material con una solución de cianuro de sodio 0,34 g L⁻¹.
- Durante el proceso se usa carbón activado para adsorber el ion Au(I)-cianuro, dentro de los poros se adsorbe como AuCN (molécula) luego se reduce y adsorbe como oro metálico.
- La recuperación del oro se realiza por precipitación de zinc.
- Un paso final usual es refinar el producto por pirometalurgia por oro, lixiviación ácida, lingotes de refinación.
- La última parte es el tratamiento de los efluentes, actualmente se considera como parte integral del proceso lixiviación del oro⁴⁵.

2.5. Efecto toxicológico del cianuro

2.5.1. Efectos en la salud humana

Los humanos están expuestos diariamente al cianuro y sus derivados, pero principalmente los trabajadores de la industria, como: mineros, bomberos, obreros de fábricas metalúrgicas⁴⁶. La agencia de protección ambiental (EPA) clasifica la exposición en dosis de referencia por vía oral (mg/kg-día) y concentración de referencia por inhalación (mg/m³), para distintos tiempos de exposición².

Es muy limitada la información acerca de la adsorción del cianuro por vía oral en humanos, los primeros estudios se hicieron con los cuerpos de personas que se suicidaron tomando una dosis de 10 mg CN⁻/kg de persona⁴⁷. El HCN es muy tóxico, por ello existen estudios adsorción del cianuro por inhalación en humanos, exponiendo a sujetos de pruebas a una concentración de 0,5-30 mg/m³ por 3 minutos, los sujetos de prueba murieron horas después⁴⁸. Los trabajadores que tienen una exposición crónica baja por inhalación al cianuro, presentan una alteración de la función tiroidea y síntomas del sistema nervioso central (dolor de cabeza, náuseas, vómitos)⁴⁹.

Una exposición alta de personas que fueron contaminadas (inhalación o vía oral) o intentaron suicidarse presentaron los siguientes síntomas: vómitos, náuseas, debilidad, confusión, letargo, movimientos débiles y atáxicos, aumento de las frecuencias respiratorias y cardiacas que progresan hasta un coma con depresión respiratoria hasta alcanzar la muerte; un estudio propone que la causa principalmente de muerte es la depresión del sistema nervioso debido a la inhibición del citocromo oxidasa y la inhibición celular⁵⁰.

2.6. SENSORES

2.6.1. Generalidades

Un sensor es un dispositivo capaz de detectar señales no eléctricas y transformarla en señales eléctricas⁵¹. Un importante requisito que deben cumplir los sensores es que suministren información de forma continua y en tiempo real, al igual que lo hacen los sentidos del cuerpo humano⁵². Los componentes de sensores se dividen en 3 partes:

Zona de reconocimiento o fase sensorial: es el lugar donde se produce la interacción selectiva con el analito de interés, lo que origina un cambio del sistema cuya magnitud está relacionada con la concentración de la especie a determinar⁵³. El receptor puede basarse en diferentes principios:

Físico: No se produce reacción química, detectan cambios en parámetros físicos. Por ejemplo, absorbancia, luminiscencia, índice de refracción, conductividad, temperatura, cambio de masa, etc⁵³.

Químico: Se produce una reacción química donde participa el analito el cual genera la señal analítica⁵³.

Bioquímico: Un proceso bioquímico es la fuente que genera la señal analítica. Ejemplos típicos son sensores potenciométricos microbianos o inmunosensores⁵³.

Transductor : Donde se transforma en energía la información no eléctrica en una señal analítica (genera una señal óptica, eléctrica, etc.)⁵³.

Elemento electrónico o comunicador: Encargada del tratamiento y medida de señales eléctricas y que muestra los resultados⁵³.



Figura 2. Esquema de los componentes de un sensor.

2.6.2. Aplicación e importancia

Los sensores no solo juegan un papel prioritario a la hora de monitorizar magnitudes físicas fundamentales, como presión, temperatura, fuerza, etc (sensores físicos), sino que también demuestran su validez en la determinación de parámetros químicos o bioquímicos (sensores químicos)⁵⁴. Desde 1996 la aplicación de sensores creció exponencialmente en diversos sectores industriales⁵⁴. La **Tabla 2** muestra datos sobre el porcentaje de crecimiento previsto en las próximas décadas⁵³.

De los diversos campos de aplicación de los sensores, *el campo control de la calidad ambiental* es donde mayor demanda tiene los sensores químicos⁵⁵.

Tabla 2. Predicción de crecimiento en el uso de sensores químico.⁵³

Área	% Tasa de crecimiento
Alimentaria	13
Química y procesos industriales	13
Plásticos	13
Industrias metalúrgicas	13
Frío	10
Fuerza	14
Temperatura y humedad	09
Presión	13
Caudal	12

La influencia de las actividades del hombre ejerce un notable efecto en la naturaleza, lastimosamente en muchos casos son nocivas, debido a los efectos nocivos del cianuro, es necesario concientizarse acerca de la importancia de la calidad del medio ambiente ⁵⁵.

Esta toma de conciencia lleva a la elaboración en todo el mundo de programas encaminados a conseguir la protección ambiental, así como a la reglamentación de los niveles máximos permisibles de diversos elementos o compuestos potencialmente contaminantes⁵⁶. Esta situación crea la necesidad de una obtención rápida de datos e incluso de un seguimiento continuo, directamente en su lugar de origen, de los contenidos de diferentes analitos.

2.6.3.Sensor químico

Un sensor químico es un dispositivo que transforma información química, variando desde la concentración de un componente específico de la muestra hasta el análisis total de su composición, en una señal analítica útil⁵⁶. La información química se origina al interaccionar el analito con la superficie del sensor. ⁵⁶.

Un sensor químico está formado por dos partes :(1) elemento de reconocimiento molecular o iónico (receptor) que interacciona selectivamente con un determinado componente de la muestra problema (analito), y (2) un elemento instrumental (transductor) que traduce la interacción en una señal procesable (Figura 3)⁵⁷. Ambas partes pueden

encontrarse más o menos integradas , pero en todo caso conectadas, ya que la señal primaria generada en la reacción de reconocimiento será convertido por el transductor en una señal secundaria, el último término, es señal eléctrica⁵⁶ .

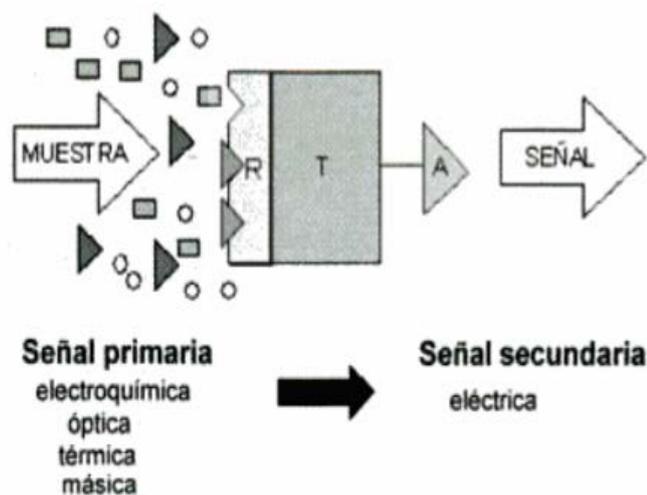


Figura 3.Diagrama esquemático del funcionamiento de un sensor.

Los sensores químicos se pueden clasificar en función de la naturaleza de la señal que mide el transductor, se clasifican en:

Tabla 3. Clasificación de sensores químicos por tipo de señal que mide el transductor⁵⁸

TRANSDUCTOR	DESCRIPCIÓN
Óptico	Son dispositivos basados en fibras ópticas resonancia de plasmones superficiales y sensores de onda evanescente.
Piezoeléctrico	Son dispositivos basados en onda acústica de volumen y dispositivos basados en la onda superficial.
Electroquímico	La señal transformada es debida a una interacción electroquímica entre el analito y el electrodo.
Térmico	Dispositivos capaces de medir cambio de calor sobre la superficie del electrodo.

2.6.4. Sensores electroquímicos

Un sensor electroquímico es un tipo de sensor químico donde se ha acoplado a la parte receptora un transductor electroquímico⁵⁹. La interacción entre el analito y el electrodo genera una variación de energía libre en la interfase, la cual es recogida por el sensor forma una señal eléctrica⁵⁹.

Teniendo en cuenta la amplia variedad de los sensores electroquímicos utilizables actualmente, se hace preciso establecer una clasificación basada en su principio de operación, lo que nos permite agruparlos en 3 transductores:

a) Transductores Potenciométricos: Se apoya en la *determinación de los potenciales eléctricos* que se establecen entre los electrodos de medida (trabajo) y los de referencia (materiales de potencial constante y reproductivo independiente del medio en el cual está sumergido)⁶⁰. Este potencial depende de la actividad iónica existente en el electrolito, donde se halla el sensor⁶⁰.

b) Transductores Amperométricos: Operan en condiciones de *flujo de corriente eléctrica* a través del circuito de medida; para ello se aplica un potencial externo entre los electrodos de medida (trabajo) y referencia, de forma que la concentración del especie a determinar, es proporcional y modula la intensidad de corriente entre los electrodos⁶⁰.

c) Transductores Conductimétricos: Se impone *una tensión o una corriente alterna fija* entre dos electrodos no atacables sumergidos en la celda o cámara de medida, con la aplicación de corriente alterna, se minimiza o se limitan los efectos de polarización de electrodos, como resultado del contenido de la especie disuelta de forma que se modifica la resistencia eléctrica o la conductividad en los extremos de la celda de medida que se comporta como un elemento resistivo⁶⁰.

2.7. DETECCIÓN DE ESPECIES DE CIANURO

El análisis de especies de cianuro en el medio ambiente es muy complicado. La capacidad de distinguir el cianuro libre y cianuro unido débilmente del fuerte es muy importante a la hora de escoger el método de análisis⁶¹. Por ello la separación del cianuro del centro metálico está controlada por estos factores: separación del cianuro enlazado fuertemente al metal por irradiación; acidificación, intercambio de ligando y destilación con una película delgada^{61; 62}. De los factores mencionados, el método analítico más usado (aprobado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) es cianuro total por

destilación (cianuro-metal fuerte como débil, cianuro libre), sin embargo, las especies de cianuro libre y cianuro-metal débil puede usarse el cianuro susceptible a la cloración⁶². Los métodos más usados para detectar las diversas especies de cianuro en medio acuoso son: cianuro disociable por ácido débil⁶³, cianuro disponible⁶⁴, cianuro por microdifusión⁶⁵, cianuro disociable por ácido débil automatizado por destilación de película fina⁶³, complejos cianuro-metal por cromatografía iónica⁶⁶, cianuro total automatizado por digestión UV y destilación de película fina⁶⁷ y cianuro total automatizado por digestión UV de baja potencia⁶⁸.

Tabla 4. Métodos analíticos para el análisis cuantitativo de especies de cianuro

Método analítico	Descripción
Cianuro libre por micro difusión⁶⁵	<p>-El cianuro libre (CN⁻, HCN) o complejo de metalcianuro fácilmente disociable a pH 6 y temperatura ambiente.</p> <p>-Se adiciona un tampón pH 6 en la celda que contiene la muestra y también una dosis de cadmio (precipitar Fe(CN)₆).</p> <p>-La celda se tapa y se deja reposar 4 horas. El HCN volatizado se transporta a través de la celda de microdifusión cilíndrica hasta un colector con NaOH 0,1 N.</p> <p>-La detección de cianuro se realiza por colorimetría, reaccionando con cloramina-T, se forma CNCl que reacciona con piridina y ácido barbitúrico para dar un complejo rojo que es detectado por UV a 578 nm.</p>
Cianuro disociable por ácido débil, método estándar 20th. Método 4500 CN⁻ ⁶³	<p>-El enlace cianuro-metal débil se rompe acidificando con ácido acético a pH 4,5-6,0 y luego se calienta para digestión y destilación del cianuro. El HCN_(gas) en el destilado se recoge haciendo pasar el gas destilado en una solución de NaOH 0,1 N.</p> <p>-Luego se analiza el cianuro recolectado mediante colorimetría, seguido de un análisis espectrofotométrico.</p>

<p>Cianuro disociable por ácido débil automatizado mediante destilación de película fina</p>	<p>-Es una versión modificada del método 4500 que emplea un tampón pH 4,0, la adición de acetato de zinc evita la recuperación de cianuro de hierro, se utiliza una película fina y un procedimiento automatizado.</p>
<p>Cianuro disponible por inyección de flujo, intercambio de ligandos y amperometría⁶⁴</p>	<p>-Se añaden reactivos de intercambio de ligando (tetraetilenpentamina y difeniltiocarbazona) para liberar el cianuro del metal.</p> <p>-Luego se colocan en un muestreador automático, luego se inyectan las muestras en el sistema colector de inyección de flujo con HCl 0,1 M como reactivo portador/ácido.</p> <p>-El HCN_(gas) se separa de la muestra acidificada a través de una membrana de difusión de gas y recolecta HCN_(gas) en NaOH 0,1 N.</p> <p>-El CN⁻ se mide por amperometría.</p>
<p>Cianuro total automatizado mediante digestión UV bajo</p>	<p>-Es un método de automatizado</p> <p>-El HCN se libera de los complejos metal-cianuro mediante la digestión de UV y destilación.</p> <p>-Los HCN reaccionan con la cloramina-T, para dar CN-Cl. Este producto reacciona con Piridina y ácido barbitúrico para dar un complejo rojo.</p>
<p>Cianuro total automatizado por digestión UV y destilación de película fina⁶⁷</p>	<p>- La ruptura del enlace metal-cianuro fuerte se logra irradiando UV en una solución alcalina, luego se procede acidificar y el análisis se realiza mediante la destilación usando una película fina.</p> <p>-Algunos análisis suele emplearse el método colorimétrico estándar de los cianuros recuperados.</p>
<p>Cianuro metálicos por cromatografía iónica⁶⁶</p>	<p>-Los complejos metal-cianuro son aniones y pueden separarse mediante cromatografía de intercambio iónico y cuantificarse generalmente por absorción UV.</p> <p>-Los complejos metal-cianuro aniónicos se separan en columnas de intercambio iónicos usando una elución de</p>

	<p>perclorato de sodio/ hidróxido de sodio y luego la detección por absorbancia a 215nm.</p> <p>-Existe un criterio para eluir los complejos cianuro-metal altamente cargados, al usarse 3 eluyentes como fase móvil: NaCN/NaOH, NaClO₄ y NaOH, se aumentará gradualmente en el análisis, el NaClO₄ para separar los complejos más cargados.</p>
--	--

2.8. CARBÓN: Tipos, propiedades y aplicación electroquímica.

El carbono forma una variedad de materiales como: grafito, diamante, fibras de carbono, carbón vegetal, así como materiales recientemente descubiertos, tales como: el fullereno, el grafeno, nanotubos de carbono, y nanocintas de grafeno⁶⁹.

A pesar de estar compuesto del mismo átomo de carbono, los materiales de carbono mencionados poseen diferentes propiedades físicas-químicas, incluido el transporte eléctrico, óptico, propiedades térmicas, y reactividad química, dependiendo de sus estructuras⁶⁹.

Las ventajas de los electrodos de carbono son: bajo costo, buena conductividad eléctrica, amplia ventana de potencial, electroquímica relativamente inerte, y actividad electrocatalítica para una variedad de reacciones redox⁶⁹.

Una especial relevancia en las oxidaciones y reducciones de moléculas orgánicas y biológicas, tanto en medios acuosos y no acuosos, para la cual las propiedades electroquímicas de electrodos de carbono son a menudo superiores a las metales nobles⁶⁹.

Además en las aplicaciones conocidas de electrodos de carbono para la producción de metales, almacenamiento de energía en baterías, supercondensadores y soportes catalíticos⁶⁹.

2.8.1. Tipos de carbón

Existen muchos tipos de carbonos, pero en la **Tabla 5** se describen los principales tipos de carbono que se usan en electroquímica⁷⁰.

Tabla 5. Tipos de carbono usado en electroquímica.

Tipo de carbono	Descripción
Grafito pirolítico altamente orientado	Es un bloque de grafito que tiene una estructura altamente anisotrópica con planos basales y de borde bien definidos. Este material es un agregado de monocristales de grafito de grandes tamaños (generalmente unas pocas micras a lo largo del plano basal, y 100 nm según la dirección c), y con una baja desviación angular de los cristales según el eje “c” ($< 1^\circ$) ⁷¹ .
Nanotubos de carbono	Son tubos de carbono en escala manométrica que tienen muchas propiedades útiles ⁷² . Existen diferentes tipos nanotubos de carbón en función de las capas de grafito que los forman, estos pueden ser nanotubos de carbono de pared sencilla y nanotubos de carbono de pared múltiple que pueden considerarse como capas de láminas de grafito enrolladas concéntricamente donde cada átomo de carbono está unido con otros tres mediante hibridación sp^2 ⁷³ .
Grafito	Es una material casi puro de carbono que cumple con las propiedades que un electrodo debe poseer : conductividad eléctrica, resistencia, baja masa, estabilidad química, alta área superficial específico, flexibilidad ⁷⁴ .
Diamante	Es un alótropo del carbono, que posee las siguientes propiedades: químicamente inerte, extrema dureza mecánica, alta conductividad térmica, capacidad para doparse (aumentar conductividad) ⁷⁵ .
Carbón poroso	Son materiales que, bajo ciertas condiciones de activación, poseen pequeñas alteraciones en el área superficial específica y la relación con el volumen que altera las propiedades fisicoquímicas del material carbonoso ⁷⁶ . La IUPAC clasifica los materiales porosos en 3 clases de acuerdo al tamaño del poro:

	microporo (< 2 nm) , mesoporo (entre: 2 y 5 nm) y macroporo (> 50 nm) ⁷⁷ .
Negro humo	El negro humo es un material de carbono ampliamente usado en la electroquímica debido a sus propiedades; alta distribución mesoporosa (250 cm ² g ⁻¹), alta conductividad eléctrica (2,77 Scm ⁻¹), bajo costo y fácil producción debido a que suelen obtenerse de la descomposición de hidrocarburos ⁷⁸ .
Carbón poroso jerarquizado	Los carbones de poroso jerárquico tienen una distribución de poro multimodal: micro (< 2 mm), meso (entre 2 y 50 mm) y/o macroporo (> 50 mm) ; muestran un área superficial electroactiva muy accesible ⁷⁹ . Los carbones porosos jerarquizados poseen distancia de difusión corta y transferencia de masa grande enfocando el estudio de estos materiales para almacenamiento de energía ⁸⁰ .
Carbón vítreo	El carbón vítreo es un material producido por degradación termal de un polímero reticulado tridimensional, como resinas fenólicas y furfúricas ⁸¹ . Este tipo de carbón tiene una apariencia vítrea de allí el nombre de carbón vítreo ⁸² . El carbón vítreo es usado ampliamente usado por el amplio rango de potencial, compatibilidad con solvente, relativo bajo costo ⁸³ .

2.9. ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO

El carbón vítreo es un material muy usado en los estudios electroquímicos tanto en solución acuosa y no acuosa. Proviene de una variante de grafito que se produce por calor al tratar varios polímeros, a menudo poliacrilinitrilo⁸⁴. Al calentar el polímero bajo presión en una atmósfera inerte entre 1000-3000 °C, los heteroátomos se evaporan hasta obtener restos de carbono, sin romper los enlaces C-C de la cadena principal del polímero⁸⁴.

El carbono formado contiene planos gráficos de tamaño limitado y la estructura generalmente se presenta como cintas entrelazadas al azar de planos gráficos. Esta aleatoriedad resulta en una incertidumbre sobre su microestructura detallada⁸⁴, sin embargo la estructura sugerida son átomos de carbono sp^2 .

El carbón vítreo es un electrodo muy usado, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, impermeabilidad a los gases, permeabilidad, químicamente inerte a la mayoría de reactivos y sus sobrepotenciales de oxidación y reducción en agua son muy altos, es decir, tiene una ventana electroquímica muy alta⁸⁵. Es compatible con la mayoría de los solventes comunes, porosidad extremadamente baja, y muestra un rendimiento relativamente reproducible⁸⁵. También es altamente resistente a la corrosión ácida⁸⁵. El carbón vítreo posee propiedades isotrópicas y no requieren una orientación particular en el electrodo⁸⁵.

2.9.1. Activación del carbón vítreo

Según Jenkins y Kawamura⁸², la estructura del carbón vítreo contiene dominios gráficos en forma de cinta de átomos de carbonos sp^2 apilados en capas (microfibrillas), que están retorcidos irregularmente y enredados. En figura 4 se observa la estructura del carbón vítreo. Los planos de borde permiten una mejor transferencia de electrones y adsorción comparado a los planos basales, la activación electroquímica intensifica la presencia de los planos de borde⁸⁶.

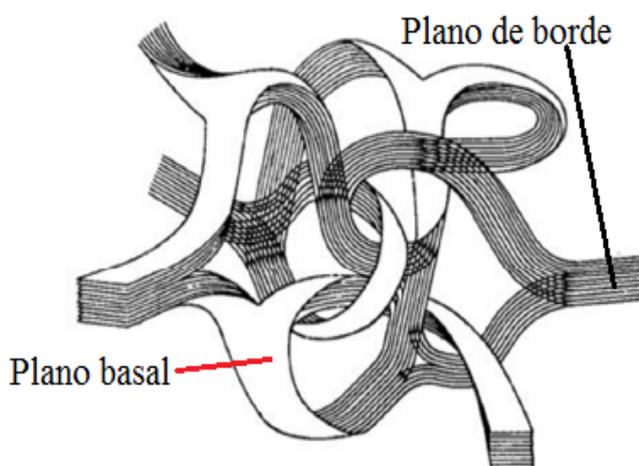


Figura 4. Estructura del carbón vítreo.

Se sugiere que los electrodos de carbón vítreo activados tenían una mayor fracción de planos de borde y por tanto la mejora aparente en la cinética de transferencia de electrones en la superficie del electrodo recién formado, por tanto, mejoran sus propiedades de adsorción⁸⁶.

La oxidación o reducción electroquímica en varios medios ha sido utilizado para "activar" electrodos de carbono vítreo. Usualmente se usan medio básico (KOH 0,5 M) o ácido (H₂SO₄ 0,5 M)⁸⁶. El pretratamiento de la superficies de carbono vítreo es una condición necesaria la producción de electrodos con características reproducibles⁸⁶.

2.10. NANOTUBOS DE CARBÓN

Un nanotubo de carbono es una estructura 1D de grafeno enrollada⁸⁷. Existen diferentes tipos de nanotubos de carbón en función de las capas de grafito que los forman, estos pueden ser nanotubos de carbono de pared sencilla (CNTSW) y nanotubos de carbono de pared múltiple (CNTMW) que pueden considerarse como capas de láminas de grafito enrolladas concéntricamente donde cada átomo de carbono está unido con otros tres mediante hibridación sp²⁸⁷. Considerando la naturaleza interfacial de los procesos electroquímicos, los nanotubos de carbón son los candidatos ideales para el análisis de transferencia de electrones⁸⁷.

2.10.1. Tipos de nanotubos de carbón

En base al número de paredes concéntricas, los nanotubos se dividen en:

Nanotubos de carbón de pared simple: Consisten en una única lámina de grafeno laminado que define un cilindro de 0,4-2 nm de diámetro y hasta varios micrones de longitud figura 1a⁸⁸.

Nanotubos de carbón de pared múltiple: Estos pueden ser visualizados como túbulos concéntricos y cerrados de grafito con dos o varias capas de hoja de grafito que definen un diámetro típicamente de 2-100 nm separados por un espacio intercapa de aproximadamente 0,34 nm figura 1b⁸⁸.

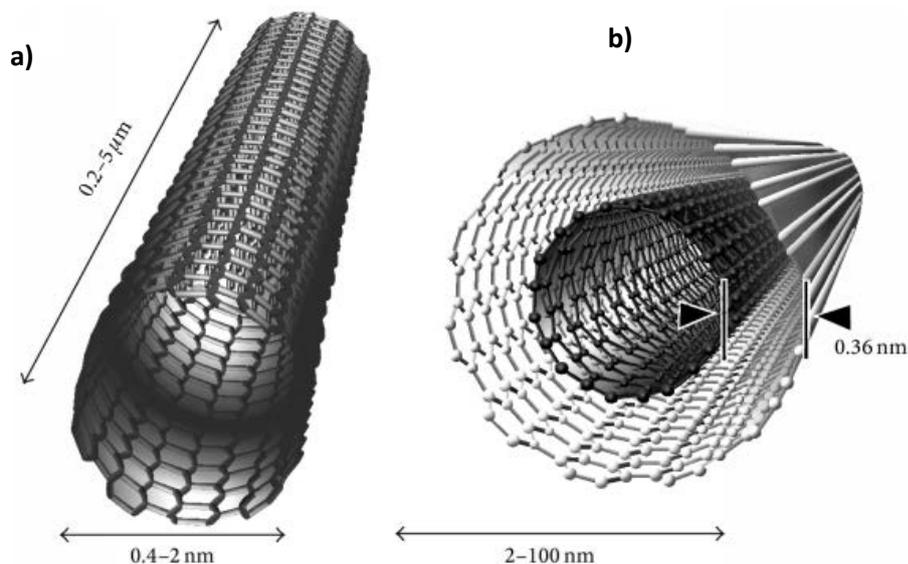


Figura 5. Estructura de nanotubo de carbono de pared simple **a)** y nanotubo de carbono de pared múltiple **b)**.

2.10.2. Nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con grupos carboxílicos e hidroxilo.

Los nanotubos de carbono funcionalizados son nanotubos modificados superficialmente con grupos de interés, en este caso la modificación es covalente con grupos carboxílico e hidroxilo⁸⁹, figura 6. De esta manera se aumenta los sitios activos necesario para adsorber compuestos orgánicos polares y disminuir su grado hidrofóbico⁸⁹.

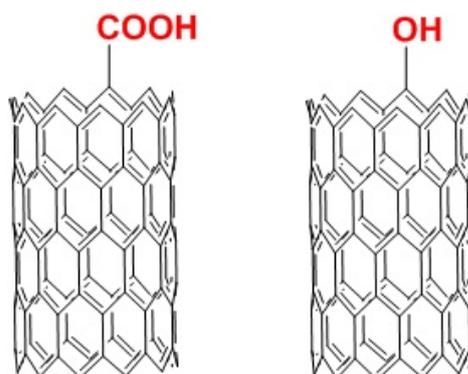


Figura 6. Nanotubos de carbono funcionalizados con grupo carboxilo e hidroxilo.⁹⁰

2.11. CARBÓN POROSO JERARQUIZADO

Los carbonos porosos jerárquicos (HPC) es un material que posee una distribución de tamaño de poros multimodal: micro, meso y/o macroporo de micro, meso y / o macroporos⁷⁹. Debido a esta distribución de poros, muestran una superficie electroquímicamente grande, una pequeña distancia de difusión y una transferencia de masa grande⁹¹. Generalmente, los carbonos porosos jerarquizados se preparan mediante métodos de plantillas o métodos combinados de creación de plantillas / activación, en los cuales los carbonos son réplicas inversas de la plantilla y los parámetros de la estructura de poros pueden ajustarse fácilmente⁹².

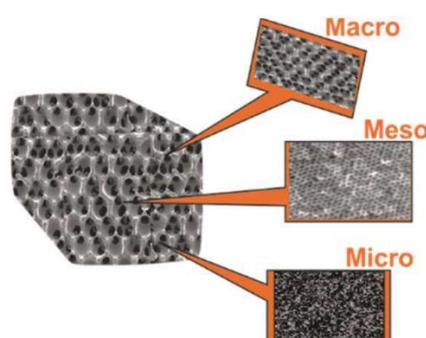


Figura 7. Carbón poroso jerarquizado

2.12. ADSORCIÓN EN CARBONO

Las fuerzas que gobiernan la adsorción de carbono dependerá en gran medida del tipo de carbono, su química superficial y la estructura del adsorbato, entre otros factores⁹³. Las interacciones entre la superficie y el adsorbato que controlan la adsorción incluyen interacciones dipolo-dipolo, dipolos inducidos, efectos hidrófobos, interacciones electrostáticas y el enlace covalente, todos los cuales dependen de la historia y preparación del material de carbono^{93; 94}. Los materiales de carbono grafitico comúnmente usado como adsorbentes tienen una alta superficie microscópica y muchos grupos funcionales que contienen oxígeno⁹⁴.

La alta polarización del grafito conduce a dipolos inducidos relativamente fuerte, y los dipolos permanentes asociados con grupos funcionales que apoyan la interacción dipolo-dipolo con adsorbatos⁹⁴. La habilidad del carbono para formar enlaces covalentes fuertes con una variedad de materiales ha sido explotado ampliamente para la modificación superficial⁹³. Cada una de estas interacciones varía en magnitud en función de la forma

alotrópica del carbono, la exposición de planos basales o bordes en la superficie, y la distribución de óxidos de la superficie⁹⁴.

2.13. QUINONAS

Las quinonas son pigmentos naturales importantes que se distribuyen ampliamente en la naturaleza y poseen diversas actividades fisiológicas como compuestos antimicrobianos y anticancerígenos⁹⁵. Las quinonas son compuestos oxigenados que por sus características son dicetonas insaturadas, producto de la oxidación de los fenoles, que se encuentran en los seres vivos y son responsables de los colores en numerosos vegetales. De acuerdo al sistema aromático que adquieren cuando se reducen se clasifican en: *benzoquinonas*, *naftoquinonas*, *antraquinonas* y *fenantraquinonas*⁹⁶. Estas moléculas son productos de la oxidación de los diferentes fenoles *o*- y *p*- y están en equilibrio redox⁹⁶.

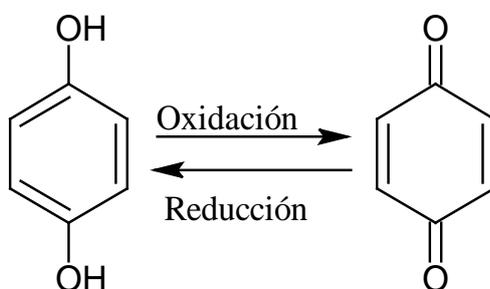


Figura 8. Reacción de Oxidación de la Hidroquinona.

A continuación, se observa algunas estructuras importantes⁹⁶:

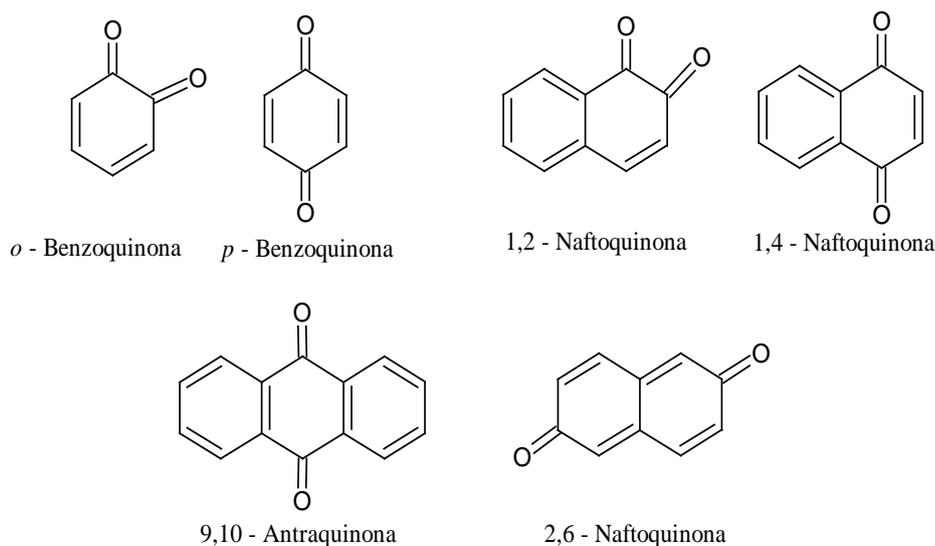


Figura 9. Derivados de quinonas, naftoquinonas y antraquinonas.

2.13.1. Adsorción de quinonas en carbón vítreo

Por lo general, los cationes aromáticos y especies neutras no muestran (o lo hacen débilmente) adsorción en superficies de carbón vítreo sin tratar, pero si se adsorben en carbono vítreo *activado electroquímicamente*⁶.

Las fuerzas motrices naturales para la adsorción de quinonas deben estar relacionados con las interacciones electrostáticas, la adsorción ocurre debido a las interacciones de partes aromáticas de las quinonas y los electrones π (electrones no-enlazantes) de grupos funcionales de la superficie del carbón vítreo⁹⁷.

Catecol; 1,4-naftoquinona; riboflavina; ferroceno; nitrobenzeno; la hidroquinona y antraquinona- 2-sulfonato se adsorben fuertemente en un electrodo de carbono vítreo *pretratado electroquímicamente* en soluciones ácidas o neutras⁹⁸.

2.13.2. Adsorción de quinonas en nanotubos de carbón

Los nanotubos de carbón poseen propiedades únicas: conductividad eléctrica, actividad óptica y mecánicas. Existe varios estudios que indican que los nanotubos de carbón como mejores adsorbentes de compuestos orgánicos comparada con carbón y carbón activado⁹⁹.

De acuerdo a varios estudios los nanotubos de carbón poseen ciertas características que permiten la adsorción de compuestos orgánicos:

- La presencia de sitios de adsorción de alta energía, tales como defectos en los nanotubos de carbón, grupos funcionales, regiones intersticiales, y regiones estrechas entre los nanotubos aglomerados⁹⁹.
- Condensación superficial de los compuestos orgánicos en la superficie de los nanotubos, la energía de los sitios activos de la superficie varía de acuerdo a la distancia entre las moléculas adsorbidas y la superficie, provocando así una distribución de energía en la superficie⁹⁹. De igual manera que el carbón vítreo, la adsorción se debe a las interacciones π - π entre las superficies del nanotubo y el anillo bencénico de algunos compuestos orgánicos⁹⁹.

2.13.1. Adsorción de quinonas en carbón poroso jerarquizado

El carbono poroso jerarquizado se ha utilizado ampliamente en los campos de catálisis, adsorción, separación, almacenamiento de gas, almacenamiento de energía, electroquímica, etc¹⁰⁰. Esto debido únicas, como su gran superficie específica, gran volumen de poros, especiales grupos funcionales, y excelente estabilidad química¹⁰¹.

La distribución de poros del material permite la adsorción de colorantes y metales de transición¹⁰². Una aplicación actual es el tratamiento de las aguas residuales del teñido de telas usando colorantes, debido a que poseen cierta toxicidad y carcinogenicidad¹⁰³.

2.14. DETECCIÓN DE CIANURO USANDO QUINONAS

Un método específico, directo para la detección de cianuro está basado en la reacción con bencenosulfonato ester de quinona monoxima (Figura 10), para dar un producto fluorescente verde, estos detectan cianuro libre a $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ ¹⁰⁴.

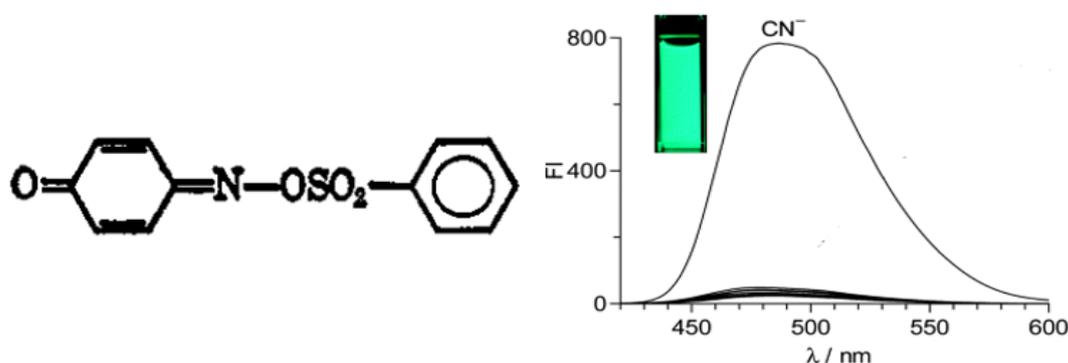


Figura 10. Izquierda: La bencenosulfonato ester de quinona monoxima y la derecha: El producto fluorescente.

La p-benzoquinona, N-cloro-p-benzoquinoneimina y o-(p-nitrobenceno sulfonal) monoxima quinona son reactivos también adecuados para la detección específica de cianuro en pequeñas cantidades. La reacción de la p-benzoquinona con una concentración de cianuro libre entre $0.2-50 \mu\text{g mL}^{-1}$.

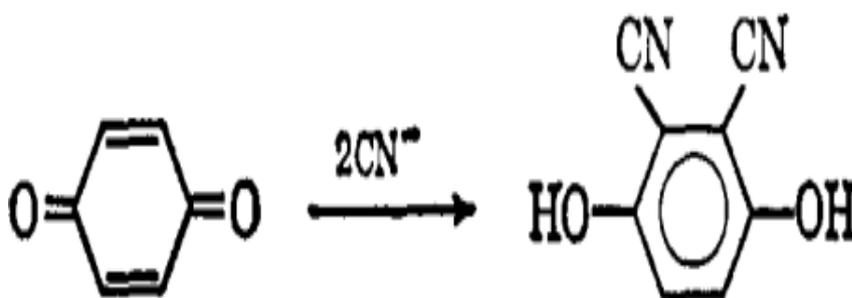


Figura 11.Reacción de p-benzoquinona con cianuro

2.15. TECNICAS ELECTROQUÍMICAS

2.15.1. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La voltamperometría cíclica es quizás uno de los estudios electroquímicos más versátil comparada con otras técnicas electroanalíticas para el estudio de especies electroactivas¹⁰⁵.

La técnica es tan versátil que su uso se extendió del campo de la electroquímica a química inorgánica, química orgánica y bioinorgánica¹⁰⁶. Esta técnica suele ser el primer experimento realizado en un estudio electroquímico debido a la efectividad de observar rápidamente el comportamiento redox de la especie electroactiva en un amplio rango potencial¹⁰⁷.

La voltamperometría cíclica consiste en ciclar el potencial de un electrodo, que está inmerso en una solución no agitada, y midiendo una corriente eléctrica¹⁰⁸. El potencial del electrodo de trabajo es controlado frente a un electrodo de referencia¹⁰⁸.

El potencial de control que se aplica a través de estos electrodos pueden considerarse una señal de excitación. Esta señal, para la voltamperometría cíclica, es un escaneo de potencial lineal con una forma de onda triangular como se muestra en la Figura 11¹⁰⁸. Esta señal triangular de excitación potencial barre el potencial del electrodo entre dos valores, llamado ventana de potencial de barrido¹⁰⁸.

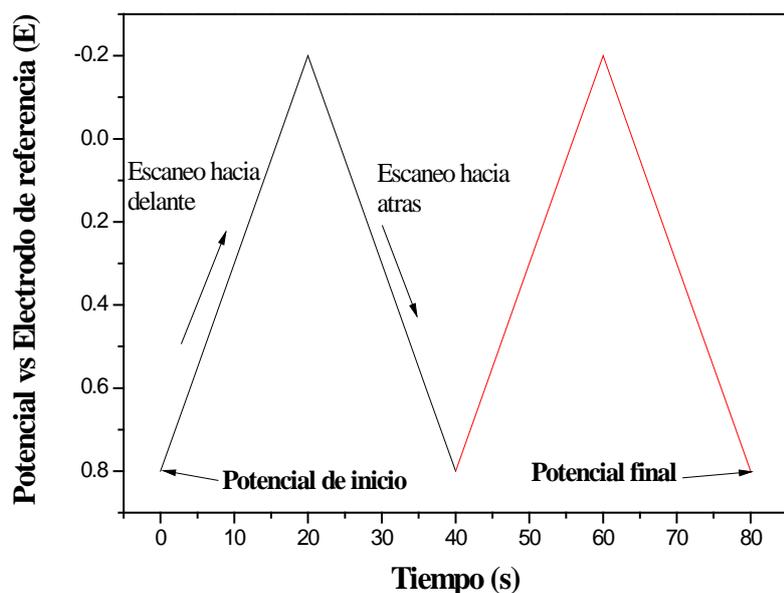


Figura 12. Excitación típica de una señal voltamperometría cíclica.

Un voltamperograma cíclico se obtiene midiendo la corriente en el electrodo de trabajo durante el barrido potencial, esta corriente es considerada como señal de excitación del potencial¹⁰⁸. El voltamperograma cíclico está representado en la Figura 12 , la corriente (eje vertical) frente al potencial (eje horizontal)¹⁰⁸.

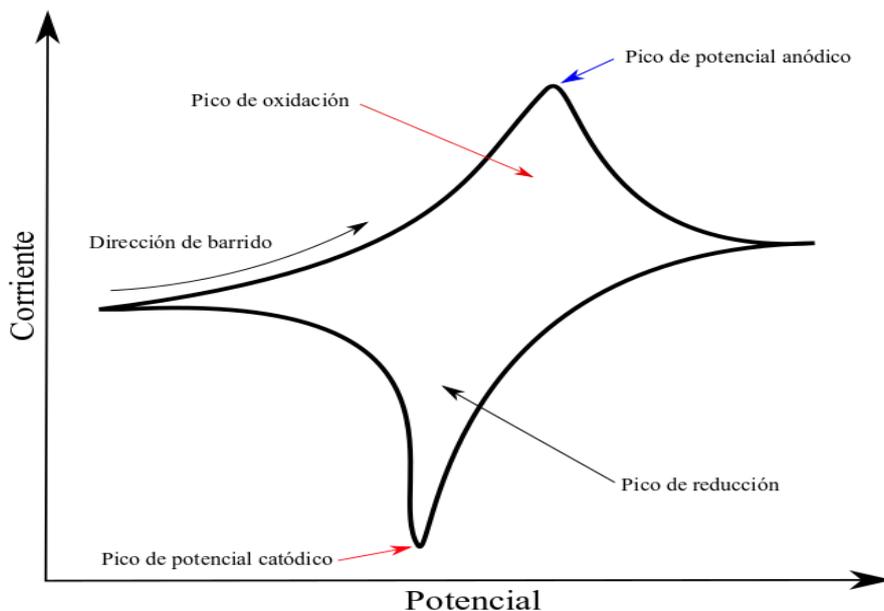


Figura 13. Ilustración esquemática de un resultado típico de una medición voltamperograma cíclico.

2.16. VOLTAMPEROMETRÍA DE PULSO DIFERENCIAL

La voltamperometría de pulso diferencial es la técnica muy usada para medir especies inorgánicas y orgánicas a nivel traza¹⁰⁹. En esta técnica un voltaje en forma de escalera es usada y un pulso de voltaje rectangular con una amplitud constante, es aplicado en el electrodo de trabajo¹¹⁰. La señal es muestreada dos veces, justo antes de la aplicación del pulso y nuevamente un tiempo τ después¹¹⁰.

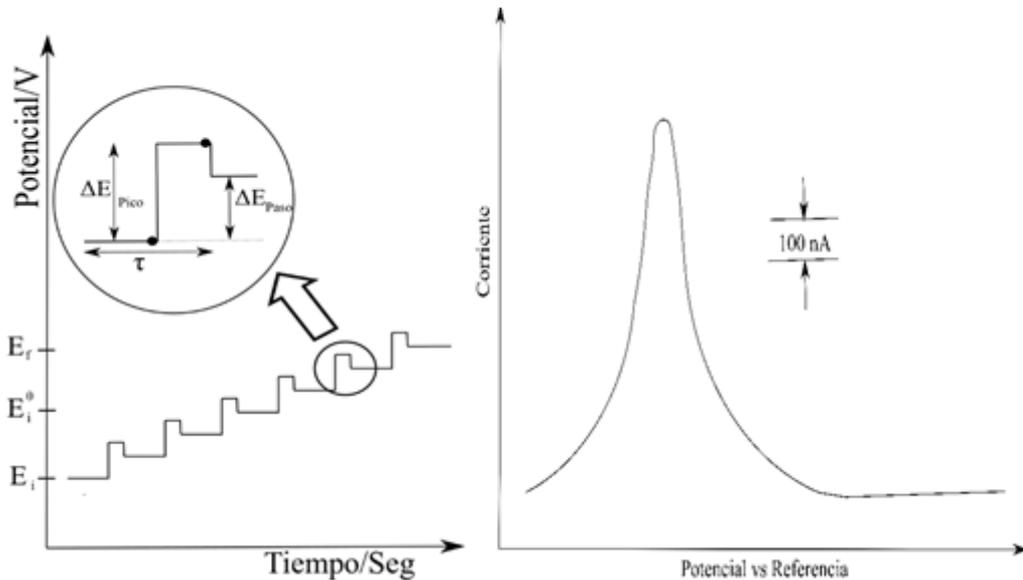


Figura 14. Señal de excitación para la voltamperometría de pulso diferencial¹¹¹.

2.17. VALIDACION DE UN SENSOR

La validación de un sensor, son los requisitos que deben cumplir para asegurar la confiabilidad de los resultados obtenidos a medir una muestra real¹¹². Los requisitos que debe cumplir un sensor, son:

- a) Linealidad: Es un parámetro que nos indica la capacidad para obtener resultados de una medición que serán proporcionales, por medio de una transformación matemática, a la concentración del analito presente en la muestra¹¹³. La aplicación de una regresión lineal, se realiza usando las siguientes ecuaciones:

$$Y = a + Bx, \text{ entonces } a = Y - Bx \dots \text{Ecuación (1)}$$

$$B = \frac{\sum_0^i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_0^i (x_i - \bar{x})^2} \dots \text{Ecuación(2)}$$

$$r = \frac{\sum_0^i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{[\sum_0^i (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_0^i (y_i - \bar{y})^2]^{1/2}} \dots \text{Ecuación(3)}$$

Donde Y: señal del analito, B= pendiente de la regresión lineal, x = concentración del analito.

- b) Límite de detección: La menor cantidad de analito que puede detectarse en una muestra, aunque no necesariamente cuantificarse, bajo las condiciones del experimento indicada¹¹³.

$$LD = 3,3 \frac{\sigma}{m}$$

En este caso (σ), puede ser: desviación estándar del blanco o punto de linealidad de nivel más bajo.

Donde:

σ = desviación estándar de la respuesta

m = pendiente de la curva de la calibración para la linealidad

$$\sigma = S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}{n-2}}$$

$$m = \frac{\sum_0^i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_0^i (x_i - \bar{x})^2}$$

- c) Límite de cuantificación: Es la menor cantidad de analito en una muestra que puede determinarse con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones indicadas¹¹³.

$$LD = 10 \frac{\sigma}{m}$$

Donde:

σ = desviación estándar de la respuesta

m = pendiente de la curva de la calibración para la linealidad

$$\sigma = S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}{n-2}}$$

$$m = \frac{\sum_0^i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_0^i (x_i - \bar{x})^2}$$

- d) Repetibilidad: Es la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas de la misma medida bajo los mismos parámetros.

- Condiciones de repetibilidad
- Las condiciones incluyen: el mismo procedimiento de medición, el mismo analista, mismo equipo de medición, un corto periodo de tiempo.

- e) Reproducibilidad: Es la proximidad de concordancia entre las mediciones sucesivas de la misma medición al variar el analista, patrón de referencia, lugar, condiciones de uso, tiempo¹¹⁴.

CAPITULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES Y EQUIPOS

3.1.1. Reactivos

- H₂SO₄ 96,8% FERMONT
- K₂HPO₄ 98% SIGMA-ALDRICH
- KH₂PO₄ 98% SIGMA-ALDRICH
- KOH 85% MERCK
- 2-hidroxi-1,4-naftoquinona 97% SIGMA-ALDRICH
- 1,8-dihidroxiantraquinona 96% SIGMA-ALDRICH
- 1,4-dihidroxiantraquinona 96% SIGMA-ALDRICH
- 9,10-fenantrenquinona 95% SIGMA-ALDRICH
- Etanol 99,5 % PANREAC
- Acetona 99,8% MERCK
- Acetonitrilo 99,8% MERCK
- Nujol SIGMA-ALDRICH

3.1.2. Equipos

- Potenciómetro SCHOTT GERATE pH-Meter CG818
- Potenciostato AUTOLAB PSTAT204
- Conducimetro/pH GONDO PL-700PV

3.2. METODOLOGÍA

La siguiente investigación propone la adsorción de colorantes orgánicos: 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, 1,8-didhiroxiantraquinona, 1,4-dihidroxiantraquinona y 9,10-fenantrenquinona en materiales de carbón para la detección de una especie de cianuro disociable por ácido débil, [Cu(CN)₃]²⁻.

Se modificaron diferentes materiales carbonosos (carbón vítreo, MWCNT, MWCNT-COOH, MWCNT-OH, Vulcan XC-72R, óxido de grafeno reducido y carbón poroso jerarquizado) con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona y se evaluó la estabilidad de estas modificaciones en medio ácido mediante voltamperometría cíclica.

Se utilizó técnicas electroquímicas para caracterizar el comportamiento de las quinonas adsorbidos en la superficie de los materiales carbonosos. Se estudió estos materiales a diferentes pH: 0,3; 5; 7 y 13, para elegir el medio más adecuado para la detección electroquímica del complejo.

El material carbonoso y la quinona adecuada se usó para hacer un electrodo de pasta de carbón modificada para la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$.

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.3.1. Limpieza de los materiales y electrodos

3.3.1.1. Limpieza de los materiales de vidrio

Se sumergió la celda electrolítica en una solución de KMnO_4 0,1 M durante mínimo 18 horas, luego se lavó con solución $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ remover el KMnO_4 . Luego se enjuagó con agua ultrapura, se sumergió en agua ultrapura y se calentó hasta una temperatura de ebullición. Se dejó enfriar los materiales de vidrio a temperatura ambiente.

3.3.1.2. Limpieza del electrodo de carbón vítreo

Se usaron tres tamaños de alúmina: 1,0; 0,30 y 0,05 μm para limpiar la superficie del carbón vítreo modificada. Se pulió la superficie haciendo movimientos en forma de “8” y luego se sónico en agua ultrapura (1 minuto) para remover las trazas de alúmina de la superficie del electrodo¹¹⁵.

3.3.2. Síntesis del $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$

Se preparó disolviendo 4.01 g de NaCN en 50 mL de agua destilada; luego se adicionó 3.67 g CuCN y se disolvió con agitación. Se calentó levemente hasta concentrar 10 mL, luego se dejó evaporar al ambiente hasta formar cristales blancos^{116; 117}.

3.3.3. Síntesis del carbón poroso jerarquizado 400

La síntesis del HPC-400 está basada en el método de Baena y colaboradores¹¹⁸. Se sintetiza un molde duro de nanopartículas de SiO_2 -400, utilizando la síntesis de Baena y coladobadores¹¹⁹.

El molde duro sintetizado se impregnó con una resina resorcinol/formaldehído. Luego se llevó al horno bajo condiciones no oxidativas (Argón) a 850°C, durante 24 horas. El composito de carbono- SiO_2 se trató con HF diluido hasta la completa eliminación del molde.

3.3.4. Adsorción espontanea de quinonas en la superficie del carbón vítreo

Los electrodos de carbón vítreo pulidos son sumergidos en soluciones de 1,4-dihidroxiانtraquinona, 1,8-didihidroxiانtraquinona, 9,10-fenantrequinona y 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, todas a una concentración de 1×10^{-4} mol L^{-1} , y se evaluó el tiempo necesario

para la obtención de la adsorción máxima de cada quinona, luego se lavan con agua ultrapura⁶.

Se preparó 4 soluciones de quinonas de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ (100 mL): $1,7 \times 10^{-3} \text{ g}$ de 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, $2,4 \times 10^{-3} \text{ g}$ 1,8-dihidroxi-antraquinona, $2,4 \times 10^{-3} \text{ g}$ 1,4 – dihidroxi-antraquinona y $2,0 \times 10^{-3} \text{ g}$ 9,10-fenantrenquinona. A cada fiola se le adicionó de etanol lo suficiente para disolver la quinona y luego se enrazó con agua ultra pura. Se refrigeró y se mantuvo alejado de la luz.

Se preparó una solución de 1,8-dihidroxi-antraquinona $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, usando como solvente acetona y otra solución con acetonitrilo ¹²⁰.

3.3.5. Adsorción espontánea de HNQ en diferentes materiales de carbono

En un 1 mL HNQ $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, se mezcló 2 mg del material de carbono y luego se agitó 5 min para dispersar el material en la mezcla. La mezcla se dejó de 10 minutos en reposo y se centrifugo a 15000 RPM durante 10 minutos, se retiró el sobrenadante, se agregar 1 mL de agua y se repitió 2 veces más lo anterior¹²¹.

3.3.6. Preparación de tintas de los materiales de carbono modificados

En los 2 mg de material de carbono modificado se adicionó 500 μL agua ultrapura y 15 μL Nafión. Se agitó 10 minutos para dispersar la mezcla. Se prepararon tintas con cada tipo de material carbonoso. En el caso del óxido de grafeno reducido se tomó 20 μL de una dispersión, se adicionó 500 μL de agua ultrapura y 15 μL de Nafión, se sónico durante 5 minutos. Se depositó 20 μL en la superficie de un electrodo de carbón vítreo (3mm diámetro) limpio y seco al ambiente. Luego se sumergió en una solución de HNQ $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ durante 10 minutos y se lavó con agua ultrapura¹²².

3.3.6.1. Depósito de tinta en la superficie del electrodo carbón vítreo

Se depositó 20 μL de tinta del material de carbono modificada con HNQ, sobre un electrodo de carbón vítreo limpio (3 mm de diámetro) y luego secó con una lámpara infrarroja. Sumergió el electrodo en agua ultrapura para hacer vacío y poder humedecer la superficie del material de carbono modificado¹²².

3.3.7. Preparación de la pasta de carbón con materiales de carbono modificado

Se empleó 20 mg de carbón poroso jerarquizado de 400 nm a 5 mL de 1,8-dihidroxiantraquinona 1×10^{-3} mol L⁻¹ (acetona) y luego se agitó hasta evaporar el solvente. Luego en un mortero de ágata se colocó el material de carbono, se adicionó 30 μ L de Nujol y mezcló hasta obtener una pasta homogénea¹²³.

3.4. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

3.4.1. Caracterización fisicoquímica

La caracterización de los planos cristalinos del complejo Na₂[Cu(CN)₃] sintetizada se midieron por Difracción de Rayos X (DRX), marca BRUKER modelo D8 ADVANCE. Los grupos funcionales del complejo se caracterizaron por FTIR, marca SHIMADZU modelo IRPrestige-21, usando el software IRSolution. Las mediciones se realizaron en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

La caracterización de la 2-hidroxi-1,4-antraquinona y 1,8-dihidroxiantraquinona adsorbido en carbón vítreo, se caracterizó por FTIR-ATR, marca SHIMADZU modelo IRPrestige-21, usando el software IRSolution. Las mediciones se realizaron en el laboratorio de Materiales de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Para medir la absorbancia de la solución de 1, 8-DHAQ y HNQ, se usó el espectrofotómetro UV-VIS, marca THERMO SCIENTIFIC modelo Genesys10S. Las mediciones se realizaron en el laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

La caracterización de la carbonos porosos jerarquizados modificados con 1,8-DHAQ se realizó por microscopia electrónico de barrido, marca JEOL, modelo JSM-7500F, con software de funcionamiento PC-SEM v 2,1,0,3, equipado con detectores de electrones secundarios, retroexpuestos y análisis químico (de dispersión de la dispersión de los espectroscopios - EDS) de la marca Thermo Scientific, modelo Ultra Dry, con software de operación NSS 2.3 .

3.4.2. Caracterización electroquímica

3.4.2.1. Caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica de las quinonas adsorbidas en la superficie de carbón vítreo

Se realizó una voltamperometría cíclica utilizando una celda electrolítica de 3 electrodos: un electrodo de trabajo de carbón vítreo; electrodo de referencia de Ag/AgCl saturada; contra electrodo alambre de platino. Todas las mediciones se realizaron en solución y atmósfera inerte usando nitrógeno. Se utilizó un potenciostato Dropsens μ Stat400. El electrolito usado, se ajustó de acuerdo a la ventana de potencial observado en la Tabla 6.

Tabla 6. Ventanas de potencial utilizadas para los análisis de las diferentes quinonas todos los potenciales son versus electrodo de Ag/AgCl. Todas las mediciones de VC se realizaron a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

Quinonas	[H ₂ SO ₄ 0,5 M]/V	[Fosfato pH= 5]/V	[Fosfato pH= 7]/V	[NaOH 0,5 M]/V
1,4-DHAQ	0,7 a 1,0	0,3 a 0,8	0,1 a 0,6	0.0 a 0,35
1,8-DHAQ	-0,3 a 0,4	-0,6 a 0,1	-0,7 a -0,2	-0,9 a -0,4
9,10-FQ	0,0 a 0,5	-0,3 a 0,3	-0,6 a 0,1	-0,8 a 0,0
HNQ	-0,2 a 0,3	-0,35 a 0,1	-0,7 a -0,1	-0,9 a -0,3

3.4.2.1. Caracterización electroquímica del HNQ adsorbidas en diferentes materiales de carbono: Voltamperometría cíclica

Se caracterizó por voltamperometría cíclica en una celda electrolítica de 3 electrodos: tinta depositada sobre la superficie de carbón vítreo, electrodo de referencia Ag/AgCl KCl 3 M, un alambre de platino de gran área superficial. Se utilizó como electrolito H₂SO₄ 0,5 M, en una ventana de potencial -0,2 a 0,3 V y una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . Todas las mediciones se realizan en solución y atmosfera inerte usando nitrógeno.

3.4.2.2. Detección de [Cu(CN)₃]²⁻ por potenciometría

Se realizaron las medidas potenciométricas usando el potenciometro pH-Meter CG818, marca SCHOTT GERATE; en diferentes concentraciones de [Cu(CN)₃]²⁻, $1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ a $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, en un electrolito de soporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampón fosfato pH 5. Se utilizaron

como electrodos: un electrodo de referencia Ag/AgCl y un electrodo de trabajo con material de carbono modificado.

3.4.2.3. Detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ por amperometría

Las mediciones amperométricas se realizaron con el potenciostato Autolab PGSTAT204, marca METROHM. La detección se realizó por pulso diferencial usando como electrolito de soporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampón fosfato pH 5, en diferentes concentraciones de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} - 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, en un electrolito de soporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampón fosfato pH 5. Se utilizaron como electrodos: un electrodo de referencia Ag/AgCl, un electrodo auxiliar de platino de gran área superficial y un electrodo de trabajo con material de carbono modificado. Los parámetros de estudio que se utilizaron fueron: modulación de amplitud 25 mV, modulación de tiempo 0,05 segundos, intervalo de tiempo 0,5 segundos y un rango de barrido de 0,8 a -0,40 V. Se usó un potencial de concentración de 0,8 V durante 10 segundos.

La evaluación del sensor para la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, en presencia de interferentes, se realizó por amperometría, utilizando como interferentes los siguientes aniones: acetato (CH_3COO^-), carbonatos (CO_3^{2-}), cianuro (CN^-), nitrato (NO_3^-) y Hexacianuro ferrato(II) ($[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$).

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$

4.1.1. Síntesis de $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$

La síntesis del complejo metal-cianuro se realizó utilizando una proporción de 1:3 de cobre/cianuro en medio básico (pH 13). El medio básico permite estabilizar el NaCN (predomina el CN^-) y solubilizar el CuCN (soluble en CN^-) para la formación del complejo, como se da en la siguiente reacción¹²⁴:



El complejo es soluble en agua, para cristalizar el complejo se concentró la solución a 40°C hasta que el volumen se reduce a 1/3 de la inicial. La formación de los cristales del complejo se observa al enfriar la solución al bajar la temperatura bruscamente¹²⁵, como vemos en la Figura 15a. La estructura molecular $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ en el agua es plana trigonal¹²⁶, Figura 15b.

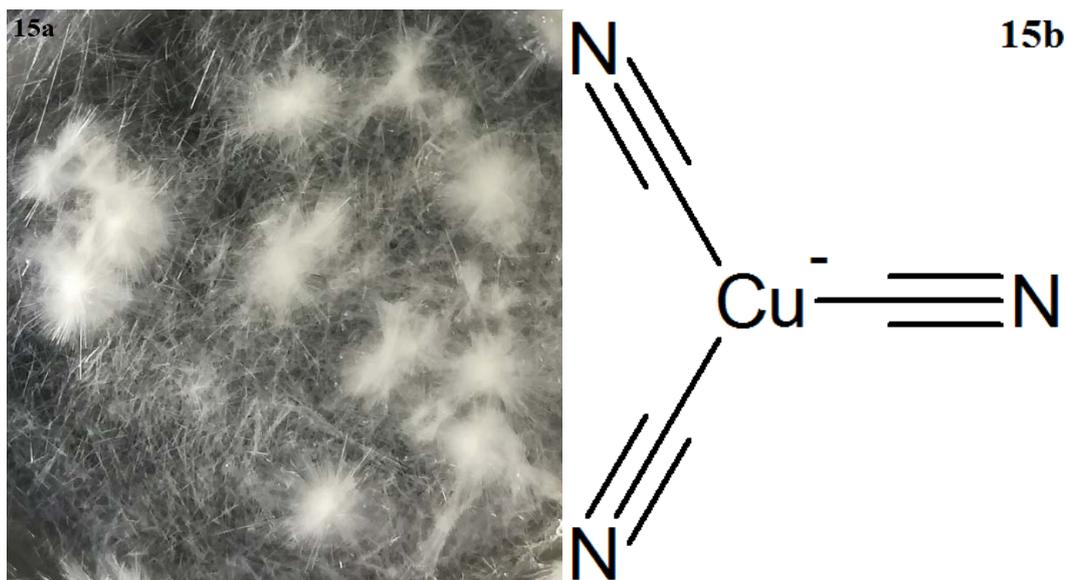


Figura 15. Cristales de $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ y la estructura molecular.

4.1.2. Caracterización de $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ por espectroscopia Infrarroja y Raman

La caracterización de los grupos funcionales del $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ se realizó por espectroscopia Raman e Infrarroja, respectivamente. En la Figura 16a el rango de 2000-2200 cm^{-1} se observa las bandas de estiramiento vibracional del enlace Cu-CN¹²⁴ (2108 y 2090 cm^{-1}). La Figura 16b, se observa 4 bandas correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace Cu-CN. De acuerdo con Kappenstein y colaboradores¹²⁴, este ion complejo posee una simetría D_{3h} . Sin embargo, las bandas de ambas espectroscopias muestran los tipos de arreglos que presenta el ion, desordenado y ordenados¹²⁷.

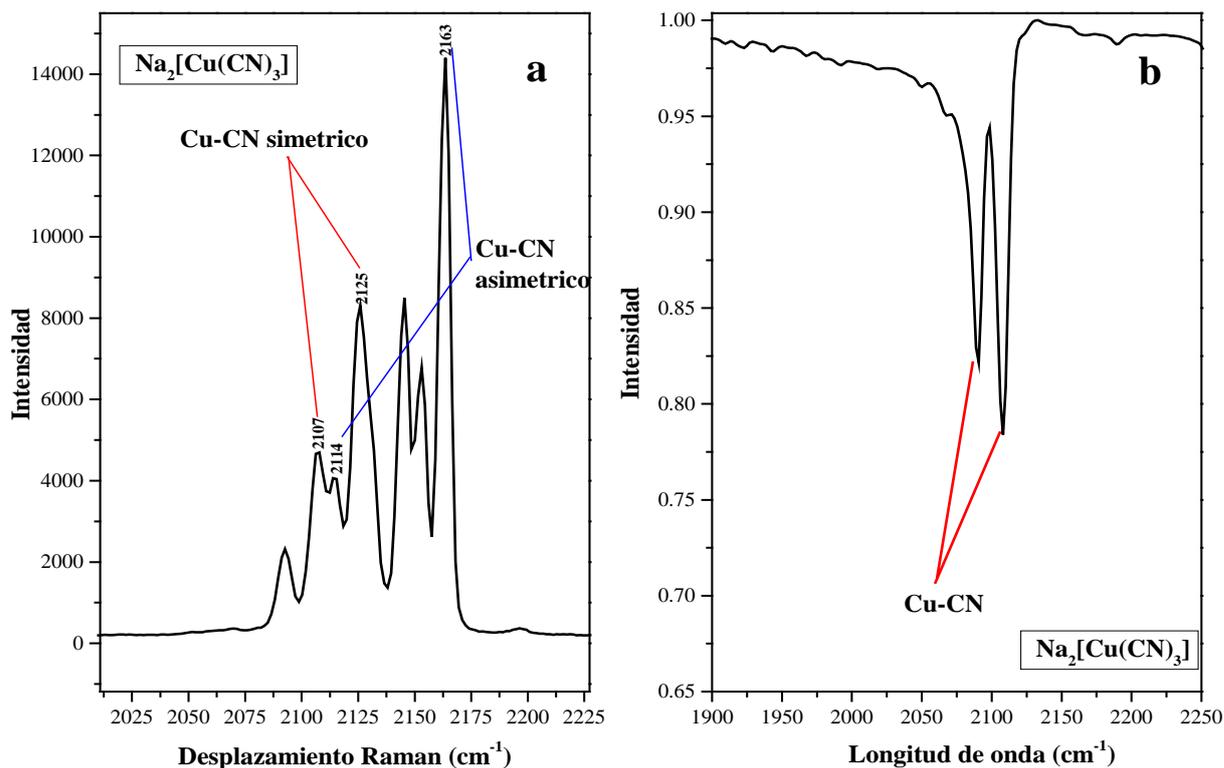


Figura 16. Espectroscopia FTIR y Raman del $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$.

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN POROSO JERARQUIZADO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

La microscopia electrónica de barrido (SEM) permite caracterizar superficialmente el carbón poroso jerarquizado, Figura 17. El material presenta una gran distribución de poros, sin embargo, vemos que algunos poros están quebrados al retirar el molde de SiO_2 .

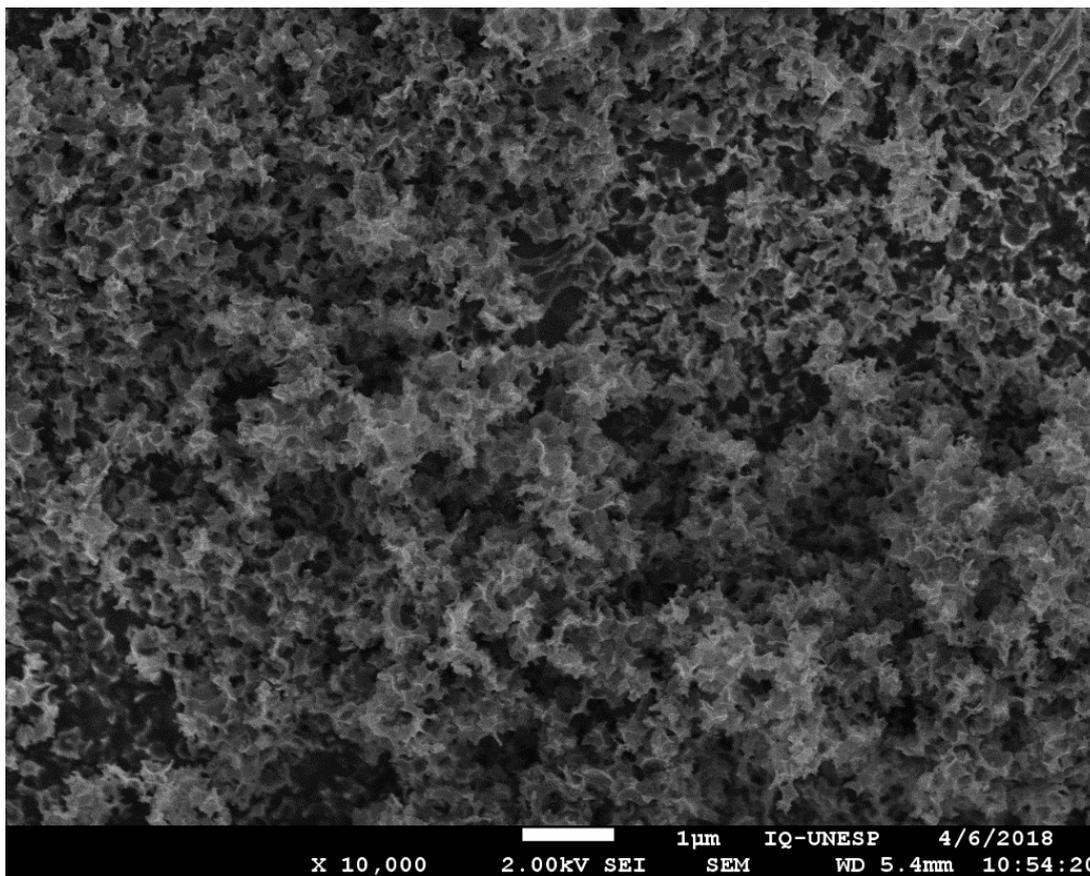


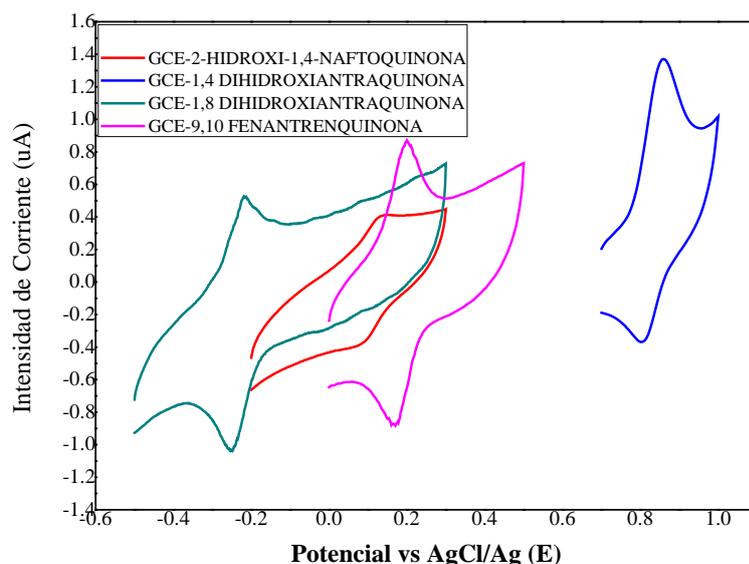
Figura 17. Microscopia electrónica de barrido del carbón poroso jerarquizado.

4.3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA ADSORCIÓN DE QUINONAS EN MATERIALES DE CARBON

4.3.1. Estudio electroquímico de la adsorción de quinonas en la superficie de carbón vítreo

El estudio electroquímico de la adsorción de quinonas en la superficie de carbón vítreo se realizó por voltamperometría cíclica para determinar la carga adsorbida y el efecto del pH en los picos de oxidación/reducción de la quinona.

En la Figura 18 muestra la voltamperometría cíclica para las diferentes quinonas adsorbidas sobre carbón vítreo, en medio H_2SO_4 0,5 M en presencia de nitrógeno. La curva muestra el potencial de pico para la oxidación de 1,4-Dihidroxiantraquinona en 0,85 V, 1,8-dihidroxiantraquinona en -0,21 V, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona en 0,13 V y 9,10-fenantrenquinona en 0,20 V.



Figura

18. VC de quinonas adsorbidas en carbón vítreo, H_2SO_4 0,5 M y 20 mVs^{-1} .

Estos potenciales de pico para este sistema redox corresponde a la oxidación/reducción de los grupos $-\text{OH}$ de la quinonas, estos tienen diferentes potenciales de oxidación/reducción debido a la estructura y posición del $-\text{OH}$ en la quinona¹²⁸. Las quinonas generalmente experimentan oxidación/reducción reversible de $2e^-$. Este potencial depende del pH del medio, ya que la reacción puede involucrar o no dos protones¹²⁹, como se observa en la Figura 19.

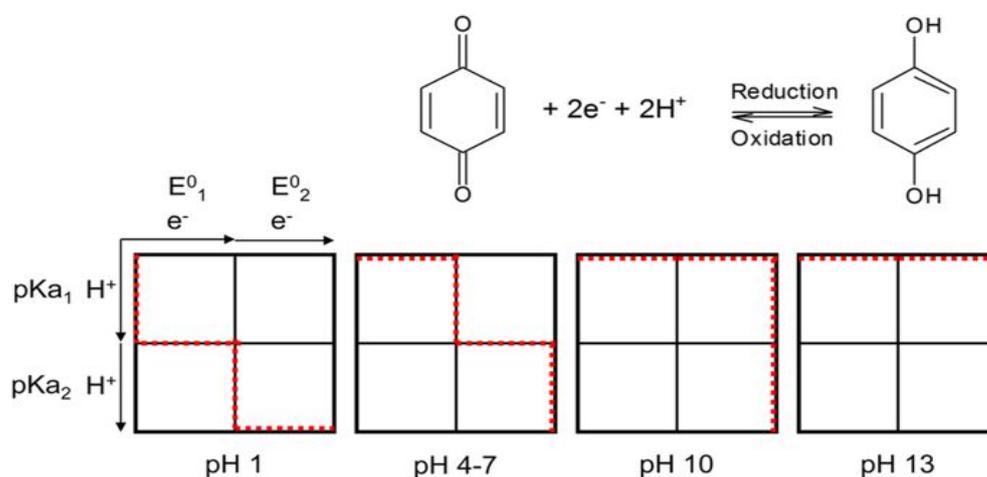


Figura 19. Dependencia del pH, en la oxidación/reducción de la quinona¹³⁰.

Como observamos, el pH tiene una influencia en los potenciales de oxidación/reducción de los derivados de las quinonas como vemos en la Figura 19, los picos de corrientes son altos, debido siguen un proceso de $2 e^-$ y $2 H^+$ ¹³⁰. A excepción del 2-hidroxi-1,4-naftoquinona la corriente de oxidación/ reducción es más pequeña debido a que posee un solo grupo $-OH$ en comparación con las demás hidroxiantraquinonas.

En la Figura 20 se presentan las cargas obtenidas en diferentes tiempos, se estimó el tiempo mínimo donde se logra la máxima adsorción de las quinonas en la superficie del carbón vítreo, estos datos se obtuvieron debido a la existencia de un punto de saturación durante dicha adsorción.

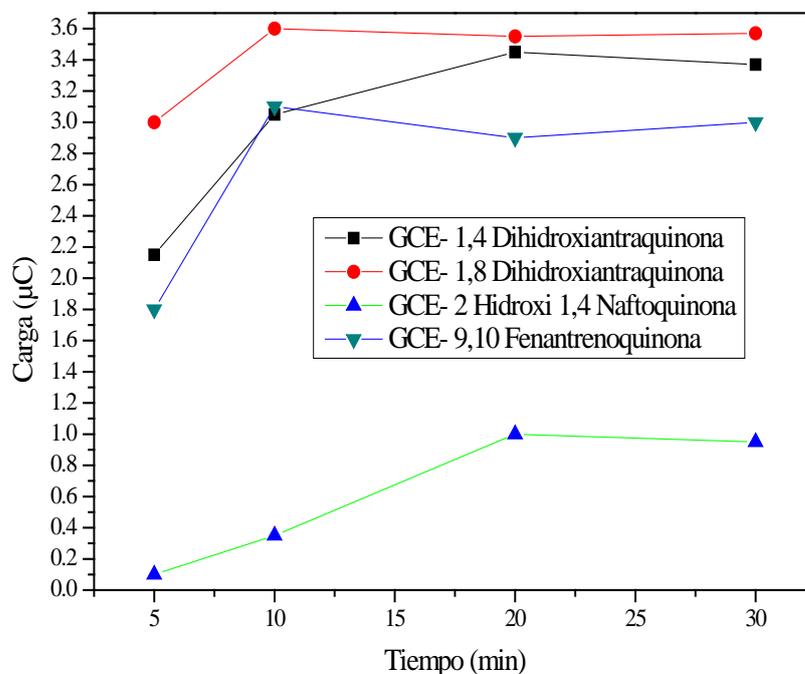


Figura 20. Saturación de la superficie de carbón vítreo al adsorber quinona.

Se realizó el estudio electroquímico a diferentes pH, para observar su influencia en el potencial y corriente de pico de la oxidación/reducción de las quinonas. En la voltamperometría cíclica de 1,8-dihidroxiantraquinona se observa que al aumentar el pH, los picos de corriente de oxidación/reducción disminuyen, como vemos en la Figura 21, debido a que se desprotonan los $-OH$ y el agua encapsula a estas especies orgánicas hacia la solución¹³¹. El pico de corriente es más alto a pH 0,3, esto indica que la oxidación-reducción

involucra un mecanismo de $2 e^-$ y $2 H^+$, por otro lado, a pH mayores sus picos son pequeños debido a que siguen un mecanismo de $2e^-$.

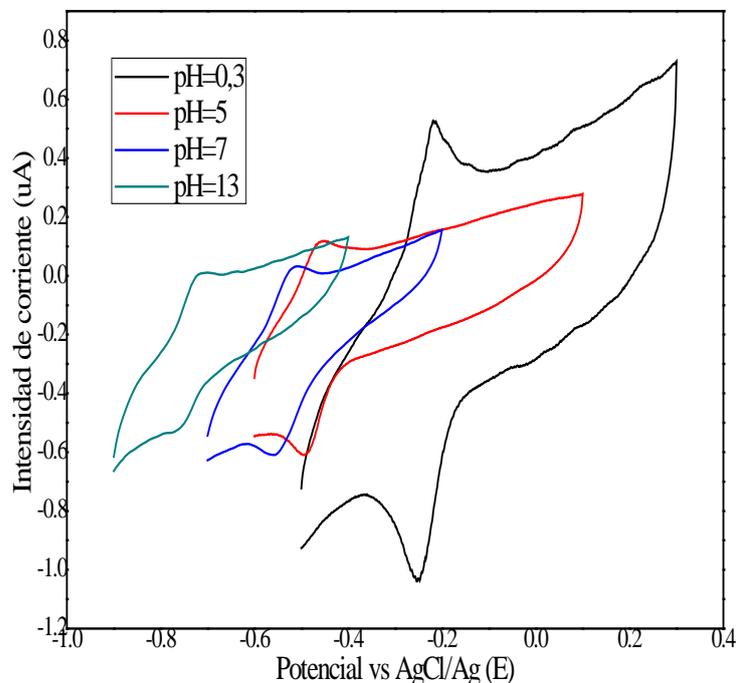


Figura 21. Desplazamiento de los picos oxidación/reducción de la 1,8-dihidroxiantraquinona en diferentes pH, $v=20 \text{ mVs}^{-1}$, primer ciclo.

En las voltamperometrías cíclicas de la 1,4-dihidroxiantraquinona en diferentes pH, en la Figura 22, se observa que igualmente una disminución de los picos de corriente oxidación/reducción al aumentar el pH, posiblemente debido a la desorción de la molécula oxidada al ser encapsulada por el agua. Además, vemos una separación de los picos de oxidación/reducción aumenta, haciendo un proceso irreversible a pH altos.

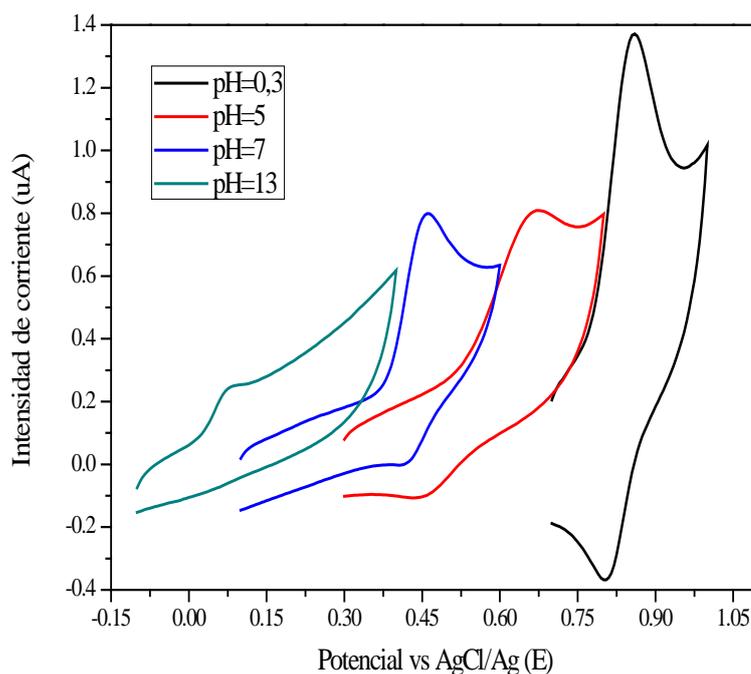


Figura 22. Desplazamiento de los picos oxidación/reducción de la 1,4-dihidroxiantraquinona en diferentes pH, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, primer ciclo.

En las voltamperometrías cíclicas de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona en diferentes pH, Figura 23, se observa que igualmente una disminución de los picos de corriente oxidación/reducción al aumentar el pH, debido al encapsulamiento de la quinona oxidada por el agua, retirándolo de la superficie del carbón vítreo.

Por otro lado, la corriente capacitiva crece al aumentar el pH. Las pocas especies oxidadas que se encuentran en la superficie del carbón vítreo, pueden almacenar mayor cantidad de carga eléctrica¹³². Algunas especies orgánicas electroactivas se aprovechan para construir capacitores¹³².

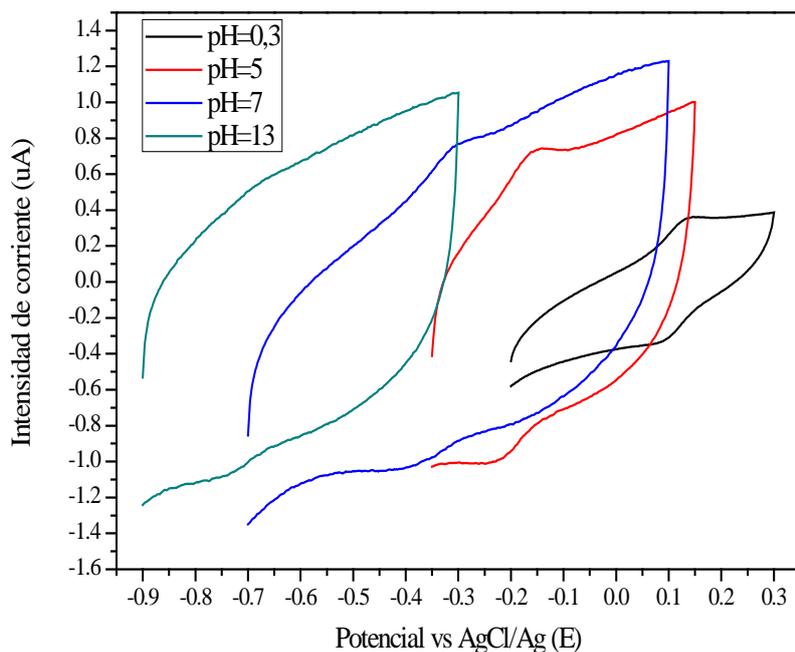


Figura 23. Desplazamiento de los picos oxidación/reducción de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona en diferentes pHs, $v=20 \text{ mVs}^{-1}$, primer ciclo.

En las voltamperometrías cíclicas de la 9,10-fenantrenquinona en diferentes pH, en la Figura 24, se observa que igualmente una disminución de los picos de corriente oxidación/reducción al aumentar el pH, esta especie electroactiva los picos caen abruptamente, debido a que pH muy ácidos el mecanismo de oxidación/reducción involucra la protonación del grupo -C=O aumentando así la corriente, además de ser un proceso reversible. Al aumentar el pH, la concentración de protones es baja, entonces el mecanismo de $2e^- + 2H^+$ no se dará, pero si un mecanismo de $2e^-$.

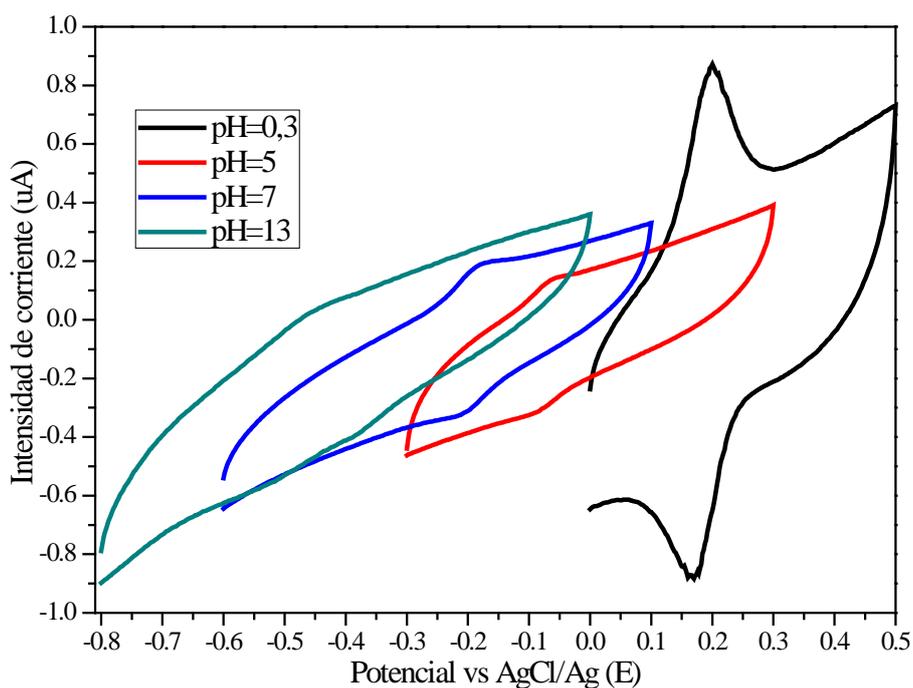
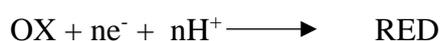


Figura 24. Desplazamiento de los picos oxidación/reducción de la 9,10-fenantrenquinona en diferentes pH, $v=20 \text{ mVs}^{-1}$, primer ciclo.

Lo que se observa, principalmente, es un corrimiento catódico para la oxidación/reducción de las diferentes quinonas, de acuerdo a la fórmula derivada de Nerst relacionada al pH, es la siguiente ecuación:



$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{\text{OXI} \cdot [\text{H}^+]}{\text{RED}} \right) = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{\text{OXI}}{\text{RED}} \right) + \frac{0.059}{n} \log [\text{H}^+]$$

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{\text{OXI}}{\text{RED}} \right) - \left(-\frac{0.059}{n} \log [\text{H}^+] \right) = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{\text{OXI}}{\text{RED}} \right) - \frac{0.059}{n} \text{pH}$$

Como vemos en la ecuación en reacciones redox que involucran protones, a pH muy altos los potenciales de reducción/ oxidación se desplazan a potenciales negativos¹³³.

4.3.2. Estudio electroquímico del HNQ adsorbido en MWCNT, MWCNT-COOH, MWCNT-OH, Vulcan XC-72R, óxido grafeno reducido, HPC-400.

Se realizó un estudio de la adsorción de quinonas en diferentes tipos de carbono para determinar el soporte más estable para la adsorción de las quinonas. En la Figura 25 se observa que los picos de corriente de la oxidación/reducción de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida en los nanotubos de carbón de pared múltiple (MWCNT), dejan de disminuir en el ciclo 60. Debido a que existe un equilibrio entre la adsorción y desorción de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona en la superficie del electrodo del nanotubo de carbón. Las fuerzas adsorción entre quinona y la superficie del nanotubo, se dan por interacción π - π entre el anillo aromático de la quinona y los átomos de carbono sp^2 . Estas fuerzas de adsorción compiten con la interacción del agua con la quinona adsorbida

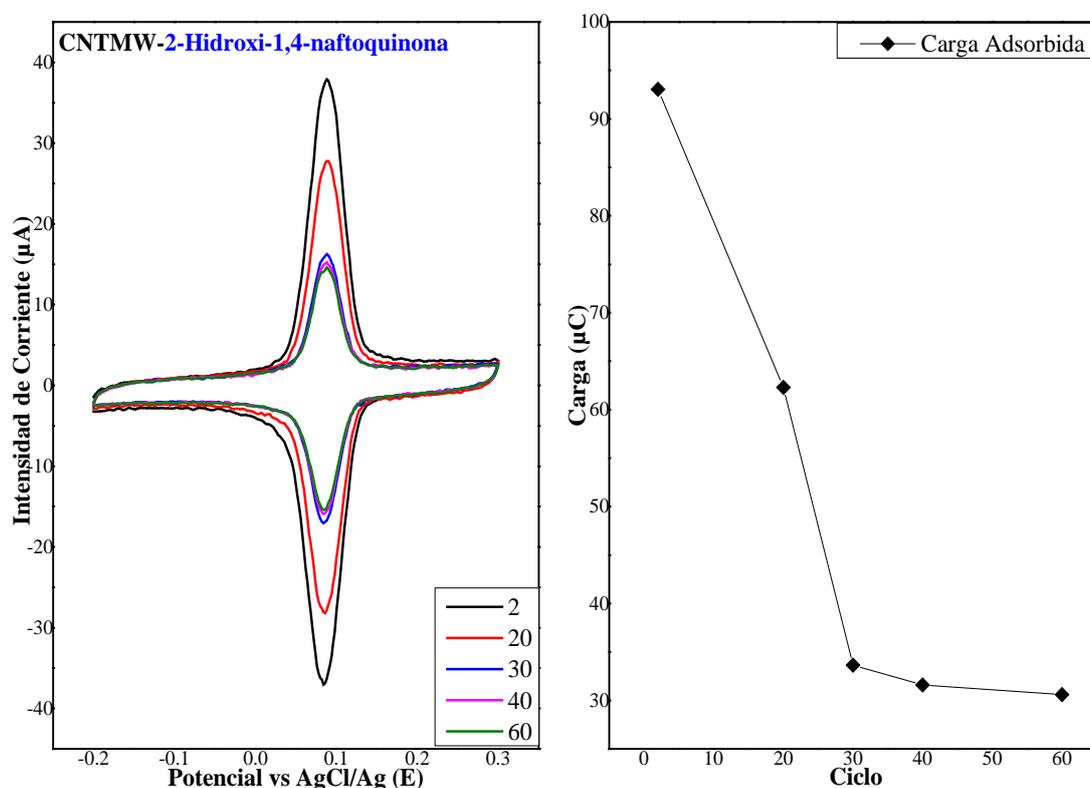


Figura 25. Voltamperometría cíclica del 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida en nanotubos de carbón con pared múltiple, todas en H_2SO_4 0,5 M y velocidad de barrido $v=20$ mVs^{-1} .

En la figura 26 se observa que los picos de corriente de la oxidación/reducción de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida en los nanotubos de carbón de pared múltiple

funcionalizados con grupos $-OH$ (MWCNT-OH) dejan de variar en el ciclo 140. Comparado a los nanotubos sin funcionalizar, las quinonas continúan en desorción porque el nanotubo funcionalizado pierde gran parte de su red de átomos de carbono sp^2 , que le permiten adsorberse con la quinona. Por ello, necesitas más ciclos para alcanzar un equilibrio adsorción-desorción. El proceso de oxidación/reducción es reversible, de acuerdo a $E_{oxidación} - E_{reducción} = 0,089 - 0,084 = 0,005$ V, en el ciclo más estable.

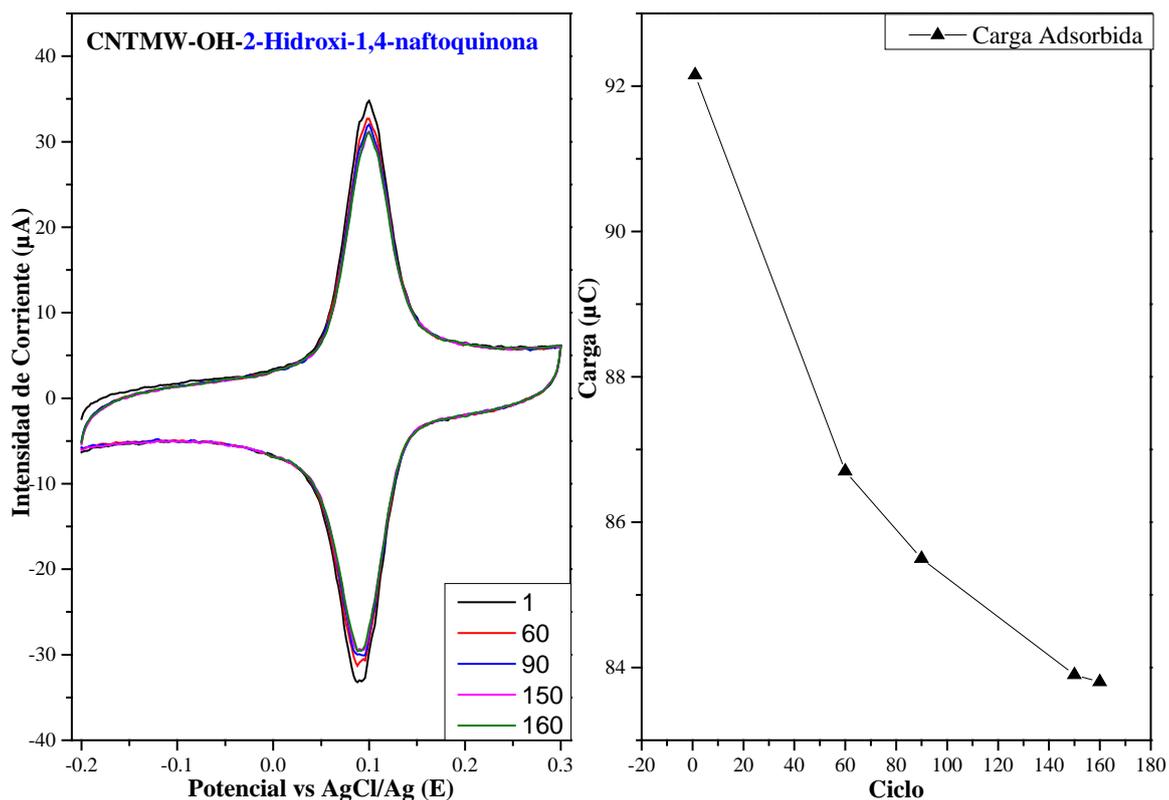


Figura 26. Voltamperometría cíclica del 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida en nanotubos de carbón con pared múltiple, todas en H_2SO_4 0,5 M y velocidad de barrido $v=20$ mVs^{-1} .

En la figura 27 se observa que los picos de corriente de oxidación/reducción de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida en los nanotubos de carbón de pared múltiple funcionalizados con grupos $-COOH$ (MWCNT-COOH) dejan de variar en el ciclo 20. La funcionalización de este material rompe la red de átomos de carbono sp^2 necesaria para la interacción $\pi-\pi$ con el anillo aromático de la quinona. En el VC, la quinona oxidada perderá su hidrogeno necesario para la interacción puente de hidrógeno, está interacción disminuirá.

La desorción continuara hasta alcanzar un equilibrio. El proceso de oxidación/reducción es reversible, de acuerdo a $E_{\text{oxidación}} - E_{\text{reducción}} = 0,089 - 0,079 = 0,010$ V, en el ciclo más estable.

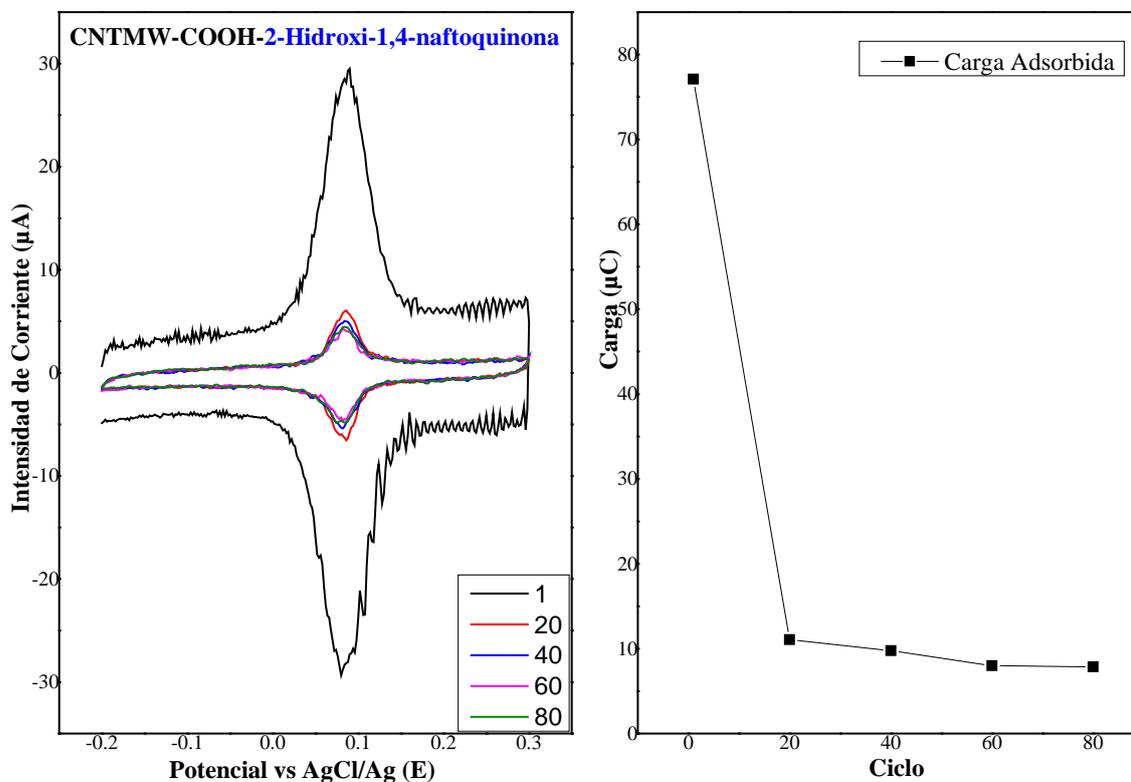


Figura 27. Voltamperometría cíclica del 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida en nanotubos de carbón de pared múltiple, funcionalizados con grupos $-\text{COOH}$ (MWCNT-COOH), todas en H_2SO_4 0,5 M y velocidad de barrido $v=20$ mVs^{-1} .

También comparamos otros materiales como vemos en la Figura 28, se observa que los picos de corriente de oxidación/reducción de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida en óxido de grafeno reducido (rGO) dejan de variar en el ciclo 110. El óxido de grafeno reducido, posee una red de átomos de carbono sp^2 con menos defecto, la interacción π - π entre el anillo aromático de la quinona será mejor comparado a los nanotubos de carbón de pared múltiple funcionalizados, sin embargo, la desorción es significativa y presenta mucho ruido en el voltamperograma. El proceso de oxidación/reducción es reversible, de acuerdo a $E_{\text{oxidación}} - E_{\text{reducción}} = 0,093 - 0,068 = 0,025$ V (aproximadamente), en el ciclo más estable.

El Vulcan XC-72R es polvo de carbón con gran área superficial usada como material de soporte. En la Figura 29, los picos de corriente de oxidación/reducción de la 2-hidroxi-1,4-

naftoquinona adsorbida en Vulcan XC-72 dejan de variar en el ciclo 100. La gran El proceso de oxidación/reducción es reversible, de acuerdo a $E_{\text{oxidación}} - E_{\text{reducción}} = 0,100 - 0,079 = 0,021$ V (aproximadamente), en el ciclo más estable.

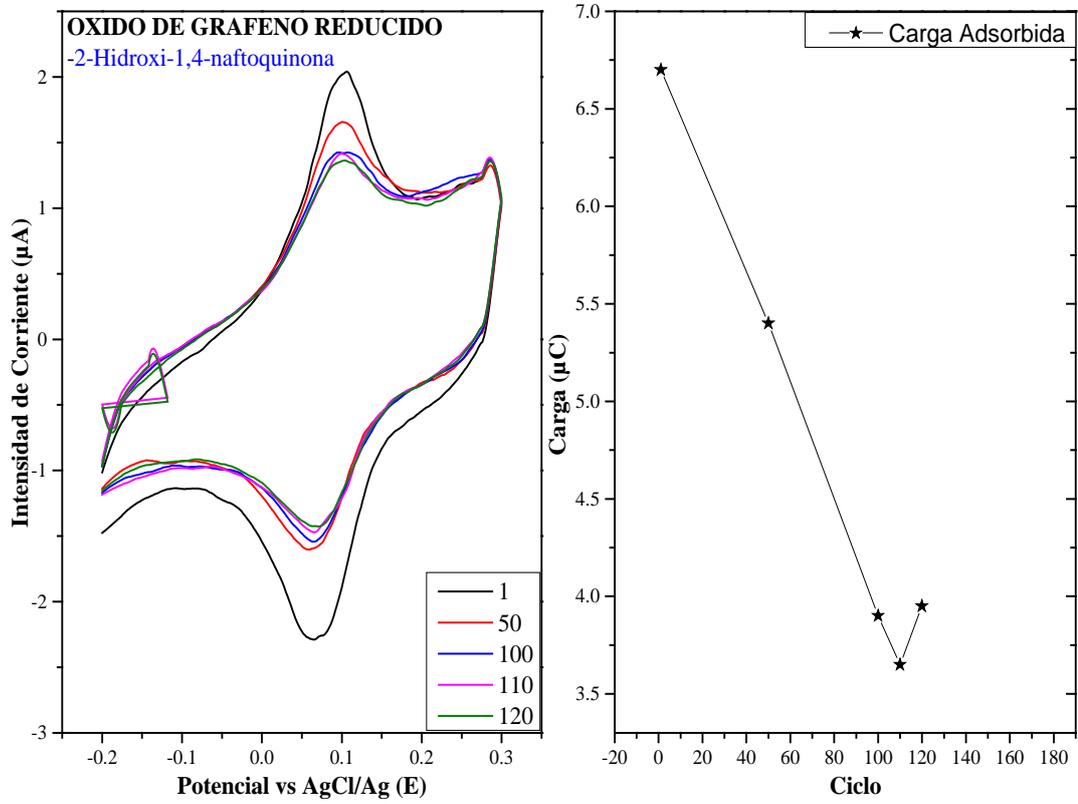


Figura 28. Voltamperometría cíclica del 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida en óxido de grafeno reducido (rGO), todas en H_2SO_4 0,5 M y velocidad de barrido $v=20$ mVs^{-1} .

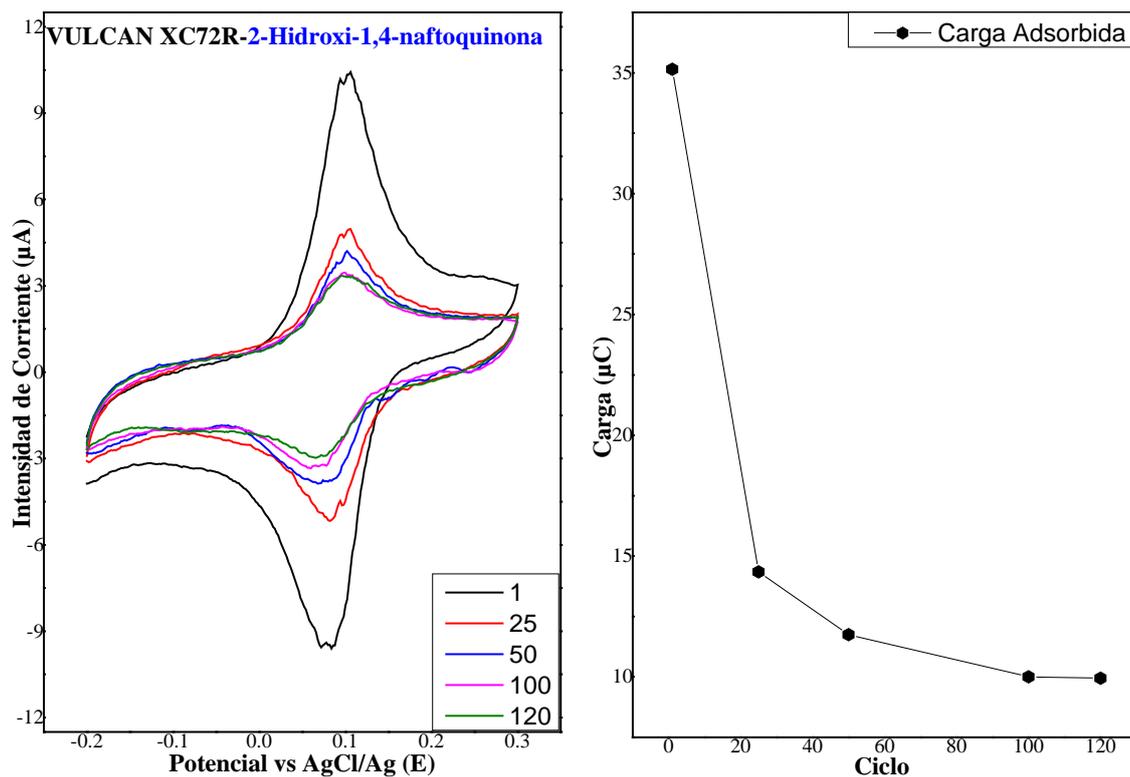


Figura 29. Voltamperometría cíclica del 2-Hidroxi-1,4-Naftoquinona adsorbida en Vulcan XC-72, todas en H_2SO_4 0,5 M y velocidad de barrido $v=20 \text{ mVs}^{-1}$.

El carbón poroso jerarquizado (HPC), como se observa en la Figura 30, los picos de corriente de oxidación/reducción de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona adsorbida en carbón poroso jerarquizado, dejan de variar en el ciclo 50. Los poros del carbón permiten adsorber una gran cantidad de especies orgánicas. El proceso de oxidación/reducción es reversible, de acuerdo a $E_{\text{oxidación}} - E_{\text{reducción}} = 0,12 - 0,058 = 0,062 \text{ V}$, en el ciclo más estable.

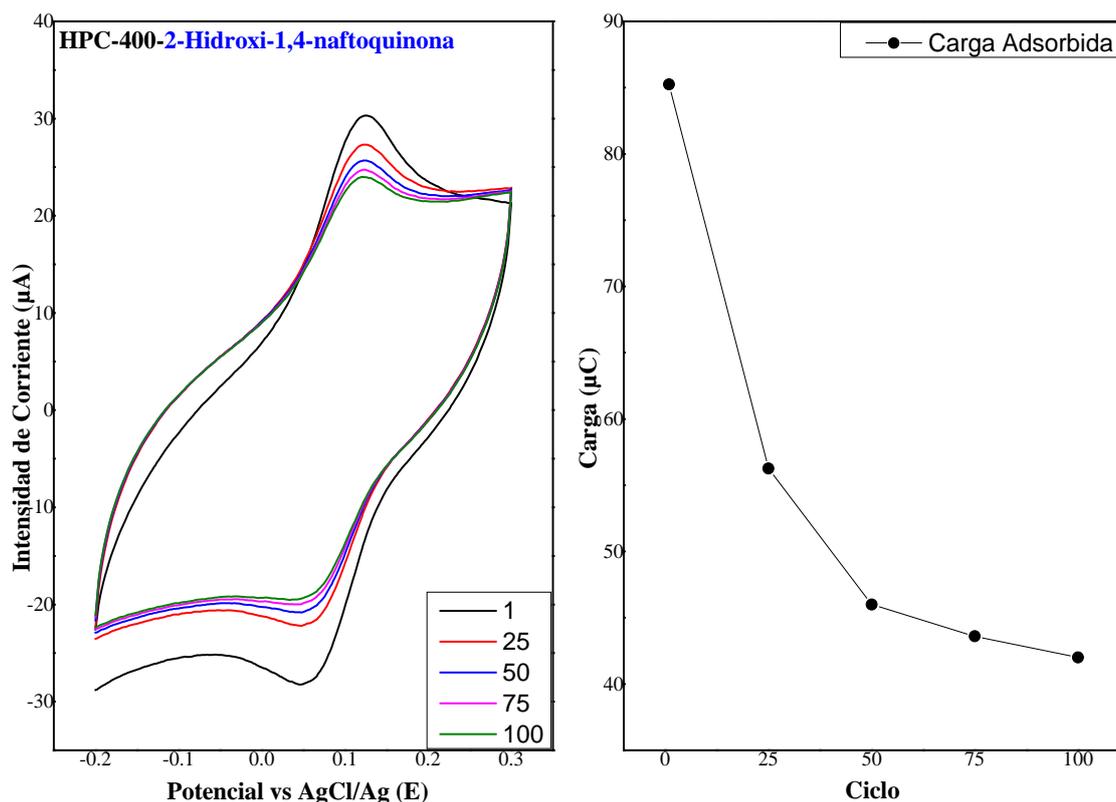


Figura 30. Voltamperometría cíclica del 2-Hidroxi-1,4-Naftoquinona adsorbida en Vulcan XC-72, todas en H_2SO_4 0,5 M y velocidad de barrido $v=20 \text{ mVs}^{-1}$.

De acuerdo a los resultados mostrados se elabora la Tabla 8, la 2-Hidroxi-1,4-Naftoquinona es más estable en los nanotubos de carbón sin funcionalizar y en el carbón poroso jeraquizado-400, debido a que los voltamperogramas son más estables a menores ciclos y poseen una carga adsorbida mayores comparados a los otros materiales de carbono. El CNTMW y HPC-400 son buenos soportes para las quinonas, sus procesos son reversibles de acuerdo a la diferencia de potencial de los picos de oxidación/reducción que se observa en la Tabla 8.

El HNQ y 1,8-DHAQ pueden alcanzar un menor tiempo de saturación de acuerdo al estudio de saturación de quinona al adsorberse en carbón vítreo (Figura 20).

Por ello se usó HNQ y 1,8-DHAQ soportados tanto en CNTMW y HPC-400, para los siguientes estudios con el complejo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$.

Tabla 7. Estudio de la adsorción de HNQ en diferentes materiales de carbono

Materiales de carbono	# Ciclo estable	Carga Adsorbida (μC)	$\Delta E_{\text{OXI-RED}}$ (V)
Carbón vítreo	3	0,98	0.049
MWCNT	60	30,65	0.005
MWCNT-OH	150	83,10	0.005
MWCNT-COOH	20	12,12	0.010
rGO	110	3,75	0.025
VULCAN XC-72R	100	10,60	0.021
HPC-400	100	42.12	0.062

4.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA ADSORCIÓN DE QUINONAS EN MATERIALES DE CARBÓN

4.4.1. Caracterización por espectroscopia FTIR de la adsorción de HNQ y 1,8-DHAQ en la superficie del carbón vítreo.

La caracterización por espectroscopia FTIR permite observar la vibración de algunos grupos funcionales adsorbidos en la superficie del carbón vítreo modificado. En la Figura 31A se observa los grupos funcionales del HNQ, -C=O (3273 cm^{-1}) y -OH (1640 cm^{-1}), esto indica la presencia del 1,8-DHAQ en la superficie del carbón vítreo.

En la Figura 31B, se logra ver una modificación en la superficie del carbón vítreo con HNQ, pero no es posible observar claramente la banda de los grupos funcionales -OH ni -C=O , debido a la degradación del material en la superficie del carbón vítreo.

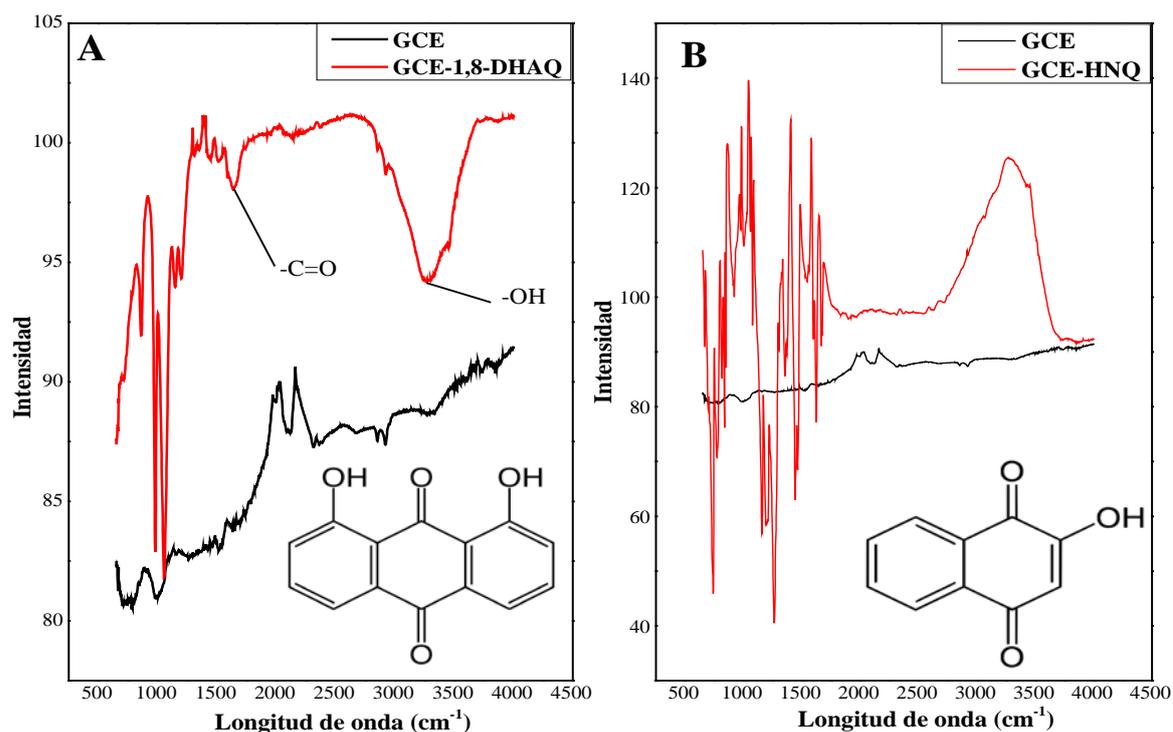


Figura 31.FTIR del carbón vítreo modificado con HNQ y 1,8-DHAQ.

4.4.2. Caracterización por espectroscopia UV-Visible de la solución HNQ+CNT y 1,8-DHAQ+HPC-400

La caracterización por espectroscopia UV-Visible es posible observar en la solución el cromosforo naftoquinona⁹ (HNQ) y antraquinona¹³⁴ (1,8-DHAQ).En la Figura 33A se observa una banda de absorción en 430 nm, perteneciente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático¹³⁴ del 1,8-DHAQ.Al mezclar 2 mg de HPC-400 la absorbancia disminuye posiblemente por la absorción del 1,8-DHAQ en las múltiples cavidades del carbón poroso¹³⁵. En la Figura 33B, el HNQ presenta las bandas de absorción en 337 nm y 450 nm, pertenecen a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente. El HNQ posee un $pK_a = 4$ ¹³⁶, en solución acuosa este se disociara formando dos especies en equilibrio, Figura32, es por ello se existe una segunda banda de absorción⁹. Al mezclar 2 mg de CNTMW la absorbancia disminuye, debido a la absorción del HNQ sobre CNTMW¹³⁷.

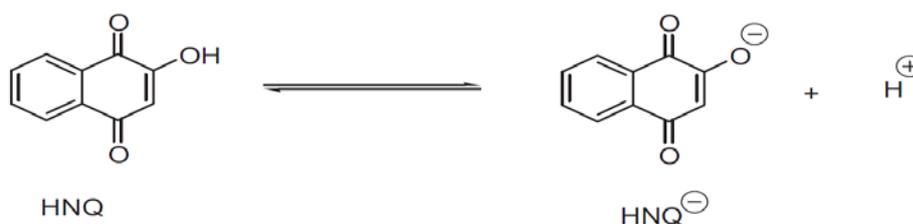


Figura 32.Disociación del HNQ en agua.

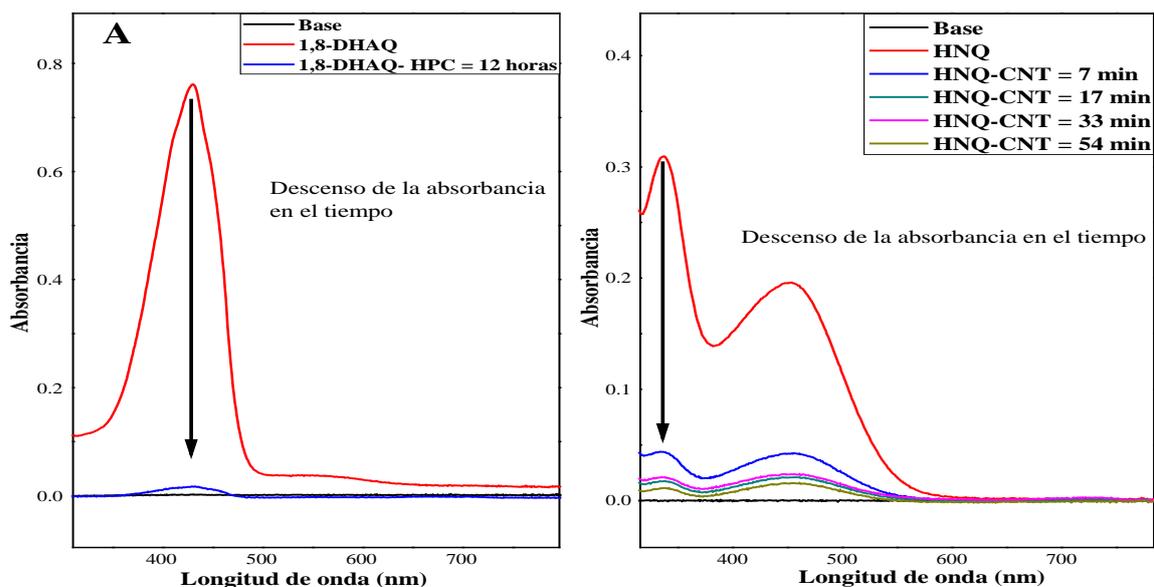


Figura 33. Espectro UV-Visible de 1,8-DHAQ 5×10^{-3} M en acetonitrilo y HNQ 5×10^{-4} M en etanol-agua.

4.5. EVALUACIÓN DE HNQ Y 1,8-DHAQ SOPORTADOS EN CNTMW Y HPC-400 PARA LA DETECCIÓN DE $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$

De acuerdo al diagrama de Pourbaix¹³⁸ (Figura 34) del complejo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, el complejo es estable a pH 5 y puede remover un interferente importante como cianuro (pKa 8,5)¹³⁹. El HNQ-CNTMW-GCE y 1,8-DHAQ-CNTMW-GCE se analizó por potenciometría y amperometría.

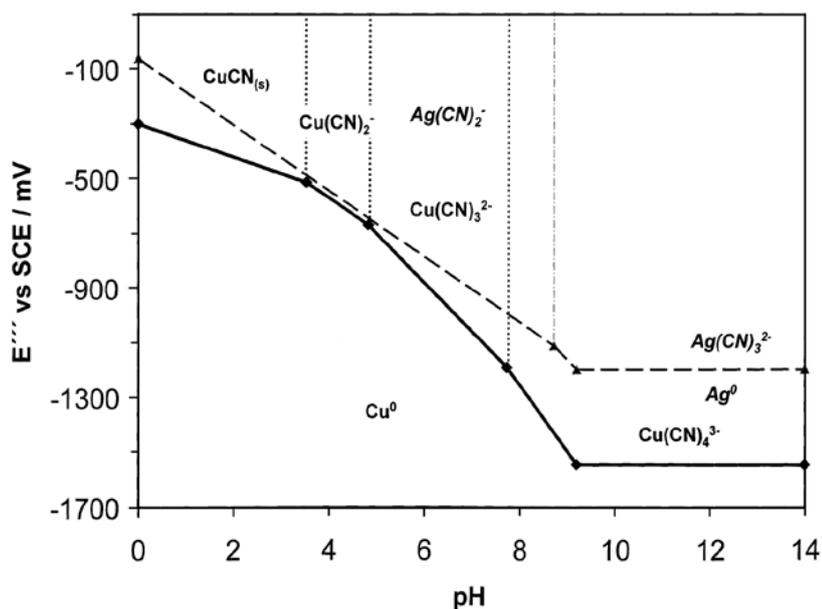


Figura 34. Diagrama de Pourbaix de Cu-CN y Ag-CN.

4.5.1. Evaluación de HNQ-CNTMW-GCE y 1,8-DHAQ-CNTMW-GCE para la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ por potenciometría

La evaluación potenciométrica usando HNQ-CNTMW y 1,8-DHAQ-CNTMW, se realizó de 1×10^{-9} – 1×10^{-5} mol L^{-1} y se midió en un rango de tiempo para observar su estabilización (0-20 minutos).

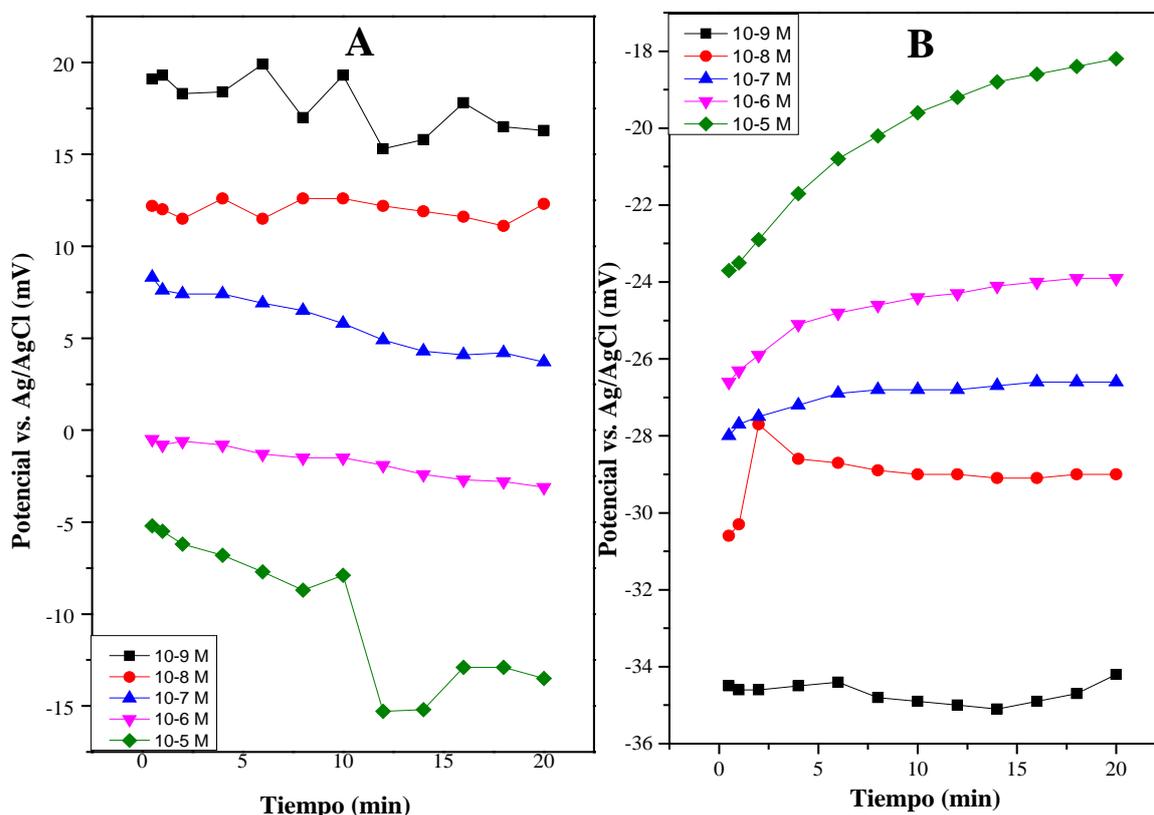


Figura 35. Estabilidad del potencial medido del HNQ-CNT (A) y 1,8-DHAQ-CNT (B) en el tiempo al detectar $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ por potenciometría.

Para la evaluación HNQ-CNTMW-GCE (Figura 35A) se observa que para algunas concentraciones no se alcanza estabilidad (1×10^{-9} M, 1×10^{-8} M y 1×10^{-5} M), posiblemente por la repulsión de Nafión usada para hacer la tinta (carga negativa) con el $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. Para 1,8-DHAQ-CNTMW-GCE (Figura 35B), el potencial medido continúa creciendo (1×10^{-9} M, 1×10^{-8} M, 1×10^{-7} M) y no alcanza una estabilización de la señal.

Sin embargo, se evaluó HNQ-CNTMW-GCE y 1,8-DHAQ-CNT-GCE para un tiempo de 4 minutos (tomar un tiempo mayor para medir, no podría ser propuesto como un sensor) en el mismo rango de concentración por triplicado. En la Figura 36 se observa la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ usando HNQ-CNTMW-GCE (36A) y 1,8-DHAQ-CNT-GCE

(36B) por triplicado, la rectas lineales no presenta repetibilidad, por tanto, no tienen las condiciones necesarias para ser evaluados como sensor para detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$.

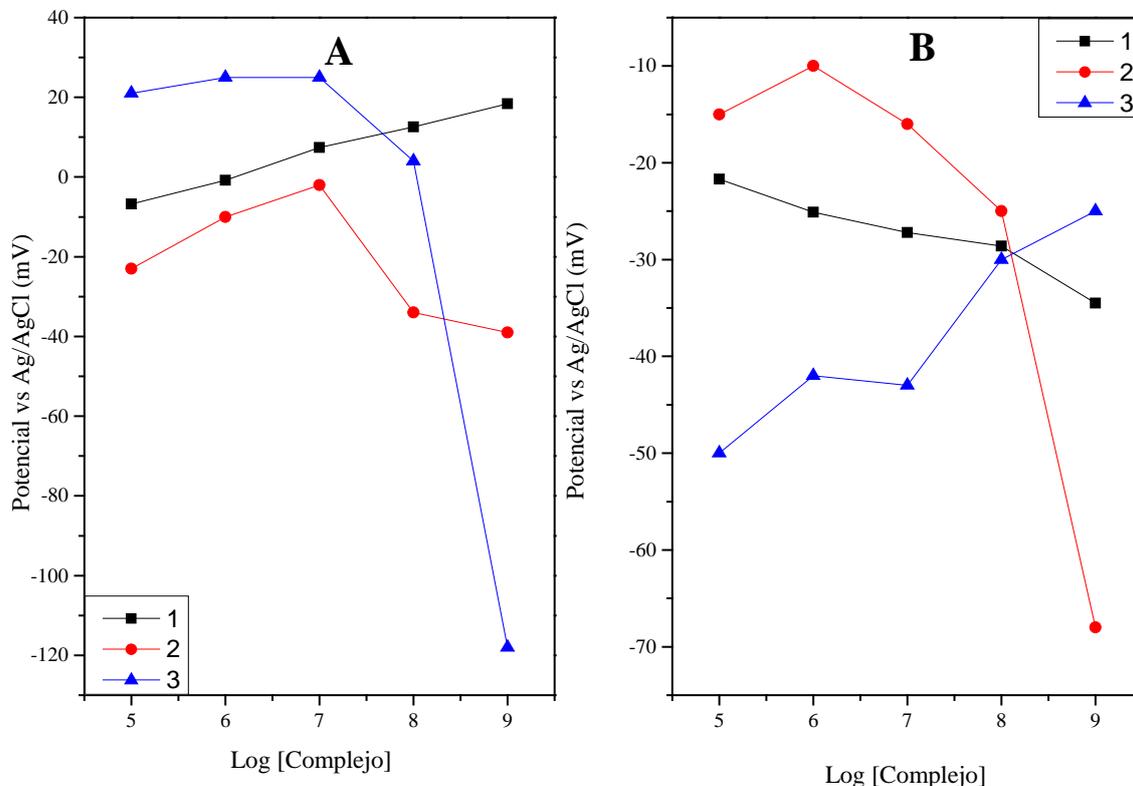


Figura 36. Detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ por potenciometría usando HNQ-CNT (A) y 1, 8-DHAQ-CNT (B), repetición por triplicado.

4.5.2. Evaluación de HNQ-CNTMW-GCE, 1,8-DHAQ-CNTMW-GCE, HNQ-HPC-GCE y 1,8-DHAQ-HPC-GCE para la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ por amperometría.

4.5.2.1. Evaluación de HNQ-CNTMW-GCE, HNQ-CNTMW-GCE, 1,8-DHAQ-CNTMW-GCE, HNQ-HPC-GCE y 1,8-DHAQ-HPC-GCE para la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ por voltamperometría cíclica

Por voltamperometría cíclica se evaluó el comportamiento de HNQ-CNTMW-GCE, 1, 8-DHAQ-CNTMW-GCE, HNQ-HPC-GCE y 1,8-DHAQ-HPC-GCE en un rango de 1×10^{-9} a 1×10^{-5} mol L^{-1} del $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. En la Figura 37, los VC de muestran una oxidación del cianuro a cianato ($A = 0.54$ V, $C = 0.47$ V, $D = 0.51$ V). Sin embargo, no es posible ver en ninguno

la oxidación/ reducción de la quinona adsorbida en el material de carbono, debido posiblemente a la gran ventana de potencial que barre (a excepción de B).

Sin embargo existe, un cambio superficial del material de carbono modificado, que podría indicar la interacción de la quinona con el complejo cobre-cianuro, esta hipótesis se corrobora con un técnica electroanalítica más sensible a la detección de un especie inorgánica como es el complejo metálico, la voltamperometría de pulso diferencial¹⁴⁰.

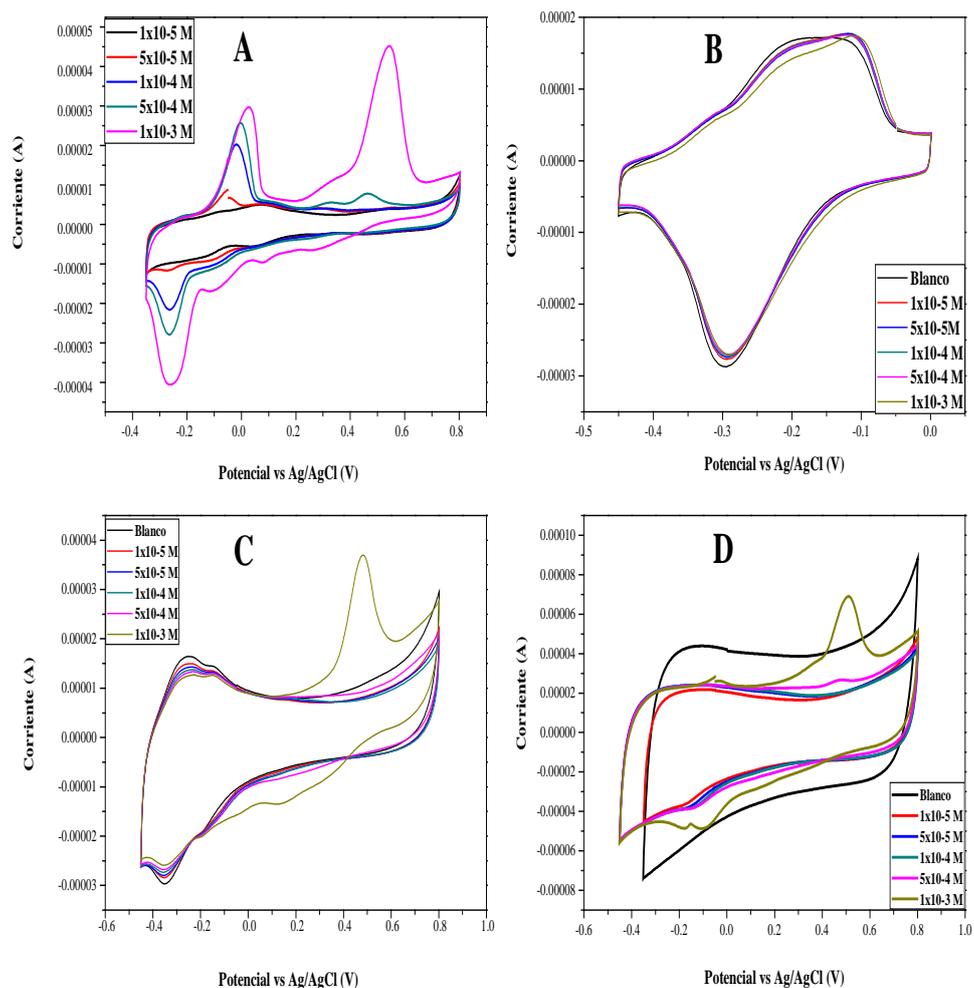


Figura 37. VC de 1,8-DHAQ-CNTMW-GCE (A), HNQ-CNTMW-GCE(B), 1,8-DHAQ-HPC-GCE(C) y HNQ-HPC-GCE(D) al aumentar la concentración de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$.

4.5.2.1. Evaluación de HNQ-CNTMW-GCE, HNQ-CNTMW-GCE, 1,8-DHAQ-CNTMW-GCE, HNQ-HPC-GCE y 1,8-DHAQ-HPC-GCE para la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ por voltamperometría de pulso diferencial.

La evaluación por voltamperometría de pulso diferencial se evaluó el comportamiento de HNQ-CNTMW-GCE, 1,8-DHAQ-CNTMW-GCE, HNQ-HPC-GCE y 1,8-DHAQ-HPC-

GCE al adicionar alícuotas de 1×10^{-9} a 1×10^{-5} mol L⁻¹ del $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. En la Figura 38, los voltamperogramas de muestran una oxidación del cianuro a cianato (A = 0.45 V, C = 0.39 V, D = 0.40 V) en la concentración más alta del $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. Sin embargo, no es posible ver en ningún pico de oxidación del complejo, en el análisis. El pulso diferencial es una técnica muy sensible al cambio superficial de material depositado en la superficie de GCE, controlar la dispersión del carbón modificado con quinona en la superficie no es sencillo, debido a los factores de aglomeración de la tinta como la degradación misma de la quinona al secarla sobre una lámpara infraroja. Por ello se usó para los siguientes electroanálisis un electrodo de pasta de carbón con los materiales de carbono modificados con quinona. De la Tabla 8, se observa que HNQ se adsorbe mayor carga en HPC-400, debido a mayor porosidad comparado al CNTMW, por ello, se evaluara usando 1, 8-DHAQ-HPC y HNQ-HPC como pasta de carbón para el análisis del $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$.

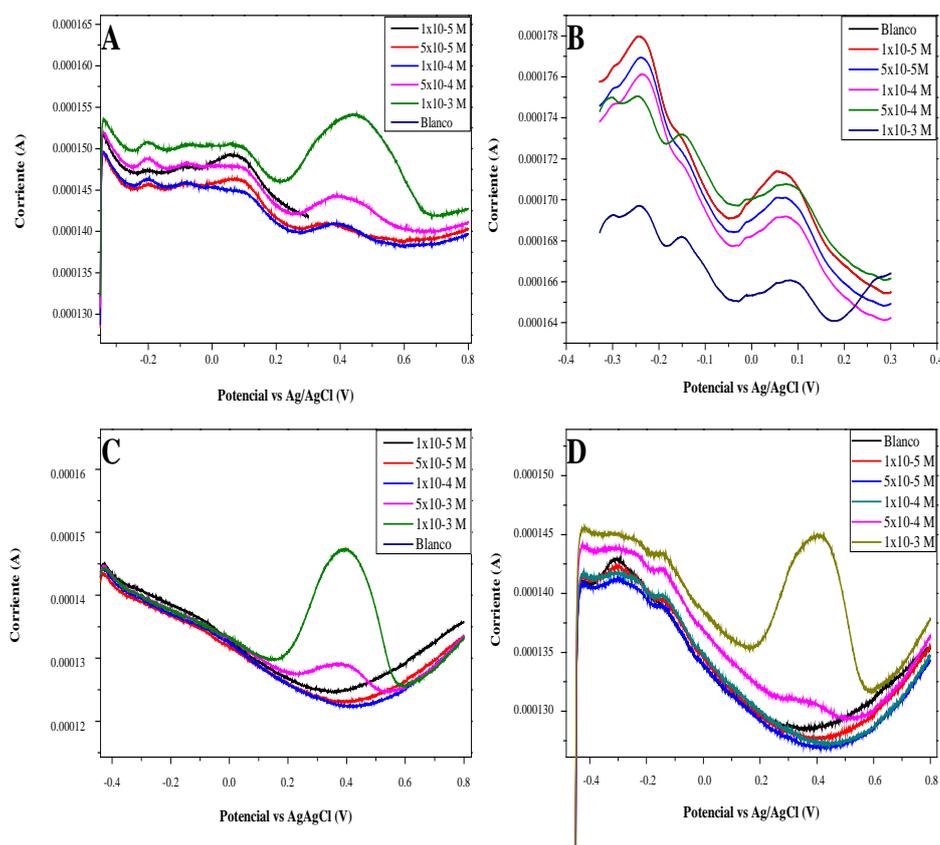


Figura 38. Voltamperometría de pulso diferencial de de 1,8-DHAQ-CNTMW-GCE (A), HNQ-CNTMW-GCE(B), 1,8-DHAQ-HPC-GCE(C) y HNQ-HPC-GCE(D) al aumentar la concentración de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$.

4.5.2.2. Evaluación de HNQ-HPC y 1, 8-DHAQ-HPC como pasta de carbono para la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ por voltamperometría de pulso diferencial.

En esta evaluación de la pasta carbón del HNQ-HPC y 1, 8-DHAQ para la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, se cambió el sentido de barrido de anódico a catódico. En la Figura 38 se observa los picos de reducción $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_3]^-$ a $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2-}$ del 1,8-DHAQ(A) y HNQ-HPC, -0.53 V y -0.25 V respectivamente. Como se observa en la Figura 39, las curvas de calibración de 1,8-DHAQ-HPC presenta una mejor tendencia lineal que HNQ-HPC. Por ello, la evaluación del sensor de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ se centró en usar 1,8-DHAQ para los análisis posteriores.

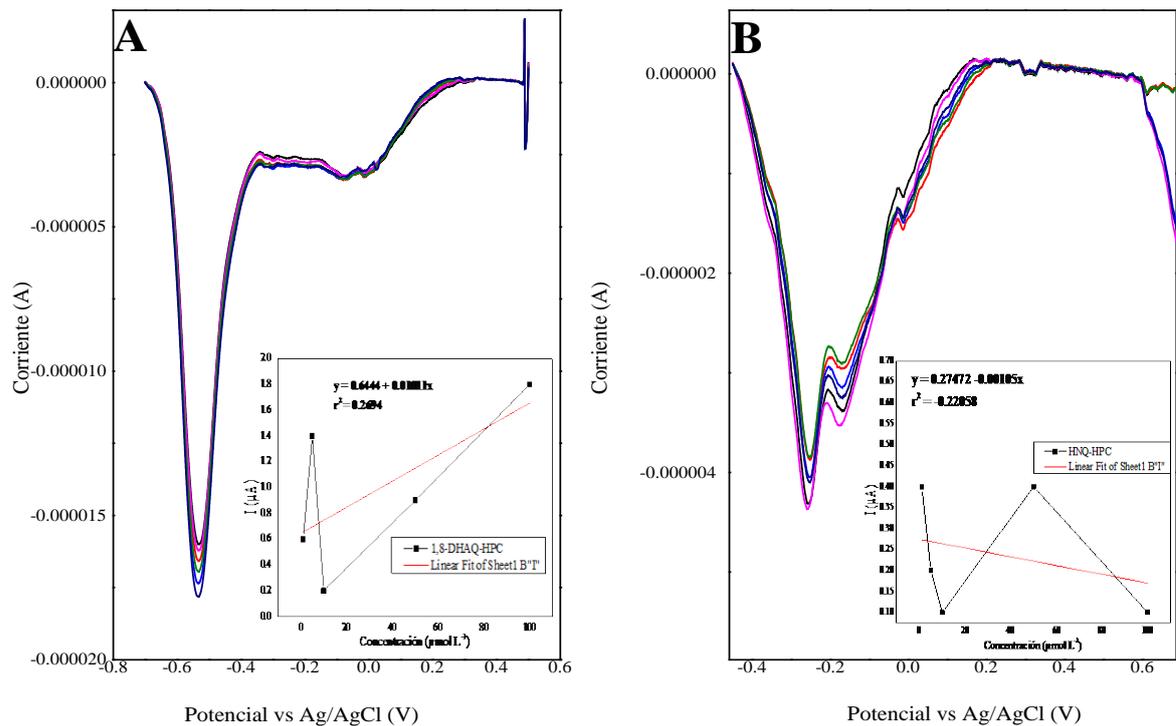


Figura 39. Voltamperogramas de pulso diferencial de la pasta de carbón de HNQ-HPC(A) y 1,8-DHAQ(B) al variar la concentración de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ (a -e: $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹).

4.5.2.3. Optimización del sensor de pasta de carbón 1,8-DHAQ-HPC para la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ por voltamperometría de pulso diferencial.

Se cambió la ventana de barrido a 0.8 a -0.35 V y se aumentó el tiempo del potencial de acumulación a 60 segundos. Se realizó 3 repeticiones de las mediciones.

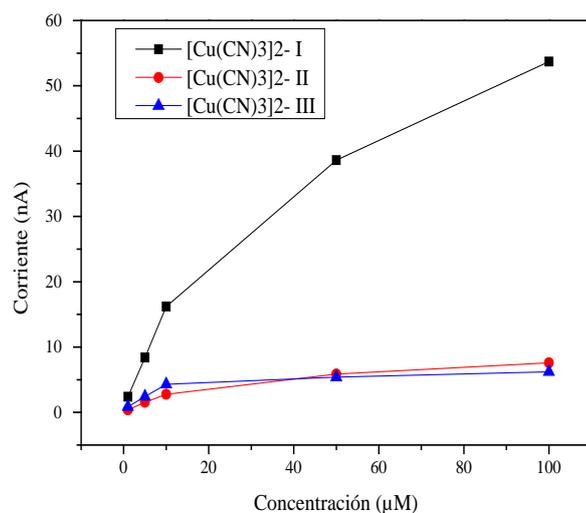


Figura 40. Concentración de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ vs corriente por triplicado.

En la Figura 40, las gráficas de calibración muestran que la corriente es directamente proporcional a la corriente, sin embargo, está lejos de un ajuste lineal necesario para ser llamado sensor. Por ello, se ajustó el rango de concentraciones del complejo de 1×10^{-6} a $15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

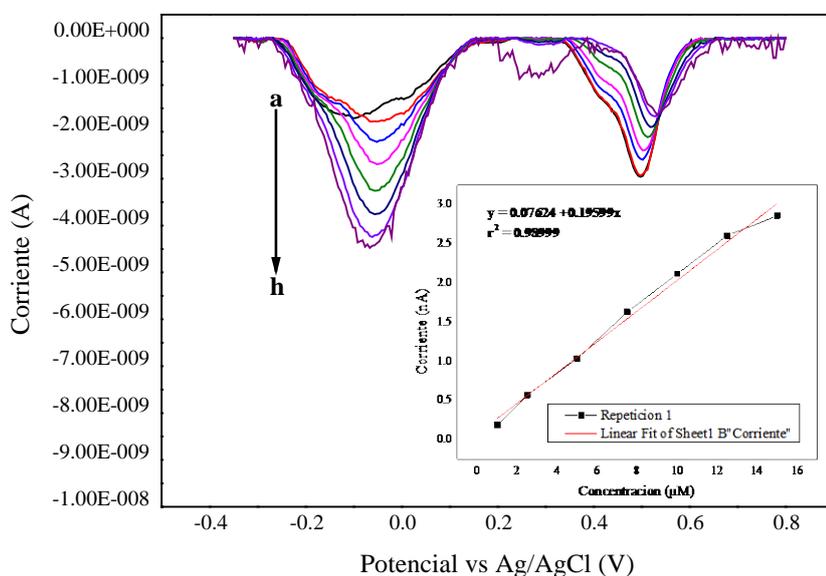


Figura 41. Voltamperogramas de pulso diferencial (DPV) de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ con concentraciones variables (a-h: $0-15 \mu \text{ mol L}^{-1}$) en el sensor HPC-1,8-DHAQ en tampón de fosfato (pH 5.0). En el recuadro se muestra un gráfico de I_{pa} vs. $[[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}] / \mu \text{M}$.

En la Figura 41, la reducción de Cu^{II} a Cu^{I} ocurre en -0.06 V y 1,8-DHAQ en 0.5 V . El incremento de la I_{pa} corresponde al aumento de las alícuotas de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, entonces la gráfica de calibración de I_{pa} vs $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ posee un $R=0.98999$ correspondiente a un ajuste lineal.

4.6. EVALUACIÓN DEL SENSOR 1,8-DHAQ-HPC PARA LA DETECCIÓN DE $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$

4.6.1. Prueba de linealidad

La prueba de linealidad se realizó usando una Prueba F en el rango de 1×10^{-6} a $15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Los datos desarrollados se obtuvo la siguiente Tabla 9 (obtenido de Origin).

Tabla 8. Tabla de Prueba F

	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado principal	Valor F	Prob>F
Dato concatenado	1	16.53182	16.53182	392.34419	3.80E-14
Dato concatenado	19	0.80058	0.04214		
Dato concatenado	20	17.3324			

La condición es:

$$H_0 : \text{la pendiente} \neq 0 \text{ (lineal)} \quad F_{\text{valor}} > F \quad \mathbf{392.34 > 3.80E-14}$$

$$H_1 : \text{la pendiente} = 0 \text{ (no lineal)} \quad F_{\text{valor}} < F$$

De acuerdo a lo calculado la hipótesis nula, se acepta y el ajuste lineal tiene linealidad en el rango de 1×10^{-6} a $15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

4.6.2. Prueba de reproducibilidad

La reproducibilidad se evaluó de tres ajustes lineales, de tres mediciones tomando diferentes muestras de pasta de carbón de 1,8-DHAQ-HPC en el electrodo, evaluados en diferentes días. Se evaluó la desviación estándar residual (RSD) de los 3 ajuste lineales del intercepto y la pendiente, que muestra en la Figura 42. El RSD se obtiene utilizando la siguiente formula:

$$\text{RSD} = \frac{\text{desviacion estandar}}{\text{promedio}} \times 100$$

En la Tabla 10, se observa los resultados del RSD del intercepto y la pendiente, un RSD > 5% se considera que no hay buena reproducibilidad.

Tabla 9. Desviación estándar residual del intercepto y la pendiente de los ajustes lineales.

	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3	RSD
Intercepto	0.03759	0.03965	-0.00314	97.7%
Pendiente	0.18509	0.19724	0.16204	9.85%

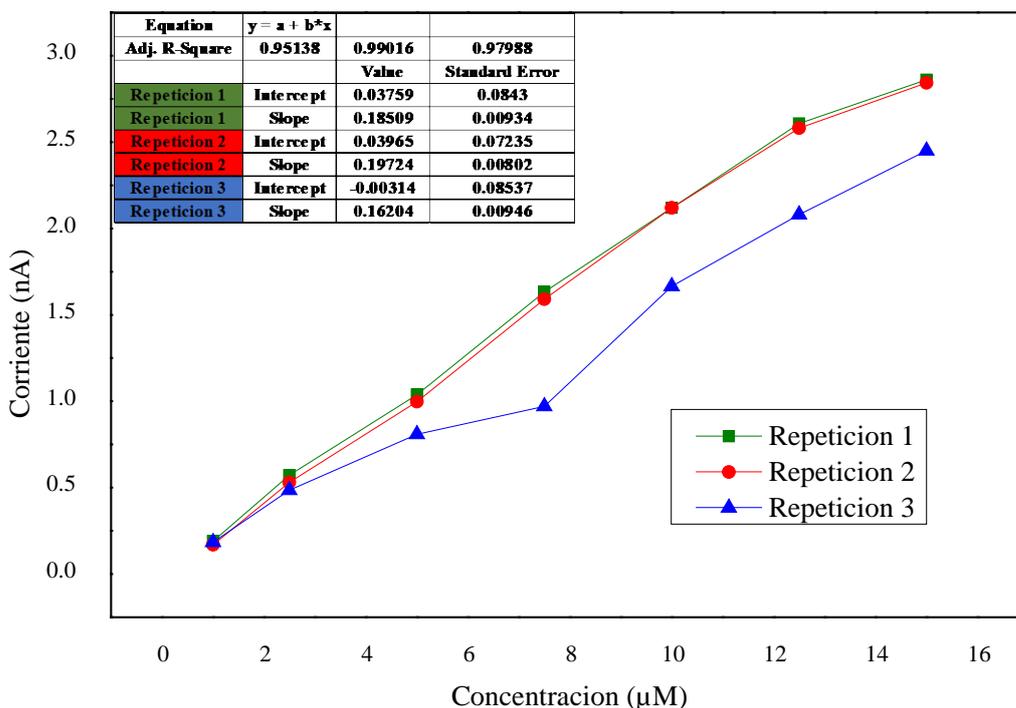


Figura 42. Prueba de reproducibilidad de 3 ensayos en diferentes días usando el sensor pasta de carbón de 1,8-DHAQ-HPC para la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ en PBS (Ph 5).

4.6.3. Límite de detección y cuantificación

El límite de detección y cuantificación se calculó usando un rango de concentración de 1×10^{-6} a 15×10^{-6} mol L⁻¹ del ajuste lineal de la Figura 40 y las ecuaciones de la sección 2.17. La desviación estándar de los blancos se muestra en la siguiente Tabla 11.

Tabla 10. Desviación estándar de la señal de los blancos del ajuste lineal y pendiente.

	1	2	3	Desviación estándar (σ)	Pendiente (m)
Ajuste lineal	1.609	1.603	1.605	0.003	0.19599

Se usará las siguientes fórmulas para hallar el LD y LC:

$$LD = 3,3 \frac{\sigma}{m} \quad \text{y} \quad LC = 10 \frac{\sigma}{m}$$

Se obtuvo $LD = 0.05 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ y $LC = 0.15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

4.6.4. Prueba de interferentes

El sensor de 1,8-DHAQ-HPC, se hizo pruebas de interferentes con diferentes iones como CN^- , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , NO_3^{2-} , $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, para obtener el grado de selectividad en el sensor propuesto, se comparó la cantidad de corriente antes y después de adicionar una alícuota del interferente dado, como vemos en la Figura 43.

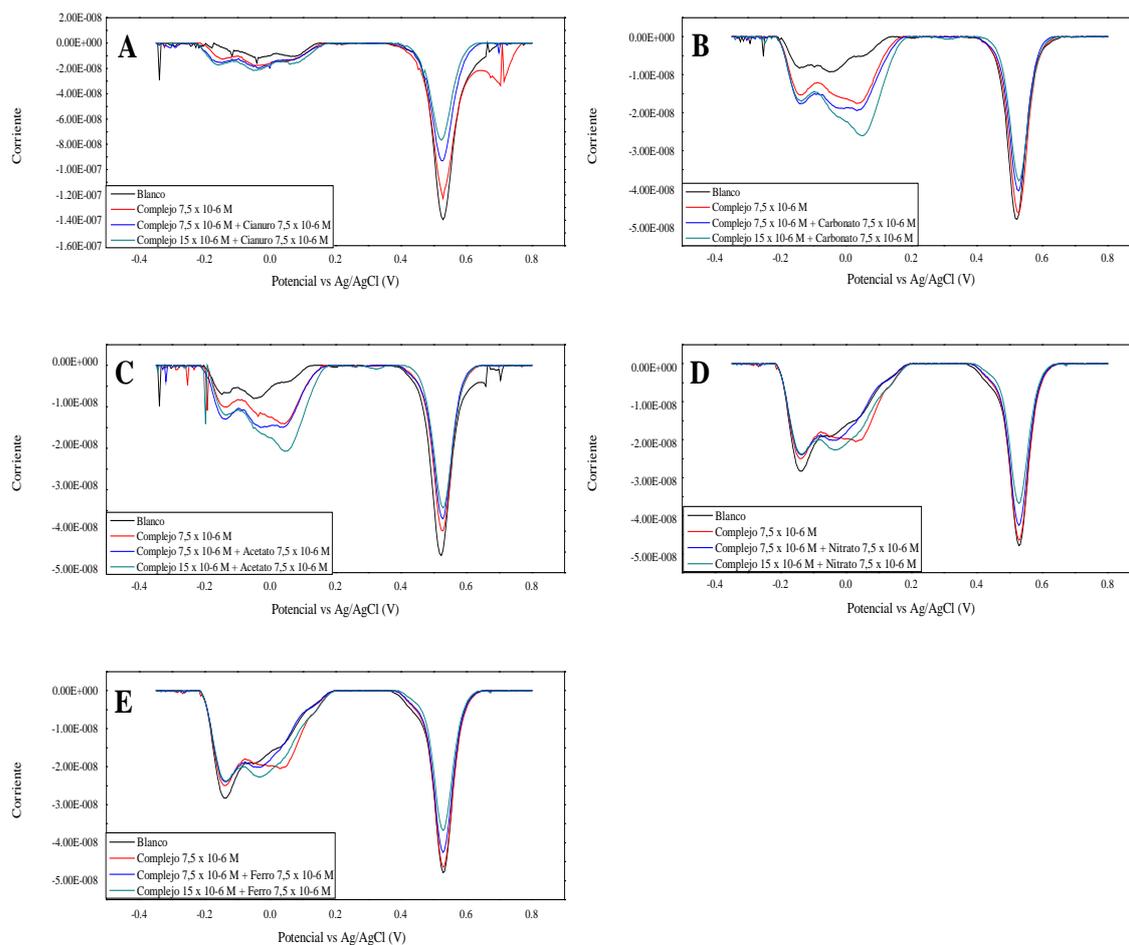


Figura 43. Voltamperometría de pulso diferencial variando las a una concentración de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$: 0 , 7.5×10^{-6} , $15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ en PBS (pH 5) cuando se tiene $7,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

de un interferente : Cianuro (A), Carbonato (B) , Acetato (C) , Nitrato (D) y Hexacianuro Ferroso (E).

En la Figura 44, el histograma la variación de la corriente pico de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ al adicionar diferentes interferentes. En la Tabla 12 se observa que el carbonato ($7.5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$)

Tabla 11. Influencia de los interferentes y porcentaje de error.

Interferente	Cianuro	Carbonato	Acetato	Nitrato	Hexacianuro ferroso
Error (%)	5.14	16.63	5.7	1.17	3.56

posee el mayor %error, por tanto, lo hace un interferente a tomar en cuenta en el momento de realizar la medición en muestras provenientes de aguas de ríos, manantiales, canales.

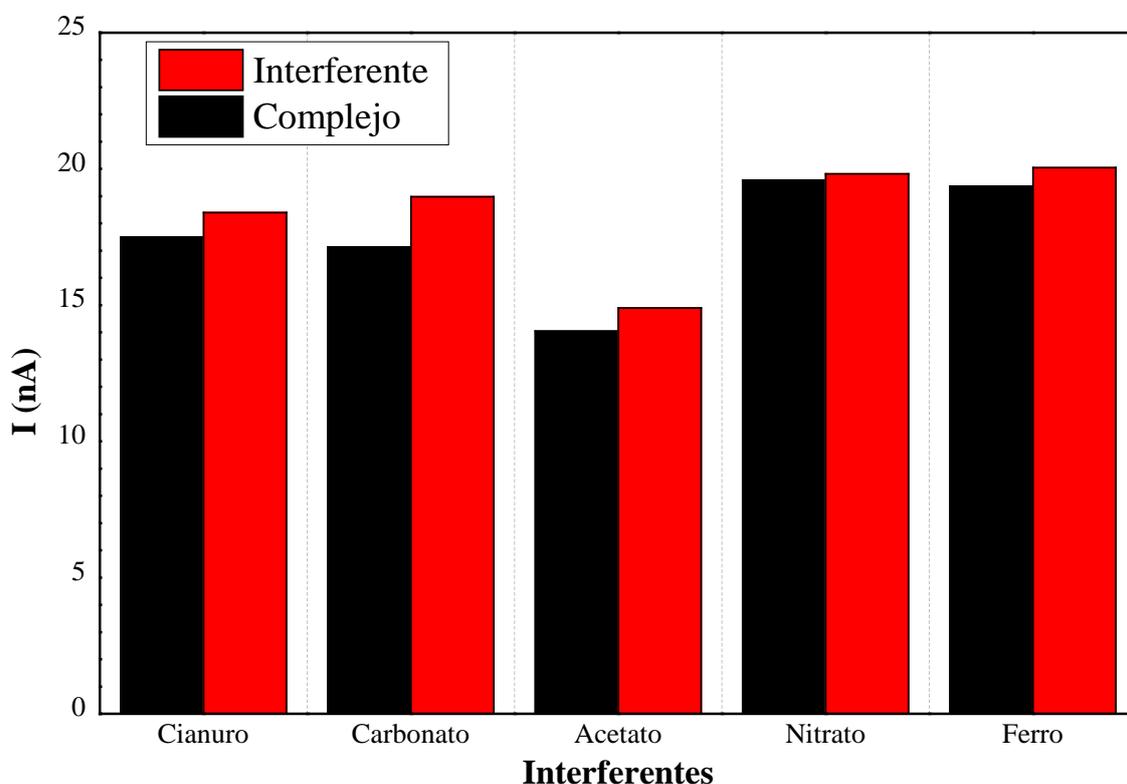


Figura 44. Histograma de los picos de corriente de la detección del complejo ($7.5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ negro) y la presencia de interferentes ($7.5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ rojo).

4.7. MECANISMO DE DETECCIÓN DEL SENSOR 1,8-DHAQ-HPC

En este trabajo de investigación se propone la formación de un complejo entre el cobre y la quinona adsorbida en la superficie del carbón poroso jerarquizado (Figura 45). Al aplicar un potencial de oxidación, 0.8V durante 60 segundos, para la acumulación de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$

produce la oxidación de cobre(I) a cobre (II) ocasiona una inestabilidad del complejo cobre-cianuro¹⁴¹. El debilitamiento del enlace Cu-CN permitirá la disociación del cianuro del cobre y asumimos que el cianuro se oxida a cianato (CN⁻ a CNO⁻)^{142; 143}. Durante el barrido catódico se observa a 0,5 V la disminución del pico de la quinona con el aumento de la concentración del complejo, lo cual se presume una interacción entre la quinona y el ion Cu. Posteriormente se observa un incremento en la intensidad del pico de reducción del cobre a -0,069 V aproximadamente, el incremento es lineal al aumento de concentración (Figura 40).

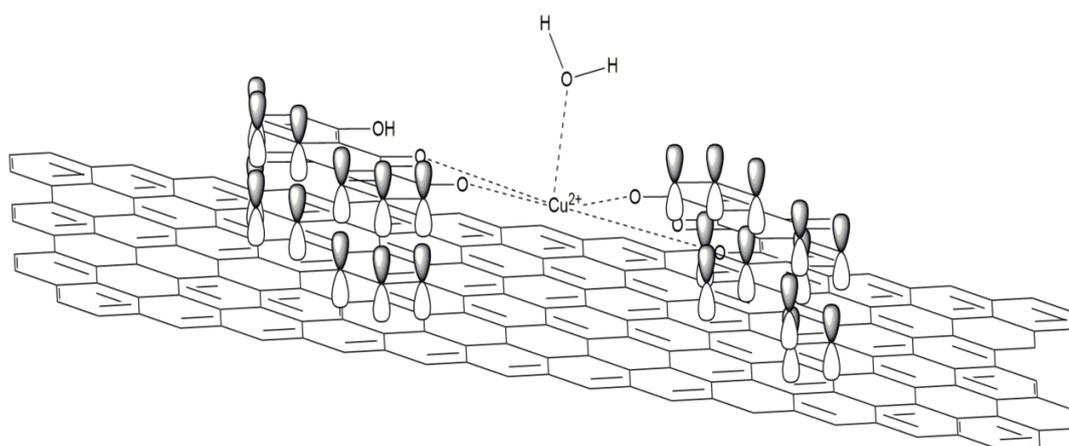


Figura 45. Modelo propuesto para el mecanismo de detección del complejo $[Cu(CN)_3]^{2-}$ en el sensor DHQA.

4.8. EVALUACIÓN DEL SENSOR 1,8-DHAQ-HPC EN MUESTRA DE AGUA CERCANA A UNA MINA

Hualgayoc, es un distrito de la provincia de Hualgayoc, en Cajamarca. La explotación minera trae como consecuencia de problemas ambientales, como contaminación de la tierra y agua de las cercanías de la mina. Algunos contaminantes son especies de cianuro enlazados a metales pesados detectados en el punto de muestreo de la Autoridad Nacional del Agua, (ANA).

4.8.1. Procedimiento en los puntos de muestreo

El muestreo se realizó en un punto de muestreo de la ANA, coordenada UTM – Datum WGS 84, en cada punto se enjuago las botellas con el agua del punto de muestreo. Luego

se tomó 3 muestras de 250 mL y se le adiciono 50 mL de NaOH 0,1 N, para conservar las muestras a un pH adecuado.

4.8.2. Análisis del punto de muestreo

Para el análisis de la muestra de agua se usó: un electrodo Ag/AgCl (KCl 3 M) se utilizó como electrodo de referencia, un electrodo de Platino de gran área superficial como contraelectrodo y como electrodo pasta (diámetro 3 mm). El instrumento utilizado para el estudio fue un potenciostato-galvanostato μ STAT 400, Dropsens. En la celda se adiciono 20 mL de Buffer Fosfato pH=5 y luego se adiciono 500 μ L de la muestra de agua, se agitó 3 minutos. Voltametría de pulso diferencial se usó para para detectar el complejo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, como se observa en la Figura 46.

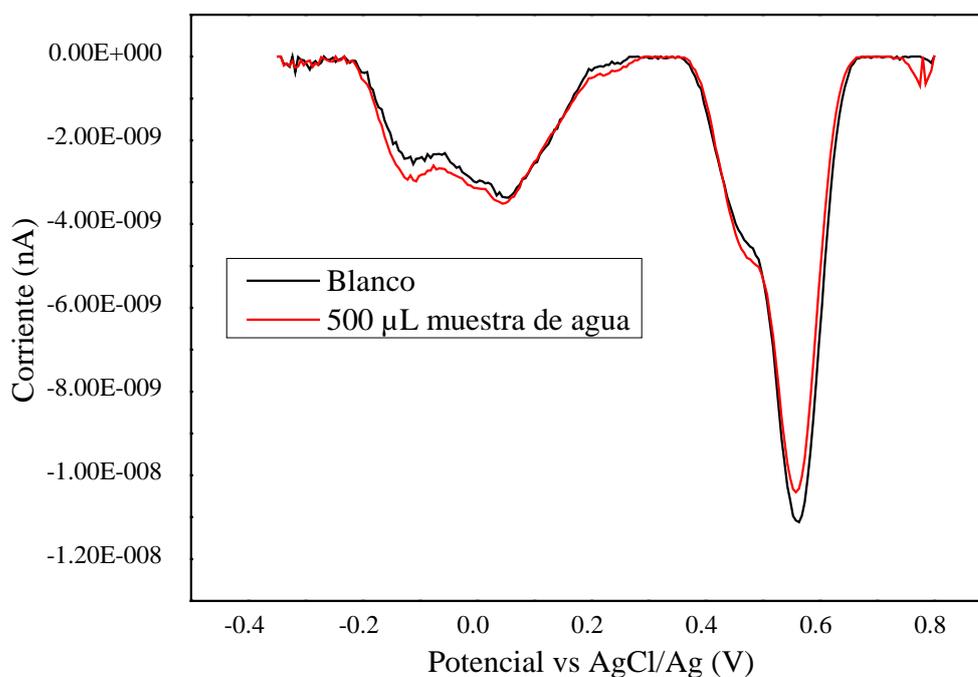


Figura 46. Pulso diferencial al añadir 500 μ L de muestra de agua.

4.8.3. Curvas de calibración del sensor amperométrico

En la Figura 40, el ajuste lineal de la curva de calibración es $y(\text{nA}) = 0.07624 + 0.19599C$. De la Figura 45 se obtiene una variación del corriente debido adición de 500 μ L de muestra de río para luego reemplazar en la ecuación del ajuste lineal.

Calculo de la concentración de cianuro dissociable con ácido débil (cianuro WAD), es:

$$I_{\text{medida}} = 0.49 \text{ nA}$$

Reemplazando en $y(\text{nA}) = 0.07624 + 0.19599.C$, obtenemos:

$$0.49 = 0.07624 + 0.19599.C$$

$$C = 2.11 \mu\text{M}$$

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

- Se sintetizó $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ a partir de CuCN y NaCN .
- Se sintetizó carbón poroso jerarquizado y se caracterizó por microscopia electrónica de barrido.
- El carbón vítreo es un buen material para el estudio de adsorción de quinonas, sin embargo, la carga adsorbida es muy pequeña.
- Las quinonas estudiadas tienen un comportamiento redox dependiente del pH, en solución ácida los picos de oxidación/reducción son más altos comparados a un medio básico.
- El HNQ adsorbido en CNTMW, CNTMW-OH, CNTMW-COOH, Vulcan XC72R, óxido de grafeno reducido, carbón poroso jerarquizado presentan un comportamiento electroquímico diferenciable, es decir, su reversibilidad varía de acuerdo al material.
- La carga adsorbida del HNQ en diferentes materiales de carbono no es igual, siendo en CNTMW ($30,65 \mu\text{C}$) y HPC ($42,12 \mu\text{C}$) donde más se adsorbe.
- El sensor basado en pasta de carbón es mejor que las tintas de carbono, debido a los problemas de dispersión y aglomeración que presentan al realizar detección en agua.
- El sensor de pasta de carbono poroso jerarquizado puede adsorber mayor cantidad de quinonas debido a la gran distribución de poro y su gran área superficial, sin embargo, suelen tener una capacitancia significativa.
- El 1,8-DHAQ-HPC y HNQ-HPC usadas para la detección de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, no presentan el mismo comportamiento electroquímico para cuantificar el complejo. El sensor basado en 1,8-DHAQ-HPC presenta una mejor linealidad al graficar su curva de calibración a comparación del HNQ-HPC.
- La HPC-1,8-DHAQ es un sensor electroquímico relativamente robusto y sensible con un límite de detección $0,05 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, en un rango lineal de hasta 1×10^{-6} a $15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.
- Los interferentes estudiados CN^- , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , NO_3^{2-} , $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, es el carbonato que presenta un error mayor de 10%. Sería un interferente a tomar en cuenta en análisis posteriores.

CAPITULO 6

BIBLIOGRAFIA

1. Miniterio del ambiente. (2015). Limites maximos permisibles para la descarga de efluentes liquidos la actividad minera-metalurgica,.
2. EPA (Environmental Protection Agency). (2010). Toxicological Review of hydrogen cyanide and cyanide salts,, Vol. 2018.
3. Destanoğlu, O. & Gümüş Yılmaz, G. (2016). Determination of cyanide, thiocyanate, cyanate, hexavalent chromium, and metal cyanide complexes in various mixtures by ion chromatography with conductivity detection. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **39**, 465-474.
4. Perú, M. d. a. d. (2017). Estandares de calidad del agua.
5. Dzombak, D. A., Ghosh, R. S. & Wong-Chong, G. M. (2005). *Cyanide in Water and Soil: Chemistry, Risk, and Management*, CRC Press.
6. Shi, K. & Shiu, K.-K. (2004). Adsorption of some quinone derivatives at electrochemically activated glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **574**, 63-70.
7. Zhao, Q.-L., Zhang, Z.-L., Bao, L. & Pang, D.-W. (2008). Surface structure-related electrochemical behaviors of glassy carbon electrodes. *Electrochemistry Communications* **10**, 181-185.
8. Son, E. J., Kim, J. H., Kim, K. & Park, C. B. (2016). Quinone and its derivatives for energy harvesting and storage materials. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 11179-11202.
9. Hijji, Y. M., Barare, B. & Zhang, Y. (2012). Lawsone (2-hydroxy-1,4-naphthoquinone) as a sensitive cyanide and acetate sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **169**, 106-112.
10. Roy, S., Sarkar, B., Bubrin, D., Niemeyer, M., Záliš, S., Lahiri, G. K. & Kaim, W. (2008). Stabilizing the Elusive ortho-Quinone/Copper(I) Oxidation State Combination through π/π Interaction in an Isolated Complex. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 15230-15231.
11. Babula, P., Vanco, J., Krejcova, L., Hynek, D., Sochor, J., Adam, V., Trnkova, L., Hubalek, J. & Kizek, R. (2012). *Voltammetric Characterization of Lawsone-Copper(II) Ternary Complexes and Their Interactions with dsDNA*, 7.
12. Wang, Y., Wang, L., Shi, L. L., Shang, Z. B., Zhang, Z. & Jin, W. J. (2012). Colorimetric and fluorescence sensing of Cu²⁺ in water using 1,8-dihydroxyanthraquinone- β -cyclodextrin complex with the assistance of ammonia. *Talanta* **94**, 172-177.
13. Wang, Y., Sun, H., Hou, L., Shang, Z., Dong, Z. & Jin, W. (2013). 1,4-Dihydroxyanthraquinone-Cu²⁺ ensemble probe for selective detection of sulfide anion in aqueous solution. *Analytical Methods* **5**, 5493-5500.
14. Zahmatkesh, S., Esmailpour, M. & Javidi, J. (2016). 1,4-Dihydroxyanthraquinone-copper(ii) supported on superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂: an efficient catalyst for N-arylation of nitrogen heterocycles and alkylamines with aryl halides and click synthesis of 1-aryl-1,2,3-triazole derivatives. *RSC Advances* **6**, 90154-90164.
15. Xie, F., Koziar, S. A., Lampi, M. A., Dixon, D. G., Warren, N. P., Borgmann, U., Huang, X. D. & Greenberg, B. M. (2006). Assessment of the toxicity of mixtures of copper, 9,10-phenanthrenequinone, and phenanthrene to *Daphnia magna*: evidence for a reactive oxygen mechanism. *Environ Toxicol Chem* **25**, 613-22.
16. Speier, G., Tyeklar, Z., Toth, P., Speier, E., Tisza, S., Rockenbauer, A., Whalen, A. M., Alkire, N. & Pierpont, C. G. (2001). Valence tautomerism and metal-mediated catechol oxidation for complexes of copper prepared with 9,10-phenanthrenequinone. *Inorg Chem* **40**, 5653-9.
17. Bhattacharya, R. & Flora, S. J. S. (2015). Chapter 23 - Cyanide Toxicity and its Treatment A2 - Gupta, Ramesh C. In *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents (Second Edition)*, pp. 301-314. Academic Press, Boston.
18. Karlin, K. D. (2009). *Progress in Inorganic Chemistry*, Wiley.

19. Sullivan, J. B. & Krieger, G. R. (2001). *Clinical Environmental Health and Toxic Exposures*, Lippincott Williams & Wilkins.
20. Xylem Analytics. (2016). Cyanide Analysis Guide.
21. Xu, Z., Chen, X., Kim, H. N. & Yoon, J. (2010). Sensors for the optical detection of cyanide ion. *Chemical Society Reviews* **39**, 127-137.
22. Lottermoser, B. (2010). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, Springer Berlin Heidelberg.
23. Hall, A. H., Isom, G. E. & Rockwood, G. A. (2015). *Toxicology of Cyanides and Cyanogens: Experimental, Applied and Clinical Aspects*, Wiley.
24. Guerrero Rojas, J. J. (2013). *Cianuro: Toxicidad y Destrucción Biológica*.
25. ASTM, I. (2016). Standard Guide for Understanding Cyanide Species.
26. California & Gov. (2009). An Overview and Comparison of Methods for Cyanide Analysis.
27. Evered, D. & Harnett, S. (2008). *Cyanide Compounds in Biology*, Wiley.
28. Gibbs, R. D. (1974). *Chemotaxonomy of Flowering Plants*

Four Volumes, McGill-Queen's University Press.

29. Jones, D. A. (1998). Why are so many food plants cyanogenic? *Phytochemistry* **47**, 155-162.
30. Nelson, L. Acute Cyanide Toxicity: Mechanisms and Manifestations. *Journal of Emergency Nursing* **32**, S8-S11.
31. Zdor, R. E. (2015). Bacterial cyanogenesis: impact on biotic interactions. *J Appl Microbiol* **118**, 267-74.
32. Karlsson, H. L. (2004). Ammonia, nitrous oxide and hydrogen cyanide emissions from five passenger vehicles. *Sci Total Environ* **334-335**, 125-32.
33. Borgerding, M. & Klus, H. (2005). Analysis of complex mixtures – Cigarette smoke. *Experimental and Toxicologic Pathology* **57**, 43-73.
34. Young, C. (2001). Cyanide: social, industrial and economic aspects.
35. Pesce, L. D. (2010). Cyanides. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 29.
36. Allen, J. & Strobel, G. A. (1966). The assimilation of H¹⁴CN by a variety of fungi. *Can J Microbiol* **12**, 414-6.
37. Rubo, A., Kellens, R., Reddy, J., Steier, N. and Hasenpusch, W. (2006). Alkali Metal Cyanides. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
38. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2006). Toxicological profile for Cyanide. Atlanta GA, (Department of Health and Human Services, ed.).
39. United State National of Library Medicine. (2006). Toxicology and Environmental Health Information Program. Toxicology Data Network (TOXNET), Vol. 2018.
40. Kjeldsen, P. (1999). Behaviour of Cyanides in Soil and Groundwater: A Review. *Water, Air, and Soil Pollution* **115**, 279-308.
41. Calfee, R. D. & Little, E. E. (2003). The effects of ultraviolet-B radiation on the toxicity of fire-fighting chemicals. *Environ Toxicol Chem* **22**, 1525-31.
42. Paschka, M. G., Ghosh, R. S. & Dzombak, D. A. (1999). Potential Water-Quality Effects from Iron Cyanide Anticaking Agents in Road Salt. *Water Environment Research* **71**, 1235-1239.
43. Grishanov, S. (2011). 2 - Structure and properties of textile materials. In *Handbook of Textile and Industrial Dyeing* (Clark, M., ed.), Vol. 1, pp. 28-63. Woodhead Publishing.
44. Marsden, J. & House, I. (2006). *The Chemistry of Gold Extraction*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.
45. Korte, F., Spittler, M. & Coulston, F. (2000). The Cyanide Leaching Gold Recovery Process Is a Nonsustainable Technology with Unacceptable Impacts on Ecosystems and Humans: The Disaster in Romania. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **46**, 241-245.
46. Lauwerys, R. R. & Hoet, P. (2001). *Industrial Chemical Exposure: Guidelines for Biological Monitoring, Third Edition*, CRC Press.
47. Liebowitz, D. & Schwartz, H. (1948). Cyanide poisoning; report of a case with recovery. *Am J Clin Pathol* **18**, 965-70.

48. Landahl, H. D. & Herrmann, R. G. (1950). Retention of vapors and gases in the human nose and lung. *Arch Ind Hyg Occup Med* **1**, 36-45.
49. Banerjee, K. K., Bishayee, A. & Marimuthu, P. (1997). Evaluation of cyanide exposure and its effect on thyroid function of workers in a cable industry. *J Occup Environ Med* **39**, 258-60.
50. Way, J. L. (1984). Cyanide intoxication and its mechanism of antagonism. *Annu Rev Pharmacol Toxicol* **24**, 451-81.
51. Nyce, D. S. (2004). *Linear Position Sensors: Theory and Application*, Wiley.
52. Jones, D. P. (2010). *Biomedical Sensors*, Momentum Press.
53. Conde, C. P. (1996). *Sensores ópticos*, Universidad de València Servicio de Publicaciones.
54. Carpenter, M. A., Mathur, S. & Kolmakov, A. (2012). *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors*, Springer New York.
55. Sekhar, P. K., Brosha, E. L., Mukundan, R. & Garzon, F. (2010). Chemical sensors for environmental monitoring and homeland security. *The Electrochemical Society Interface* **19**, 35-40.
56. M. Valcárcel, L. d. C. (1994). Sensors in Analytical Chemistry. In *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* (Valcárcel, M. & de Castro, L., eds.), Vol. 16, pp. 13-47. Elsevier.
57. Banica, F. G. (2012). *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley.
58. Bănică, F. (2012). What are Chemical Sensors? In *Chemical Sensors and Biosensors*.
59. Stoytcheva, M. (2011). *Electrochemical Sensors for Environmental Analysis*.
60. Stradiotto, N. R., Yamanaka, H. & Zanoni, M. V. B. (2003). Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **14**, 159-173.
61. Kelada, N. P. (1989). Automated direct measurements of total cyanide species and thiocyanate, and their distribution in wastewater and sludge. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 350-356.
62. Zheng, A., Dzombak, D. A., Luthy, R. G., Sawyer, B., Lazouskas, W., Tata, P., Delaney, M. F., Zilitinkevitch, L., Sebroski, J. R., Swartling, R. S., Drop, S. M. & Flaherty, J. M. (2003). Evaluation and Testing of Analytical Methods for Cyanide Species in Municipal and Industrial Contaminated Waters. *Environmental Science & Technology* **37**, 107-115.
63. American Public Health Association, A. W. & Works Association and Water Environment Federation: Washington. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*,. 20 edit.
64. Method OIA-1677. (2010). Available Cyanide by Ligand Exchange and Flow Injection Analysis (FIA), 2010 edit. (United States Environmental Protection Agency, ed.), Vol. 64.
65. ASTM D 4282-95. (1998). Standard Test Method for Determination of Free Cyanide in Water and Wastewater by Microdiffusion,. In *14.02*, pp. 468-472.
66. Dionex Corporation. (1988). Determination of Metal Cyanides,, Vol. 55.
67. ASTM D 4374-93. (1998). Standard Test Methods for Cyanides in Water-Automated Methods for Total Cyanide, Dissociable Cyanide, and Thiocyanate In *Annual Book of ASTM Standards*. 14.02 vols.
68. United States Environmental Protection Agency. (1983). *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*,.
69. Huang, S., Weis, J. E., Costa, S., Kalbac, M. & Dresselhaus, M. S. (2015). Properties of Carbon: An Overview. In *Electrochemistry of Carbon Electrodes*, pp. 1-30. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
70. Buckley, J. D. & Edie, D. D. (1993). *Carbon-carbon Materials and Composites*, Noyes Publications.
71. Bard, A. J. (1990). *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Taylor & Francis.
72. Adam R. Garfrerick (2012). Modeling Heterogeneous carbon nanotube networks for photovoltaic applications using Silvaco Atlas software. , Naval Postgrade School.

73. Zhang, M. & Li, J. (2009). Carbon nanotube in different shapes. *Materials Today* **12**, 12-18.
74. Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P. & Zhong, Y. L. (2015). Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **20**, 329-338.
75. Fujishima, A., Einaga, Y., Rao, T. N. & Tryk, D. A. (2005). *Diamond Electrochemistry*, BKC.
76. Marinovic, A., Pileidis, F. D. & Titirici, M.-M. (2015). CHAPTER 5 Hydrothermal Carbonisation (HTC): History, State-of-the-Art and Chemistry. In *Porous Carbon Materials from Sustainable Precursors*, pp. 129-155. The Royal Society of Chemistry.
77. K.S. W. Sing, D. H. E., R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. & Rouquerol and T. Siemieniewska. (1985). Reporting Physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,. *Pure & Application Chemical*, **57**, 603-619.
78. Pérez-Rodríguez, S., Pastor, E. & Lázaro, M. J. (2018). Electrochemical behavior of the carbon black Vulcan XC-72R: Influence of the surface chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy* **43**, 7911-7922.
79. Fu, R.-w., Li, Z.-h., Liang, Y.-r., Li, F., Xu, F. & Wu, D.-c. (2011). Hierarchical porous carbons: design, preparation, and performance in energy storage. *New Carbon Materials* **26**, 171-179.
80. Pandolfo, A. G. & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources* **157**, 11-27.
81. Lentz, C. M., Samuel, B. A., Foley, H. C. & Haque, M. A. (2011). Synthesis and Characterization of Glassy Carbon Nanowires. *Journal of Nanomaterials* **2011**, 8.
82. Jenkins, G. M. & Kawamura, K. (1971). Structure of Glassy Carbon. *Nature* **231**, 175.
83. McDermott, M. T., Bélanger, D., Zaghbi, K., Division, E. S. P. E., Division, E. S. B. & Meeting, E. S. (2004). *Electrochemistry of Carbon Materials: Proceedings of the International Symposium*, Electrochemical Society.
84. Zittel, H. E. & Miller, F. J. (1965). A Glassy-Carbon Electrode for Voltammetry. *Analytical Chemistry* **37**, 200-203.
85. Holze, R. (1994). C.M.A. Brett, A.M.O. Brett: *Electrochemistry — Principles, methods and applications*, Oxford University Press, Oxford, ISBN 0-19-855388-9, 1993, 427 pages, £ 25.00. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **98**, 1350-1350.
86. Barbero, C. & Kötz, R. (1993). Electrochemical Activation of Glassy Carbon: Spectroscopic Ellipsometry of Surface Phase Formation. *Journal of The Electrochemical Society* **140**, 1-6.
87. Primo, E. N., Gutiérrez, F., Rubianes, M. D., Ferreyra, N. F., Rodríguez, M. C., Pedano, M. L., Gasnier, A., Gutierrez, A., Eguílaz, M., Dalmasso, P., Luque, G., Bollo, S., Parrado, C. & Rivas, G. A. (2015). Electrochemistry in One Dimension: Applications of Carbon Nanotubes. In *Electrochemistry of Carbon Electrodes*, pp. 83-120. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
88. Pletcher, D. (2015). Carbon Electrodes in Electrochemical Technology. In *Electrochemistry of Carbon Electrodes*, pp. 313-338. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
89. Kong, H., Gao, C. & Yan, D. (2004). Controlled functionalization of multiwalled carbon nanotubes by in situ atom transfer radical polymerization. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 412-413.
90. Gupta, V. & Saleh, T. A. (2011). Syntheses of Carbon Nanotube-Metal Oxides Composites; Adsorption and Photo-degradation. In *Carbon Nanotubes - From Research to Applications* (Bianco, S., ed.), pp. Ch. 17. InTech, Rijeka.
91. Wang, D.-W., Li, F., Liu, M., Lu, G. Q. & Cheng, H.-M. (2008). 3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 373-376.
92. Liang, Y., Wu, D. & Fu, R. (2009). Preparation and Electrochemical Performance of Novel Ordered Mesoporous Carbon with an Interconnected Channel Structure. *Langmuir* **25**, 7783-7785.

93. Weber, W. J. & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* **89**, 31-60.
94. Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* **42**, 83-94.
95. Junko, K. (2006). Anti-Infective Quinone Derivatives of Recent Patents. *Recent Patents on Anti-Infective Drug Discovery* **1**, 113-125.
96. Brown, W., Foote, C., Iverson, B. & Anslyn, E. (2008). *Organic Chemistry*, Cengage Learning.
97. Kim, H.-J. & Han, Y.-K. (2016). How can we describe the adsorption of quinones on activated carbon surfaces? *Current Applied Physics* **16**, 1437-1441.
98. Allred, C. D. & McCreery, R. L. (1992). Adsorption of catechols on fractured glassy carbon electrode surfaces. *Analytical Chemistry* **64**, 444-448.
99. Pan, B. & Xing, B. (2008). Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology* **42**, 9005-9013.
100. Liu, C., Li, F., Ma, L.-P. & Cheng, H.-M. (2010). Advanced Materials for Energy Storage. *Advanced Materials* **22**, E28-E62.
101. Su, D. S. & Schlogl, R. (2010). Nanostructured carbon and carbon nanocomposites for electrochemical energy storage applications. *ChemSusChem* **3**, 136-68.
102. Song, M., Wei, Y., Yu, L. & Tang, X. (2016). The application of prepared porous carbon materials: Effect of different components on the heavy metal adsorption. *Waste Manag Res* **34**, 534-41.
103. Chen, S., Tang, S., Sun, Y., Wang, G., Chen, H., Yu, X., Su, Y. & Chen, G. (2018). Preparation of a Highly Porous Carbon Material Based on Quinoa Husk and Its Application for Removal of Dyes by Adsorption. *Materials (Basel)* **11**.
104. Guilbault, G. G. & Kramer, D. N. (1965). Specific Detection and Determination of Cyanide Using Various Quinone Derivatives. *Analytical Chemistry* **37**, 1395-1399.
105. Zhang, J. (2008). *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer London.
106. Park, J.-E., Song, S. & Shin, I.-S. (2016). Voltammetric Investigation for Electron-Transfer Characteristics of Organic Semiconductors. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE* **11**, 5891-5899.
107. Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T. & Dempsey, J. L. (2017). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* **95**, 197-206.
108. White, R. E. (2009). *Modern Aspects of Electrochemistry* **45**, Springer New York.
109. Molina, A. & González, J. (2016). Pulse voltammetry in physical electrochemistry and electroanalysis. *Monographs in Electrochemistry*.
110. Dahmen, E. A. M. F. (1986). *Electroanalysis: Theory and Applications in Aqueous and Non-Aqueous Media and in Automated Chemical Control*, Elsevier Science.
111. Wang, J. (2006). *Analytical Electrochemistry*, Wiley.
112. Taylor, J. (1987). Quality Assurance of Chemical Measurements—Principles of Measurement Section—Limit of Detection and Limit of Quantitation. Lewis Publishers.
113. Swartz, M. E. & Krull, I. S. (2018). *Analytical Method Development and Validation*, CRC Press.
114. McPolin, O. (2009). *Validation of Analytical Methods for Pharmaceutical Analysis*, Mournie Training Services.
115. Kissinger, P. & Heineman, W. R. (1996). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Second Edition, Revised and Expanded*, Taylor & Francis.
116. Kappenstein, C. & P. Hugel, R. (1978). Existence of the monomeric $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ anion in the solid state. *Molecular structure and disorder of sodium tricyanocuprate(I) trihydrate*, 17.
117. Duke, C. V. A., Miller, J. M., Clark, J. H. & Kybett, A. P. (1988). The adsorption of $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ onto alumina: The existence of both crystalline and solvated forms on the surface. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **44**, 1207-1213.

118. Baena-Moncada, A. M., Planes, G. A., Moreno, M. S. & Barbero, C. A. (2013). A novel method to produce a hierarchical porous carbon as a conductive support of PtRu particles. Effect on CO and methanol electrooxidation. *Journal of Power Sources* **221**, 42-48.
119. Baena-Moncada, A. M., Morales, G. M., Barbero, C., Planes, G. A., Florez-Montañó, J. & Pastor, E. (2013). Formic Acid Oxidation over Hierarchical Porous Carbon Containing PtPd Catalysts. *Catalysts* **3**, 902.
120. Guin, P. S., Das, S. & Mandal, P. C. (2011). Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review. *International Journal of Electrochemistry* **2011**, 22.
121. Kumar, A. S. & Swetha, P. (2011). Simple adsorption of anthraquinone on carbon nanotube modified electrode and its efficient electrochemical behaviors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **384**, 597-604.
122. Wang, J., Tian, B., Nascimento, V. B. & Angnes, L. (1998). Performance of screen-printed carbon electrodes fabricated from different carbon inks. *Electrochimica Acta* **43**, 3459-3465.
123. Adams, R. N. (1958). Carbon paste electrodes. *Analytical Chemistry* **30**, 1576-1576.
124. Kappenstein, C. & Hugel, R. P. (1978). Existence of the monomeric tricyanocuprate(2-) anion in the solid state. Molecular structure and disorder of sodium tricyanocuprate(I) trihydrate. *Inorganic Chemistry* **17**, 1945-1949.
125. Freixedas, F. G., Bauzá, A. C. & Söhnel, O. (2000). *Cristalización en disolución: conceptos básicos*, Reverté.
126. Hefter, G., May, P. M. & Sipos, P. (1993). A general method for the determination of copper(I) equilibria in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1704-1706.
127. Grifasi, F., Priola, E., Chierotti, M. R., Diana, E., Garino, C. & Gobetto, R. (2016). Vibrational–Structural Combined Study into Luminescent Mixed Copper(I)/Copper(II) Cyanide Coordination Polymers. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, 2975-2983.
128. Bensalah, Gadri, Cañizares, P., Sáez, C., Lobato, J. & Rodrigo, M. A. (2005). Electrochemical Oxidation of Hydroquinone, Resorcinol, and Catechol on Boron-Doped Diamond Anodes. *Environmental Science & Technology* **39**, 7234-7239.
129. Wedege, K., Dražević, E., Konya, D. & Bentien, A. (2016). Organic Redox Species in Aqueous Flow Batteries: Redox Potentials, Chemical Stability and Solubility. *Scientific Reports* **6**, 39101.
130. Batchelor-McAuley, C., Li, Q., Dapin, S. M. & Compton, R. G. (2010). Voltammetric characterization of DNA intercalators across the full pH range: Anthraquinone-2, 6-disulfonate and anthraquinone-2-sulfonate. *The Journal of Physical Chemistry B* **114**, 4094-4100.
131. de Souza Gil, E., de Oliveira, S. C. B. & de Oliveira-Brett, A. M. (2012). Hydroxyanthraquinones Carminic Acid and Chrysazin Anodic Oxidation. *Electroanalysis* **24**, 2079-2084.
132. Brousse, T., Cougnon, C. & Bélanger, D. (2018). Grafting of Quinones on Carbons as Active Electrode Materials in Electrochemical Capacitors. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **29**, 989-997.
133. Jürmann, G., Schiffrin, D. J. & Tammeveski, K. (2007). The pH-dependence of oxygen reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes. *Electrochimica Acta* **53**, 390-399.
134. Yoshida, Z. & Takabayashi, F. (1968). Electronic spectra of mono-substituted anthraquinones and solvent effects. *Tetrahedron* **24**, 933-943.
135. Hao, Y., Wang, Z., Wang, Z. & He, Y. (2019). Preparation of hierarchically porous carbon from cellulose as highly efficient adsorbent for the removal of organic dyes from aqueous solutions. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **168**, 298-303.
136. Ashnagar, A. & Shiri, A. (2011). Isolation and characterization of 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone (lawsone) from the powdered leaves of henna plant marketed in Ahwaz city of Iran. *International Journal of ChemTech Research* **3**, 1941-1944.

137. Senthil Kumar, A. & Puchakayala, S. (2011). *Simple adsorption of anthraquinone on carbon nanotube modified electrode and its efficient electrochemical behaviors*, 384.
138. Reyes-Cruz, V., Oropeza, M., Gonzalez, I. & Ponce de León, C. (2002). *Electrochemical recovery of silver from cyanide leaching solutions*, 32.
139. Pérez Domínguez, J. C. & Higuera Cobos, Ó. F. (2008). Comportamiento electroquímico del cianuro. *Ingeniería y Desarrollo*, 63-76.
140. Rasul Jan, M. & Smyth, W. (1984). *Differential-pulse voltammetric study of selected inorganic and organic arsenic compounds at a hanging mercury-drop electrode and its analytical applications*, 109.
141. Wicholas, M. & Wolford, T. (1974). Stable cyanide complexes of copper(II). *Inorganic Chemistry* **13**, 316-318.
142. Socha, A. & Kuśmierk, E. (1996). Electrochemical Oxidation of Cyanide Complexes with Copper at Carbon Fibre. In *Chemistry for the Protection of the Environment 2* (Pawłowski, L., Lacy, W. J., Uchrin, C. G. & Dudzińska, M. R., eds.), pp. 283-293. Springer US, Boston, MA.
143. Osathaphan, K., Chucherdwatanasak, B., Rachdawong, P. & Sharma, V. K. (2008). Effect of ethylenediaminetetraacetate on the oxidation of cyanide in an electrochemical process. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **43**, 295-299.



La Sociedad Mexicana de Electroquímica



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

Otorga el presente

Reconocimiento

A. F. Cornejo Herrera, G. Muedas Taipe, A. La Rosa Toro Gómez, A. M. Baena Moncada

Por su participación en el XXXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 10th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society con el trabajo titulado:

Estudio electroquímico de la estabilidad a diferentes pH, de quinonas adsorbidas sobre electrodos de carbón vítreo

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Presidente
Sociedad Mexicana de Electroquímica
2015-2017



Dr. José Luis Nava Montes de Oca
Presidente
Comité Organizador

Guanajuato, Gto.
Del 5 al 8 de Junio de 2017

DECLARAÇÃO

Declaro para os devidos fins que ANTHONY FÉLIX CORNEJO HERRERA, de nacionalidade peruana, realizou Estágio-sanduiche no Grupo de Eletroanalítica de Araraquara (GEAR) sob minha orientação no período de 15-11-2017 até 22-12-2017, desenvolvendo o projeto intitulado "Nuevos materiales de carbón jerarquizado funcionalizados, como sensor electroquímicos para la detección de cianuro libre y cianuro complejo, (MeCN)_x para monitoreo de agua a nivel ECA" financiado pelo FONDECYT, e para o qual emito esta declaração.

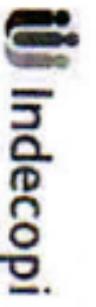
Araraquara, 23 de dezembro de 2017



Prof.^a Dr.^a Maria del Pilar Taboada Sotomayor
Departamento de Química Analítica
Instituto de Química – UNESP Araraquara

Bassia
COORDINADORA GENERAL DEL
PROYECTO 210 - 2015

FINANCIADO POR 210-2015-CIENCIACTIVA



INSTITUTO NACIONAL DE DEFENSA DE LA
COMPETENCIA Y DE LA PROTECCIÓN DE LA
PROPIEDAD INTELECTUAL
Calle de la Prosa N° 104, San Borja

DIRECCIÓN DE INVENCIÓNES Y
NUEVAS TECNOLOGÍAS

Lima, 05 de noviembre de 2018

Exp. N° : 002166-2018/DIN
Fecha de Presentación: 2018-10-25

SOLICITANTE(S) : UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
REPRESENTANTE :
DIRECCIÓN : Av. Túpac Amaru N° 210, 2do Piso, Pabellón Central, RÍMAC - LIMA - LIMA

Se le comunica que a la solicitud de Patente de Invención presentada el día 25 de octubre de 2018,
cuya copia se adjunta, se le ha asignado el N° de Expediente 002166-2018/DIN

M-DIN-0101

Cay

CESAR SECUR...
Especialista 2
Dirección de Invencciones y Nuevas Tecnologías
INDECOPÍ

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
VICE RECTORADO DE INVESTIGACIÓN
Oficina de Gestión de la Investigación

RECIBIDO

FECHA: 9/11/18 HORA: