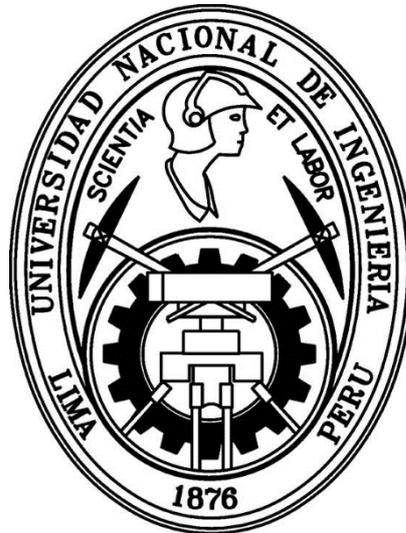


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“DESARROLLO DE SENSORES BASADOS EN  
NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE PLATA  
SOPORTADOS EN CARBONES NANOPOROSOS PARA LA  
DETECCIÓN DE CIANURO LIBRE”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

**ANDY ALFREDO CARDENAS RIOJAS**

**ASESORA:**

Dra. ANGÉLICA MARÍA BAENA MONCADA

LIMA – PERÚ

2019

***DEDICATORIA:***

El presente trabajo se lo dedicó a mi familia por su apoyo incondicional

## **AGRADECIMIENTO**

Tengo el agrado de manifestar mi gratitud a las personas que me apoyaron durante este largo camino y quisiera comenzar agradeciendo mucho a mi familia, que siempre me están apoyando en todo momento.

Agradecer de manera muy especial a mi asesora la Dra. Angélica María Baena Moncada, por su apoyo mostrado y su confianza brindada en todo momento en la realización y dirección de este trabajo de tesis de maestría.

Agradecer al Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez, por orientarme y apoyarme, durante todo este tiempo trabajo.

Agradecer a la Dra. María del Pilar Taboada Sotomayor, por su apoyo, y permitirme realizar una estancia en el Grupo de Electroanalítica de Araraquara – GEAR del Instituto de Química de la *Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”*– UNESP, Sao Paulo-Brasil, agradecer a Dr. Ademar Wong por asesoramiento brindado.

Me gustaría agradecer a mis compañeros de laboratorios por los momentos compartidos en el laboratorio.

Finalmente agradecer a Cienciaactiva del CONCYTEC Contrato N° CF.210/2015-FONDECYT por el financiamiento y al Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Muchas gracias a todos.

## RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se desarrolla un sensor electroquímico para la detección de cianuro libre, ( $\text{CN}^-$ ), este sensor consiste en nanopartículas de sulfuro de plata ( $\text{Np-Ag}_2\text{S}$ ) soportadas en diferentes tipos de materiales carbonosos: Nanotubos de carbón de pared múltiple sin funcionalizar (MWCNT) y carbón poroso jerarquizado (HPC). Estos sensores fueron evaluados frente a la detección de cianuro libre mediante técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica, voltamperometría de onda cuadrada, y mediciones potenciométricas. Adicionalmente, los sensores fueron caracterizados por técnicas fisicoquímicas como Espectroscopía Raman, Difracción de rayos (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de barrido (SEM), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), y Espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X (EDS). Finalmente, se realizó diferentes estudios para la validación del método de los sensores como estabilidad, reproducibilidad, linealidad, pruebas con interferentes, y con muestras de agua reales obtenidas de la Cuenca del Río LLaucano - Río Maygasbamba – Río Hualgayoc en la provincia de Hualgayoc en el departamento de Cajamarca. Los límites de detección obtenidos en cada uno de los métodos estudiados fueron para el sensor potenciométrico,  $\text{Ag}_2\text{S/HPC}_{400}$ , de  $3,34 \mu\text{g L}^{-1}$  y un límite de cuantificación de  $11,05 \mu\text{g L}^{-1}$ , en un rango lineal de trabajo de  $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; y para el sensor  $\text{Ag}_2\text{S/MWCNT}$ , presentó un límite de detección de  $9,22 \mu\text{g L}^{-1}$  y un límite de cuantificación  $30,42 \mu\text{g L}^{-1}$ , en un rango lineal de trabajo de  $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Para el sensor amperométrico,  $\text{Ag}_2\text{S/HPC}_{300}/\text{G}$ , se obtuvo límites de detección de  $1,89 \mu\text{g L}^{-1}$  y un límite de cuantificación de  $6,24 \mu\text{g L}^{-1}$ , además presenta dos rangos lineales, de  $9,4 \times 10^{-7} - 1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  y el otro de  $1,06 \times 10^{-4} - 6,51 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Los resultados estos sensores son adecuados para los estándares de calidad ambiental, ECA, ( $22 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

## CONTENIDO

<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.2. JUSTIFICACIÓN .....	1
1.2.1. JUSTIFICACIÓN SOCIAL .....	1
1.2.2. JUSTIFICACIÓN TÉCNICA .....	2
1.3. PROBLEMÁTICA .....	2
1.4. APORTES CIENTIFICOS .....	2
1.5. HIPÓTESIS .....	3
1.6. OBJETIVOS .....	3
1.6.1. OBJETIVO GENERAL .....	3
1.6.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>CAPÍTULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO</b> .....	<b>5</b>
2.1. ESTADO DEL ARTE .....	5
2.2. MARCO TEÓRICO .....	18
2.2.1. SENSORES .....	18
2.2.2. TIPOS DE SENSORES .....	19
2.2.3. SENSORES QUÍMICOS .....	19
2.2.3.1. Validación de método de los sensores químicos .....	21
2.2.3.1.1. Sensibilidad.....	21
2.2.3.1.2. Selectividad.....	22
2.2.3.1.3. Estabilidad.....	22
2.2.3.1.4. Reproducibilidad.....	22
2.2.3.1.5. Repetibilidad .....	22
2.2.3.3. Límite de Detección y Límite de Cuantificación.....	23
2.2.4. SENSORES ELECTROQUÍMICOS .....	24
2.2.5. TIPOS DE SENSORES ELECTROQUÍMICOS.....	25
2.2.5.1. Sensores Potenciométricos .....	26
2.2.5.2 Sensores amperométricos .....	28
2.2.6. CIANURO.....	30
2.2.6.1. Clasificación de cianuro .....	30
2.2.6.2. Cianuro Libre.....	32

2.2.7. NANOESTRUCTURAS Y NANOMATERIALES .....	33
2.2.7.1. Síntesis de nanopartículas.....	34
2.2.7.2. Nanopartículas de sulfuro de plata .....	34
2.2.8. MATERIALES DE CARBÓN.....	35
2.2.8.1. Carbón poroso jerárquico .....	36
2.2.8.2. Nanotubos de carbón .....	38
2.2.8. PASTA DE CARBÓN .....	39
<b>CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>41</b>
3.1. METODOLOGÍA.....	41
3.1.1. DESARROLLO DEL SENSOR ELECTROQUÍMICO.....	41
3.1.1.1. Síntesis y caracterización de las nanopartículas de sulfuro de plata .....	41
3.1.2. ELABORACIÓN DEL SOPORTE DEL SENSOR.....	41
3.1.2.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de silicio, Np-SiO <sub>2</sub> .	42
3.1.2.2. Síntesis de los carbones porosos jerárquicos.....	42
3.1.3. SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS.....	43
3.1.3.1. Selección del material carbonoso, (HPC y MWCNT), para la elaboración del sensor.....	43
3.1.3.2. Síntesis de nanopartículas de Np-Ag <sub>2</sub> S soportadas en carbones porosos jerarquizados.....	43
3.1.4. ELABORACIÓN DE LOS SENSORES .....	43
3.1.4.1. Electrodo de carbón vítreo modificados con tintas de Ag <sub>2</sub> S/HPC y Ag <sub>2</sub> S/MWCNT .....	43
3.1.4.2. Electrodo de pasta de carbón basados en Ag <sub>2</sub> S/HPC y Ag <sub>2</sub> S/MWCNT ....	43
3.1.5. PRUEBAS PARA LA DETECCIÓN DE CIANURO.....	44
3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	44
3.2.1. SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE PLATA.....	44
3.2.2. SÍNTESIS DE CARBONES POROSOS JERARQUICOS.....	44
3.2.2.1. Síntesis de las nanopartículas de óxido de silicio.....	45
3.2.2.2. Síntesis de los carbones porosos jerárquico. ....	45
3.2.3. ELABORACIÓN DEL SENSOR .....	46
3.2.3.1. Síntesis de las nanopartículas de sulfuro de plata soportados en los diferentes materiales carbonosos.....	46
3.2.3.2. Preparación de tintas.....	46
3.2.3.3. Preparación de la pasta de carbón.....	47

3.2.4. Preparación de las soluciones de cianuro libre.....	47
3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	48
3.3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.....	48
3.3.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	48
3.3.2.1. Caracterización electroquímica de las nanopartículas Np-Ag <sub>2</sub> S.....	48
3.3.2.2. Caracterización electroquímica de los materiales carbonosos.....	48
3.3.2.3. Caracterización electroquímica de los sensores sintetizados.....	49
3.3.3. EVALUACIÓN DE LOS SENSORES EN LA DETECCIÓN DE CIANURO LIBRE, CN <sup>-</sup> .....	50
3.3.3.1. Detección de cianuro libre por medición potenciométrica.....	50
3.3.3.2. Detección de cianuro libre por medición amperométrica.....	50
3.3.3.3. Evaluación de los sensores frente a muestras reales.....	51
<b>CAPITULO IV: DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>54</b>
4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE PLATA.....	54
4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIALES CARBONOSOS.....	60
4.2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES POROSOS JERARQUICOS.....	60
4.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SENSORES DESARROLLADOS.....	67
4.4. MEDIDAS POTENCIOMÉTRICAS.....	74
4.4.1. PRUEBA DE ESTABILIDAD.....	74
4.4.2. PRUEBA DE REPRODUCIBILIDAD.....	75
4.4.2.1. Electrodo comercial de cianuro.....	75
4.4.2.2. Prueba de reproducibilidad de los sensores desarrollados.....	76
4.4.3. PRUEBA DE LINEALIDAD.....	77
4.4.4. DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN.....	79
4.4.5. PRUEBA DE SELECTIVIDAD.....	80
4.5. MÉTODO AMPEROMÉTRICO.....	84
4.5.1. ESTUDIO DE CONDUCTIVIDAD DE LOS MATERIALES CARBONOSOS.....	84
4.5.2. ESTUDIO DE LA OPTIMIZACIÓN DE LA PASTA DE CARBÓN, HPC <sub>300</sub> /G y MWCNT/G.....	86
4.5.3. ESTUDIO DE CONDUCTIVIDAD DE LOS SENSORES.....	89
4.5.4. ESTUDIO AMPEROMÉTRICO DEL SENSOR Ag <sub>2</sub> S/MWCNT.....	92
4.5.4.1. Estudio electroquímico en presencia del cianuro libre.....	92

4.5.4.2. Prueba de estabilidad .....	95
4.5.5. ESTUDIO AMPEROMÉTRICO DEL SENSOR $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ .....	97
4.5.5.1. Estudio electroquímico en presencia del cianuro libre .....	97
4.5.5.2. Prueba de estabilidad .....	100
4.5.5.3. Prueba de reproducibilidad y repetibilidad.....	102
4.5.5.4. Curvas de calibración .....	103
4.5.5.6. Pruebas con Interferentes.....	105
4.5.5.7. Muestras reales .....	106
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>109</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....</b>	<b>110</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del número de publicaciones referentes a los sensores para la detección de cianuro hasta la actualidad.(ScienceDirect-Sensor-Cyanide 2018).....	6
Figura 2. Estructura de la (a) amigdalina (b) prunasina y (c) linamarina.(Tatsuma et al. 2000).....	7
Figura 3. Adición nucleofílica del anión cianuro al reactivo libre HOTT.(Hamza et al. 2010).....	7
Figura 4. Reacción de la 1,4-benzoquinona con el cianuro.(Guilbault, et al. 1965).....	8
Figura 5. Reacción del NDA para detectar cianuro.(Mcgill et al. 2005.).....	8
Figura 6. Reacción de quimioluminiscencia en presencia de p-nitrobenzaldehído (p-NBA), hemina e iones de cianuro.(Gavrilov et al. 2005).....	9
Figura 7. Adición del ion cianuro a los receptores.(Manivannan et al. 2014).....	10
Figura 8. La reacción de cianuro con 2-(Dimetilamino) etanotiol a 2-(Dimetilamino) etil tiocianato.(Otu et al. 1996).....	10
Figura 9. Esquema de la cantidad de publicaciones relacionados a los sensores electroquímicos para la detección de cianuro libre hasta la actualidad. ....	11
Figura 10. Esquema de los ensayos de fluorescencia para cianuro en función del efecto de filtro interno de las Np-Ag.(Shang et al. 2009).....	13
Figura 11. Esquema de la cantidad de publicaciones alusivo a los sensores de nanopartículas de plata y Ag <sub>2</sub> S para la detección de cianuro hasta la actualidad. ....	14
Figura 12. Esquema de las componentes un sensor.....	19
Figura 13. Tipos de sensores químicos.(Hulanicki et al. 2009).....	21
Figura 14. Descripción gráfica del límite de detección y límite de cuantificación. ....	24
Figura 15. Experimento de electroquímica general.....	25
Figura 16. Esquema de los diferentes sensores electroquímicos.(Janata et al. 1988).....	25
Figura 17. Esquema de la medición potenciométrica.....	26
Figura 18. Esquema de sistema electroquímico de tres electrodos. a) electrodo auxiliar, b) electrodo de referencia y c) electrodo de trabajo.....	29
Figura 19. Estructura molecular del ion cianuro.....	30
Figura 20. Relación del HCN-CN <sup>-</sup> versus pH.(Kuyucak et al. 2013).....	32
Figura 21. Imágenes de la contaminación generada por el cianuro producido en las mineras.....	33

Figura 22. Diagrama de síntesis de las nanopartículas.....	34
Figura 23. Clasificación de los alótopos de carbón de acuerdo a sus dimensiones.(Georgakilas et al. 2015) .....	36
Figura 24. Representación esquemática de la síntesis de carbones porosos utilizando diferentes plantillas (Zeolita o esferas de silicio) a) Microporoso, b) Mesoporoso y c) Macroporosos. ....	37
Figura 25. Imagen de un carbón poroso jerarquizado.(Dutta et al. 2014).....	37
Figura 26. Grafeno como bloque de construcción de un fullereno, nanotubos de carbono y grafito.(Georgakilas et al. 2015).....	38
Figura 27. Imagen de los diferentes nanotubos de carbón. ....	39
Figura 28. Electrodo para pasta de carbón.....	40
Figura 29. Esquema de la formación de la tinta, A) Sensor sintetizado, adicionado en la solución de agua/nafión y B) Tinta, dispersión del sensor sintetizado.....	46
Figura 30. Esquema de la preparación de la pasta de carbón utilizado como sensor.....	47
Figura 31. Esquema de la tinta depositada A) Tinta B) Deposito de la tinta C) Secado de la tinta. ....	49
Figura 32. Punto de monitoreo 1, para la detección de cianuro WAD y cianuro libre. ....	52
Figura 33. Punto de monitoreo 2, para la detección de cianuro WAD y cianuro libre. ....	52
Figura 34. Punto de monitoreo 3, para la detección de cianuro WAD y cianuro libre. ....	52
Figura 35. Puntos de monitoreo de la Cuenca Río LLaucano - Río Maygasbamba y Hualgayoc.(DIGESA.MINSA-RÍO LLAUCANO 2011) .....	53
Figura 36. Imagen de la formación de las nanopartículas de sulfuro de plata, Np-Ag <sub>2</sub> S....	55
Figura 37. Imágenes SEM de las Np-Ag <sub>2</sub> S. ....	56
Figura 38. Espectro EDS de las Np-Ag <sub>2</sub> S .....	56
Figura 39. Espectro Raman de las Np-Ag <sub>2</sub> S, con un láser de 532 nm, potencia láser de 10%.....	57
Figura 40. Espectro FT-IR de las Np-Ag <sub>2</sub> S, presenta una banda débil en el rango 500 – 600 cm <sup>-1</sup> .....	58
Figura 41. Espectro DRX para las Np-Ag <sub>2</sub> S respectivamente. ....	58
Figura 42. La disposición de los átomos de Ag y S en la red cristalina de Ag <sub>2</sub> S monoclinica sintetizada (grupo espacial CP2 <sub>1</sub> /c) Ag <sub>2</sub> S: (a) el contorno de la celda unitaria duplicada con el grupo; (b) celda unitaria monoclinica de Ag <sub>2</sub> S con estructura de acantita. (Sadovnikov et al. 2015).....	59

Figura 43. VC de las nanopartículas de sulfuro de plata, en 0,1 mol L <sup>-1</sup> KOH, a 0,02 V s <sup>-1</sup> . .....	60
Figura 44. Imágenes SEM de los HPC-300.....	61
Figura 45. Espectro EDS del HPC-300 .....	62
Figura 46. Imágenes SEM del HPC-400 .....	62
Figura 47. Imágenes SEM del HPC-500 .....	63
Figura 48. Imágenes SEM de los MWCNT .....	64
Figura 49. Espectro EDS de los MWCNT .....	64
Figura 50. Diagramas de Nyquist de los carbones porosos jerarquizados en una solución de 1,5 mmol L <sup>-1</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> en 0,1 mol L <sup>-1</sup> KCl. ....	65
Figura 51. Voltamperograma de los carbones porosos jerarquizados en una solución de 1,5 mmol L <sup>-1</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> en 0,1 mol L <sup>-1</sup> KCl a una velocidad de barrido 0,05 V s <sup>-1</sup> . ....	66
Figura 52. Imágenes SEM del sensor Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>300</sub> .....	68
Figura 53. Imágenes TEM del sensor Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>300</sub> .....	69
Figura 54. Espectro EDS del sensor Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>300</sub> .....	69
Figura 55. Imágenes SEM del sensor Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub> .....	70
Figura 56. Imágenes SEM del sensor Ag <sub>2</sub> S/MWCNT .....	71
Figura 57. Espectro de DRX de los sensores Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub> y Ag <sub>2</sub> S/MWCNT respectivamente. ....	72
Figura 58. A) Espectro RAMAN de los sensores sintetizados, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 10 %. B) Espectro FT-IR indicando una banda debil en el rango 500 – 600 cm <sup>-1</sup> .....	73
Figura 59. Voltamperometría cíclica de los sensores A) Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>300</sub> , B) Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub> y C) Ag <sub>2</sub> S/MWCNT en 0,1 mol L <sup>-1</sup> KOH a 0,02 V s <sup>-1</sup> .....	73
Figura 60. Pruebas de estabilidad de los sensores A) Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub> y B) Ag <sub>2</sub> S/MWCNT..	75
Figura 61. Curva de calibración del electrodo comercial selectivo de iones .....	75
Figura 62. Resultados reproducibilidad de los sensores A) Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub> y B) del sensor Ag <sub>2</sub> S/MWCNT, en un rango de concentración de 1×10 <sup>-8</sup> - 1×10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> [CN <sup>-</sup> ].....	76
Figura 63. Rango lineal del sensor Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub> , de A) 1×10 <sup>-8</sup> - 1×10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> [CN <sup>-</sup> ] y B) 1×10 <sup>-7</sup> - 1×10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> [CN <sup>-</sup> ] y rango lineal del sensor Ag <sub>2</sub> S/MWCNT C) 1×10 <sup>-8</sup> - 1×10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> [CN <sup>-</sup> ] y D) 1×10 <sup>-7</sup> - 1×10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> [CN <sup>-</sup> ] .....	78
Figura 64. Curva de regresión lineal del sensor A) Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub> y B) Ag <sub>2</sub> S/MWCNT.....	79
Figura 65. Pruebas de selectividad por potenciometría para los sensores desarrollados en presencia de diferentes concentraciones de interferentes: ■ 0 ppm, ● 0,01 ppm, ▲ 0,1 ppm,	

▼ 1 ppm, ◀ 10 ppm. Interferente Cl <sup>-</sup> : A. Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub> ; B. Ag <sub>2</sub> S/MWCNT; Interferente CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> —: C. Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub> ; D. Ag <sub>2</sub> S/MWCNT; Interferente S <sup>2-</sup> : E. Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub> ; F. Ag <sub>2</sub> S/MWCNT. En un electrolito soporte 0,1 mol L <sup>-1</sup> KOH. ....	82
Figura 66. Estudio de los materiales carbonosos con grafito formando pasta de carbón A) Voltamperometría cíclica a 0,05 V s <sup>-1</sup> ; B) Voltamperometría de onda cuadrada a 15 Hz y amplitud de 0,05 V; en un electrolito de 1,5 mmol L <sup>-1</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> en 0,1 mol L <sup>-1</sup> KCl respectivamente. ....	85
Figura 67. Estudio de los materiales carbonosos con grafito formando pasta de carbón A) y B) HPC <sub>300</sub> /G; C) y D) MWCNT/G; analizados por Voltamperometría cíclica a 0,05 V s <sup>-1</sup> ; y Voltamperometría de onda cuadrada a 15 Hz y amplitud de 0,05 V; en una solución de 1,5 mmol L <sup>-1</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> en 0,1 mol L <sup>-1</sup> KCl respectivamente.....	87
Figura 68. Diagramas de Nyquist de los materiales carbonosos A) HPC <sub>300</sub> y B) MWCNT en una solución de 1,5 mmol L <sup>-1</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> en 0,1 mol L <sup>-1</sup> KCl.....	89
Figura 69. Grafica de Niquist en una solución 1,5×10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> solución que contiene 0,1 mol L <sup>-1</sup> KCl en diferentes electrodos: (A) CPE y (B) HPC <sub>300</sub> y (C) Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>300</sub> /G electrodo de pasta de carbón modificado, y circuito equivalente. ....	90
Figura 70. Grafica de Niquist en una solución 1,5×10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> solución que contiene 0,1 mol L <sup>-1</sup> KCl en diferentes electrodos: (A) CPE y (B) MWCNT y (C) Ag <sub>2</sub> S/MWCNT electrodo de pasta de carbono modificado, y circuito equivalente.....	91
Figura 71. Voltamperometría cíclica del sensor Ag <sub>2</sub> S/MWCNT, 10 ciclos, en 0,1 mol L <sup>-1</sup> KOH a 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	92
Figura 72. Voltamperometría cíclica del sensor Ag <sub>2</sub> S/MWCNT, utilizando un electrolito de 0,1 mol L <sup>-1</sup> KOH, a una velocidad de 0,05 V s <sup>-1</sup> , y adicionando en medida 1 mL de 1×10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> [CN <sup>-</sup> ]. ....	93
Figura 73. Voltamperogramas cíclicas del sensor Ag <sub>2</sub> S/MWCNT a diferentes velocidades de barrido (0,01 - 0,15 V s <sup>-1</sup> ) en ausencia (0,1 mol L <sup>-1</sup> KOH) y presencia de (2×10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> [CN <sup>-</sup> ] en 0,1 mol L <sup>-1</sup> KOH). ....	94
Figura 74. Gráfico de la corriente vs. $v^{1/2}$ para el sensor Ag <sub>2</sub> S/MWCNT en un electrolito 0,1 mol L <sup>-1</sup> KOH, en ausencia y presencia de 2×10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> [CN <sup>-</sup> ], a diferentes velocidades de barridos, (0,005 – 0,150 V s <sup>-1</sup> ). ....	95
Figura 75. Pruebas de la estabilidad del sensor Ag <sub>2</sub> S/MWCNT, por voltamperometría de onda cuadrada. Condiciones de análisis: 0,1 mol L <sup>-1</sup> KOH (pH 12), y parámetros f = 15Hz, A = 0,125 V, ΔE = 0,005 V y tac = 15 s y Eac = 0,0 V. ....	96

Figura 76. Voltamperometría cíclica del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ , 10 ciclos, en $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ .....	97
Figura 77. Voltamperometría cíclica del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ , utilizando un electrolito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH, a una velocidad de $0,05 \text{ V s}^{-1}$ , y adicionando en medida $1 \text{ mL}$ de $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ .....	98
Figura 82. Voltamperogramas cíclicas del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ a diferentes velocidades de barrido ( $0,01 - 0,15 \text{ V s}^{-1}$ ) en ausencia ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH) y presencia de ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ ) en $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH).....	99
Figura 79. Gráfico de la corriente vs. $v^{1/2}$ para el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ en un electrolito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH, en ausencia y presencia de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ , a diferentes velocidades de barridos, ( $0,005 - 0,150 \text{ V s}^{-1}$ ). .....	100
Figura 80. Pruebas de la estabilidad del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ , por voltamperometría de onda cuadrada. Condiciones de análisis: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH (pH 12), y parámetros $f = 15\text{Hz}$ , $A = 0,15 \text{ V}$ , $\Delta E = 0,005 \text{ V}$ y $t_{ac} = 15 \text{ s}$ y $E_{ac} = - 0,8 \text{ V}$ . .....	101
Figura 81. Pruebas de reproducibilidad del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ , por voltamperometría de onda cuadrada en A) $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ y B) $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ . Condiciones de análisis: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH (pH 12), y parámetros $f = 15\text{Hz}$ , $A = 0,15 \text{ V}$ , $\Delta E = 0,005 \text{ V}$ y $t_{ac} = 15 \text{ s}$ y $E_{ac} = - 0,8 \text{ V}$ . .....	102
Figura 82. Pruebas de repetibilidad del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ , por voltamperometría de onda cuadrada en presencia de $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ . Condiciones de análisis: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH (pH 12), y parámetros $f = 15 \text{ Hz}$ , $A = 0,15 \text{ V}$ , $\Delta E = 0,005 \text{ V}$ y $t_{ac} = 15 \text{ s}$ y $E_{ac} = - 0,8 \text{ V}$ . .....	103
Figura 83. Gráficas de las curvas de calibración del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ .....	104
Figura 84. Resultados del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ con los interferentes A) Cationicos y B) Anionicos, en presencia de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ . Condiciones: $E = 0,125 \text{ V}$ , $f = 15 \text{ Hz}$ , $t_{ac} = 15 \text{ s}$ y $E_{ac} = 0$ . .....	105
Figura 85. Análisis de muestras reales por SWV de los ríos de Brasil .....	107
Figura 86. Análisis de muestras reales por SWV del río Tingo-Maygasbamba de Cajamarca – Perú.....	107

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores de los ECA del cianuro para el agua en el Perú. (MINAM 2008) .....	5
Tabla 2. Límites de detección indicados en Normas Internacionales.(Ma, et al. 2010).....	5
Tabla 3. Resumen de las investigaciones referentes a sensores para la detección de cianuro libre.....	16
Tabla 4. Clasificación de los compuestos de cianuro en la minería. ....	31
Tabla 5. Valores de las diferentes concentraciones de NH <sub>4</sub> OH, para obtener los diferentes tamaños de las Np-SiO <sub>2</sub> (Baena et al. 2013) .....	45
Tabla 6. Sensores sintetizados. ....	46
Tabla 7. Sensores elaborados por pasta de carbón. ....	47
Tabla 8. Coordenadas de los puntos de monitoreo de la Quebrada la Eme. ....	51
Tabla 9. Datos obtenidos del espectro Raman para las Np-Ag <sub>2</sub> S.....	57
Tabla 10. Valores obtenidos del difractograma de las Np-Ag <sub>2</sub> S.....	59
Tabla 11. Valores obtenidos del espectro EDS de los MWCNT.....	64
Tabla 12. Valores de las resistencias de los carbones porosos jerarquizados. ....	65
Tabla 13. Criterios de reversibilidad de los carbones porosos jerarquizados .....	66
Tabla 14. Resultados de los diversos estudios de los materiales carbonosos .....	67
Tabla 15. Valores obtenidos del espectro EDS del sensor Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>300</sub> .....	69
Tabla 16. Valores de las pendientes de las curvas de calibración de los sensores Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub> y Ag <sub>2</sub> S/MWCNT, en un rango de concentración de 1×10 <sup>-8</sup> - 1×10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> [CN <sup>-</sup> ]. ....	77
Tabla 17. Valores de la recta lineal de los sensores Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub> y Ag <sub>2</sub> S/MWCNT. ....	78
Tabla 18. Valores de los límites de detección y cuantificación Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub> y Ag <sub>2</sub> S/MWCNT. ....	80
Tabla 19. Resultados del estudio de selectividad de los sensores Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub> y Ag <sub>2</sub> S/MWCNT, en un rango de concentración lineal de -Log[CN <sup>-</sup> ] 4 a 6 .....	83
Tabla 20. Sensores electroquímicos para la detección de cianuro reportados en la literatura .....	84
Tabla 21. Criterios de reversibilidad de los carbones porosos jerarquizados modificados como pasta de carbón. ....	85
Tabla 22. Resultados de la optimización de la pasta de carbón, de los materiales carbonosos por técnicas electroquímicas.....	88

Tabla 23. Resultados de la optimización de la pasta de carbón, por espectroscopía de impedancia electroquímica.....	89
Tabla 24. Resultados de la modificación de la pasta de carbón, por espectroscopía de impedancia electroquímica del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ .....	90
Tabla 25. Resultados de la optimización de la pasta de carbón, por espectroscopía de impedancia electroquímica $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ . ....	91
Tabla 26. Valores obtenidos de la voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido.....	94
Tabla 27. Valores obtenidos de las rectas de las corrientes de oxidación a de diferentes velocidades de barrido.....	95
Tabla 28. Resultados de la estabilidad del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ .....	96
Tabla 29. Valores obtenidos de la voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido.....	99
Tabla 30. Valores obtenidos de las rectas de las corrientes de oxidación a diferentes velocidades de barrido.....	100
Tabla 31. Resultados de la estabilidad del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ .....	101
Tabla 32. Resultados de la estabilidad del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ en presencia de cianuro.....	102
Tabla 33. Valores obtenidos de las rectas de las curvas de calibración.....	103
Tabla 34. Valores de los límites de detección y cuantificación del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ . ....	105
Tabla 35. Tipo de Interferentes evaluados.....	105
Tabla 36. Resultados obtenidos del análisis del agua de muestras de ríos brasileños enriquecidos con iones de cianuro.....	106
Tabla 37. Resultados obtenidos del análisis del agua del río peruano Tingo-Maygasbamba en dos puntos diferentes enriquecidas con iones de cianuro. ....	108
Tabla 38. Sensores electroquímicos para la detección de cianuro reportados en la literatura.....	108

# CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

## 1.1. INTRODUCCIÓN

Debido a la problemática ambiental generada por las mineras que afecta a los ríos cercanos, siendo uno de los principales contaminantes el cianuro, esto genera un gran peligro para los pobladores, la vida vegetal y animal. Por ello, en este trabajo de tesis se presenta el desarrollo de sensores electroquímicos para la detección de cianuro libre ( $\text{CN}^-$ ); y así cuantificar la cantidad de cianuro libre presente y solucionar el problema de contaminación. Estos sensores desarrollados se basan en nanopartículas de sulfuro de plata ( $\text{Np-Ag}_2\text{S}$ ), soportadas en diferentes tipos de materiales carbonosos: Nanotubos de carbón de pared múltiple sin funcionalizar (MWCNT) y carbón poroso jerarquizado (HPC). Ya que la elevada área superficial de estos materiales carbonosos, presenta altos sitios activos, en los cuales se anclará las  $\text{Np-Ag}_2\text{S}$ , además estas nanopartículas son selectivas a los iones de cianuro. Debido a esto los sensores serán evaluados frente a la detección de cianuro libre mediante técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica, voltamperometría de onda cuadrada, y potenciometría. Ya que estas técnicas presentan elevada sensibilidad. Se validará el método de detección de los sensores por diferentes estudios como estabilidad, reproducibilidad, linealidad, pruebas con interferentes, y con muestras reales, obtenidas del Cuenca del Río LLaucano - Río Maygasbamba – Río Hualgayoc en la provincia de Hualgayoc en el departamento de Cajamarca ya que esta provincia presenta un alto nivel de contaminación por las mineras cercanas. Por lo tanto, los sensores desarrollados deben presentar límites de detección y de cuantificación adecuados a los estándares de calidad ambiental, ECA, ( $22 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

## 1.2. JUSTIFICACIÓN

### 1.2.1. JUSTIFICACIÓN SOCIAL

Una de las principales causas de contaminación en aguas de nuestro país es debido al cianuro libre, este tipo de cianuro es generado por las mineras, ocasionando un gran problema a las poblaciones de los alrededores y a la vida natural, ganadería, peces, agricultura, etc. El río Tingo - Maygasbamba en la provincia de Hualgayoc departamento de Cajamarca presenta una concentración de  $580 \mu\text{g L}^{-1}$  de cianuro total, (DIGESA.MINSA-RÍO LLAUCANO 2011) además, del gran problema a la salud de las poblaciones aledañas. (DIGESA.MINSA-RÍO LLAUCANO 2011) Este trabajo se enfoca en el desarrollo de sensores electroquímicos para la cuantificación de cianuro libre. El objetivo es obtener un sensor con bajos límites de detección, estable en el tiempo y con

baja sensibilidad a los diferentes interferentes que se puedan encontrar en las aguas de río. El diseño de sensores electroquímicos nos brindará a la población confianza acerca de la calidad del agua que están consumiendo, y establecer estrategias para la remediación en lugares que sobrepasen los límites permisibles.

### **1.2.2. JUSTIFICACIÓN TÉCNICA**

En los últimos años los sensores electroquímicos para la detección de diferentes moléculas están ganando importancia, debido al desarrollo de nuevas tecnologías que permiten la síntesis y detección de materiales a escala nanométrica. A pesar de estos avances en el campo de la nanotecnología, se ha prestado poca importancia al desarrollo de sensores basados en materiales carbonosos de alta superficie. Este tipo de materiales son interesantes, debido a que presentan elevada área superficial, permitiendo el anclaje de cargas elevadas de modificadores (nanopartículas de sulfuro de plata); además de una buena dispersión que permite un mejor acceso a los sitios activos gracias a la mejora en el transporte de masa que aportan los poros presentes en el carbón.

Las características morfológicas de los sensores basados en nanopartículas de sulfuro de plata (Np-Ag<sub>2</sub>S) soportadas sobre materiales carbonosos permitirá la detección de cianuro libre en aguas contaminadas provenientes de la minería.

### **1.3. PROBLEMÁTICA**

En la actualidad hay diversos métodos para la detección de cianuro libre, por ejemplo: espectrofotometría UV-visible, colorimetría, fluorimetría, cromatografía de gases, espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases, etc. No obstante, la desventaja de estos métodos, es su elevado costo y el tratamiento de la muestra es complejo. En este trabajo de investigación se presenta el desarrollo de un sensor electroquímico basado en nanomateriales presentando una respuesta de señal rápida y estable al momento de detectar iones cianuro, CN<sup>-</sup>.

### **1.4. APORTES CIENTIFICOS**

Los principales aportes científicos de este trabajo de tesis de maestría son los siguientes:

- La aplicación de nanopartículas de sulfuro de plata (Np-Ag<sub>2</sub>S), como sensor selectivo de iones cianuro CN<sup>-</sup>.
- Las Np-Ag<sub>2</sub>S serán soportados sobre los carbones porosos jerarquizados, el cual provee transporte electrónico, estabilidad del sensor y una buena dispersión de las nanopartículas.

- El desarrollo del sensor electroquímico, permitirá detectar niveles de cianuro libre según los Estándares de Calidad Ambiental, ECA.

## **1.5. HIPÓTESIS**

En las mineras se emplea el cianuro para el proceso de lixiviación, lo cual está causando la contaminación de aguas (ríos, mares, uso doméstico, etc.), esta problemática ambiental afecta a las poblaciones aledañas a las mineras, que utilizan estas fuentes de agua para diversas actividades como agricultura, ganadería y consumo humano, generándose conflictos entre la población y la minería. Debido a esto se hace necesario la implementación de estrategias que brinden confianza a la población acerca del agua que están consumiendo. Debido a esto se propone el diseño de un nuevo sensor basado en nanopartículas de sulfuro de plata soportadas mediante síntesis *in situ* en materiales nanoporosos carbonosos que presentan elevada área superficial. El empleo de estos materiales carbonosos, permitirá el anclaje de altas cargas de las nanopartículas sulfuro de plata, sin problemas de aglomeración, permitiendo el acceso a todos los sitios activos gracias a la mejora en transporte de masa que estos sistemas ofrecen. Finalmente se espera lograr bajos límites de detección, selectividad y estabilidad, gracias a las altas cargas de modificador y a la capacidad adsorbente de los materiales carbonosos.

## **1.6. OBJETIVOS**

### **1.6.1. OBJETIVO GENERAL.**

- Diseñar un sensor de alta superficie basado en nanopartículas de sulfuro de plata soportadas en carbones nanoporosos, que permita cuantificar la concentración real de cianuro libre en muestras de agua.

### **1.6.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar y caracterizar los materiales carbonosos nanoporosos, por técnicas electroquímicas, SEM, Espectroscopía de impedancia electroquímica.
- Sintetizar y caracterizar las nanopartículas de sulfuro de plata, por técnicas electroquímicas, DRX, SEM, Espectroscopía IR y Espectroscopía RAMAN.
- Soportar las Np-Ag<sub>2</sub>S en los materiales carbonosos, (HPC y MWCNT).
- Caracterizar fisicoquímica los sensores sintetizados por SEM, DRX, TEM y Espectroscopía RAMAN.
- Caracterizar los sensores por técnicas electroquímicas, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Potenciometría.
- Determinar los límites de detección de los sensores frente a la detección de cianuro

libre en muestras de agua sintética y aguas reales.

- Evaluar su estabilidad, reproducibilidad, selectividad y sensibilidad ante diversos interferentes.

## CAPÍTULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1. ESTADO DEL ARTE

El  $CN^-$  es un componente tóxico para la salud humana y los seres vivos; los límites permitidos de cianuro en las aguas del país según los estándares de calidad Ambiental (ECA) es de  $22 \mu g L^{-1}$ , indicado en la tabla 1.(MINAM 2008)

**Tabla 1.** Valores de los ECA del cianuro para el agua en el Perú. (MINAM 2008)

Parámetros	Unidades	Lagunas y lagos	Ríos		Ecosistemas marino costeros	
			Costa y Sierra	Selva	Estuarios	Marinos
Cianuro libre	$\mu g L^{-1}$	22	22	22	22	22

Son diversas las normas internacionales y nacionales sobre el cianuro en el aire, el agua y otros medios. El nivel máximo permitido para el cianuro establecido por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos en agua potable es  $200 \mu g L^{-1}$ ; mientras que la Unión Europea tiene un valor establecido de  $50 \mu g L^{-1}$  y para aguas en minerales es de  $70 \mu g L^{-1}$ ; similar al límite establecido por la Organización Mundial de la Salud en el agua potable, indicados en la tabla 2.(Ma, et al. 2010)

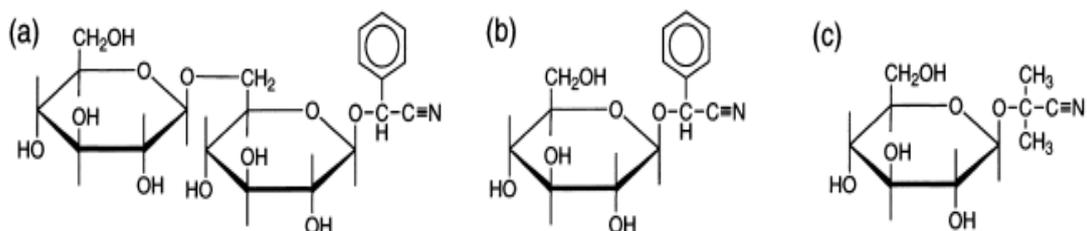
**Tabla 2.** Límites de detección indicados en Normas Internacionales.(Ma, et al. 2010)

Normas	Límites de detección
EPA- EE.UU	$200 \mu g L^{-1}$
Unión Europea	$50 \mu g L^{-1}$

Es necesario el desarrollo de un sensor que permita detectar bajas concentraciones de  $CN^-$ , según los estándares de calidad ambiental, en agua. En la figura 1 se observa, los artículos que han sido publicados desde 1997 hasta el año 2018, con respecto al desarrollo de sensores para la detección de cianuro, los cuales aumentan conforme avanza los años alcanzando un valor de aproximadamente de 600 artículos publicados en 2017.(ScienceDirect-Sensor-Cyanide 2018)

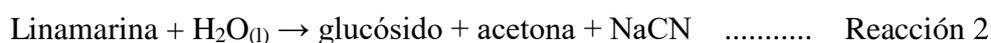
Diversos métodos de análisis han sido publicados en relación con la determinación de cianuro en agua y aguas residuales, (Spellman, et al. 2013) por ejemplo, espectrofotometría UV-visible, potenciometría selectiva de iones,(György et al. 1969) espectrometría de absorción atómica,(Noroozifar et al. 2008; Khorasani-Motlagh, et al. 2005, 2006; Noroozifar, Zare-Dorabei, et al. 2007) espectrofluorimetría,(Recalde-Ruiz, et al. 2000),(Miralles et al. 2000) espectrofotometría de absorción molecular,(Themelis, et al.



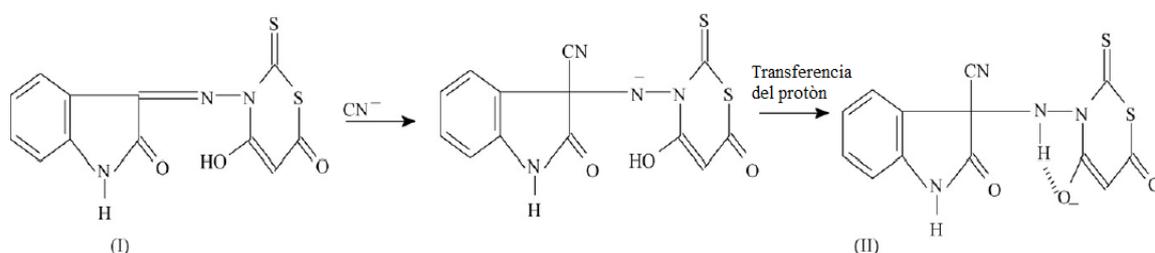


**Figura 2.** Estructura de la (a) amigdalina (b) prunasina y (c) linamarina.(Tatsuma et al. 2000)

La reacción 2 presenta el caso de la linamarina, siendo su  $\beta$ -glucosidasa la linamarasa, el cual cataliza la siguiente reacción:



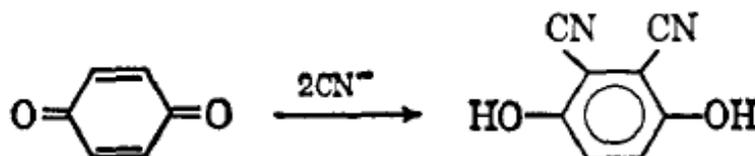
Hamza y colaboradores, en el 2009,(Hamza et al. 2009) propuso una química completamente acuosa en la que el reactivo imina reacciona con cianuro para producir un producto rojo marrón, representado en la figura 3; el reactivo imina, (4-hidroxi-3-(2-oxoindolina-3-ilidenamino)-2-tioxo-2H-1,3-tiazin-6-(3H)-ona), abreviada como HOTT en medio acuoso a un pH entre 7 y 10, determina los iones de cianuro en diversas muestras de agua. Además, el método presentó un límite de detección  $16 \mu\text{g L}^{-1}$ .(Hamza et al. 2010)



**Figura 3.** Adición nucleofílica del anión cianuro al reactivo libre HOTT.(Hamza et al. 2010)

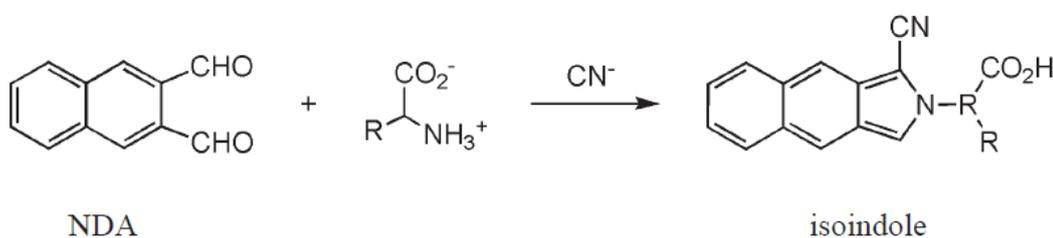
Otros enfoques directos han sido propuestos por Männel-Croisé y colaboradores en el 2010 donde el agua coordinada con el cobalto en un complejo es desplazada por el ion cianuro.(Männel-Croisé, et al, 2009) Además, el cianuro no solamente se une formando complejo con metales, también se puede enlazar con compuestos orgánicos, por ejemplo, Hijji y colaboradores en el 2012,(Hijji, et al. 2012) realizó un estudio sobre Lawsone (2-hidroxi-1,4-naftoquinona), el componente esencial de la henna, se utilizó como un sensor colorimétrico sensible para aniones tales como cianuro, acetato, fluoruro y fosfato de

dihidrógeno (DHP) en acetonitrilo. Estos aniones causan un cambio de color en la solución de la Lawsone de amarillo a naranja-rojo. El cianuro cambia el color de Lawsone en agua: solución de acetonitrilo (95:5), mientras que el acetato causa un ligero cambio de color, se obtuvo un límite de detección 1,04  $\mu\text{g L}^{-1}$ .(Hijji, et al. 2012) En la figura 4 presenta la reacción de la 1,4 benzoquinona con el cianuro.(Guilbault, et al. 1965)



**Figura 4.** Reacción de la 1,4-benzoquinona con el cianuro.(Guilbault, et al. 1965)

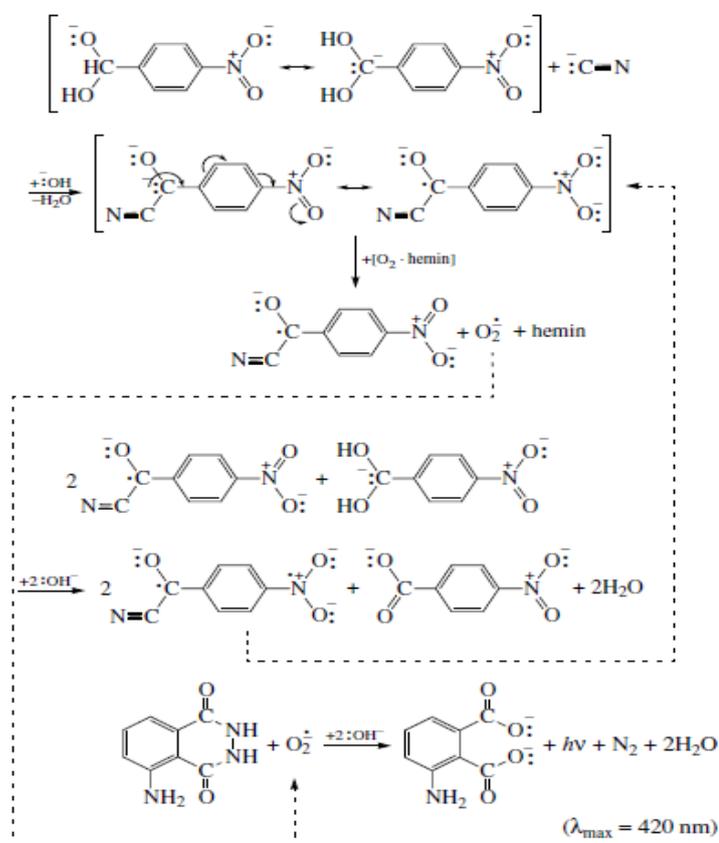
**Electroforesis Capilar:** Qiyang Zhang y colaboradores en el 2015,(Zhang, et al. 2015) desarrolló un método rápido y directo para la determinación de iones cianuro en muestras de orina. Esta técnica se basó en un sistema de electroforesis capilar integrado junto con la detección de fluorescencia inducida por láser (LIF). Los iones de cianuro se derivatizaron con naftaleno-2,3-dicarboxaldehído (NDA) y una amina primaria (glicina) para la detección por LIF. Tres reactivos separados, NDA, glicina y muestra de cianuro, se mezclaron en línea, lo que aseguró condiciones uniformes entre las muestras para la derivación de cianuro y redujo el riesgo de formación de mezclas de precipitación; el límite de detección fue de 104  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; los autores prevén que sea aplicable a la detección de cianuro en aguas residuales con la modificación adecuada.(Zhang et al. 2015) La figura 5 muestra el proceso de detección del cianuro.(Mcgill et al. 2005.)



**Figura 5.** Reacción del NDA para detectar cianuro.(Mcgill et al. 2005.)

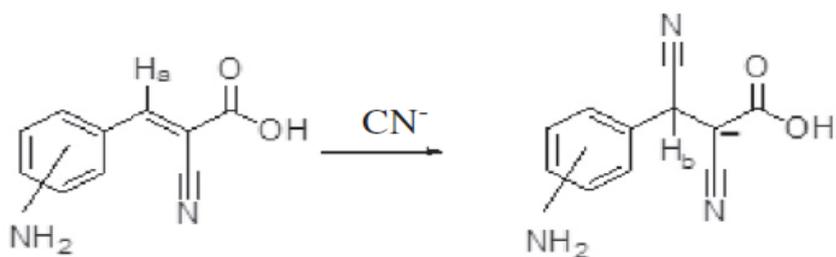
**Quimioluminiscencia:** A. V. Gavrillov y colaboradores en el 2005;(Gavrillov et al. 2005) encontró que las soluciones alcalinas de luminol muestran quimioluminiscencia en presencia de p-nitrobenzaldehído (p-NBA), hemina e iones de cianuro. El oxígeno del aire disuelto en las soluciones es un componente esencial del proceso. La cinética para la quimioluminiscencia del luminol en presencia de p- NBA, hemina e iones de cianuro indica la naturaleza catalítica del proceso. Se propuso un esquema para la serie de

reacciones que dan como resultado la quimioluminiscencia y se generan por los radicales superóxido formados en la reacción catalizada por p-NBA entre el oxígeno del aire activado con hemina y la especie p-NBA hidratada. El procedimiento desarrollado presento un límite de detección de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para iones de cianuro. (Gavrilov et al. 2005) La figura 6 presenta el mecanismo de reacción del p-NBA.



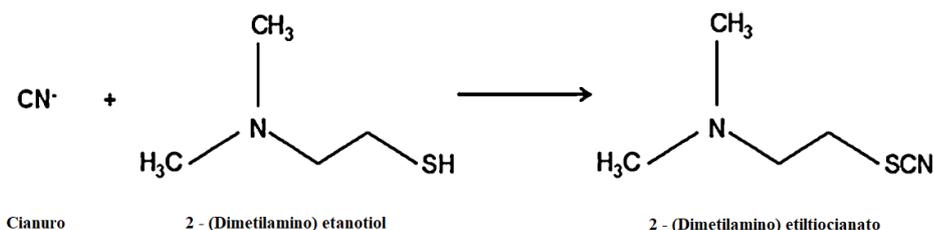
**Figura 6.** Reacción de quimioluminiscencia en presencia de p-nitrobenzaldehído (p-NBA), hemina e iones de cianuro. (Gavrilov et al. 2005)

**Fluorimetría:** R. Manivannan y colaboradores en el 2014; (Manivannan, et al. 2014) desarrollo dos quimiosensores simples, (1) ácido 3-(4-aminofenil)-2-cianoacrílico y (2) ácido 3-(3-aminofenil)-2-cianoacrílico, exhibieron cambios visuales de color y fluorescencia selectivamente con iones de cianuro en solución acuosa. Las propiedades de detección del anión se investigaron usando UV-vis, fluorescencia y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . El mecanismo de detección implica la adición de Michael del  $\text{CN}^-$  en el enlace  $\text{C}=\text{C}$ . Los límites de detección se calcularon para  $85 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $5,2 \text{ ng L}^{-1}$  para los receptores 1 y 2 respectivamente, que son inferiores a la concentración máxima permisible de iones de cianuro en el agua potable ( $49,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ) establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS). (Manivannan et al. 2014) La figura 7 presenta la reacción del cianuro en el quimiosensor.



**Figura 7.** Adición del ion cianuro a los receptores.(Manivannan et al. 2014)

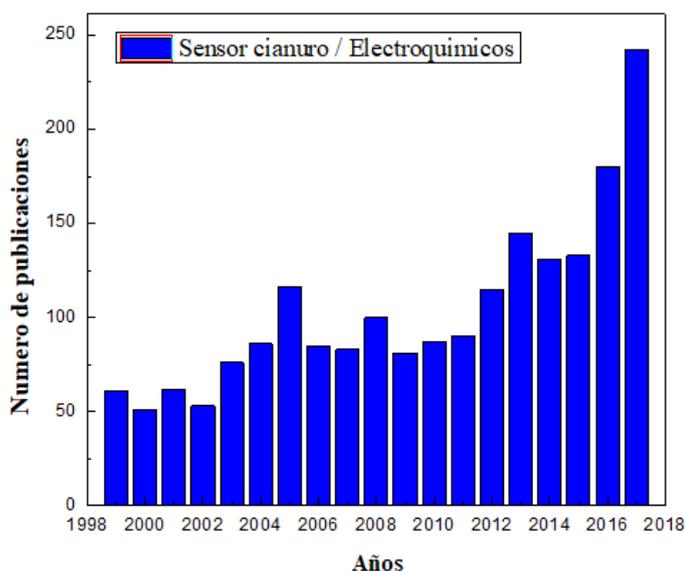
**Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas:** Kang y colaboradores en el 2014;(Kang et al. 2014) desarrolló un método por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS/MS) para la determinación de cianuro en aguas superficiales. Este método se basa en la derivatización de cianuro con 2-(dimetilamino) etanotiol en agua superficial. Los autores establecieron las siguientes condiciones de reacción óptimas: dosificación del reactivo,  $0,7 \text{ g L}^{-1}$  de 2-(dimetilamino) etanotiol; pH 6; la reacción fue llevada a cabo durante 20 minutos a  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . El derivado orgánico se extrajo con 3 mL de acetato de etilo y luego se midió usando GC-MS/MS. En las condiciones establecidas, los límites de detección y cuantificación fueron de  $0,02 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  y  $0,07 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  en 10 mL de agua superficial, respectivamente.(Kang et al. 2014) La figura 8 presenta la reacción de los compuestos derivatizados del cianuro con 2-(dimetilamino) etanotiol en agua superficial.(Otu et al. 1996)



**Figura 8.** La reacción de cianuro con 2-(Dimetilamino) etanotiol a 2-(Dimetilamino) etil tiocianato.(Otu et al. 1996)

**Electroquímica:** El cianuro libre determinado por métodos electroquímicos, (potenciometría y amperometría). potenciométrico. Por ejemplo, el método potenciométrico, utiliza principalmente los electrodos selectivos de iones, (ISE). No obstante, su aplicación de este método se limita a causa que su sensibilidad se ve afectada por diversos interferentes, por ejemplo, aniones (sulfuros, cloruros, haluros, etc) y además el ion cianuro se acompleja con diversos metales como: Cadmio, plata, cobre, zinc, níquel y mercurio, y la sensibilidad que presenta estos electrodos por este tipo de método es menor que de los sensores amperométricos (Stradiotto, et al. 2003). En cuanto a sensores

amperométricos se pueden utilizar diversos materiales como Pt, Au, Ag, Ni, Cu y Carbón, con las ventajas que este tipo de materiales ofrecen baja corriente de fondo, y son químicamente inertes, permitiendo su uso en diversas aplicaciones. (Stradiotto et al. 2003) La figura 9, muestra las publicaciones relacionadas a sensores electroquímicos para la detección de cianuro libre, se distingue que en los últimos años a presentando mayor importancia en el desarrollo de sensores electroquímicos para la detección de cianuro libre.



**Figura 9.** Esquema de la cantidad de publicaciones relacionados a los sensores electroquímicos para la detección de cianuro libre hasta la actualidad.

Lindsay y colaboradores en el 2006, (Lindsay et al. 2006) estudio la concentración de cianuro en sangre. La concentración  $CN^-$  tóxica en la sangre se considera superior a  $1,04 \text{ mg L}^{-1}$ , pero las concentraciones en personas contaminadas pueden superar los  $5,2 \text{ mg L}^{-1}$ . El cianuro en la sangre está libre en el plasma o unido a la hemoglobina. Las técnicas analíticas actuales requieren un pretratamiento de la muestra, generalmente se extrae el cianuro de la muestra. Los autores desarrollaron una prueba amperométrica que podría determinar el cianuro libre a pH fisiológico en una solución de albúmina y otros constituyentes sanguíneos sin pretratamiento de muestra, con un rango de calibración superior a  $10,4 \text{ mg L}^{-1}$  y un límite de detección de  $104 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  que es inferior a lo que se trataría clínicamente. (Lindsay et al. 2006)

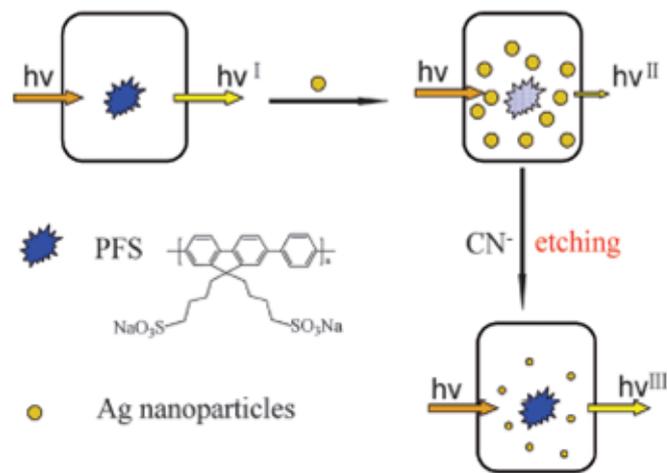
Lothar Ketterer y colaboradores en el 2010, (Ketterer et al. 2010) desarrolló un sistema de análisis de inyección de flujo (FIA). La especificidad del sensor por el cianuro se logra mediante una reacción que involucra las enzimas, cianidasa y formiato deshidrogenasa. Determinaron que el límite de detección y el límite de cuantificación son aproximadamente

$\sim 104 \mu\text{g L}^{-1}$ . El sensor mostró una muy buena estabilidad a largo plazo y el rango lineal de detección se extiende desde  $18,2 \mu\text{g L}^{-1}$  hasta  $20,8 \text{ mg L}^{-1}$ .(Ketterer et al. 2010)

Los sensores basados en nanopartículas, especialmente el oro y la plata, son empleados como sensores para  $\text{CN}^-$ . A continuación se menciona algunos estudios referentes.(Liu et al. 2011),(Taheri et al. 2010)

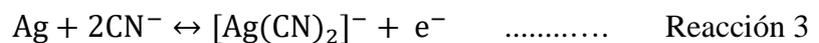
Taheri y colaboradores 2010,(Taheri et al. 2010) desarrolló un nuevo sensor para la detección de cianuro mediante el autoensamblaje de una red de sol-gel de  $\text{SiO}_2$  y nanopartículas de plata. El nanocompuesto de sílice dopado con plata se sintetizó mediante la técnica de sol-gel combinada con un método de preparación de nanopartículas. Para el diseño del sensor se utilizó un electrodo de Au limpio (GE), que fue sumergido en una solución que contenía un sol-gel de mercaptopropiltrimetoxisilano (MPS) hidrolizado con nanopartículas de plata, formando un gel de sílice tridimensional en la superficie del electrodo de oro. El electrodo modificado (GE/sol-gel/Np-Ag) se utilizó para detectar cianuro basado en la reacción específica de las nanopartículas de Ag con el  $\text{CN}^-$ . El límite de detección del sensor fue de  $0,37 \mu\text{g L}^{-1}$ , y el rango lineal fue de  $39 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $5,46 \text{ mg L}^{-1}$ .(Taheri et al. 2009)

Li Shang y colaboradores en el 2009,(Shang et al. 2009) desarrolló un experimento para la detección de cianuro por fluorescencia basado en el efecto de filtro interno de las nanopartículas de plata. En este tipo de experimento un absorbente (Np-Ag) se mezcla con un indicador fluorescente, sal de sodio poli-(9,9-bis(4'-sulfonatoatobutilo-co-alt-1,4-fenileno), (PFS). Las Np-Ag presentan un coeficiente de extinción elevado, ( $>10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ), que permite un buen solapamiento espectral con el fluoroforo, como consecuencia la fluorescencia es inhibida.(Liu et al. 2007) En presencia del ion cianuro las Np-Ag forman un complejo soluble, como resultado hay una disminución de la absorbancia de la Np-Ag, que se traduce en una disminución el efecto del filtro interno, permitiendo la emisión del fluoroforo como se observa en la figura 10. Bajo las condiciones óptimas, el ensayo fluorescente puede detectar cianuro en concentraciones que varían desde  $1,3 \times 10^{-5}$  a  $1,6 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$  con un límite de detección de  $6,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , se compara favorablemente con otros métodos fluorescentes informados.(Shang et al. 2009)



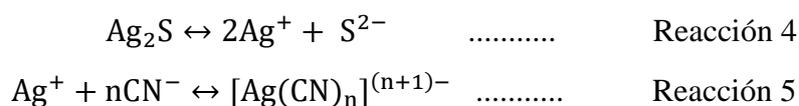
**Figura 10.** Esquema de los ensayos de fluorescencia para cianuro en función del efecto de filtro interno de las Np-Ag.(Shang et al. 2009)

Salahaddin y colaboradores en el 2011,(Hajizadeh et al. 2011) investigó la interacción entre las nanopartículas de plata y el cianuro, utilizando absorción UV-Vis. Se encontró que las Np-Ag se oxidan con el oxígeno disuelto en presencia de los iones cianuro, lo que resulta en una disminución considerable en la intensidad de la banda de la resonancia del plasmón superficial (SPR) de las Np-Ag. Se propuso un sensor colorimétrico simple, rentable, rápido, sensible y selectivo para la detección de cianuro utilizando Np-Ag en medios acuosos. Existe una relación lineal entre la intensidad de la absorbancia de las Np-Ag y la concentración de iones cianuro en el rango de 0,43 – 3,46 mg L<sup>-1</sup> a 394 nm y un límite de detección de 46,8 µg L<sup>-1</sup>. La reacción 3 propuesto se basa en la interacción entre las nanopartículas de plata con el ion CN<sup>-</sup>, indicado a continuación: (Hajizadeh et al. 2011)

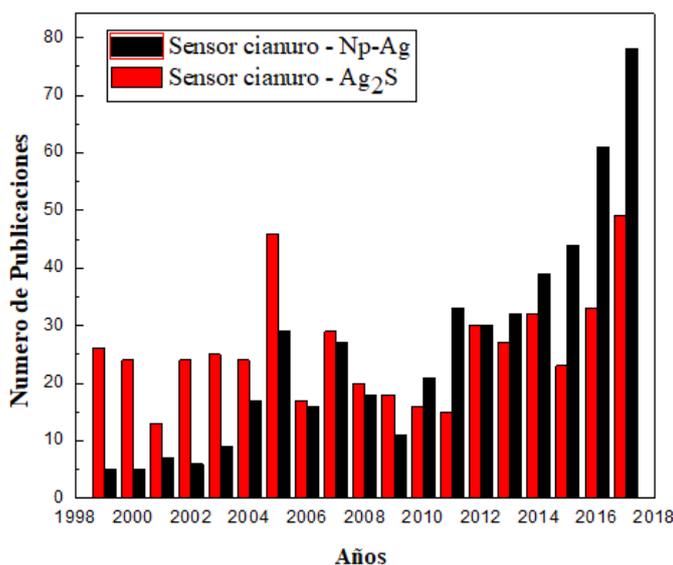


Las investigaciones sobre sensores basados en nanopartículas de plata, indican que la respuesta de los electrodos selectivos de iones cianuro, se basa en la reacción del cianuro con las Np-Ag presentes en el electrodo. Por ejemplo, un electrodo basado en yoduro de plata o yoduro de plata/sulfuro de plata, o sulfuro de plata pura, presenta una fase electroactiva que crea la respuesta con el cianuro; en cualquiera de estos casos, se forma dicianoargentato (1), [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, liberando iones de yoduro o sulfuro en la fase sólida. Su respuesta como electrodo selectivo de iones, resulta una pendiente teórica presentando un valor de 59 o 118 mV. Por lo tanto, el electrodo selectivo de iones responde al ion primario, CN<sup>-</sup>, cuya actividad está gobernada por la actividad del cianuro medido.(György et al. 1969),(Clysters et al. 1976)

La reacción del cianuro en la fase de detección acorta la vida útil del electrodo y su durabilidad depende del tipo de sal de plata aplicada como sensor, por lo tanto, el electrodo basado en yoduro de plata no debe usarse en soluciones de cianuro con concentraciones que excedan  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>.(Pungor et al. 1984) De hecho, tales electrodos, y no los basados en sulfuro de plata, suelen ser denominados "sensibles al cianuro" por los fabricantes de electrodos selectivos de iones. Por lo tanto, no es sorprendente que, para la potenciometría de cianuro, algunos autores hayan investigado la aplicabilidad de las membranas hechas de sulfuro de plata, que tiene un producto de solubilidad mucho menor que el yoduro de plata. El requisito más frecuente para la concentración máxima de cianuro está en el nivel de 0,1 mg L<sup>-1</sup> o incluso más bajo.(Vesely et al. 1972),(Jovanović et al. 1987) Las reacciones 4 y 5, entre el sulfuro de plata y los iones cianuro se muestran a continuación:(Xie et al. 2007)



La figura 11 muestra las investigaciones realizadas hasta la actualidad, se puede apreciar que son escasos los estudios realizados sobre los materiales Ag<sub>2</sub>S.



**Figura 11.** Esquema de la cantidad de publicaciones alusivo a los sensores de nanopartículas de plata y Ag<sub>2</sub>S para la detección de cianuro hasta la actualidad.

Se ha reportado diversos estudios sobre Ag<sub>2</sub>S como sensor para la detección de CN<sup>-</sup>. Vladislava y colaboradores en el 1987, (Jovanović et al. 1987) desarrolló un electrodo de plata/sulfuro de plata, sujetando un alambre de plata limpio en vapores de azufre. En soluciones de cianuro de 10 - 1000 mg L<sup>-1</sup>, el electrodo exhibe una función lineal de E/logC<sub>CN</sub> que se vuelve ligeramente sinusoidal para 0,1 - 10 mg L<sup>-1</sup> de cianuro, con una

pendiente promedio de 120 mV/dec [CN<sup>-</sup>]. El electrodo fue utilizado para la determinación de cantidades de microgramos de cianuro soluble en agua en pigmentos azules de Prusia que son componentes de los cosméticos aplicados externamente.(Jovanović et al. 1987)

El sensor lograra las características deseadas, si las nanopartículas se sintetizan de manera *in situ* en materiales de carbón nanoporoso con la finalidad de lograr mayor dispersión y las nanopartículas no se aglomeren.(Antolini 2009) El soporte basado en carbón presentara alta conductividad eléctrica y área superficial, además favorecer la difusión de reactivos y productos.(Xie et al. 2007) El uso de materiales carbonosos nanoporosos para el desarrollo de sensores electroquímicos para la detección de cianuro libre no ha sido muy empleado hasta el momento. Los materiales carbonosos nanoporosos en combinación con un nanomaterial capaz de detectar cianuro libre en aguas, desarrollara sensores más específicos, y con bajos límites de detección.(Lee et al. 2012),(Pan et al. 2004)

Abdollah y colaboradores en 2011, (Yari et al. 2011) investigó iones Ag (I) soportadas en nanotubos de carbono de pared múltiple, como sensor selectivo de iones para la determinación de cianuro libre en solución acuosa, este electrodo fue presentado como electrodo de pasta de carbón, presentando un amplio rango lineal (2,6 - 546 ng L<sup>-1</sup> de cianuro), un límite de detección de 0,38 µg L<sup>-1</sup>, y un tiempo de respuesta menor a 2 min.(Yari et al. 2011) En nuestro Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada, GIEA, de la Universidad Nacional de Ingeniería se desarrolló un sensor potenciométrico para la detección de cianuro basado en micropartículas de Ag/Ag<sub>2</sub>S tipo *core-shell*. En este estudio la síntesis de micropartículas de plata con una película superficial de sulfuro de plata mezcladas con grafito en polvo ha permitido obtener un sensor electroquímico capaz de detectar cianuro con buena sensibilidad. La sensibilidad del sensor fue de 90,1 mV/dec y un límite de detección de 0,021 mg L<sup>-1</sup>.(Olazo-Quispe, et al. 2014)

En la tabla 3 se presenta el resumen de los estudios referentes a la detección de cianuro libre, las diferentes técnicas de detección presentan diversos valores de límites de detección, estos valores están de dentro de los límites permitidos a nivel ECA. Por ejemplo, el método colorimétrico presenta alto límites de detección, 39 µg L<sup>-1</sup>; mientras la cromatografía de gases-espectrometría de masas presentó bajos límites de detección, (0,02 µg L<sup>-1</sup>). Límites de detección adecuados para los estudios que se propone en este proyecto de investigación, pero la desventaja y dificultad de este método cromatográfico, es que se requiere equipos costosos y el tratamiento de muestra es complejo. Los sensores electroquímicos, presentan límites de detección adecuados, además, de las ventajas que presenta este tipo de sensores es su bajo costo, fácil manejo, no contaminantes, etc.

**Tabla 3.** Resumen de las investigaciones referentes a sensores para la detección de cianuro libre

<b>Método de detección</b>	<b>Autores y colaboradores</b>	<b>Límites de detección / <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>	<b>Descripción del método</b>
Colorimétrico o Espectrofotometría	Tetsu Tatsuma et al. 2000	~ 26	Determinación de cianuro y glucósidos cianogénicos mediante la oxidación de la tirosina.
	Hamza et al. 2009	16	Determinación espectrofotométrica de las concentraciones de trazas de iones cianuro en base a la adición nucleófila de cianuro al grupo imina
	Männel-Croisé et al. 2010	39	Modificación del cobalto con diferentes ligandos, controlan la sensibilidad y la selectividad en la detección colorimétrica de cianuro.
	Hijji et al. 2012	1,04	Estudio de la Lawsone (2-hidroxi-1,4-naftoquinona) como sensor selectivo y sensible de cianuro y acetato.
Quimioluminiscencia (CL)	Gavrilov et al. 2005	0,10	Estudio de soluciones alcalinas de luminol en presencia iones de cianuro muestran quimioluminiscencia
Electroforesis Capilar (CE)	Zhang et al. 2015	0,10	Un método rápido para la determinación de cianuro libre en la orina
Fluorometría	Manivannan et al. 2014	0,001	Estudio colorimétricos/ fluorométricos altamente selectivos para iones de cianuro en solución acuosa basados en la adición al átomo de C.
Cromatografía de gases-espectrometría de masas.	Kang et al. 2014	0,02	Mediante este método se determina cianuro libre, con una ultra sensibilidad, selectividad y además de baja interferencia.
Sensores Electroquímicos (Potenciometría - Amperometría)	Vlaskilava et al. 1987	100	Desarrollo de un electrodo de alambre de plata/sulfuro de plata para la determinación de cianuro
	Lindsay et al. 2006	104	El desarrollo de un sensor electroquímico para la determinación de cianuro en soluciones fisiológicas
	Shang et al. 2009	6,5	Detección de cianuro usando nanopartículas de plata, mediante el método fluorescente.
	Ketterer et al. 2010	18,2	Estudio de un sensor amperométrico integrado a un sistema de análisis de inyección de flujo para la detección de cianuro.

Sensores Electroquímicos (Potenciometría - Amperometría)	Taheri et al. 2010	0,36	Investigación de un nuevo sensor electroquímico para detectar cianuro, basado en un compuesto de nanopartículas de Ag incrustado en un sol-gel tridimensional.
	Salahaddin et al. 2011	41,6	Desarrollo de un sensor colorimétrico, basado en la interacción entre las nanopartículas de plata y el cianuro, utilizando absorción UV-Vis
	Abdollah et al. 2011	0,34	Electrodo de pasta de carbono con CNT decoradas con iones plata, como elemento de detección, para la determinación de iones de cianuro libres en soluciones acuosas.
	Olazo et al. 2014	21,0	Estudio de Mp-Ag/Ag <sub>2</sub> S, como sensor potenciométrico, para la detección de cianuro libre.

Debido a estos estudios desarrollados, se elaboró un sensor electroquímico basado en nanopartículas de sulfuro de plata, debido a su estabilidad al reaccionar con el ion cianuro; estas nanopartículas se soportaron en carbones nanoporosos, ya que la diversidad de poros del carbón puede dispersar una mayor cantidad de nanopartículas. Se espera que los sensores sean sensibles, y con límites de detección bajos para la detección de HCN en medio acuoso. Se utilizará los carbones nanoporosos, debido a que son materiales atractivos para una amplia gama de aplicaciones prácticas en diversos campos de investigación, como catálisis,(Wang et al. 1994) biosensores,(Mondal et al. 2016) almacenamiento de energía (supercondensadores),(Tao et al. 2010) filtración y purificación de gases y líquidos.(Hatori et al. 2004),(Dai et al. 2013) El interés hacia esta clase de material se debe a su buena estabilidad mecánica y su gran superficie específica activa.(Hatori et al. 2004) Estas propiedades se pueden modular ajustando las características (por ejemplo, tamaño, forma y densidad) de los nanoporos.(Bouts et al. 2015) Además se han desarrollado diversas técnicas novedosas que permiten sintetizar materiales nanoporosos,(Gogotsi et al. 2003),(Krawiec et al. 2009) estas pueden ser las siguientes, el uso de plantillas como molde de los poros,(Chuenchom et al. 2012) deposición de vapor químico(Bongiorno et al. 2006) y pirólisis de precursores de polímeros orgánicos.(Mondal et al. 2016)

En esta tesis se sintetizará el Carbón Poroso Jerárquico (HPC por sus siglas en inglés, Hierarchical Porous Carbon) este material es muy poroso, con una morfología de red tridimensional (3D); una de los principales intereses detrás de este tipo de material, es que las redes jerárquicas de HPC presentan poros interconectados; el HPC contienen microporos con un tamaño inferior a 2 nm, mesoporos con un diámetro de 2-50 nm y macroporos con un tamaño mayor de 50 nm.(Huang et al. 2017),(Chen et al. 2017) El carbón poroso jerarquizado se utilizará como soporte del sensor a desarrollar en este proyecto de investigación para la detección de cianuro.

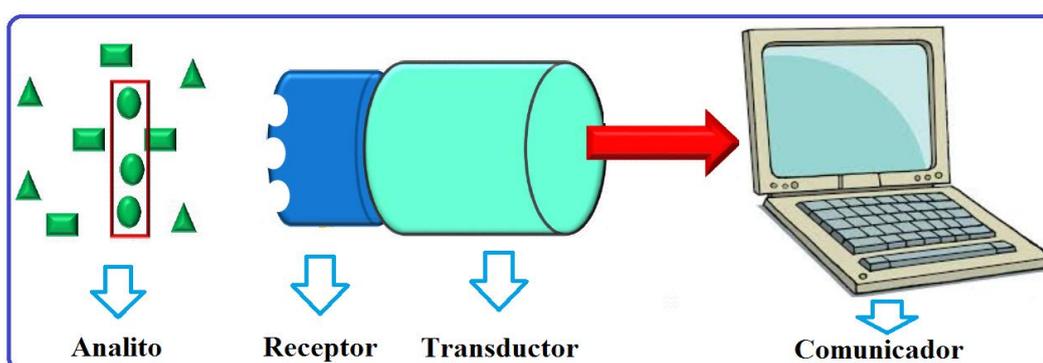
## **2.2. MARCO TEÓRICO**

### **2.2.1. SENSORES**

La historia ha demostrado que los avances en la ciencia de materiales e ingeniería han sido motores importantes en el desarrollo de la tecnología de sensores. El estudio de la tecnología de sensores, presenta una variedad de términos, que están plagado de ambigüedades, debido a las definiciones y las terminologías; los sensores están presentes en casi todas las disciplinas científicas y técnicas que desempeñan un papel importante. Por

lo tanto, no debería sorprender que no haya un concepto unánime de sensor.(National Research Council (U.S.). 1995)

Dada la imposibilidad de presentar una definición universalmente aceptada para sensores, se presenta de manera general la definición de sensores. Los sensores se pueden definir como dispositivos que son capaces de transformar magnitudes físicas o químicas, llamadas variables de instrumentación, en magnitudes eléctricas. Las variables de instrumentación dependen del tipo de sensor y estas pueden ser: temperatura, intensidad, distancia, aceleración, inclinación, desplazamiento, presión, fuerza, torsión, humedad, pH, etc.(National Research Council (U.S.). 1995),(Skoog et al. 2001) Los componentes de un sensor se clasifican en receptor, transductor y comunicador, indicado en la figura 12.



**Figura 12.** Esquema de las componentes un sensor.

### 2.2.2. TIPOS DE SENSORES

Los sensores se clasifican según el tipo de información que sea capaz de modificar:

**Físicos:** Un sensor físico es un dispositivo que proporciona información sobre una propiedad física del sistema, detectando cambios en la temperatura, variación de masa, presión, etc.

**Químicos:** Los sensores químicos son dispositivos que convierten un estado químico en una señal eléctrica. Un estado químico está determinado por las diferentes concentraciones, presiones parciales o actividades de partículas tales como átomos, moléculas, iones o compuestos que se detectarán en la fase gaseosa, líquida o sólida. Además, que pueden detectar cambios de pH, concentración, composición, etc.(Hulanicki et al. 2009)

### 2.2.3. SENSORES QUÍMICOS

Un sensor químico es un componente esencial de un analizador. El analizador puede contener dispositivos que realizan las siguientes funciones: muestreo, transporte de muestras, procesamiento de señales, procesamiento de datos.(Janata et al. 1988) Los

punto de vista químico, similares a las que se encuentran en los sensores potenciométricos selectivos de iones.

d) Sensores potenciométricos de gases de electrólito sólido, que difieren de la clase (2b) porque funcionan en electrolitos sólidos de alta temperatura y generalmente se aplican para mediciones de detección de gas.

3. Los **dispositivos eléctricos**, basados en mediciones donde es causado por la interacción del analito.

a) Sensores semiconductores de óxidos metálicos utilizados principalmente como detectores de gases, basados en procesos redox reversibles.

b) Sensores semiconductores orgánicos, basados en la formación de complejos de transferencia de carga, que modifican la densidad del portador de carga.

c) Sensores de conductividad electrolítica.

d) Sensores de permitividad eléctrica.

4. Los **dispositivos sensibles a la masa** transforman el cambio de masa en un cambio de la propiedad del material. El cambio de masa se debe por el exceso de analito.

a) Los dispositivos piezoeléctricos utilizados principalmente en fase gaseosa, pero también en soluciones, se basan en la medición del cambio de frecuencia de la placa del oscilador de cuarzo causada por la adsorción de una masa del analito en el oscilador.

b) Los dispositivos de ondas acústicas, dependen de la modificación de la velocidad de propagación de una onda acústica generada afectada por la deposición de una masa definida del analito.

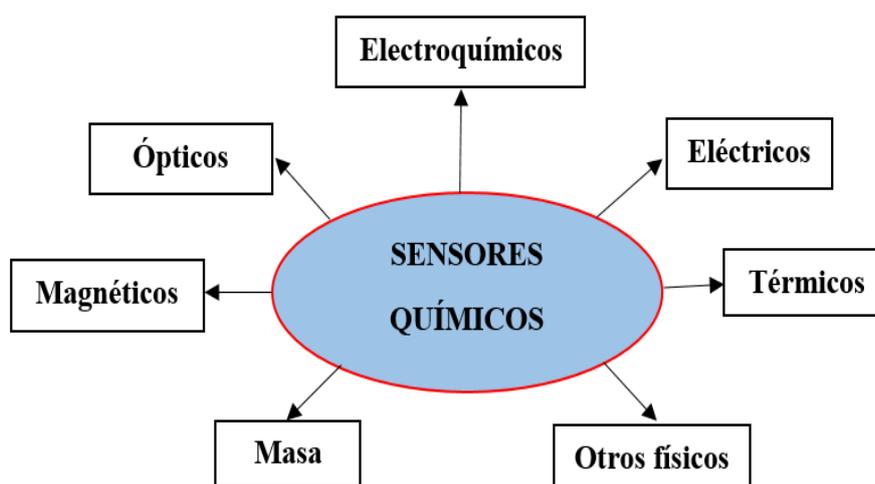
5. Los **dispositivos magnéticos**, basados en el cambio de las propiedades paramagnéticas de un gas que se está analizando. Estos están representados por ciertos tipos de monitores de oxígeno.

6. Los **dispositivos termométricos**, basados en la medición de los efectos térmicos de una reacción química específica o adsorción que involucra el analito. En este grupo, los efectos del calor pueden medirse de varias maneras, por ejemplo, en los llamados sensores catalíticos, el calor de una reacción de combustión o una reacción enzimática se mide mediante el uso de un termistor.

7. Otras **propiedades físicas** como, por ejemplo, la radiación  $\alpha$ ,  $\beta$ , o  $\gamma$  pueden formar la base de un sensor químico en caso de que se utilicen para determinar la composición química. Esta clasificación representa una de las posibles alternativas

Es posible utilizar varias clasificaciones siempre que estén basadas en principios claramente definidos y lógicamente dispuestos. Los biosensores no se presentan como una clase especial porque el proceso en el que se basan es, en general, común a los sensores químicos. También pueden diferenciarse según los criterios biológicos. Elementos utilizados en el receptor. Pueden ser: organismos, tejidos, células, orgánulos, membranas, enzimas, anticuerpos, etc. Por ejemplo los biosensores pueden tener varios sistemas enzimáticos acoplados que sirven para amplificar la señal.(Arnold et al. 1988)

La figura 13 presenta el resumen de la clasificación de los sensores químicos.



**Figura 13.** Tipos de sensores químicos.(Hulanicki et al. 2009)

### 2.2.3.1. Validación de método de los sensores químicos

Los sensores en general incluyendo los sensores químicos deben ser robustos, es decir la robustez es la capacidad de un método para no ser afectado por pequeñas variaciones en los parámetros del método.(Andreasson et al. 2015) Entonces el sensor debe cumplir los siguientes parámetros básicos:

- Sensibilidad
- Selectividad
- Estabilidad
- Reproducibilidad
- Repetibilidad

#### 2.2.3.1.1. Sensibilidad

Se caracteriza por el cambio de señal del sensor a concentraciones bajas. Se representa mediante la pendiente de la curva de obtenida en el análisis, el sensor que

presenta más sensibilidad si la curva de calibrado tenga mayor pendiente.(Andreasson et al. 2015),(Lee et al. 2005)

#### **2.2.3.1.2. Selectividad**

La selectividad de un método se puede definir como "la capacidad del método analítico para medir y diferenciar los analitos que en presencia de componentes que se pueden esperar que estén presentes".(Lee et al. 2005) La exige una cierta cantidad de conocimiento sobre el analito y las sustancias relacionadas.

#### **2.2.3.1.3. Estabilidad**

La estabilidad de un sensor relaciona la señal que se obtiene en el comunicador con respecto al tiempo, es decir los valores de operación del sensor deben ser igual durante un largo periodo de tiempo.(Andreasson et al. 2015) Los factores que pueden variar la estabilidad del sensor, son la concentración del analito, el contacto continuo o secuencial con la solución del analito, la temperatura, el pH, la composición del electrolito, la presencia de otros solventes y la composición de la matriz de la muestra.(Thévenot et al. 2001)

#### **2.2.3.1.4. Reproducibilidad**

La reproducibilidad de los resultados de las mediciones es la concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas realizada a la misma muestra haciendo variar las condiciones de la medición. Las condiciones que se pueden variar en un estudio de reproducibilidad son: el principio de medida, el método de medida, el observador, el instrumento de medida, el patrón de calibración, el lugar, las condiciones de uso y el periodo de tiempo en que se realizan las mediciones repetidas.(Arderiu et al. 1998) Además, la definición de reproducibilidad es la misma para los sensores químicos que para cualquier otro dispositivo analítico. La reproducibilidad es una medida de la dispersión en una serie de observaciones o resultados realizados durante un período de tiempo. Generalmente se determina para las concentraciones de analito dentro del rango utilizable.(Thévenot et al. 2001)

#### **2.2.3.1.5. Repetibilidad**

La repetibilidad de los resultados de las mediciones es la concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas realizada a la misma muestra en las mismas condiciones. Como indica la definición anterior, el concepto de repetibilidad es un caso particular del concepto de precisión. La particularidad viene dada por las condiciones

experimentales, denominadas en este caso condiciones de repetibilidad. Estas condiciones incluyen: el mismo procedimiento de medida el mismo observador, el mismo instrumento de medida utilizado en las mismas condiciones, el mismo lugar y un periodo corto de tiempo para realizar las mediciones repetidas.(Fuentes Arderiu et al. 1998)

### 2.2.3.3. Límite de Detección y Límite de Cuantificación

El Límite de Detección, (Limit of Detection, LOD), se determina por la cantidad más pequeña de analito que dará una señal inequívoca; el Límite de Cuantificación, (Limit of Quantification, LOQ), se determina por la cantidad más pequeña de analito que se puede cuantificar con precisión en un sistema dado. Estos tipos de análisis realizados, indicaron si los sensores presentaron una aplicación comercial o industrial.(Arnold et al. 1988),(Andreasson et al. 2015)

Los cálculos del LOD y LOQ, se enfocan en obtener una curva de calibración del sistema en cuestión y usar la ecuación de esa curva para calcular la concentración de analito en el punto donde la señal es tres veces la desviación estándar del blanco, para el límite de detección; o diez veces la desviación estándar del blanco, para el límite de cuantificación. Representando gráficamente en la figura 14. Los valores del LOD y LOQ se representan en las siguientes ecuaciones 1 y 2.

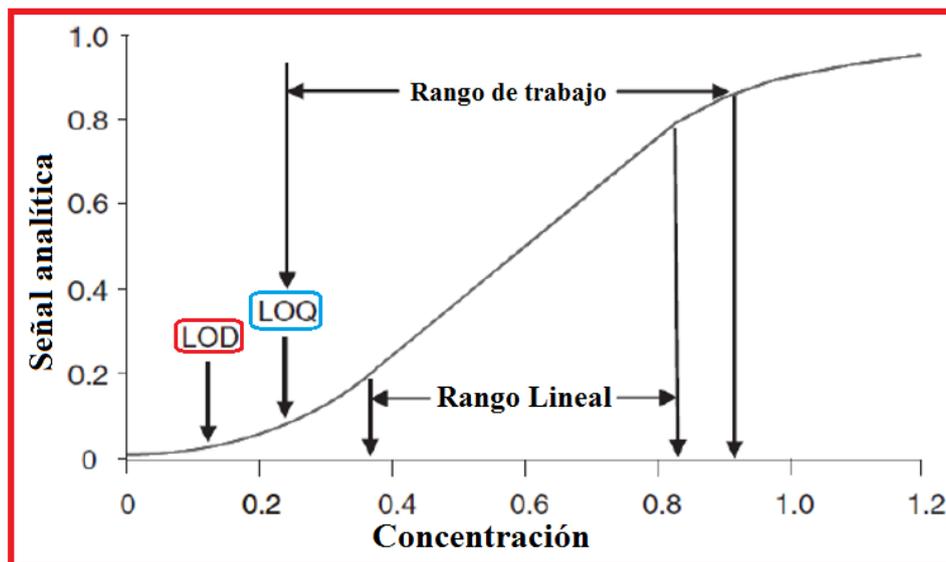
El valor del Límite de Detección se obtiene por la siguiente ecuación 6:(Vial et al. 1999)

$$LOD = \frac{3,3S_{x/y}}{b_1} \quad \dots\dots\dots \quad \text{Ecuación 1}$$

El valor del Límite de cuantificación está dado por la ecuación 7:(Currie 1995)

$$LOQ = \frac{10 S_{x/y}}{b_1} \quad \dots\dots\dots \quad \text{Ecuación 2}$$

La figura 14, representa el rango de trabajo entre la señal analítica (y) y la concentración (x), además del rango lineal obtenido; también se representa los puntos obtenidos de los LOD y LOQ.



**Figura 14.** Descripción gráfica del límite de detección y límite de cuantificación.

#### 2.2.4. SENSORES ELECTROQUÍMICOS

La electroquímica implica la transferencia de carga desde un electrodo a otra fase, que puede ser una muestra sólida o una muestra líquida. Durante este proceso, se producen cambios químicos en los electrodos y en la carga que se presenta a través de la mayor parte de la fase de muestra. Tanto las reacciones del electrodo como el transporte de carga se pueden modular químicamente y sirven como base del proceso de detección.

Los sensores electroquímicos son el grupo más grande y antiguo de sensores químicos, debido a la interacción de la electricidad y la química. Los sensores electroquímicos incluyen sensores tan diversos como electrodos modificados con enzimas, sensores de óxidos metálicos, celdas de combustible, sensores que determinan la conductividad, etc. Los sensores electroquímicos se dividen por su modo de medición en sensores potenciométricos (medición de voltaje), amperométricos (medición de corriente) y conductimétricos (medición de conductividad). Hay algunas reglas comunes que se aplican a todos los sensores electroquímicos, siendo el principal requisito presentar un circuito eléctrico cerrado, como se indica en la figura 15. Esto significa que al menos dos electrodos constituyen una celda electroquímica. Desde un punto de vista puramente eléctrico, tenemos un electrodo sensor y un electrodo que retorna la señal.

La figura 16 presenta un esquema de la clasificación de los sensores electroquímicos. Se describe con detalle los sensores electroquímicos, potenciométricos y amperométricos.

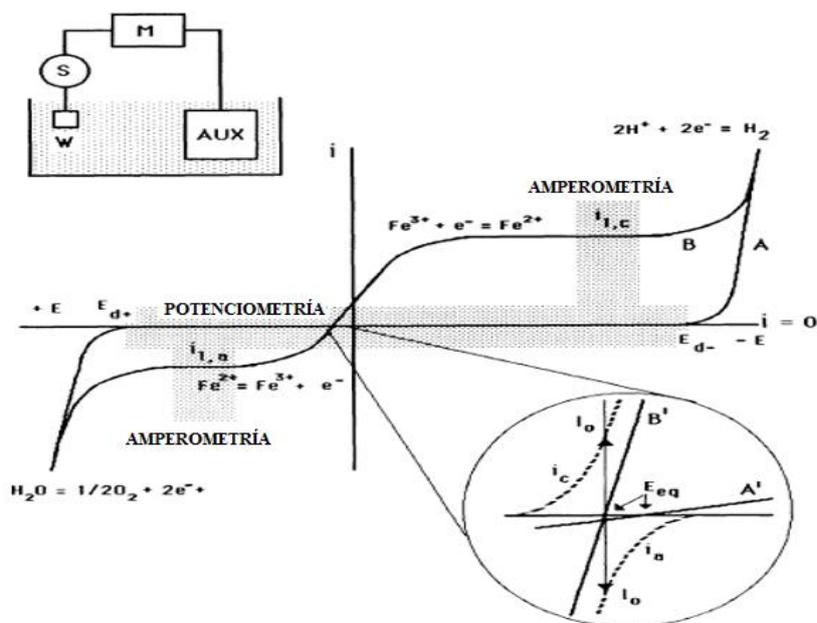


Figura 15. Experimento de electroquímica general.

### 2.2.5. TIPOS DE SENSORES ELECTROQUÍMICOS

Los sensores electroquímicos son diversos, la figura 16 presenta un esquema general de los sensores electroquímicos. Por ejemplo, los sensores impedimétricos estudia las respuestas debido a la resistencia del material; los sensores condumétricos estudia la conductividad generada por iones; los sensores coulométricos presenta estudios basados en la carga del material. En este trabajo de tesis mencionaremos principalmente los estudios de los sensores potenciométricos y amperométricos, a continuación, se detalla sus características, funcionamiento y forma de análisis de estos sensores electroquímicos.

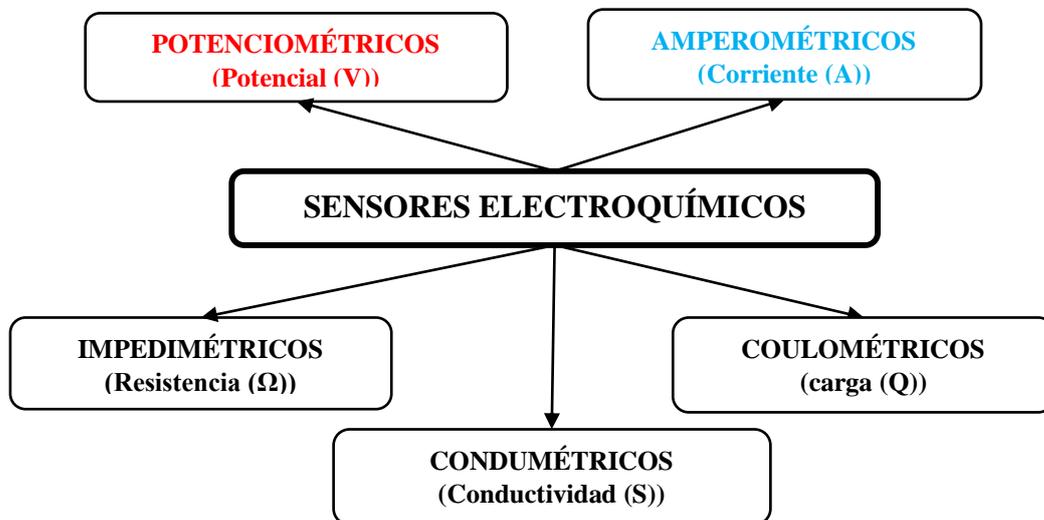


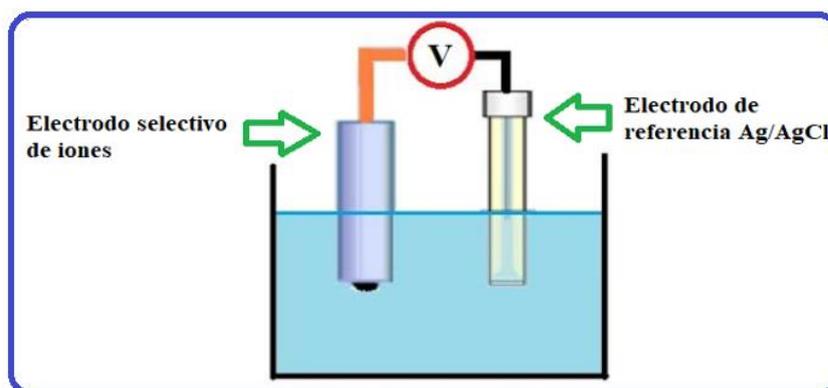
Figura 16. Esquema de los diferentes sensores electroquímicos.(Janata et al. 1988)

### 2.2.5.1. Sensores Potenciométricos

La característica más importante de las mediciones potenciométricas, se realizan en condiciones de corriente cero. Por lo tanto, el dominio de este grupo de sensores se encuentra en el eje de corriente cero, como se indica en la figura 17. Durante aproximadamente 100 años, la potencimetría con electrodos selectivos de iones ha sido una de las técnicas electroanalíticas dominantes. Si bien se han logrado grandes avances en términos de químicas y materiales selectivos en los últimos años, la forma básica en que se utilizan las membranas selectivas de iones no ha cambiado fundamentalmente. Las lecturas de potenciales dependen directamente del potencial en el electrodo de referencia; además depende del ensuciamiento u obstrucción de las superficies expuestas del electrodo que conducirá a cambios en el potencial observado.

Las mediciones potenciométricas presentan dos tipos de interfaz electroquímica desde el punto de vista de la transferencia de carga: idealmente polarizado (puramente capacitivo) y no polarizado.

- **Idealmente polarizado:** Como su nombre lo indica, la interfaz idealmente polarizada solo es hipotética. Algunos metales (tales como Hg, Au o Pt) en contacto con soluciones que contienen solo electrolito inerte (por ejemplo,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , KOH, KCl) abordan el comportamiento de dicha interfaz. Sin embargo, incluso en esos casos existe una resistencia finita a la transferencia de carga en dicha interfaz y el exceso de carga se filtra con la constante de tiempo dada por el producto de la capacitancia de doble capa y la resistencia de transferencia de carga. Es posible, en principio, en la actualidad no haya sensores químicos basados en una interfaz polarizada, y consideraremos solo una interfaz no polarizada en la que al menos una especie cargada se reparte entre las dos fases.



**Figura 17.** Esquema de la medición potenciométrica

- **Interfaz no polarizada:** El electrolito con un solo tipo de especies, que se polariza en la superficie del electrodo, (interfaz), es una situación bastante improbable.

- Usualmente hay varias especies cargadas que pueden cruzar la interfaz bajo las condiciones dadas. Se puede asignar una corriente de intercambio parcial a cada una de esas especies. La magnitud relativa de esas corrientes parciales de intercambio puede estar relacionada con la selectividad de la interfaz: se dice que la interfaz es selectiva para la especie con la mayor corriente de intercambio parcial. Según el número de especies cargadas implicadas en la transferencia de carga global, dividimos las interfaces no polarizadas en:

1. Selectivo a la permeabilización, solo puede pasar un tipo de ion.
2. Semipermeable, un tipo de ion no puede pasar.
3. No selectivo, todos los iones pueden pasar.

En los tres casos debe mantenerse la condición de igualdad del potencial electroquímico de la especie cargada que puede cruzar, entonces a partir de lo mencionado se plantea la ecuación 3, ecuación de Butler-Volmer, se considera que la corriente neta es cero debido a la evaluando sensores potenciométricos, esto se debe ya que el proceso es espontáneo en la superficie del sensor, entonces la relación entre corriente y voltaje se simplifica a la ecuación 4, que es una forma de la ecuación de Nernst indicando la relación fundamental que rige el funcionamiento de la mayoría de los sensores potenciométricos.

$$i = nFAk_0\{C_O(0, t)\exp[-\frac{\alpha nF(E-E_0)}{RT}] - C_R(0, t)\exp[\frac{(1-\alpha)nF(E-E_0)}{RT}]\} \dots \text{Ecuación 3}$$

$$E_{eq} = E + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \dots \dots \dots \text{Ecuación 4}$$

Donde

- |  |   |
|--|---|
| $i$ : corriente presente en la reacción.         | $A$ : área                              |
| $n$ : número de electrones transferidos.         | $t$ : tiempo de equilibrio              |
| $F$ : constante de faraday.                      | $R$ : constante de los gases            |
| $k_0$ : constante de equilibrio de la reacción.  | $T$ : temperatura.                      |
| $C_O$ : concentración de las especies oxidadas.  | $\alpha$ : coeficiente de transferencia |
| $C_R$ : concentración de las especies reducidas. | $E_{eq}$ : potencial de equilibrio.     |
| $E_0$ : potencial inicial.                       | $E$ : potencial final                   |

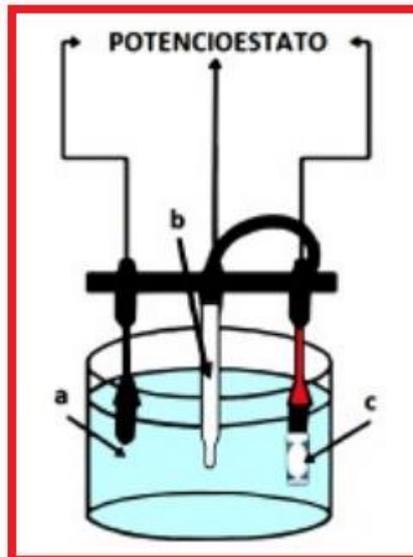
La ecuación de Nernst predice cambios de potencial bastante pequeños, del orden de milivoltios para cambios de concentración del orden de un factor dos, realizando recalibraciones frecuentes, control preciso de la temperatura y requisitos clave de

mantenimiento de electrodos de las mediciones analíticas. Si bien los materiales selectivos relativamente avanzados desarrollados para sensores serían muy atractivos para aplicaciones de detección remota de baja potencia, se deberían considerar soluciones más allá de la potenciometría clásica para hacer que esta tecnología sea prácticamente factible. Estos incluyen enfoques de detección de gran amplitud, con sensibilidades que son un orden de magnitud mayor de lo que predice la ecuación de Nernst. Los cálculos del límite de detección y el coeficiente de selectividad para un sensor potenciométrico se mencionan en los referentes a Buck y colaboradores.(Buck et al. 2009), (Cardenas. 2018)

#### **2.2.5.2 Sensores amperométricos**

Los sensores amperométricos se analizan por técnicas electroanalíticas, las mediciones amperométricas se realizan registrando el flujo de corriente en la celda a un solo potencial aplicado. Por otro lado, se realiza una medición voltamperométrica cuando la diferencia de potencial a través de una celda electroquímica es un valor preestablecido a otro y la corriente de la celda se registra como una función del potencial aplicado. En ambos casos, la característica operativa esencial de los dispositivos voltamétricos o amperométricos es la transferencia de electrones hacia o desde el analito.(Janata et al. 1988)

La instrumentación básica requiere un equipo de potencial controlado y la celda electroquímica consta de dos electrodos sumergidos en un electrolito adecuado.(Galvão et al. 1989),(Brett et al. 1993) Un sistema más complejo implica el uso de una celda de tres electrodos, siendo estos electrodos: un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar (contraelectrodo). El electrodo de trabajo es el electrodo en el que se produce la reacción de interés, el electrodo de referencia (por ejemplo, Ag/AgCl, Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) proporciona un potencial estable entre el electrodo de referencia con el electrodo de trabajo. El electrodo auxiliar normalmente se utiliza un material conductor inerte (por ejemplo, platino, grafito).(Bard, et al. 2000) El esquema de un sistema amperométricos se muestra en la figura 18. El sistema de medición requiere un electrolito soporte para realizar experimentos, midiendo a un potencial controlado para eliminar los efectos de la migración, disminuir la resistencia de la solución y mantener constante la fuerza iónica.(Brett et al. 1993)



**Figura 18.** Esquema de sistema electroquímico de tres electrodos. a) electrodo auxiliar, b) electrodo de referencia y c) electrodo de trabajo.

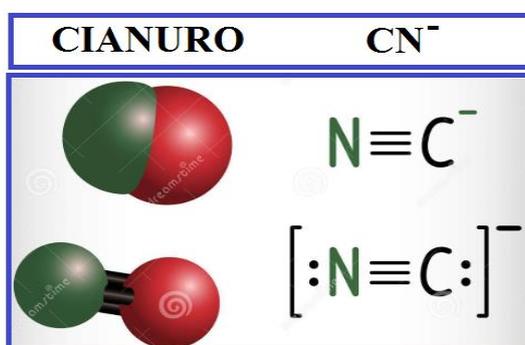
El rendimiento de los sensores amperométricos está fuertemente influenciado por el material del electrodo de trabajo. Las mediciones electroquímicas clásicas comenzaron en 1922, cuando Heyrovsky inventó el electrodo de gota de mercurio, por el cual recibió un premio Nobel; en los últimos años los electrodos sólidos construidos con metales nobles y varias formas de carbono han sido elegidos como sensores. El electrodo de gota de mercurio fue muy atractivo como material de electrodo durante muchos años porque tiene un rango de potencial catódico extendido, una alta reproducibilidad y una superficie renovable; este electrodo fue el electrodo de trabajo más popular para el análisis de extracción. Se han desarrollado numerosos métodos para la determinación de metales, aniones, compuestos organometálicos y compuestos orgánicos mediante análisis de extracción a niveles de concentración de hasta  $1 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup> utilizando un simple paso de pre-concentración. Las principales desventajas de este método se deben al potencial anódico limitado de los electrodos de mercurio y su toxicidad. (Wang et al. 1988)

Los electrodos sólidos (grafito, platino, oro, plata, níquel, cobre, aniones dimensionalmente estables) han sido muy populares como materiales de electrodos debido a su versátil ventana de potencial, baja corriente de fondo, bajo costo, inercia química e idoneidad para diversas aplicaciones como sensores. La proliferación de electrodos modificados químicamente (QME) genera un enfoque moderno a los sistemas de electrodos, donde se introduce una alteración deliberada de la superficie del electrodo mediante la incorporación de un modificador de superficie apropiado. Si bien hubo algunos avances en el desarrollo de sensores amperométricos a principios de la década de 1970, la mayoría de los sensores amperométricos desarrollados se aplicaron solo a un conjunto

controlado y riguroso de condiciones de laboratorio.(Stradiotto et al. 2003) Afortunadamente, la miniaturización del electrodo de trabajo ha ganado mucha atención y los microelectrodos (ME) se desarrollaron con dimensiones que no superan los 2 mm, lo que aumenta la posibilidad de mediciones *in vivo* e *in vitro* con pequeños aparatos. Esto dio lugar a una ventaja predecible para el desarrollo de sensores amperométricos para el análisis de muestras reales. Un ejemplo de este avance fue el desarrollo de biosensores. Son capaces de permitir que un reactivo bioespecífico, inmovilizado o retenido en un electrodo adecuado, que convierta el proceso de reconocimiento biológico en una respuesta amperométrica cuantitativa. Particularmente relevante es el acoplamiento de sensores amperométricos sensibles con cromatografía líquida y sistemas de inyección de flujo. Finalmente, debido a la creciente necesidad de realizar determinaciones analíticas descentralizadas lejos del laboratorio, el desarrollo de electrodos serigrafados ha proporcionado sensores amperométricos modernos que son potencialmente portátiles. Las nuevas posibilidades de diseño y fabricación de los electrodos, con la incorporación de microelectrodos, microelectrodos.(Stradiotto et al. 2003)

### 2.2.6. CIANURO

El anión cianuro es el grupo  $\text{CN}^-$ , presenta un triple enlace entre los átomos de carbono y nitrógeno con densidad de carga negativa (figura 19). El cianuro es un anión monovalente de origen natural, tanto en el mundo geológico como en el biológico; se cree que la producción de cianuros por ciertas plantas es un medio natural de defensa contra las plagas. Más de 2000 especies de plantas, incluidas frutas y verduras, contienen glucósidos cianogénicos.(Ma et al. 2010)



**Figura 19.** Estructura molecular del ion cianuro

#### 2.2.6.1. Clasificación de cianuro

En general, hay diversos compuestos de cianuro y derivados, entonces los compuestos de cianuro pueden clasificarse como cianuro libre, simples y complejos.(Gibbons 2005)

**Cianuro Libre:** Es el cianuro ion cianuro ( $\text{CN}^-$ ) y también es el cianuro de hidrógeno (HCN).

**Cianuro Simple:** Los cianuros simples están representados por la fórmula  $\text{A}(\text{CN})_x$ , donde A es un elemento alcalinotérreo o un metal y x es el número de grupos cianuro, por ejemplo, NaCN, KCN, etc.

**Cianuro Complejo:** En soluciones de cianuros metálicos simples, el grupo CN puede también se presentan en forma de complejos de metal-cianuro, por ejemplo,  $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ . Los cianuros metálicos pueden disociarse dependiendo de varios factores.

Los complejos débiles, metal-cianuro, conocidos como especies “disociables en ácidos débiles” o **cianuro WAD**, son especies de cianuro presentes a pH 4,5 como los complejos de Cu, Cd, Ni, Zn, Ag.

Otros cianuros metálicos son muy complejos y difíciles de disociar, como los complejos de cobalto y hierro-cianuro.

#### **Cianuro Total**

Cianuro que incluye todo el cianuro libre, todos los complejos de cianuro WAD y todos los cianuros metálicos fuertes, como el ferrocianuro,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , el ferrocianuro,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , y hexaciano-cobaltato,  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ , y los del oro y platino.

Los diferentes tipos de especies de cianuro, cianuro libre, cianuro de metal WAD y cianuro de metal fuertemente acomplejado, así como otros compuestos relacionados con el cianuro, como el tiocianato, el cloruro de cianógeno y el cianato, muestran grandes diferencias en su toxicidad, reactividad, etc.(Boening et al. 1999)

**Tabla 4.** Clasificación de los compuestos de cianuro en la minería.

<b>CLASIFICACIÓN</b>	<b>COMPUESTO</b>
1. Cianuro Libre	$\text{CN}^-$ , HCN
2. Compuestos Simples	
a) Facilmente solubles	NaCN, KCN, $\text{Ca}(\text{CN})_2$ , $\text{Hg}(\text{CN})_2$
b) Sales neutra insolubles	$\text{Zn}(\text{CN})_2$ , $\text{Cd}(\text{CN})_2$ , $\text{Cu}(\text{CN})$ , $\text{Ni}(\text{CN})_2$ , $\text{Ag}(\text{CN})$
3. Complejos débiles	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ , $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$ , $\text{Cd}(\text{CN})_4^{3-}$
4. Complejos moderadamente fuerte	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

Desde una perspectiva ambiental, las formas más importantes de toxicidad o de importancia ecológica del cianuro son el cianuro libre y el WAD. En este trabajo se estudia

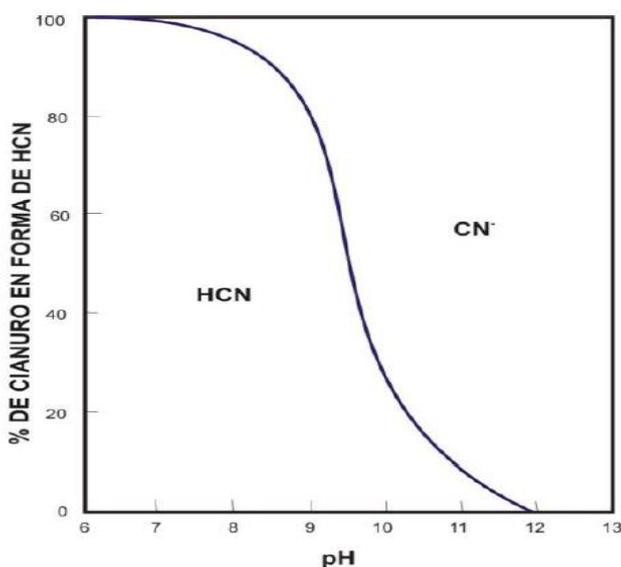
la química del cianuro libre, producidos por las minerías. En la tabla 4 se presenta la clasificación de los compuestos de cianuro en la minería.

### 2.2.6.2. Cianuro Libre.

El cianuro libre es el ion cianuro ( $\text{CN}^-$ ) y HCN. El HCN molecular es una molécula neutra a la que se denomina ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno. Es un líquido o gas incoloro con punto de ebullición de  $25,7\text{ }^\circ\text{C}$ . Se trata de un ácido débil, altamente soluble en agua, con una constante de disociación de  $4,365 \times 10^{-10}$  y una  $\text{pK}_a = 9,31$  a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,(Asahi et al. 2005) para la reacción 6 de equilibrio de:



El  $\text{pK}_a$  del HCN disminuye con un aumento de temperatura hasta  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Únicamente el HCN es volátil a partir de soluciones acuosas y sólo el  $\text{CN}^-$  tiene capacidad de formar complejos con distintos iones metálicos, siendo ésta la propiedad química por la cual, como se ha señalado anteriormente, este ion es utilizado en aplicaciones industriales. En la figura 20 se muestran las concentraciones de HCN y del ion  $\text{CN}^-$  en función del pH.(Kuyucak et al. 2013) Se observa a pH 7,0 y  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , más del 99 % de cianuro libre se halla presente en la solución en forma de HCN.



**Figura 20.** Relación del HCN- $\text{CN}^-$  versus pH.(Kuyucak et al. 2013)

Debido a la toxicidad del cianuro en aguas en la figura 21, se presenta imágenes generado por la contaminación del cianuro producido por las mineras.



**Figura 21.** Imágenes de la contaminación generada por el cianuro producido en las mineras

### **2.2.7. NANOESTRUCTURAS Y NANOMATERIALES**

La nanociencia se ha establecido recientemente como una nueva ciencia interdisciplinaria. Se considera un conocimiento completo de las propiedades fundamentales de los objetos de tamaño nanométrico. El prefijo ‘nano’ indica una billonésima o  $10^9$  unidades. Se acepta que las nanopartículas son grupos de átomos en el rango de tamaño de 1 a 100 nm. Los nanomateriales a menudo muestran propiedades físicas, químicas y biológicas únicas y considerablemente modificadas en comparación con sus homólogos a escala macro.(Sharma et al. 2009) Debido a ellos los nanomateriales han adquirido un gran impacto en el desarrollo de sensores electroquímicos ya que estos materiales ofrecen elevada selectividad y menor tiempo de respuesta, además que las nanopartículas son muy estables; y además ofrecen una alta sensibilidad, se elaboraron electrodos con nanomateriales.(Pumera et al. 2007)

### 2.2.7.1. Síntesis de nanopartículas

Las nanopartículas metálicas son de gran interés debido a su tamaño extremadamente pequeño y su gran relación superficie/volumen, además exhiben características completamente novedosas en comparación con partículas de material del tamaño bulk.(Akhtar et al. 2013) La figura 22 presenta diversos procesos para la síntesis de nanopartículas.(Ovais et al. 2017)

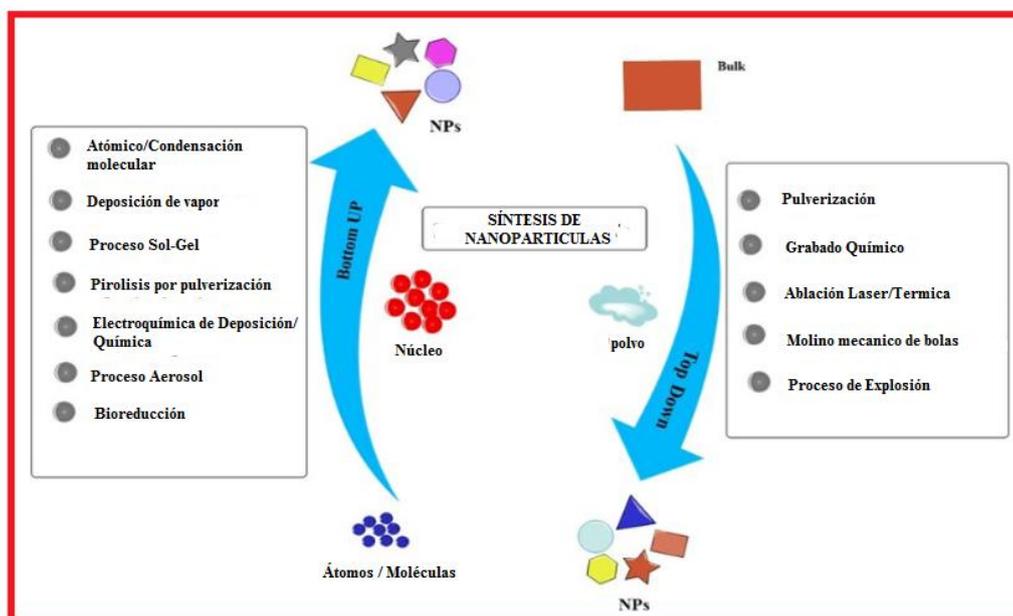


Figura 22. Diagrama de síntesis de las nanopartículas.

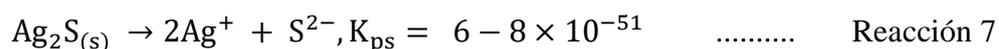
### 2.2.7.2. Nanopartículas de sulfuro de plata

Los nanocristales semiconductores, los puntos cuánticos, las películas nanoestructuradas de calcogenuros de plomo, cadmio, zinc y plata han encontrado una amplia aplicación como materiales funcionales en optoelectrónica, tecnología de sensores e ingeniería láser y de potencia.(Sadovnikov et al. 2015) Por ejemplo, las nanoestructuras de sulfuro de plata se utilizaron fotoconductores y celdas fotovoltaicas,(Feng et al. 2005),(Nasrallah et al. 2005) en sensores,(Fu et al. 2014) detectores de infrarrojos(Karashanova et al. 2004) y recubrimiento selectivo solar para la conversión de energía solar en electricidad.(El-Nahass et al. 2004) Los puntos cuánticos basados en sulfuros, incluido el  $\text{Ag}_2\text{S}$ , comienzan a utilizarse como marcadores fluorescentes en biología y medicina.(Krauss et al. 2006),(Parak et al. 2003)

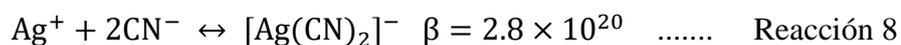
Las nanopartículas de sulfuro de plata se han preparado mediante numerosos métodos que incluyen el uso de precursores inorgánicos, que proporcionan iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{S}^{2-}$ .(Sadovnikov et al. 2015) Normalmente se utiliza una sal de  $\text{AgNO}_3$  como fuente de plata,

varios sulfuros orgánicos e inorgánicos que proporciona iones  $S^{2-}$ , por ejemplo  $Na_2S$ ,  $(NH_4)_2S$ ,  $H_2S$  y alquil tioles.(Martínez et al. 2005),(Feng et al. 2002) Los surfactantes, por otro lado, se usan para formar micelas o microemulsiones en síntesis química con el propósito de controlar el tamaño y forma de las nanopartículas.(Armelao et al. 2002)

La química de las nanopartículas de sulfuro plata presenta mayor estabilidad termodinámica que las nanopartículas de plata, además de una reducción en la disolución de  $Ag^+$ , la reacción 7 presenta la formación de los iones plata,  $Ag^+$ , a partir del sulfuro de plata.(Ratte et al. 1999),(Liu et al. 2012)

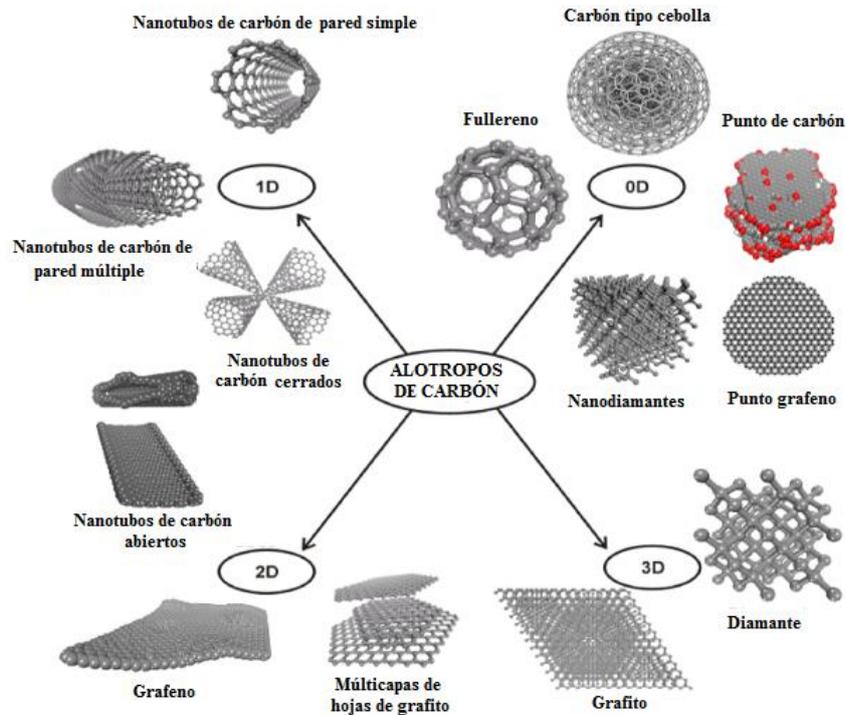


En este trabajo se utilizarán nanopartículas de sulfuro de plata para el desarrollo del sensor electroquímico para la detección de cianuro libre, este proceso se debe a que los iones  $Ag^+$  forman un complejo con el cianuro a pH básicos,  $[Ag(CN)_2]^-$  como se indicada en la figura 20. La reacción de complejación se indica en la reacción 8:



### 2.2.8. MATERIALES DE CARBÓN

Las nanopartículas mejoran sus propiedades dispersandolas en un soporte de elevada área superficial, estos soportes se basan en materiales carbonosos. Los materiales de carbonosos, están compuestos predominantemente por átomos de carbono, pero tienen estructuras y propiedades muy diversas. El carbono presenta diferentes alótropos por ejemplo, el diamante tiene una estructura tridimensional, el grafito tiene una naturaleza bidimensional, mientras que los nanotubos de carbono son unidimensionales, y el fullereno,  $C_{60}$ , es cero. Los fullerenos se comportan como moléculas, aunque otros materiales de carbono no lo hacen. El grafito es un conductor eléctrico, llegando a ser casi comparable a la del cobre metálico, mientras que el diamante es completamente aislante. El diamante, el material más duro, se usa para herramientas de corte.(Inagaki et al. 2013) La figura 26, presenta clasificación de los de diferentes materiales de carbonosos relacionados a su conductividad siendo estos: fullerenos, nanotubos de carbón, grafeno y grafito, indicados en la figura 23. A continuación, se mencionarán con más detalle las características de los nanotubos de carbón y carbón nanoporosos, (carbón poroso jerarquizado), ya que estos materiales se utilizaron este trabajo como soporte de las nanopartículas de sulfuro de plata, para la elaboración de sensores electroquímicos.

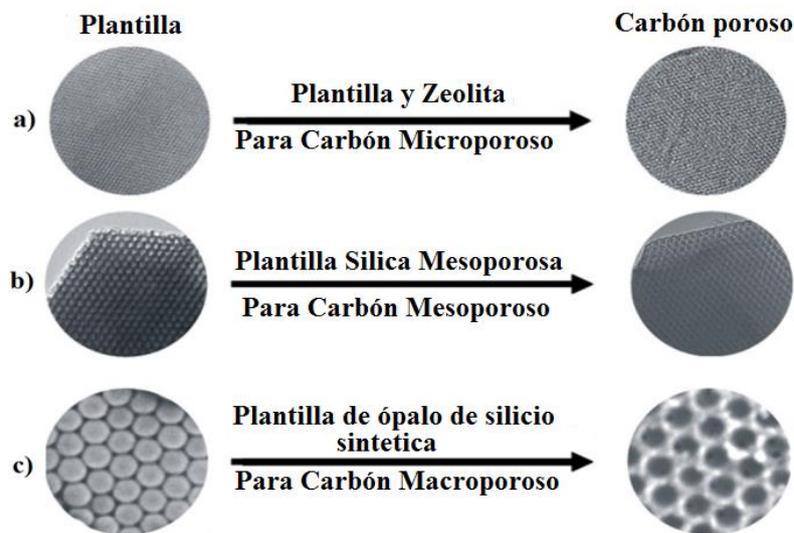


**Figura 23.** Clasificación de los alótropos de carbono de acuerdo a sus dimensiones.(Georgakilas et al. 2015)

### 2.2.8.1. Carbón poroso jerárquico

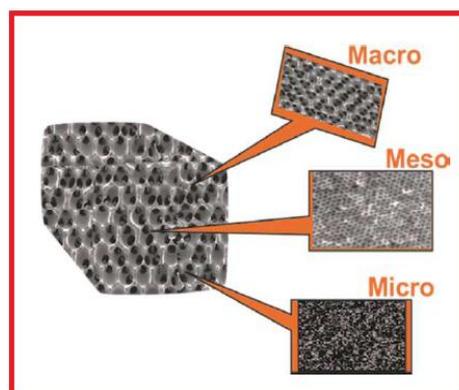
Los materiales *carbonosos porosos*, son sólidos porosos, que según el tamaño del diámetro de poro se clasifican: los diámetros de poro con tamaños menores de 2 nm se denominan microporos, aquellos en el intervalo de 2 nm a 50 nm se denominan mesoporos y los superiores a 50 nm son macroporos.(Davis et al. 2002) La figura 24 presenta imágenes de materiales carbonosos porosos.(Lee et al. 2006)

Los materiales carbonosos porosos se han utilizado en muchas áreas de la tecnología moderna, incluidos supercondensadores,(Li et al. 2016) adsorbentes,(Yang et al. 2016) almacenamiento de gases,(Lawes et al. 2015) pilas de combustible,(Dai et al. 2015) sensores(Wilson et al. 2015) y soportes de catalizadores.(Potphode et al. 2015), no obstante, los materiales de carbono porosos presentan limitaciones por ejemplo que la interconexión de poros no es adecuada, disminuyendo el proceso de difusión en la superficie del carbono.(Liu et al. 2011)



**Figura 24.** Representación esquemática de la síntesis de carbones porosos utilizando diferentes plantillas (Zeolita o esferas de silicio) a) Microporoso, b) Mesoporoso y c) Macroporosos.

Esta limitación de los carbones porosos se elimina mediante el desarrollo de los nanomateriales nano estructuras de **carbón poroso jerarquico** (Hierarchical Porous Carbon, HPC sus siglas en inglés), estos carbones presentan una distribución multimodal de poros interconectados (macroporos, mesoporos y microporos), que facilita el transporte de iones debido a la corta distancia entre poros. (Jiang et al. 2014) La figura 25 presenta la imagen de un carbón poroso jerarquizado.(Dutta et al. 2014) Recientemente, los carbones porosos jerarquizados, que combinan microporos, mesoporos y/o macroporos, exhiben diversas aplicaciones porque los macroporos pueden servir como depósitos de amortiguación de iones, lo que proporciona una menor distancia de difusión, los mesoporos proporcionan el ion las vías de transporte con una resistencia minimizada, y los microporos mejoran la doble capa eléctrica.(Xing et al. 2009),(Yu et al. 2016),(Xu et al. 2011) Hasta el momento los estudios realizados de los carbones porosos jerarquizados para la aplicación como sensor para la detección de cianuro no se han desarrollado.

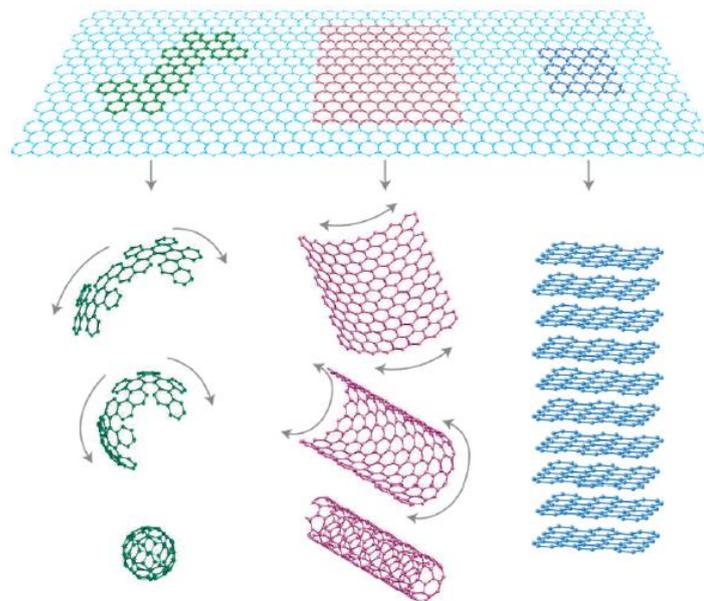


**Figura 25.** Imagen de un carbón poroso jerarquizado.(Dutta et al. 2014)

### 2.2.8.2. Nanotubos de carbón

Los nanotubos de carbón (NTC) han sido objeto de investigación durante más de 20 años. Este esfuerzo académico es de interés comercial mundial, porque a lleva a la capacidad de producción de varios miles de toneladas de NTC por año.(Snow et al. 2005) Estos desarrollos han llevado a una amplia gama de aplicaciones emergentes,(Schnorr et al. 2011) por ejemplo en microelectrónica,(Cao et al. 2009) computación,(Shulaker et al. 2013) terapia medicinal,(Hong et al. 2015) biosensores electroquímicos,(Wang et al. 2005) y sensores químicos.(Meyyappan et al. 2016) Sin embargo, el campo de estudio está lejos culminar, ya que la comprensión de las propiedades químicas y físicas de estos materiales continúa creciendo.(Dimitrios et al. 2006)

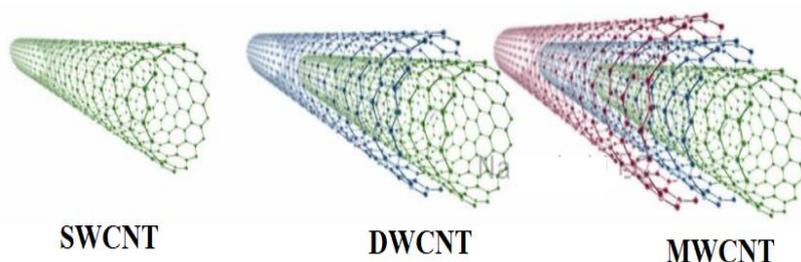
A diferencia de otros materiales de carbono, como el grafito, el diamante y el fullereno ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , etc.), los NTC son materiales de carbono unidimensionales, (1D), que pueden tener una relación de aspecto, (longitud/diámetro), superior a 1000.(Dresselhaus et al. 2000) La figura 26, presenta a los nanotubos de carbón. El nanotubo carbón generalmente tiene al menos un extremo tapado con un hemisferio de estructura de fullereno.(Ma et al. 2010)



**Figura 26.** Grafeno como bloque de construcción de un fullereno, nanotubos de carbono y grafito.(Georgakilas et al. 2015)

Los nanotubos de carbón se pueden clasificar por su número de capas,(Villarreal et al. 2017) representado en la figura 27, son:

- Nanotubos de carbón de pared simple sin funcionalizar, (Single Wall Carbon Nanotubes sus siglas en inglés SWCNT).
- Nanotubos de carbón de pared doble sin funcionalizar, (Double Wall Carbon Nanotubes, sus siglas en inglés DWCNT).
- Nanotubos de carbón de pared múltiple sin funcionalizar, (Multi Wall Carbon Nanotubes, sus siglas en inglés MWCNT).



**Figura 27.** Imagen de los diferentes nanotubos de carbón.

### 2.2.8. PASTA DE CARBÓN

La definición inicial del término "pasta de carbón" fue dada por su inventor, Adams, definida de esta manera: "La pasta de carbón se prepara mediante una mezcla a mano de carbón (generalmente grafito) con cualquier líquido que sea suficientemente no miscible con agua para mantener la matriz del electrodo para que no se disuelva cuando se sumerge en la solución ..." (Adams et al. 1969) La definición de pasta de carbón viene dada como, una mezcla de polvo de carbón (grafito) con un aglutinante adecuado ("líquido de pegado"), es un tipo especial de electrodo de carbón sólido. (Švancara et al. 2009) La función del grafito (otro material carbonoso) en las pastas de carbono puede dar lugar a algunas mezclas específicas, cuando los electrodos resultantes tienen un comportamiento similar al de los materiales de carbono compactos relacionados, como el electrodo de grafito pirolítico (PyGE) o el electrodo de carbono vítreo (GCE), representando este último aparentemente el electrodo sólido más utilizado en mediciones electroquímicas y electroanalíticas. Sin embargo, a la presencia de aglutinante líquido y debido a su interacción con las partículas de grafito, las pastas de carbón generalmente se reportan como un material de electrodo específico con numerosas propiedades únicas. (Kalcher et al. 1990)

Las definiciones más recientes clasifican los electrodos respectivos, los electrodos de pasta de carbón, (*carbon paste electrode* (CPE)), entre los electrodos de carbón heterogéneos. Dicha clasificación comprende entonces casi todas las variaciones de

electrodos y sensores basados en pasta de carbón que han aparecido en la electroquímica durante las últimas décadas.(Kalcher et al. 1990) Al realizar la pasta de carbón se debe considerar, que los dos componentes principales (principales) representan las mitades con un carácter bastante contradictorio. Es decir, esto se debe al hecho de que el carbono conductor (grafito) generalmente sirve como material de electrodo adecuado, mientras que el ligante líquido es de carácter aislante y actúa como un medio inerte, uniendo las partículas de grafito individuales en una mezcla compacta. Sin embargo, una función tan obvia del aglutinante se acompaña de numerosos efectos secundarios, por lo que la función de pegar líquidos es tan importante como la del material de carbono (grafito). Por lo tanto, uno tiene que prestar una atención comparable a la elección de los dos componentes principales de las pastas de carbono.(Švancara et al. 2009) Para el desarrollo electroquímico se elaboró el sensor de pasta de carbón en base a los siguientes materiales: las nanopartículas de sulfuro de plata, el material carbonoso (carbón nanoporoso o nanotubos de carbón), grafito en polvo y el aglutinante es aceite mineral, (nujol).



**Figura 28.** Electrodo para pasta de carbón

## **CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1. METODOLOGÍA**

En este trabajo de tesis de maestría se desarrollan sensores basados en nanopartículas de sulfuro de plata (Np-Ag<sub>2</sub>S), soportadas sobre carbones porosos jerarquizados (HPC). La síntesis de estos materiales se realizó en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Ingeniería.

#### **3.1.1. DESARROLLO DEL SENSOR ELECTROQUÍMICO**

##### **3.1.1.1. Síntesis y caracterización de las nanopartículas de sulfuro de plata**

En este trabajo de investigación se utiliza Np-Ag<sub>2</sub>S para la detección de cianuro libre, las cuales fueron sintetizadas por el método de coprecipitación, que consiste en la formación de un precipitado mediante reducción química; utilizando como agente precursor la sal de nitrato de plata, y como agente reductor sulfuro de amonio. (Martínez et al. 2005) En la reacción 9 se presenta el posible mecanismo de formación de las Np-Ag<sub>2</sub>S.



Las Np-Ag<sub>2</sub>S fueron caracterizadas morfológicamente mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía de electrónica de barrido (SEM) para determinar el grado de cristalinidad, y la dimensión del tamaño de cristalita, su morfología y el tamaño de las nanopartículas respectivamente. Por otra parte, la espectroscopía infrarroja y Raman nos brinda información relevante sobre la formación del enlace Ag-S, presentando una banda débil de absorción en 500 – 600 cm<sup>-1</sup> y picos en 490 y 1435 cm<sup>-1</sup> respectivamente. (Kim et al. 2010) Finalmente se caracterizó por voltamperometría cíclica para la determinación de sus estados de óxido-reducción.

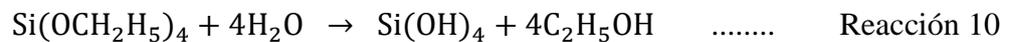
#### **3.1.2. ELABORACIÓN DEL SOPORTE DEL SENSOR**

El buen aprovechamiento de las propiedades especiales de los materiales a escala nano se logra gracias a una buena dispersión de estos. La dispersión se logra haciendo uso de soporte de elevada área superficial como lo son los materiales carbonosos con estructura jerarquizada. La síntesis de materiales carbonoso jerarquizados requiere el uso de moldes rígidos, permitiendo la obtención de poros de tamaño controlado; como

molde se utilizarán esferas de óxido de silicio, Np-SiO<sub>2</sub>.

### 3.1.2.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de silicio, Np-SiO<sub>2</sub>

La síntesis de nanopartículas de óxido de silicio (Np-SiO<sub>2</sub>) se realizó por el *método de Stöber*, (Harris et al. 1990) utilizando TEOS (Tetra-etil-orto-silicato, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si) e hidróxido de amonio, (NH<sub>4</sub>OH). El NH<sub>4</sub>OH permite la hidrólisis del precursor para generar las Np-SiO<sub>2</sub>, (tamaños: 300, 400, 500 nm). Las nanopartículas de silicio se sintetizaron: Primero se preparó una solución de TEOS (Tetra-etil-orto-silicato, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si), en medio etanólico, este es agente el precursor. Luego a esta solución de TEOS, se le adicionó la solución amoniaca; esta solución se preparó en un medio etanol/agua. A estas Np-SiO<sub>2</sub>, se llevó a pH~7, con etanol. Finalmente, se llevaron a 1000 °C durante 4 h a las Np-SiO<sub>2</sub> para realizar el proceso de sinterización. A las Np-SiO<sub>2</sub> formadas se caracterizaron por Dynamic Light Scattering (DLS), para la determinación de su tamaño promedio. La posible reacción de formación de las Np-SiO<sub>2</sub> indicado en las reacciones 10 y 11.



### 3.1.2.2. Síntesis de los carbones porosos jerárquicos.

La síntesis de los carbones porosos jerárquicos se utilizará a las nanopartículas de silicio para obtener los poros, estas nanopartículas se impregnaran con la resina resorcinol/formaldehído; luego se carboniza a 900 °C bajo en medio inerte durante 24 h. Finalmente el molde de Nps-SiO<sub>2</sub> se remueve por tratamiento con ácido fluorhídrico en medio etanol/agua (Baena et al. 2013). Estos materiales carbonosos se caracterizaron SEM y/o TEM, para determinar las dimensiones del tamaño del poro.

Así mismo, estima el carácter y la capacidad de transferencia de carga mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica, realizando los estudios de impedancia de Warburg y el circuito de Randles. (Barsoukov et al. n.d.) Los materiales carbonosos son caracterizados por espectroscopía RAMAN, para determinar los grupos 2D y G característicos de los materiales carbonosos, debido a su enlace, C-C, sp<sup>2</sup>.

### **3.1.3. SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS**

#### **3.1.3.1. Selección del material carbonoso, (HPC y MWCNT), para la elaboración del sensor.**

Para el desarrollo del sensor electroquímico se seleccionó el material carbonoso que presentó mayor conductividad. Se realizaron pruebas electroquímicas, como voltamperometría de pulso diferencial, voltamperometría de onda cuadrada y espectroscopía de impedancia electroquímica.

#### **3.1.3.2. Síntesis de nanopartículas de Np-Ag<sub>2</sub>S soportadas en carbones porosos jerarquizados**

Los materiales carbonosos que presentaron mayor conductividad, son dispersados por separado en una solución precursora de Ag<sup>+</sup> (AgNO<sub>3</sub>); luego a esta dispersión se añadió gota a gota sulfuro de amonio como agente reductor para formar el compuesto, (Ag<sub>2</sub>S/HPC y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT). Este compuesto se caracterizó mediante SEM, para obtener su morfología y el tamaño de las Np-Ag<sub>2</sub>S. Por la técnica DRX se determinó el grado de cristalinidad, el tamaño de cristalita. La espectroscopía Raman nos indica la formación del enlace Ag-S presentado picos en 490 y 1435 cm<sup>-1</sup>, y de los grupos (2D y G) del HPC. Finalmente se realizó voltamperometría cíclica para la determinación de sus estados óxido-reducción. (Bard et al. 1980), (Skoog et al. 2001)

### **3.1.4. ELABORACIÓN DE LOS SENSORES**

#### **3.1.4.1. Electrodo de carbón vítreo modificados con tintas de Ag<sub>2</sub>S/HPC y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT**

Se elaboró la tinta de los compositos formados Ag<sub>2</sub>S/HPC y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT, de la siguiente manera se pesó cierta cantidad de los compositos sintetizados se mezcló con agua ultrapura y resina-nafión (5 wt.% Aldrich), se sónico hasta obtener una dispersión homogénea. Luego se depositó una alícuota sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo y se secó con una lámpara hasta la formación de una película. Los electrodos fueron caracterizados por voltamperometría cíclica para la determinación de los potenciales de óxido-reducción de la plata presente en las Np-Ag<sub>2</sub>S. (Bard et al. 1980), (Skoog et al. 2001)

#### **3.1.4.2. Electrodo de pasta de carbón basados en Ag<sub>2</sub>S/HPC y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT**

Los compositos formados Ag<sub>2</sub>S/HPC y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT se mezcló con grafito en polvo cada uno en una solución diluida de KCl, se dispersó en ultrasonido y luego se secó; el sólido obtenido se mezcló con el aceite mineral nujol para formar la pasta. La pasta preparada se depositó en la cavidad del electrodo de trabajo de teflón, se caracterizó por

voltamperometría cíclica y voltamperometría de onda cuadrada para la determinación de los potenciales de óxido-reducción de la plata presente en las Np-Ag<sub>2</sub>S, también se caracterizó por espectroscopía de impedancia electroquímica para determinar la conductividad de los sensores sintetizados.(Bard et al. 1980),(Skoog et al. 2001)

### **3.1.5. PRUEBAS PARA LA DETECCIÓN DE CIANURO**

Se realizó curvas de calibración de todos los sensores sintetizados, (sensores sin soportar y sensores soportados), variando las concentraciones de CN<sup>-</sup> en medio básico, mediante la técnica potenciométrica y amperométrica: El rango de concentración para la curva de calibración fue  $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Los ensayos se realizaron por triplicado, la pendiente de las curvas de calibración nos representa la reacción de detección del sensor, adicionalmente nos brinda información acerca de la estabilidad y reproducibilidad del sensor.

Luego al sensor se le realizaron pruebas de selectividad utilizando diversos interferentes:

- Iones cloruros, Cl<sup>-</sup>
- Iones carbonatos CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>
- Iones sulfuros, S<sup>2-</sup>
- Estos interferentes se prepararon a diferentes concentraciones 0,1 - 10 µg L<sup>-1</sup>.

Esta prueba nos indicara las cualidades de los sensores desarrollado en este trabajo de tesis.

Finalmente se realizó las pruebas de detección de cianuro en muestras reales del Río Tingo Maygasbamba en la provincia de Hualgayoc en el departamento de Cajamarca de Perú.

## **3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **3.2.1. SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE PLATA**

La síntesis se realizó por el método de coprecipitación, se preparó 200 mL de 8,0 mmol L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub>, bajo agitación constante, se añadió gota a gota, 20 mL de 4 mmol sulfuro de amonio, a temperatura ambiente en atmósfera inerte de N<sub>2</sub>.(Martínez et al. 2005)

### **3.2.2. SÍNTESIS DE CARBONES POROSOS JERARQUICOS.**

En este estudio se utilizaron nanopartículas de óxido de silicio, de diferentes tamaños, 300 – 500 nm. El tamaño de poro de los carbones porosos jerárquico se determina por el diámetro de las nanopartículas de óxido de silicio.

### 3.2.2.1. Síntesis de las nanopartículas de óxido de silicio

Para la síntesis de nanopartículas de óxido de silicio se varió la concentración del hidróxido de amonio, como se indicó el método de Stöber, (Harris et al. 1990). Las esferas obtenidas de diferente tamaño son: 300, 400 y 500 nm. Las nanopartículas de óxido de silicio se sintetizaron de la siguiente manera: Primero se preparó una la solución de 50 mL de 0,4 mol L<sup>-1</sup> de TEOS, siendo la solución 1; se agregó 4,46 mL de TEOS concentrado, y finalmente se enrasó con etanol absoluto. Luego se preparó la solución 2, para obtener las Np-SiO<sub>2</sub> de 300 nm.

Las Np-SiO<sub>2</sub> de 300 nm se prepararon de la siguiente manera; en una fiola de 50 mL se agregó un volumen de agua ultrapura de 30,60 mL, luego se agregó 1,25 mL de hidróxido de amonio concentrado, NH<sub>4</sub>OH; y finalmente se enraso con etanol absoluto, la solución 2 representa 0,2 mol L<sup>-1</sup> de solución amoniacal. (Wang et al. 2003) Finalmente, la solución 1 en agitación constante, e inmediatamente se le agregó la solución 2, y se dejó en agitación durante 6 horas. Se observó la formación de las Np-SiO<sub>2</sub> de 300 nm por aparición de un color blanco en la mezcla (Wang et al. 2003). Se lavó las Np-SiO<sub>2</sub>, llevando a pH=7. El tamaño de las Np-SiO<sub>2</sub> va depender de la concentración de la solución 2, la solución amoniacal, en la tabla 5 se muestra los valores de las concentraciones. (Baena et al. 2013)

**Tabla 5.** Valores de las diferentes concentraciones de NH<sub>4</sub>OH, para obtener los diferentes tamaños de las Np-SiO<sub>2</sub> (Baena et al. 2013)

Np-SiO <sub>2</sub> (nm)	Solución 1 (mol L <sup>-1</sup> )	Solución 2 (mol L <sup>-1</sup> )	
	TEOS	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH
300	0,4	34	0,4
400	0,4	34	1,2
500	0,4	34	3,04

### 3.2.2.2. Síntesis de los carbones porosos jerárquico.

La síntesis de los carbones porosos jerárquicos se utilizó las Np-SiO<sub>2</sub> de diferentes tamaños (300, 400 y 500 nm) como moldes para obtener los poros de los materiales carbonosos; las Np-SiO<sub>2</sub> sintetizadas anteriormente fueron impregnados con la resina resorcinol/formaldehído. Esta resina está constituida por la mezcla de 1 gr de resorcinol, 1,6 mL de formaldehído y 0,4 mL de carbonato de sodio 0,1 mol L<sup>-1</sup> como catalizador; luego impregnación se realizó un tratamiento posterior a 100 °C; (Baena et al. 2013) luego se carbonizó a 900 °C bajo en atmosfera inerte durante 24 h. Finalmente el molde de Np-SiO<sub>2</sub> fue removido por tratamiento con ácido fluorhídrico al 10 % en medio etanol/agua (1:1). Los carbones porosos jerarquizados sintetizados son:

- Carbón poroso jerárquico de 300 nm (HPC-300).
- Carbón poroso jerárquico de 400 nm (HPC-400).
- Carbón poroso jerárquico de 500 nm (HPC-500).

### 3.2.3. ELABORACIÓN DEL SENSOR

#### 3.2.3.1. Síntesis de las nanopartículas de sulfuro de plata soportados en los diferentes materiales carbonosos.

La síntesis se realizó por el método de coprecipitación, se preparó 200 mL de 8,0 mmol L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub>, bajo agitación constante, se añadió 250 mg de los HPC-300 nm; a la mezcla se añadió gota a gota, 20 mL de 4 mmol sulfuro de amonio, a temperatura ambiente, en atmósfera inerte N<sub>2</sub>, obteniendo el composito sulfuro de plata soportados sobre el carbón poroso jerarquizado de 300 nm, Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>300</sub>.(Martínez et al. 2005). En la tabla 6, se presenta la relación de los sensores sintetizados.

**Tabla 6.** Sensores sintetizados.

SENSORES	
Abreviatura	Nombre
Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>300</sub>	Nanopartículas de sulfuro plata soportadas sobre los carbón poroso jerarquizado de 300 nm
Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub>	Nanopartículas de sulfuro plata soportadas sobre los carbón poroso jerarquizado de 400 nm
Ag <sub>2</sub> S/MWCNT	Nanopartículas de sulfuro plata soportadas sobre los nanotubos de carbón de pared múltiple sin funcionalizar

#### 3.2.3.2. Preparación de tintas

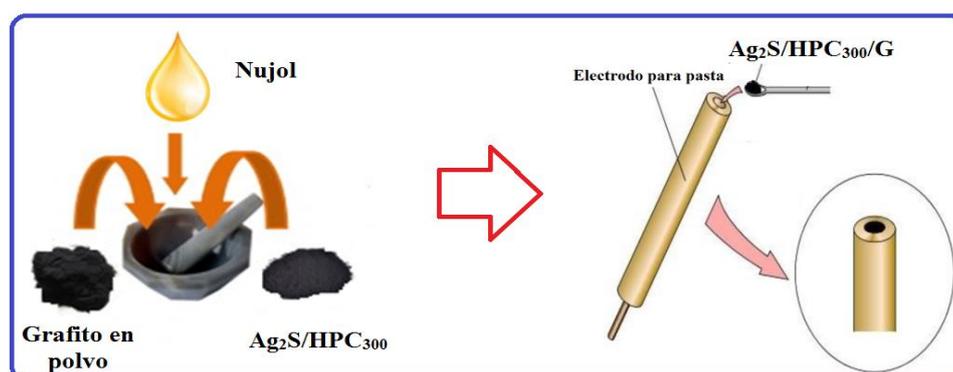
Se elaboró la tinta para las mediciones potenciométricas de los sensores sintetizados, indicados en la tabla 6, descrito a continuación; se pesó 2 mg del material carbonoso, se mezcló con 500 µL de agua ultrapura y 15 µL de resina-nafión (5 wt.% Aldrich), se llevó a sonicar durante aproximadamente 30 minutos, hasta obtener una dispersión homogénea, como se indica en la figura 29.



**Figura 29.** Esquema de la formación de la tinta, A) Sensor sintetizado, adicionado en la solución de agua/nafión y B) Tinta, dispersión del sensor sintetizado.

### 3.2.3.3. Preparación de la pasta de carbón

Se elaboró la pasta de carbón para las mediciones amperométricas de los sensores sintetizados, descrito de la siguiente manera. Se pesó 50 mg de polvo de grafito con 50 mg del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}$ , ambos materiales se mezclaron en 500  $\mu\text{L}$  de 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  KCl, hasta formar una mezcla homogénea. Luego se secó a  $\sim 60^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. La mezcla obtenida se le adicionó 100  $\mu\text{L}$  de aceite Nujol, se mezcló hasta obtener una pasta homogénea. La pasta preparada se depositó en la cavidad del electrodo de trabajo de teflón (2,5 mm de diámetro y 1 mm de profundidad), donde se usó un disco de Pt para proporcionar el contacto eléctrico, como se indica en la figura 30. El electrodo se denominó  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ . Este procedimiento se repitió para cada uno de los sensores sintetizados. La tabla 7, presenta la relación de los electrodos de pasta de carbón desarrollados.



**Figura 30.** Esquema de la preparación de la pasta de carbón utilizado como sensor.

**Tabla 7.** Sensores elaborados por pasta de carbón.

<b>SENSORES</b>	
<b>Abreviatura</b>	<b>Nombre : Electrodo de pasta de carbón basado en</b>
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$	Nanopartículas de sulfuro de plata soportadas en carbón poroso jerarquizado de 300 nm mezclado con grafito en polvo
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}/\text{G}$	Nanopartículas de sulfuro de plata soportadas en nanotubos de carbón de pared múltiple sin funcionalizar mezclado con grafito en polvo

### 3.2.4. Preparación de las soluciones de cianuro libre.

Como medio para las soluciones y electrolito se preparó 100 mL de 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de KOH, y como solución madre de cianuro se preparó 100 mL de 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de KCN en 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de KOH. Las soluciones cianuradas se prepararon en un rango de concentraciones  $1 \times 10^{-8}$  a  $1 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ .

### **3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN**

#### **3.3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA**

La morfología y el tamaño de las Np-Ag<sub>2</sub>S y de los sensores sintetizados se determinó por Microscopía Electrónica de Barrido - Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X- SEM-EDX, modelo JEOL/7500F y Microscopía Transmisión Electrónica (TEM), modelo JEOL, TEM-2100F que opera a 200 kV; el tamaño de cristalita y la cristalinidad de estas nanopartículas se midieron por difracción de Rayos X,  $70^\circ > 2\theta > 5^\circ$ ; estas mediciones se realizaron en la Universidad Estatal Paulista (UNESP). También se midieron por Espectroscopía Raman, en el equipo Horiba Scientific, con una longitud de laser 532 nm y una potencia de 10%, además se realizó espectroscopía IR a las nanopartículas Np-Ag<sub>2</sub>S y a los sensores sintetizados en un barrido de 400 – 3000 cm<sup>-1</sup>, estas mediciones se realizaron en los Laboratorio de Electroquímica Aplicada y Laboratorio de Materiales respectivamente de la Facultad de Ciencias de Universidad Nacional de Ingeniería.

#### **3.3.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA**

Las medidas electroquímicas fueron realizadas utilizando un Potenciostato Autolab ( $\mu$ Autolab type III, Autolab/Eco Chemie), en una celda electroquímica, utilizando como electrodo auxiliar un alambre de platino; como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro; como electrodo de referencia, se utilizó el electrodo de Ag/AgCl, (3 mol L<sup>-1</sup> KCl).

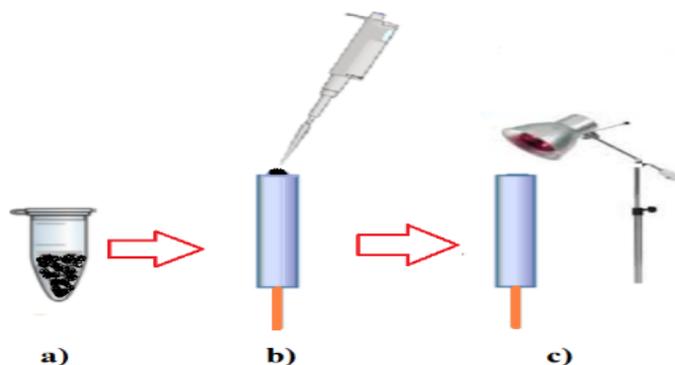
##### **3.3.2.1. Caracterización electroquímica de las nanopartículas Np-Ag<sub>2</sub>S**

Las Np-Ag<sub>2</sub>S sintetizadas fueron caracterizadas por voltamperometría cíclica para obtener los estados oxido-reducción de la plata en 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH entre – 0,2 y 0,6 V vs Ag/AgCl a 0,02 V s<sup>-1</sup>. Sobre el electrodo de trabajo se depositó 20  $\mu$ L de las diferentes nanopartículas en forma de tinta como se indica en la figura 31. La medida se realizó en atmosfera inerte, N<sub>2</sub>.

##### **3.3.2.2. Caracterización electroquímica de los materiales carbonosos**

Los materiales carbonosos fueron caracterizados por voltamperometría cíclica en 0,5 mol L<sup>-1</sup> KOH entre 0 y 0,8 V vs Ag/AgCl a 0,005 – 1 V s<sup>-1</sup>, utilizando un electrodo de trabajo, se depositaron 20  $\mu$ L de las diferentes tintas preparadas de los materiales

carbonosos, MWCNT, HPC-300, HPC-400 y HPC-500, las tintas se prepararon como se indica en la figura 31. También se caracterizaron por espectroscopia de impedancia electroquímica en una solución de  $1,5 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ , con los siguientes parámetros en un rango de frecuencias de  $0,1 - 10^5 \text{ Hz}$ , número de frecuencias por décadas es 10 y una amplitud de  $0,01 \text{ V}$ .



**Figura 31.** Esquema de la tinta depositada A) Tinta B) Deposito de la tinta C) Secado de la tinta.

### 3.3.2.3. Caracterización electroquímica de los sensores sintetizados.

Los sensores sintetizados mencionados en la tabla 6 fueron caracterizadas por voltamperometría cíclica para obtener los estados oxido-reducción de la plata utilizando un electrolito de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$  entre  $-0,2$  y  $0,6 \text{ V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  a  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ . Sobre el electrodo de trabajo (disco carbón vítreo de  $3 \text{ mm}$  de diámetro) se depositó  $20 \mu\text{L}$  de los diferentes sensores como se indica en la figura 35.

Los sensores sintetizados que se utilizaron como pasta, mencionados en la tabla 7 fueron caracterizadas por voltamperometría cíclica para obtener los estados oxido-reducción de la plata utilizando un electrolito de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$  entre  $-0,2$  y  $0,6 \text{ V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  a  $0,02 \text{ V s}^{-1}$  y el electrodo de trabajo fue el electrodo para pasta de carbón, elaborado como se indicó en la figura 34. Además, se obtuvo su comportamiento electroquímico a diferentes velocidades de barrido entre  $0,01$  hasta  $0,15 \text{ V s}^{-1}$ .

Los sensores elaborados en forma de pasta se caracterizaron por voltamperometría de onda cuadrada anódico utilizando un electrolito de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ , utilizando los siguientes parámetros: la frecuencia  $f = 15 \text{ Hz}$ , el paso de potencial  $\Delta E_s = 0,005 \text{ V}$ , la amplitud de potencial  $A = 0,15 \text{ V}$ , el tiempo de acondicionamiento  $t_{\text{acc}} = 15 \text{ s}$  y el potencial de acondicionamiento  $E_{\text{acc}} = -0,8 \text{ V}$ , en una ventana de barrido de  $E_i = 0,1 \text{ V}$  hasta  $E_f = 0,4 \text{ V}$ .

Los sensores también se caracterizaron por espectroscopía de impedancia electroquímica utilizando electrolito de  $1,5 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ , con los siguientes parámetros en un rango de frecuencias de  $0,1 - 10^5 \text{ Hz}$ , número de frecuencias por décadas es 10 y una amplitud de  $0,01 \text{ V}$ .

### **3.3.3. EVALUACIÓN DE LOS SENSORES EN LA DETECCIÓN DE CIANURO LIBRE, $\text{CN}^-$**

#### **3.3.3.1. Detección de cianuro libre por medición potenciométrica**

Se realizaron las medidas potenciométricas mediante el potenciómetro SCHOTT GERATE pH-Meter CG818; en diferentes concentraciones de cianuro,  $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ , en  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH. Se utilizaron como electrodos: un electrodo de referencia Ag/AgCl y un electrodo de trabajo en el cual se depositó  $20 \mu\text{L}$  de los sensores sintetizados, indicados en la tabla 6, las medidas se realizaron en atmosfera inerte,  $\text{N}_2$ .

La evaluación del sensor por medidas potenciométricas para la detección de cianuro, en presencia de diferentes interferentes, como iones cloruros, carbonatos, y sulfuros; en un rango de concentración  $0,01 - 10 \mu\text{g L}^{-1}$ .

#### **3.3.3.2. Detección de cianuro libre por medición amperométrica.**

Las mediciones amperométricas se realizaron por técnicas electroquímicas por ejemplo voltamperometría de onda cuadrada, SWV, este tipo de experimento se realizó en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ , en diferentes concentraciones de cianuro  $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ , y los electrodos utilizados son: un electrodo de referencia Ag/AgCl, un electrodo contraelectrodo de alambre de platino y como electrodo trabajo para pasta; los sensores depositados en forma de pasta indicados en la tabla 7. Estos sensores se caracterizaron por voltamperometría de onda cuadrada anódico utilizando un electrolito de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$  midiendo en los siguientes parámetros la frecuencia  $f = 15 \text{ Hz}$ , el paso de potencial  $\Delta E_s = 0,005 \text{ V}$ , la amplitud de potencial  $A = 0,15 \text{ V}$ , el tiempo de acondicionamiento  $t_{\text{acc}} = 15 \text{ s}$  y el potencial de acondicionamiento  $E_{\text{acc}} = -0,8 \text{ V}$ , en una ventana de barrido de  $E_i = 0,1 \text{ V}$  hasta  $E_f = 0,4 \text{ V}$ . Utilizando estos parámetros se realizaron pruebas como estabilidad y reproducibilidad, además se realizó pruebas frente a interferentes como Fosfato de sodio dibásico, Sulfato de potasio anhidro, acetato de sodio, nitrato de magnesio, hidróxido de bario y urea.

### 3.3.3.3. Evaluación de los sensores frente a muestras reales

Debido al gran problema de contaminación generado por la minería, se evaluó aguas de los ríos LLaucano - Tingo-Maygasbamba – Hualgayoc, que se encuentran en la quebrada la Eme, indicados por la Autoridad Nacional del Agua, (ANA);(DIGESA-MINSA, 2011) la figura 35, se indica los diversos puntos de monitoreo de los ríos, cada punto de monitoreo presenta diversos grados de contaminación de cianuro.

Los puntos de monitoreo realizados fueron 3, las coordenadas de estos puntos de monitoreo se presentan en la tabla 8. Las figuras 32, 33 y 34 presenta imágenes de los puntos de monitoreo.

Los puntos de monitoreo que se recolectó las muestras reales, fueron en tres puntos diferentes de la quebrada la Eme; las muestras reales se diluyeron 50 veces en 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH. Se realizaron por medición de potenciométrica utilizando electrodos depositados con tintas; también por el método amperométrico utilizando electrodos para pasta de carbón por la técnica voltamperometría onda cuadrada.

**Tabla 8.** Coordenadas de los puntos de monitoreo de la Quebrada la Eme.

<b>Puntos de monitoreos</b>		
<b>Punto 1</b>	<b>Punto 2</b>	<b>Punto 3</b>
<b>Coordenadas UTM – Datum WGS 84:</b> - Código: QSinc1 - Descripción: Sinchao - Este: 759520 - Norte: 9255025 - Altitud (msnm): 3830	<b>Coordenadas UTM:</b> - 758965.08E - 9254586.93 N -17M	<b>Coordenadas UTM – Datum WGS 84:</b> - Código: RTing5 - Descripción: Corona - Este: 761769 - Norte: 9253626 - Altitud (msnm): 3505



**Figura 32.** Punto de monitoreo 1, para la detección de cianuro WAD y cianuro libre.



**Figura 33.** Punto de monitoreo 2, para la detección de cianuro WAD y cianuro libre.



**Figura 34.** Punto de monitoreo 3, para la detección de cianuro WAD y cianuro libre.

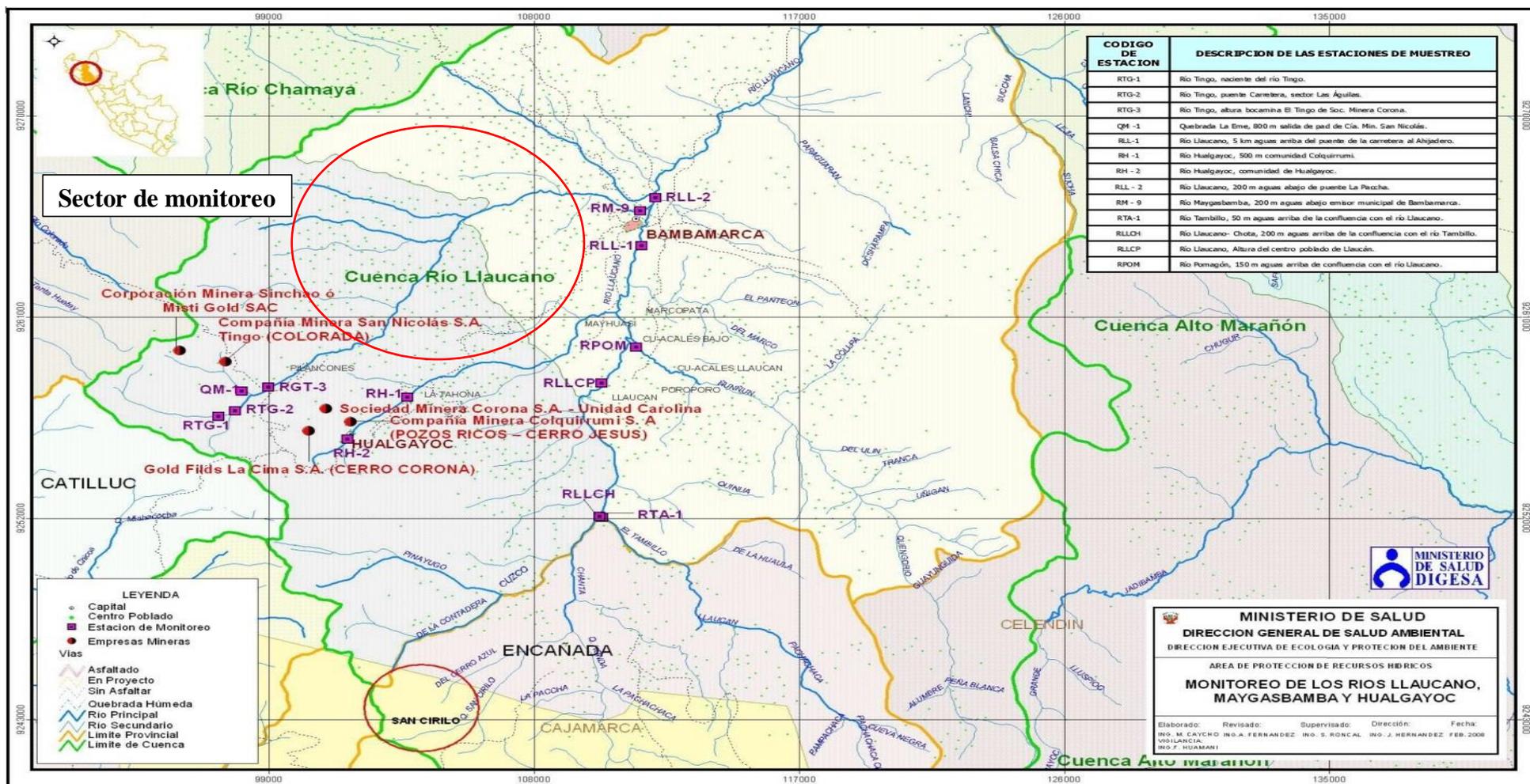


Figura 35. Puntos de monitoreo de la Cuenca Río LLaucano - Río Maygasbamba y Hualgayoc.(DIGESA.MINSA-RÍO LLAUCANO 2011)

## CAPITULO IV: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

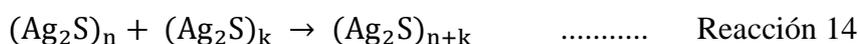
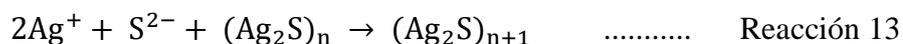
### 4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE PLATA

Las nanopartículas de sulfuro de plata (Np-Ag<sub>2</sub>S), se sintetizaron por el método de coprecipitación; este método consiste en la adición controlada del sulfuro de amonio, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, gota a gota, a la solución que contiene al agente precursor AgNO<sub>3</sub>. La formación de las nanopartículas de sulfuro de plata se debe al proceso nucleación – crecimiento, que proporciona los iones, Ag<sup>+</sup> y S<sup>2-</sup>, formando un sólido de color negro, característico del Ag<sub>2</sub>S. La formación puede atribuirse al hecho de que los iones de plata deben hidratarse para reaccionar con los derivados de azufre, por ello el medio en el cual se realizó la síntesis es agua.(Motte et al. 1996) El proceso de nucleación de las Np-Ag<sub>2</sub>S, es indicado por la reacción 12:



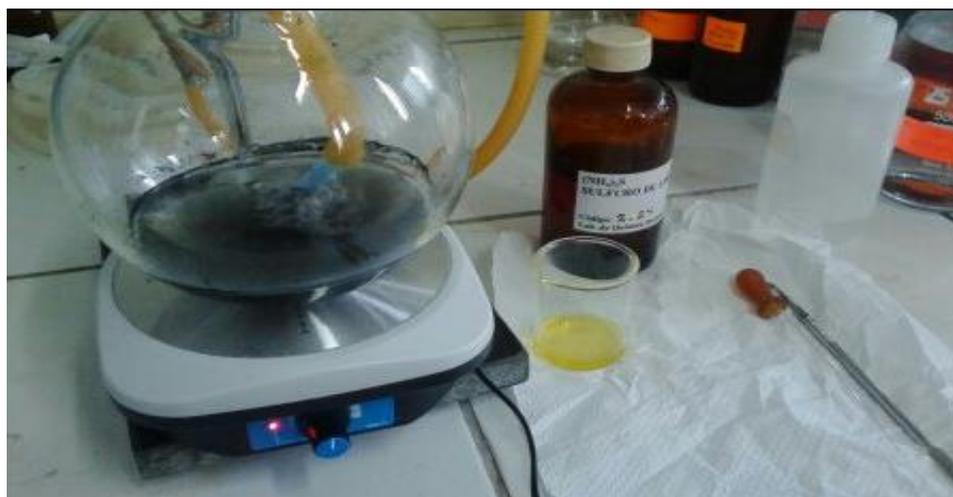
Con un bajo contenido de agua, se forma una cantidad muy baja de iones de plata hidratados. Al mezclar los iones de plata y azufre se forman pequeñas cantidades de núcleos. Después de la formación del núcleo, el agua utilizada para hidratar los iones de plata puede participar en la formación de otros núcleos. Por lo tanto, el número de núcleos aumenta con el tiempo induciendo diversos procesos de crecimiento, para la formación de nanopartículas. Después de mezclar los iones de plata y azufre, todos los núcleos se forman inmediatamente y el proceso de crecimiento induce la formación de partículas que tienen una distribución de tamaño pequeño.(Motte et al. 1996),(Towey et al. 1990)

En la síntesis no se utilizó ningún solvente o estabilizante para controlar el tamaño y forma de las nanopartículas. La presencia de un estabilizante induce un cambio en el proceso nucleación-crecimiento de la nanopartículas, produciendo variaciones en el tamaño y la polidispersidad.(Motte et al. 1996) Para comprender tales resultados, se debe tener en cuenta el proceso de crecimiento, que puede expresarse como:



La reacción 14 se puede ignorar porque la síntesis se realiza en exceso de los iones de azufre. Por lo tanto, la concentración de iones de plata que queda en la solución es muy baja porque la mayoría de ellos reaccionan con los iones de azufre, (reacción 12). Por lo

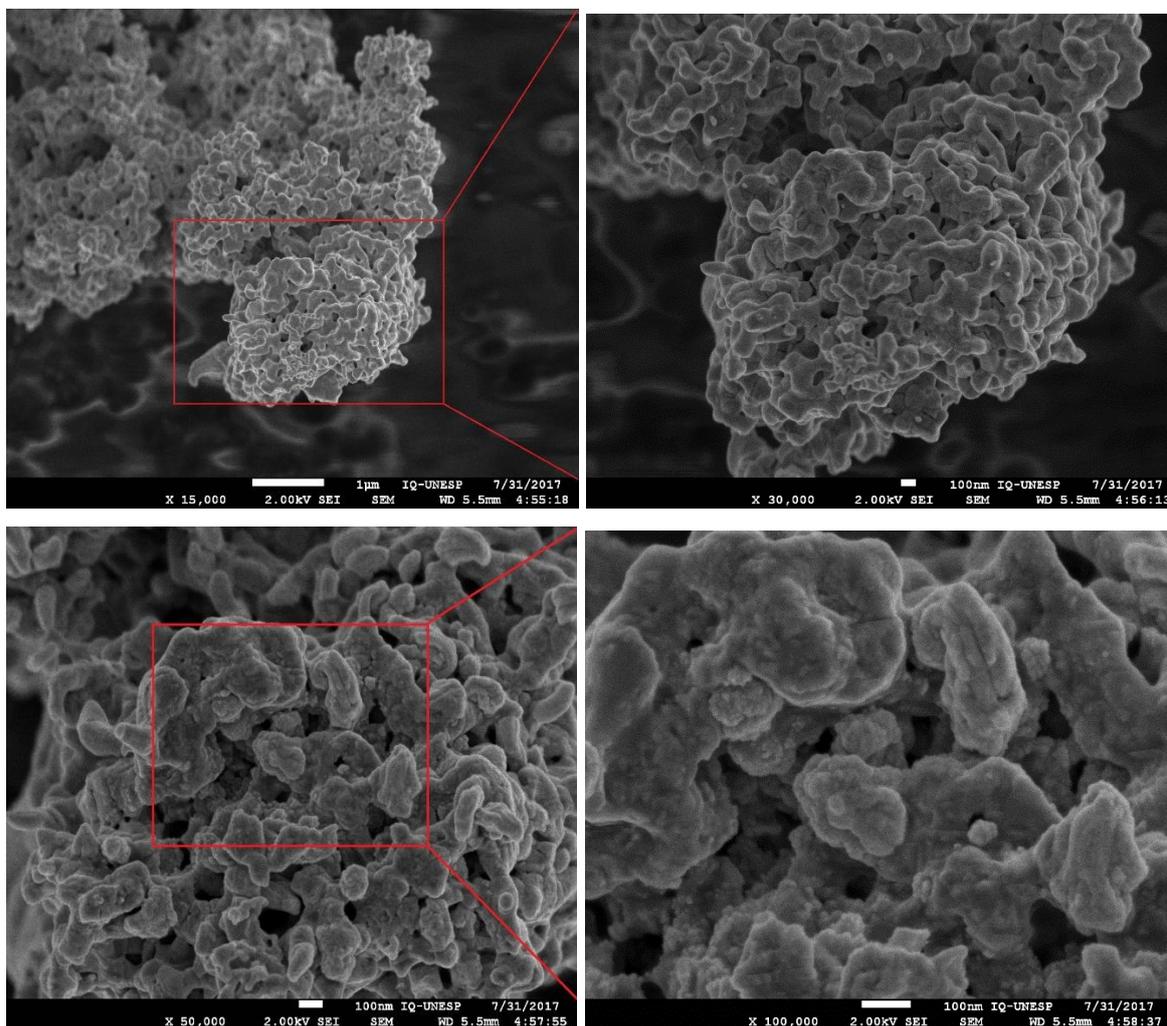
tanto, el crecimiento de las partículas con el tiempo se debe principalmente a la reacción 14. La reacción 14 tiene lugar cuando los grupos  $(Ag_2S)_n$  y  $(Ag_2S)_k$  chocan. Sin embargo, la probabilidad de tales colisiones es muy baja. La concentración de los grupos, depende del tamaño de las partículas, esto se relacionado con la concentración de agua en el medio.(Towey et al. 1990) Por lo tanto, el crecimiento de partículas debido a la reacción 14 es más eficiente a mayor contenido de agua, presentando así la formación de nanopartículas de sulfuro de plata, Np- $Ag_2S$ .(Motte et al. 1996) Las Np- $Ag_2S$  formadas se observa en la figura 36.(Martínez et al. 2005)



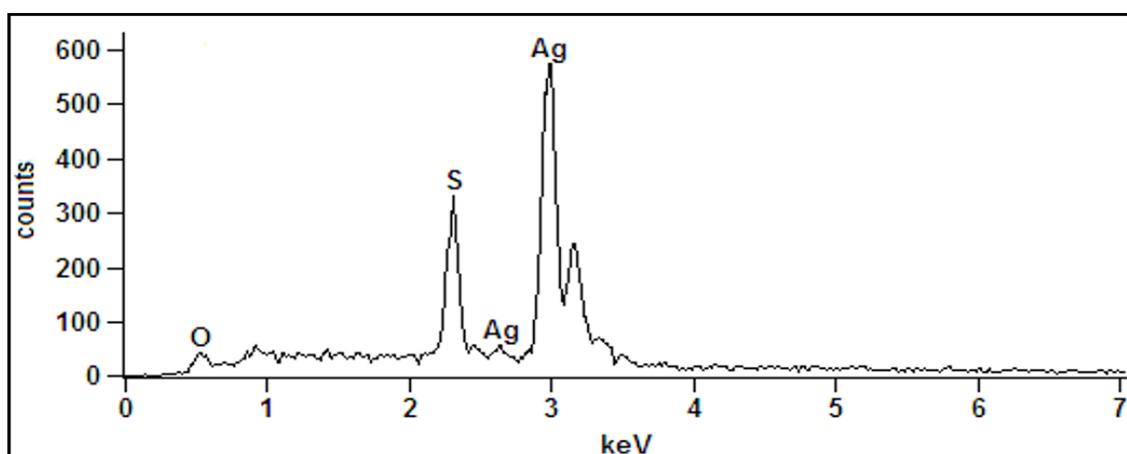
**Figura 36.** Imagen de la formación de las nanopartículas de sulfuro de plata, Np- $Ag_2S$ .

Las Np- $Ag_2S$  fueron caracterizadas morfológicamente por Microscopía Electrónica de Barrido, (SEM); obteniendo la forma y tamaño de las nanopartículas. Los resultados se indican en la figura 37, se observa que las nanopartículas no presentan una morfología definida, ni un tamaño definido, y están aglomeradas. Esto se debe a que en el proceso de síntesis no se utilizó ningún tipo de surfactante.

Se caracterizó las Np- $Ag_2S$  por Espectrometría de Dispersión de rayos X, (EDS), el resultado se indica en la figura 38, el espectro muestra la presencia de los átomos de las nanopartículas, se observa el pico de los átomos de la plata con una energía de 3 keV y de los átomos de azufre con una energía de 2,3 keV.



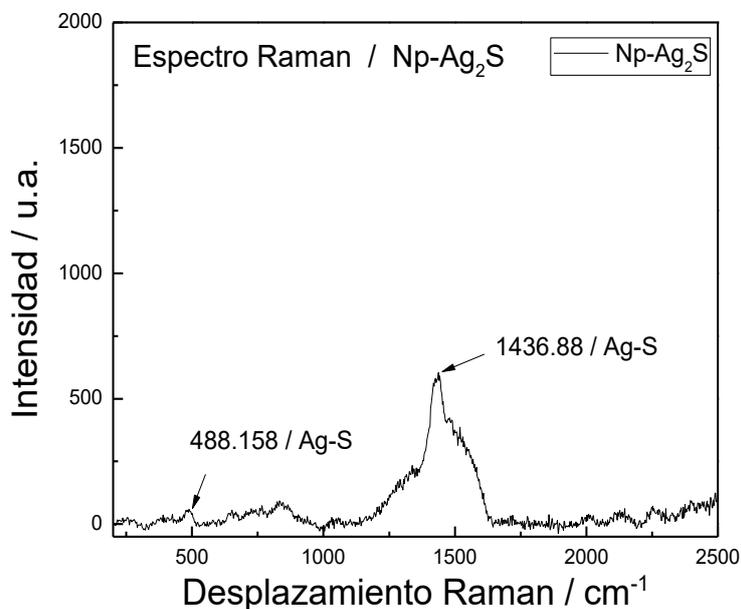
**Figura 37.** Imágenes SEM de las Np-Ag<sub>2</sub>S.



**Figura 38.** Espectro EDS de las Np-Ag<sub>2</sub>S

Se caracterizó por espectroscopía Raman las Np-Ag<sub>2</sub>S, el cual nos permite determinar o correlacionar la vibración de enlaces entre los átomos de Ag y los átomos de S; el espectro Raman de las Np-Ag<sub>2</sub>S se indicó en la figura 39. La molécula Ag<sub>2</sub>S es triatómica y no lineal, las bandas esperadas están relacionadas con el modo de estiramiento

simétrico, Ag-S, siendo el único activo en el espectro Raman. Las asignaciones de las bandas se indican en la tabla 9. El espectro Raman de las Np-Ag<sub>2</sub>S se caracteriza por las bandas en los 490 y 1435 cm<sup>-1</sup>. Son asignadas al modo de estiramiento simétrico Ag-S-Ag.(Martina et al. 2012)

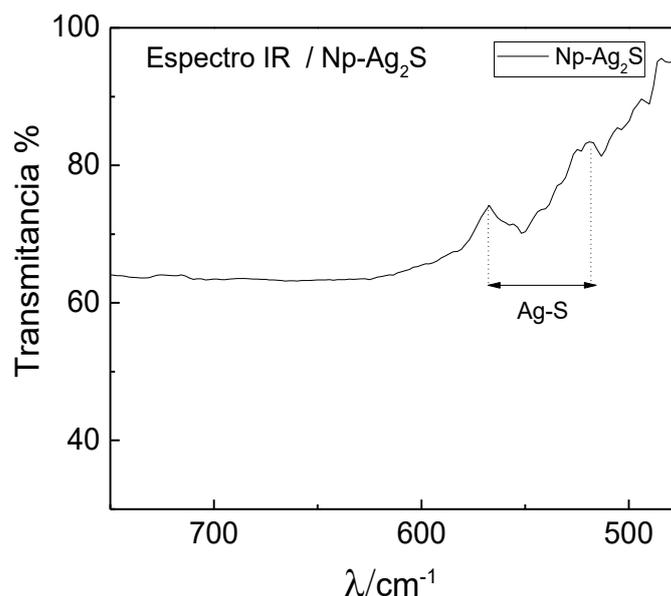


**Figura 39.** Espectro Raman de las Np-Ag<sub>2</sub>S, con un láser de 532 nm, potencia láser de 10%.

**Tabla 9.** Datos obtenidos del espectro Raman para las Np-Ag<sub>2</sub>S.

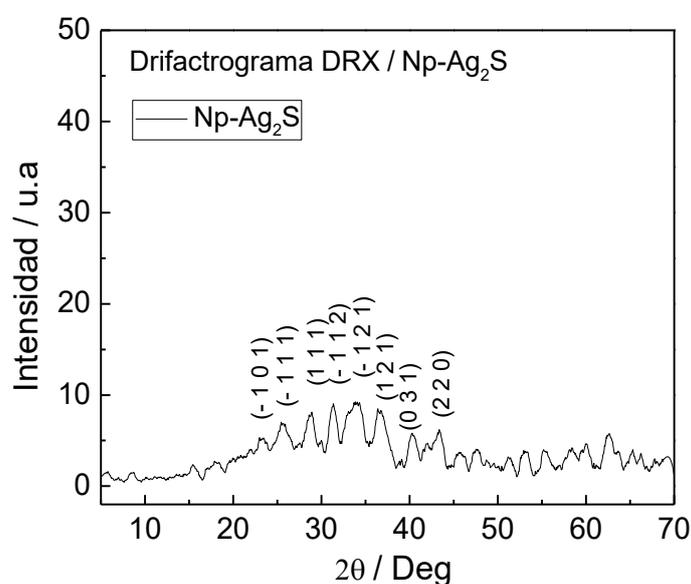
Desplazamiento Raman (cm <sup>-1</sup> )	Desplazamiento Raman / Teórico (cm <sup>-1</sup> )	Enlace molecular y modo vibracional
488.158	490	Ag-S modos de estiramiento
1436.88	1435	

Los resultados obtenidos por la espectroscopía Raman fueron contrastados con espectroscopía IR, la figura 40 muestra el espectro FT-IR de las Np-Ag<sub>2</sub>S. La vibración característica de Ag-S se representa por una banda débil que aparece localizada entre 500 - 600 cm<sup>-1</sup>, siendo el modo vibracional de estiramiento Ag-S.



**Figura 40.** Espectro FT-IR de las Np-Ag<sub>2</sub>S, presenta una banda débil en el rango 500 – 600 cm<sup>-1</sup>.

La figura 41 muestra el difractograma de las Np-Ag<sub>2</sub>S sintetizadas por el método coprecipitación, los picos formados coincidieron con las características de los cristales de Ag<sub>2</sub>S indicando una estructura monoclinica,(Du et al. 2010) los planos de los cristales se presentan en la tabla 10. Además, la ampliación de los picos de difracción sugirió la naturaleza nanocrystalina de la muestra. Estos resultados confirmaron que se obtuvo con éxito los nanocristales monoclinicos de Ag<sub>2</sub>S.(Du et al. 2010)



**Figura 41.** Espectro DRX para las Np-Ag<sub>2</sub>S respectivamente.

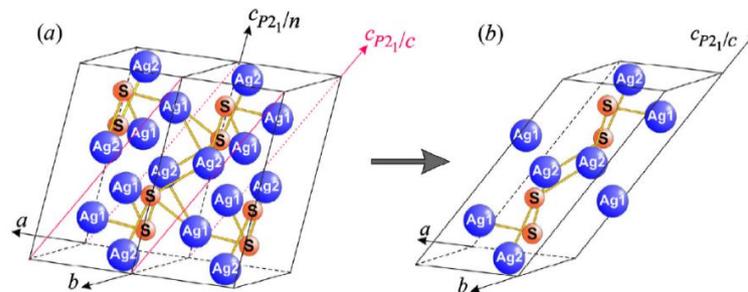
**Tabla 10.** Valores obtenidos del difractograma de las Np-Ag<sub>2</sub>S

Picos	Angulo (2θ)	Plano
1	23,3	-1 0 1
2	25,6	-1 1 1
3	28,8	1 1 1
4	31,3	-1 1 2
5	34,0	-1 2 1
6	36,5	1 2 1
7	40,5	0 3 1
8	43,3	2 2 0

Además, se evaluó el diagrama de fase del sistema Ag–S, propuesto por R.C. Sharma y Y.A.Chang,(Sharma et al. 1986) indicando que las nanopartículas de Ag<sub>2</sub>S tiene tres modificaciones polimórficas:

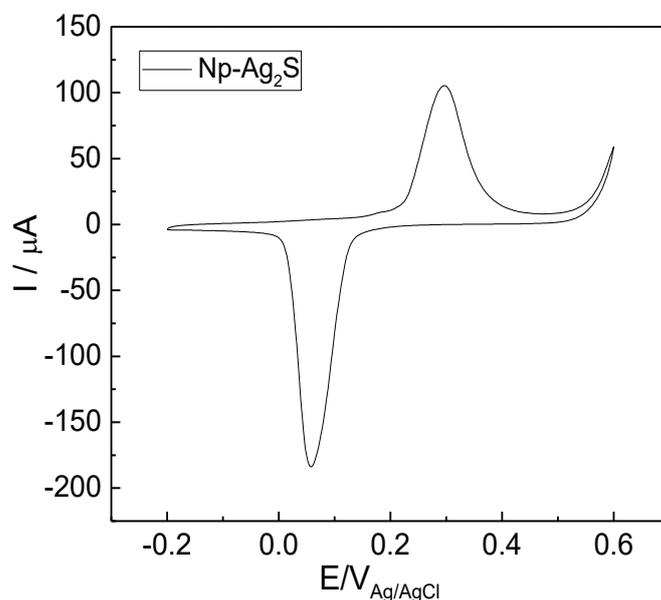
- Fase monoclinica de baja temperatura  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S, acantita, (*acanthite*), que existe a temperaturas por debajo de 450 K;
- Fase  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S, argentita, (*argentite*), con cuerpo cúbico centrado (bcc), sub-red de átomos de azufre existentes en el rango de temperatura de 452–859 K;
- Fase cúbica (fcc) centrada en la cara de alta temperatura  $\gamma$ -Ag<sub>2</sub>S, estable desde 860 K hasta la temperatura de fusión.

La fase más importante es la monoclinica  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S de baja temperatura en estado nanoescala, debido a su estabilidad.(Ayodhya et al. 2016) Esta estructura se corroboró con el análisis por Difracción de Rayos X, (DRX), mostrado en el difractograma de la figura 42, que la estructura de los nanocristalinos sintetizados presenta una estructura de tipo  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S monoclinica.(Sadovnikov et al. 2015) Además la estructura cristalina del Ag<sub>2</sub>S, demostró que la celda unitaria de acantita, (*acanthite*), es monoclinica. La propuesta de la estructura se indica en la figura 46. (Sadovnikov et al. 2015)



**Figura 42.** La disposición de los átomos de Ag y S en la red cristalina de Ag<sub>2</sub>S monoclinica sintetizada (grupo espacial  $C_{21}/c$ ) Ag<sub>2</sub>S: (a) el contorno de la celda unitaria duplicada con el grupo; (b) celda unitaria monoclinica de Ag<sub>2</sub>S con estructura de acantita. (Sadovnikov et al. 2015)

La figura 43 representa la voltamperometría cíclica de las Np-Ag<sub>2</sub>S en 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH, registrado en un rango de potencial -0,2 – 0,6 V a una velocidad de barrido de 0,02 V s<sup>-1</sup>. Se observa el potencial de oxidación en 0,3 V vs Ag/AgCl, debido a la reacción de oxidación:  $Ag^0 \leftrightarrow Ag^+ + e^-$ . El potencial de reducción en 0,06 V vs Ag/AgCl, debido a la reacción presente es  $Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag^0$ . (Cloake et al. 2015), (Cárdenas et al. 2019)



**Figura 43.** VC de las nanopartículas de sulfuro de plata, en 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH, a 0,02 V s<sup>-1</sup>.

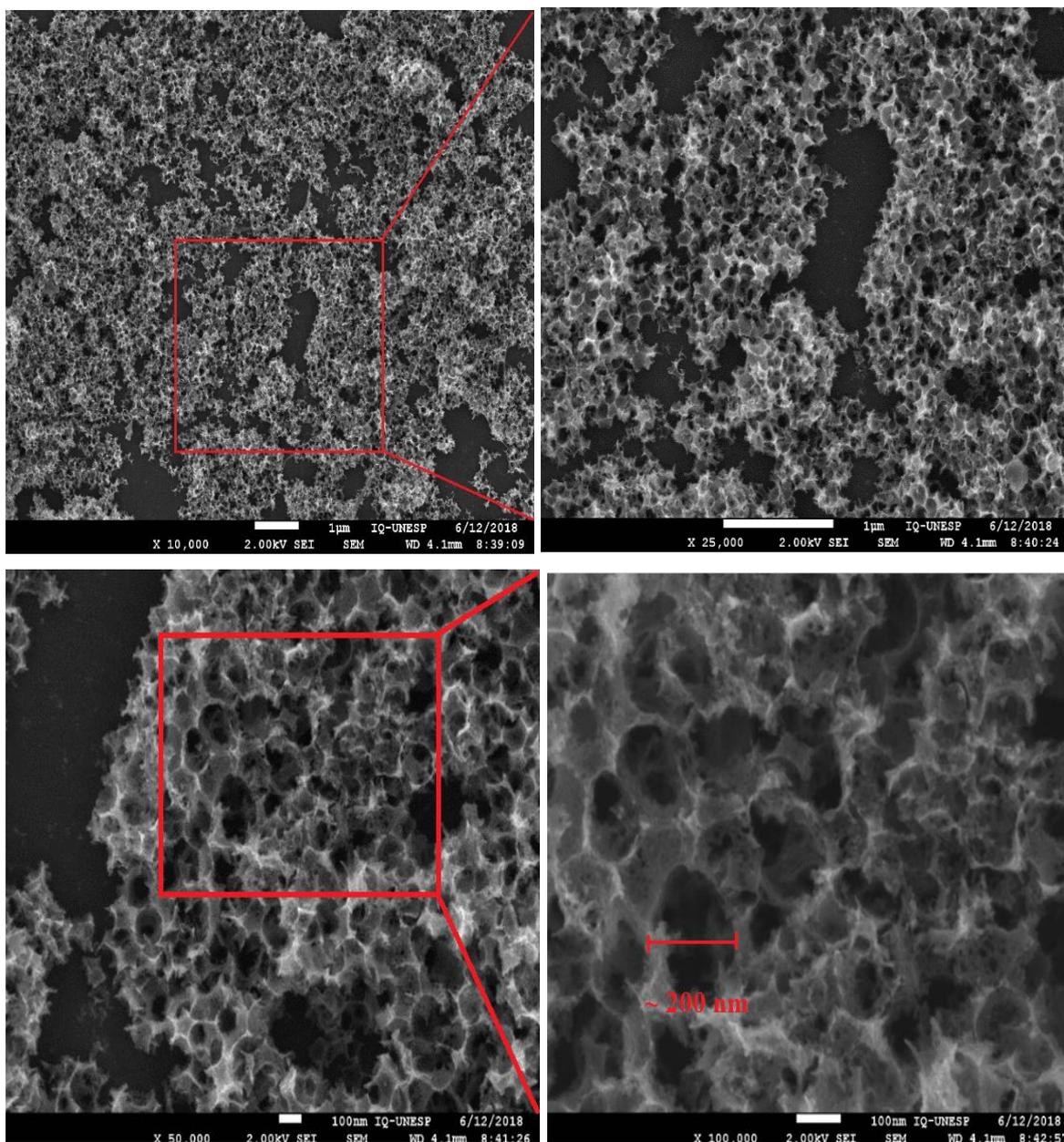
## 4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIALES CARBONOSOS

### 4.2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES POROSOS JERARQUICOS

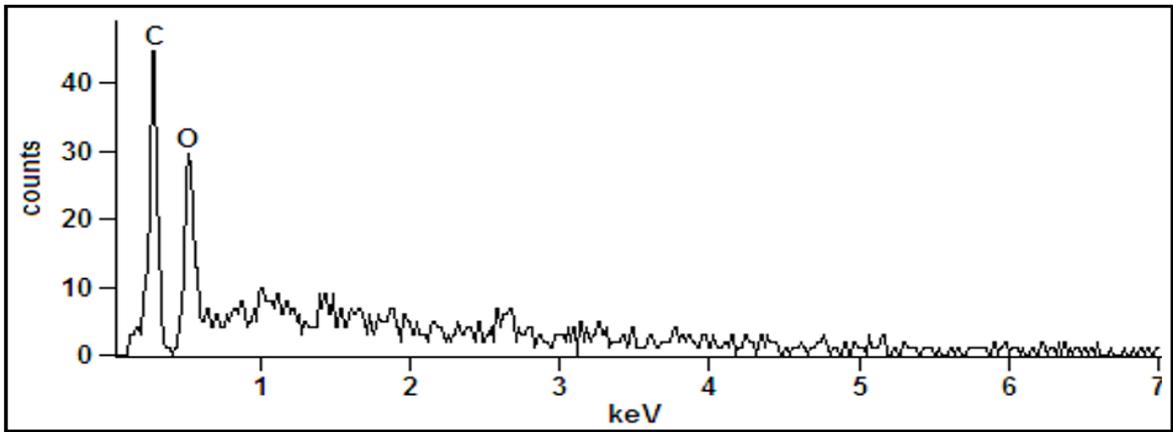
Los HPC fueron sintetizados utilizando moldes rígidos de esferas de silicio de diferentes tamaños de diámetros (300 nm, 400 nm y 500 nm).

Los carbones porosos jerarquizados, HPC-300, HPC-400 y HPC-500; se caracterizaron morfológicamente por Microscopía Electrónica de Barrido, SEM, obteniendo los tamaños y formas de los poros. La figura 44 presenta las imágenes SEM de los HPC-300, se puede apreciar que el tamaño de poro obtenido es de ~ 200 nm, además se aprecia la interconexión de meso y macroporos, esto característica del carbón poroso es útil al ser utilizado como soporte de las nanopartículas y los iones se difundan con mayor facilidad. La figura 45, presenta el espectro EDS del HPC-300, se obtiene que presenta los átomos de carbono, C; y átomos de O en mayor cantidad.

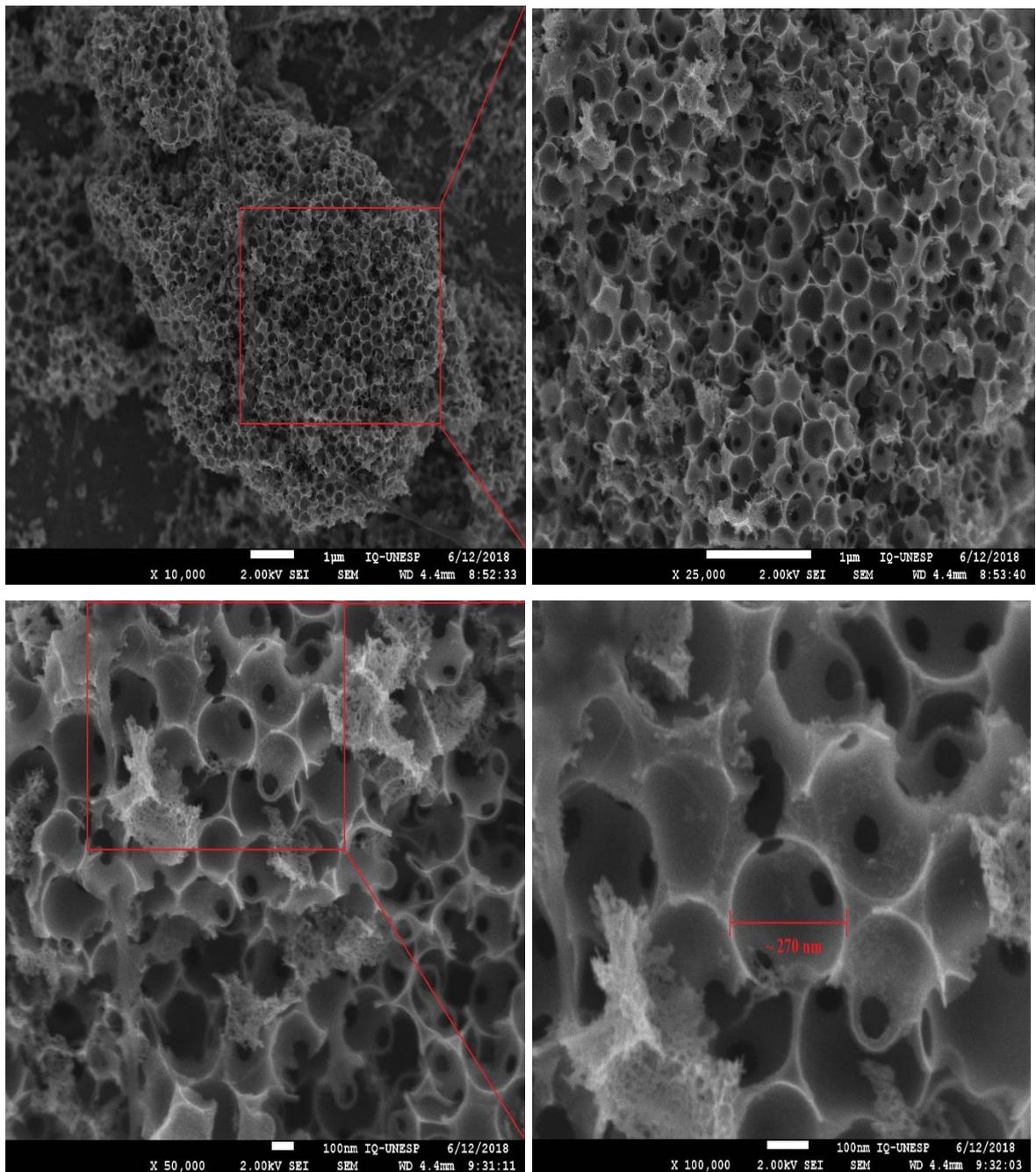
La figura 46 presenta las imágenes SEM del HPC-400, obteniendo el tamaño de los poros es de  $\sim 270$  nm de diámetro. La figura 47 presenta las imágenes SEM del carbón HPC-500 obteniendo un tamaño de poro de  $\sim 300$  nm de diámetro, como en el carbón anterior en ambos carbones se observa la interconexión de meso y macroporos.



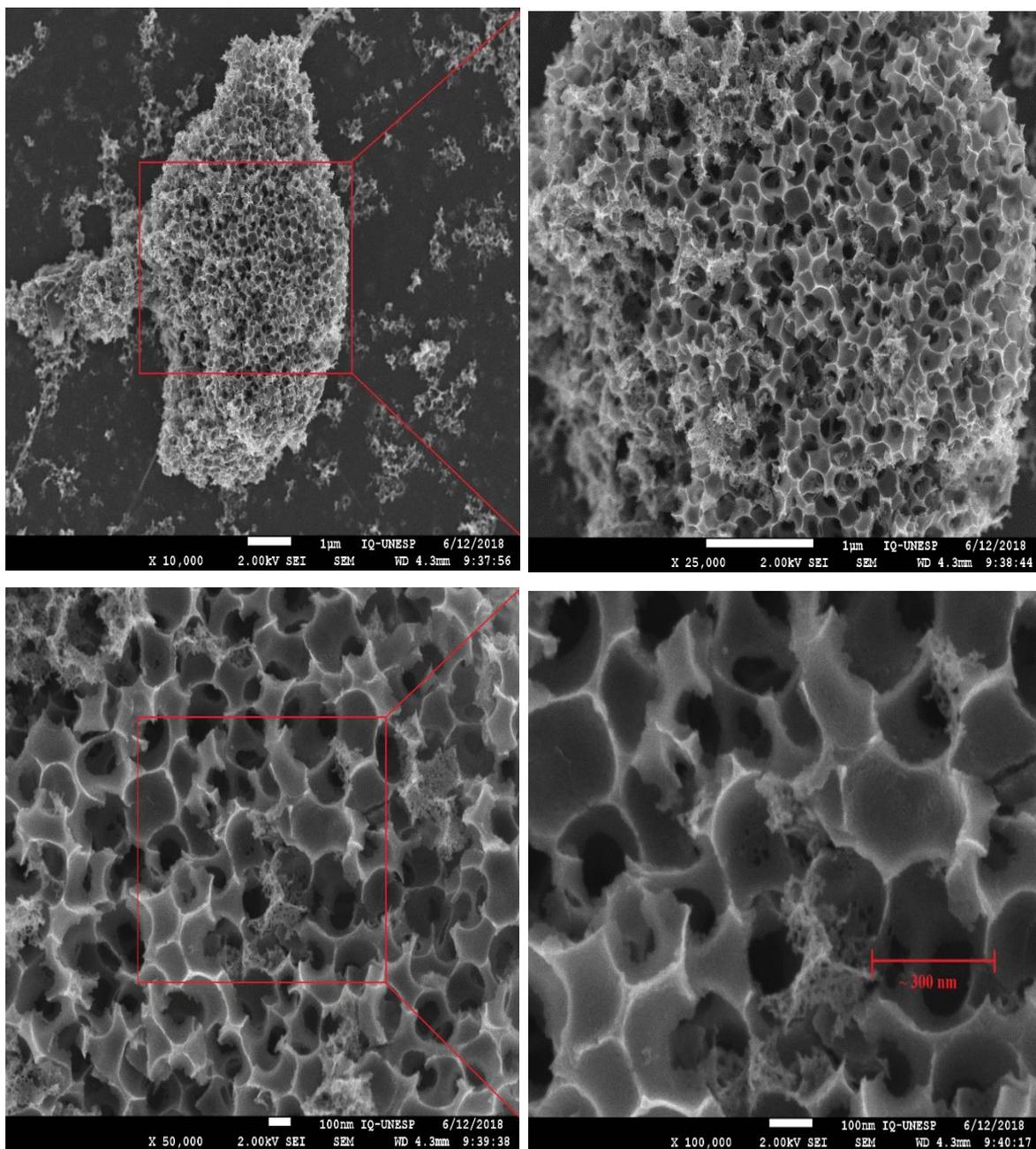
**Figura 44.** Imágenes SEM de los HPC-300



**Figura 45.** Espectro EDS del HPC-300

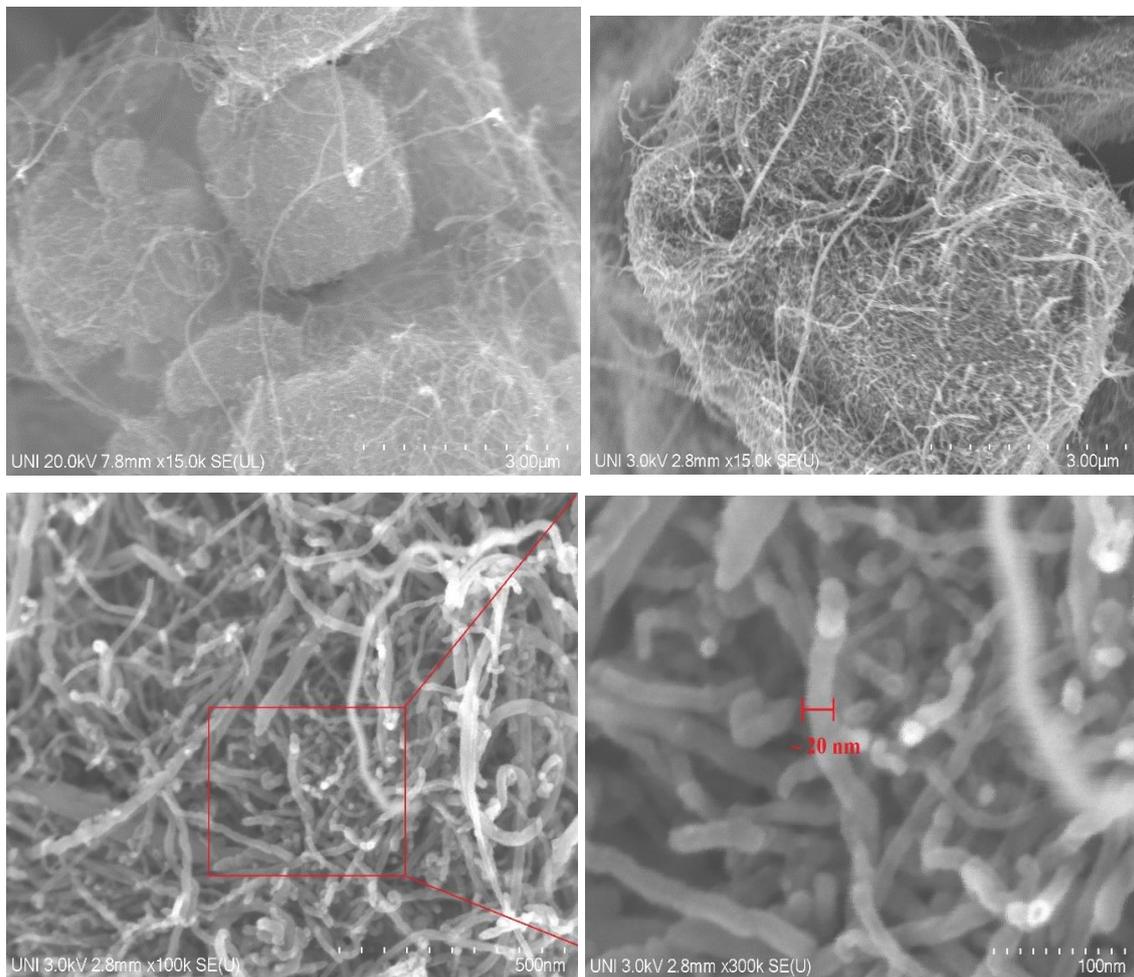


**Figura 46.** Imágenes SEM del HPC-400

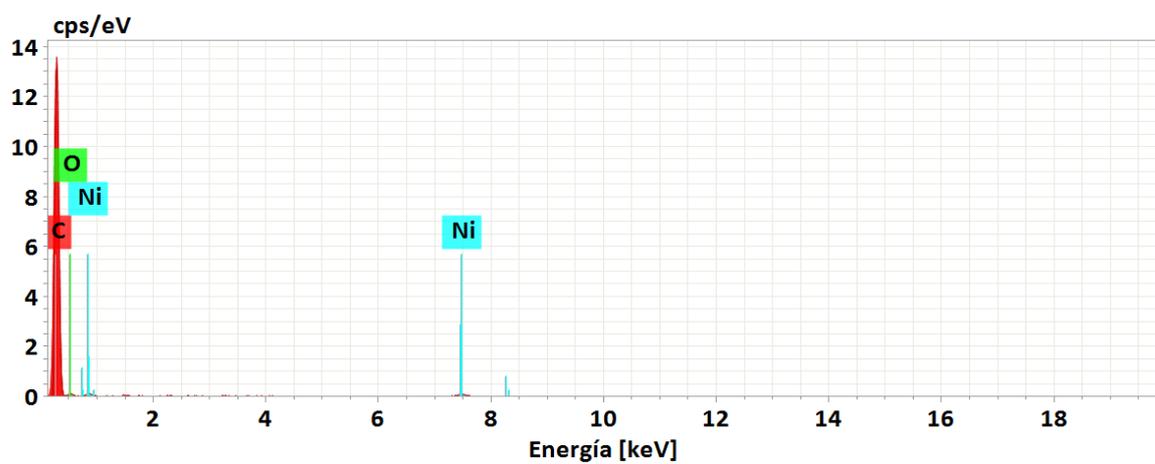


**Figura 47.** Imágenes SEM del HPC-500

Los nanotubos de carbón, MWCNT, también se utilizaron como soporte para la elaboración de los sensores, su morfología se presenta en la figura 48, por SEM; el diámetro de los MWCNT es de  $\sim 20$  nm. La figura 49 presenta el espectro EDS de los MWCNT, se observa átomos de carbono, C; y se presenta átomos con menor cantidad oxígeno, O; y Níquel, Ni; la presencia de Ni se debe que se utilizó como catalizador para la síntesis de la MWCNT. La tabla 11, indica los porcentajes de átomos de los MWCNT, se obtiene que los 97,51% C, y menor cantidad de átomos es 2,91 % O y 1,27% Ni.



**Figura 48.** Imágenes SEM de los MWCNT

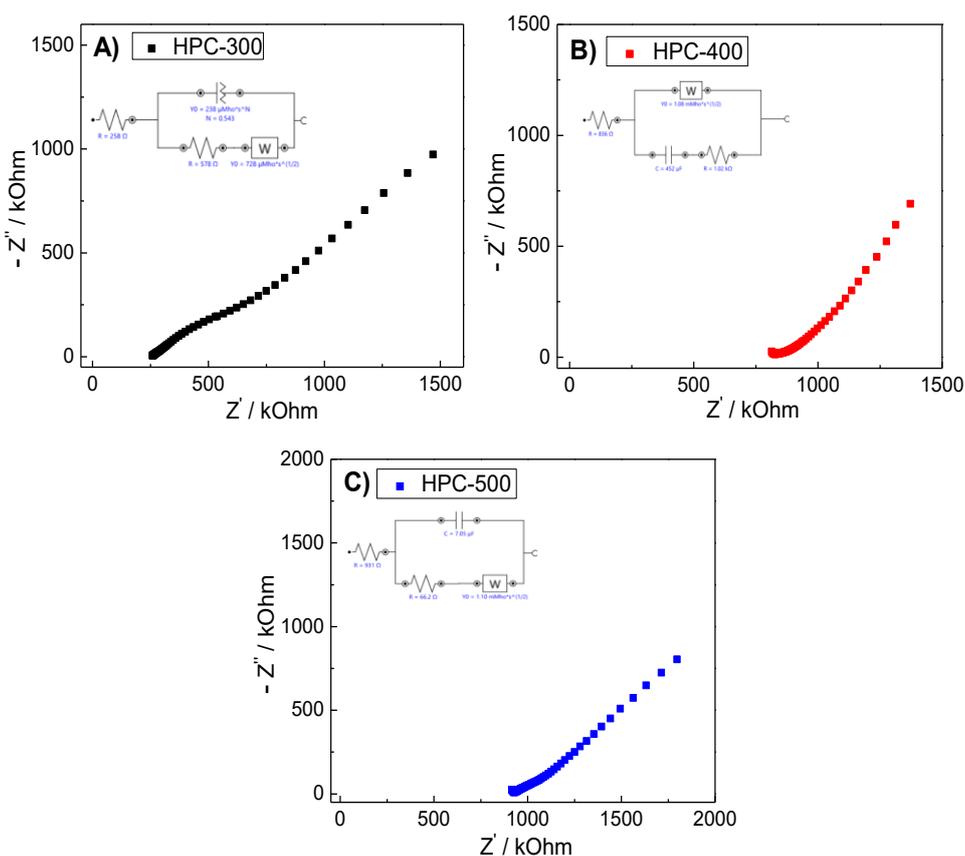


**Figura 49.** Espectro EDS de los MWCNT

**Tabla 11.** Valores obtenidos del espectro EDS de los MWCNT

Elemento	Carbono	Níquel	Oxígeno
% Peso	95,82	1,27	2,91
% Átomo	97,51	0,27	2,22

Los diferentes materiales carbonosos fueron caracterizados por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, (EIS), con el objetivo de determinar la conductividad de cada material. En la figura 50 se presenta los resultados de EIS, se obtiene que el carbón HPC-300 presentó menor resistencia de solución con respecto a los otros carbones porosos, indicando esto que el carbón HPC-300 tiene mayor conductividad, también mediante los circuitos equivalentes, se obtuvo que la resistencia de transferencia de carga del HPC-300 es menor con respecto a los otros carbones porosos, los valores obtenidos son indicados en la tabla 12.



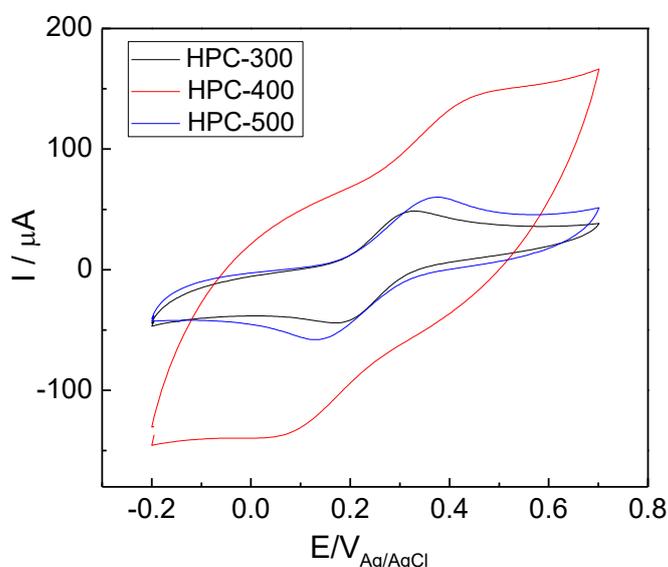
**Figura 50.** Diagramas de Nyquist de los carbones porosos jerarquizados en una solución de  $1,5 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ .

**Tabla 12.** Valores de las resistencias de los carbones porosos jerarquizados.

	<b>Rs (<math>\Omega/\text{ohm}</math>)</b>	<b>Rct (<math>\Omega/\text{ohm}</math>)</b>
<b>HPC-300</b>	258	578
<b>HPC-400</b>	836	1020
<b>HPC-500</b>	931	1622

Estos resultados se corroboraron con la técnica voltamperometría cíclica (figura 51), el carbón HPC-300 presenta una transferencia de carga más rápida durante la medición de  $1.5 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  en  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ . Las reacciones de la cupla ferrocianuro de potasio,  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , y el ferricianuro,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , son ampliamente utilizadas en el laboratorio para demostrar y comprobar el funcionamiento de sistemas electroquímicos, ya que el par redox  $\text{Fe}(\text{II}/\text{III})$  es generosamente reversible en variadas condiciones de temperatura y electrolitos soporte. (Griffiths et al. 1997)

A partir de la figura 55 se aplicó los criterios de reversibilidad para los carbones porosos jerarquizados, los valores obtenidos se indican en la tabla 13, se obtuvo la diferencia de potenciales de los picos anódicos y catódicos  $\Delta E_p$ ; además se determinó la relación de las alturas de los picos de corrientes anódicos y catódicos  $I_{pa}/I_{pc}$ .



**Figura 51.** Voltamperograma de los carbones porosos jerarquizados en una solución de  $1,5 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$  a una velocidad de barrido  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ .

**Tabla 13.** Criterios de reversibilidad de los carbones porosos jerarquizados

Materiales carbonosos	Criterios de Reversibilidad	
	$\Delta E_p = 59/n \text{ mV}$	$I_{pa}/I_{pc} = 1$
<b>HPC-300</b>	140	0.94
<b>HPC-400</b>	323	1.64
<b>HPC-500</b>	225	1.16

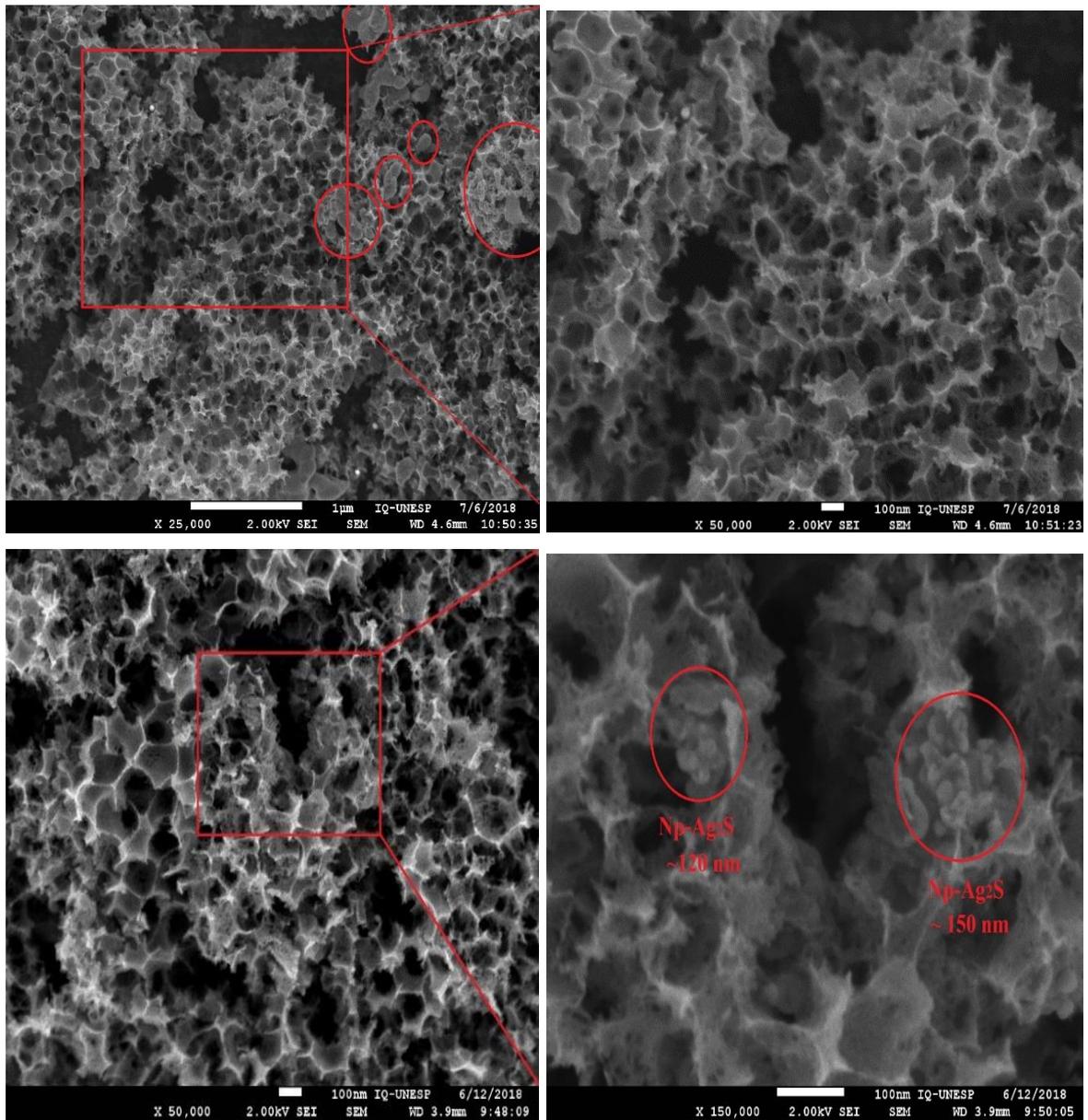
Los valores de los diámetros de los poros de los HPC se presentan en la tabla 14, además obtenidos de las imágenes SEM. Además, se evaluó el área superficial BET de los materiales carbonosos. El carbón HPC-400 presentó fue mayor área superficial por estudio BET, este carbón se utilizó para los estudios potenciométricos. También se presenta los valores obtenidos por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, (EIS), se obtiene que el carbón HPC-300 presentó menor resistencia de transferencia de carga con respecto a los otros carbones porosos, indicando esto que el carbón HPC-300 tiene mayor conductividad, este carbón se utilizó para las mediciones amperométricas.

**Tabla 14.** Resultados de los diversos estudios de los materiales carbonosos

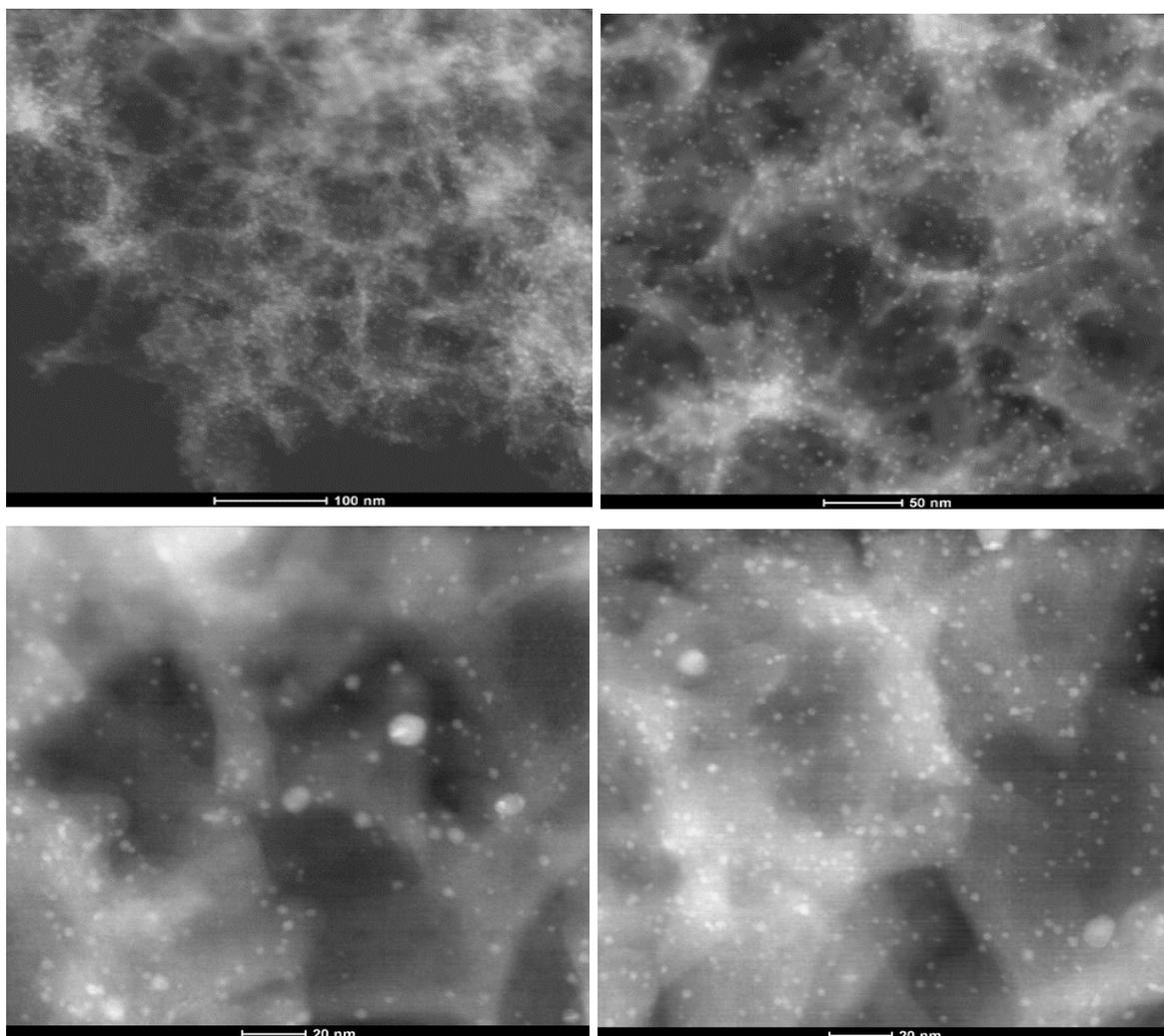
	<b>Área BET m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	<b>Tamaño de poro (SEM) (nm)</b>	<b>Rct (Ω/ohm)</b>
<b>HPC – 300</b>	155	200	578
<b>HPC – 400</b>	535	270	1020
<b>HPC – 500</b>	215	300	1622
<b>MWCNT</b>	204	-	-

### 4.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SENSORES DESARROLLADOS

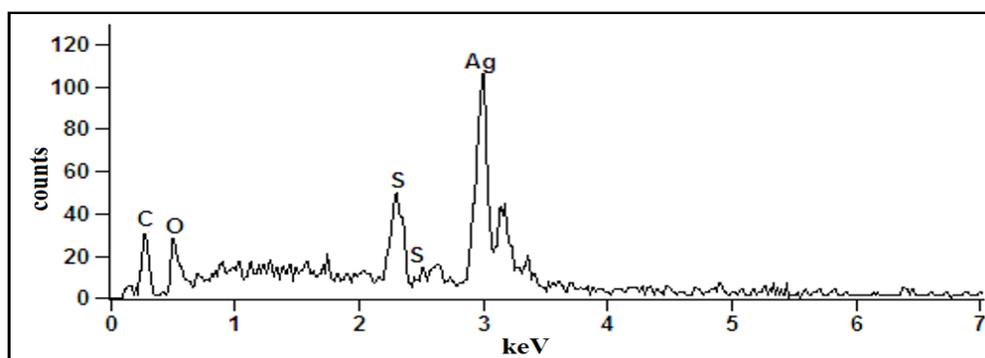
La figura 52 presenta imágenes SEM, del sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>300</sub>, se puede observar agregados de Np-Ag<sub>2</sub>S de gran tamaño soportadas en el HPC-300, con un tamaño aproximado de 120 – 150 nm. La figura 53 presenta imágenes TEM del sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>300</sub>, se observa que las Np-Ag<sub>2</sub>S están dispersas sobre las paredes mesoporosas y el tamaño de las nanopartículas es aproximadamente ~ 5 nm. La figura 54 y la tabla 15 presenta el espectro EDS y los valores de porcentaje de átomos del sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>300</sub>, obteniendo que los átomos de Ag se presentan en mayor cantidad con una relación atómica de (Ag:S)/(20:7); además de la presencia de átomos de carbono.



**Figura 52.** Imágenes SEM del sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>300</sub>



**Figura 53.** Imágenes TEM del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}$

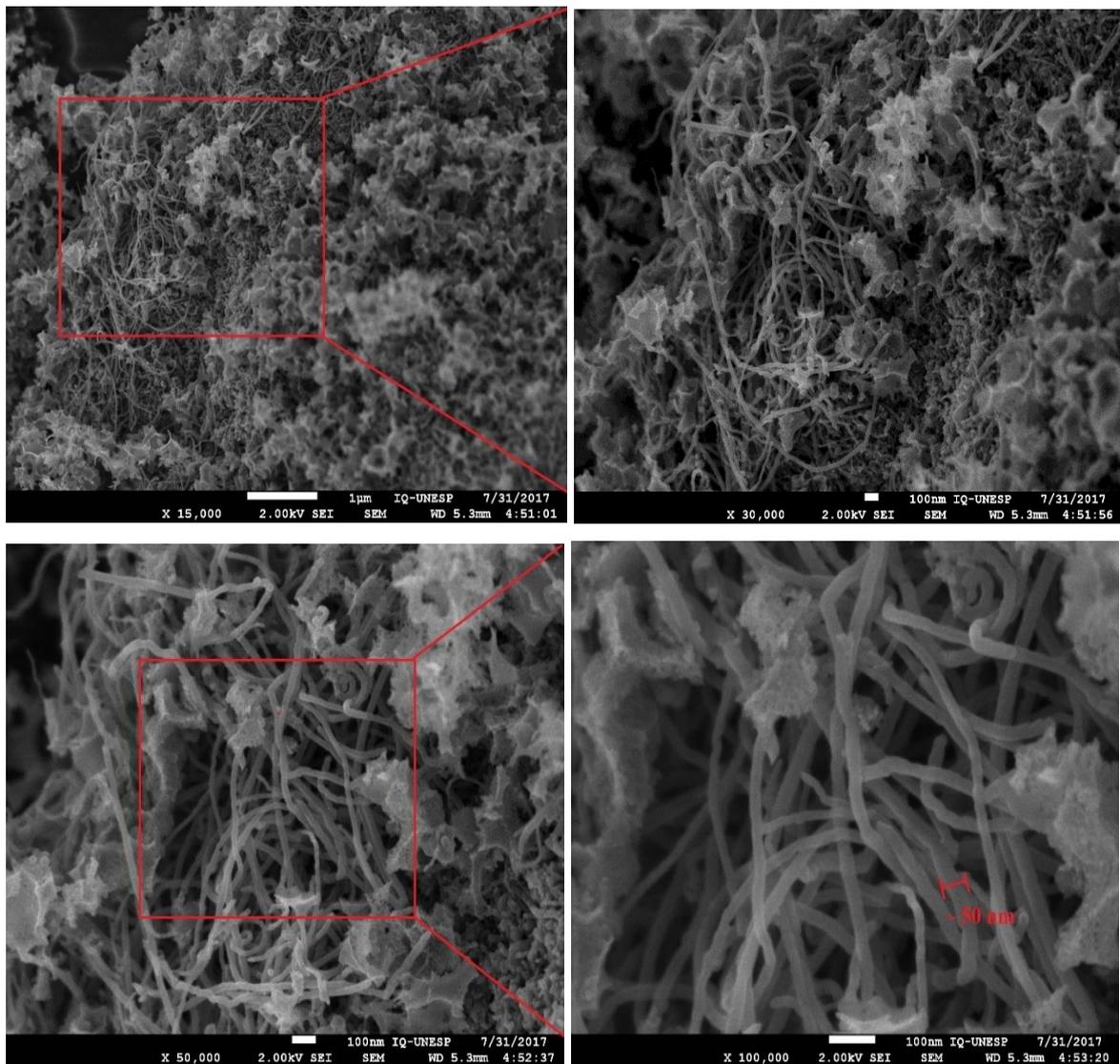


**Figura 54.** Espectro EDS del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}$

**Tabla 15.** Valores obtenidos del espectro EDS del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}$

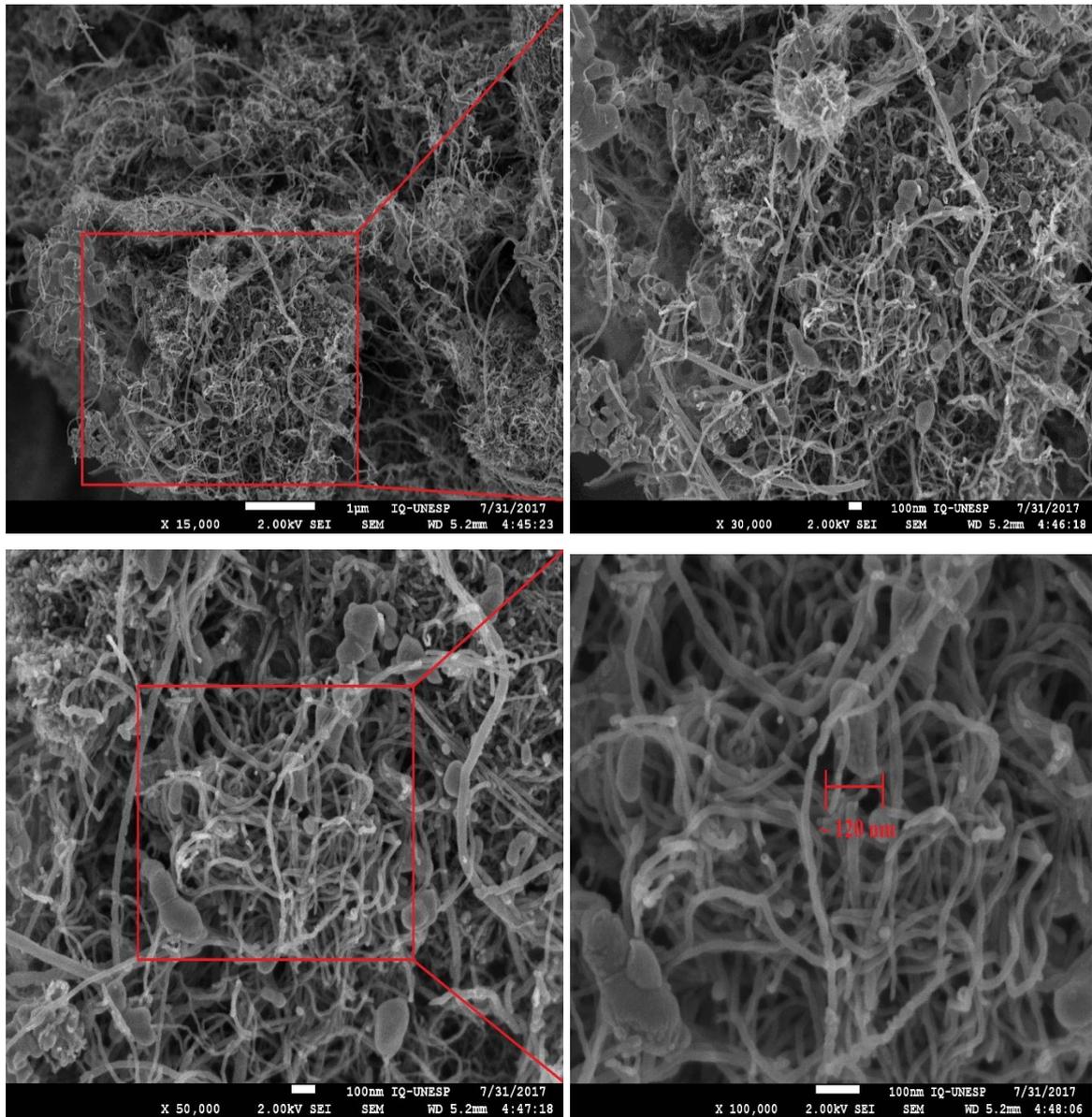
	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>Ag</b>
<b>% Peso</b>	2,57	9,47	8,55	79,41
<b>% Átomo</b>	11,87	32,71	14,75	40,70

La figura 55 presenta las imágenes SEM del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ , se puede apreciar el material  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ , se observa que se formaron nanohilos de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , durante la síntesis de las nanopartículas  $\text{Ag}_2\text{S}$  sobre el HPC-400, utilizando como molde los diámetros de los mesoporos del carbón. Debido a la formación de estos nanohilos de  $\text{Ag}_2\text{S}$  ocurren fracturas del carbón HPC-400, como se observa en sus imágenes SEM y el tamaño de diámetro de estos nanohilos de  $\text{Ag}_2\text{S}$  es  $\sim 50$  nm. La formación de nanohilos de sulfuro de plata se corroboró con los estudios realizados por Zhang y colaboradores en el 2007 (Zhang et al. 2007).



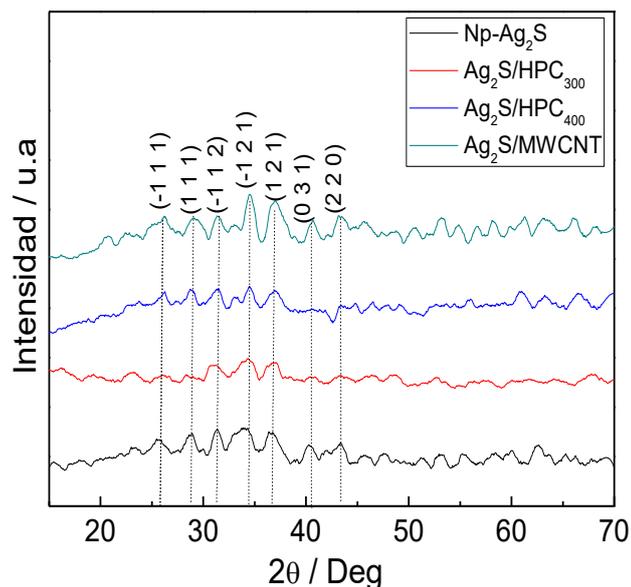
**Figura 55.** Imágenes SEM del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$

La figura 56 presenta las imágenes SEM del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ , las Np- $\text{Ag}_2\text{S}$  presentan un tamaño de  $\sim 50 - 150$  nm, conservando la morfología y tamaño similar a la que se obtiene con las Np- $\text{Ag}_2\text{S}$  sin soportar (figura 37).



**Figura 56.** Imágenes SEM del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$

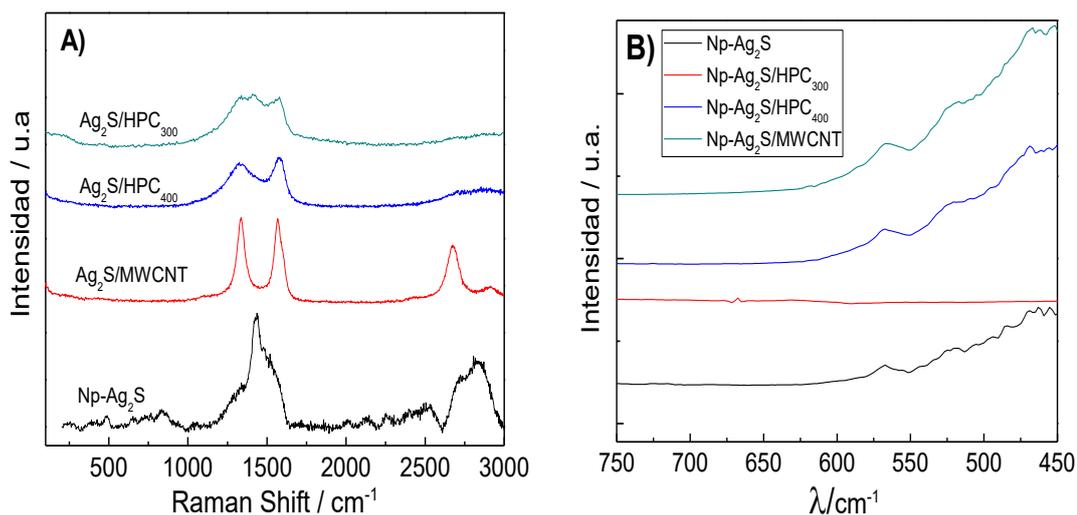
La figura 57 muestra el difractograma de los sensores sintetizados  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$  y  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ , los picos formados coincidieron con las características de los cristales de  $\text{Ag}_2\text{S}$  indicando una estructura monoclinica, (Du et al. 2010) la ampliación de los picos de difracción sugirió la naturaleza nanocrystalina de la muestra. Estos resultados confirmaron que se obtuvo con éxito los nanocrystalinos monoclinicos de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , sintetizados en la superficie de los carbonos. (Du et al. 2010) En el difractograma no se observa ningún pico de los materiales carbonosos, debido a que los carbonos presentan bajo grado de grafitización. (Baena et al. 2014)



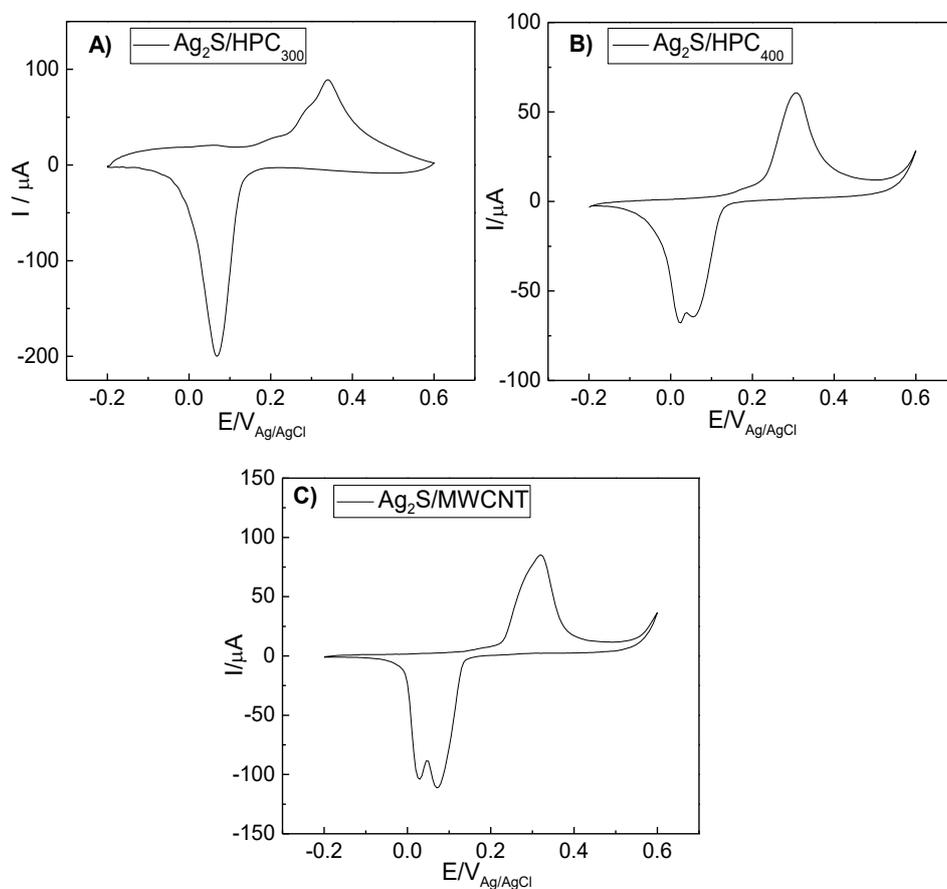
**Figura 57.** Espectro de DRX de los sensores Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT respectivamente.

La figura 58A muestran los espectros Raman de distintos sensores desarrollados, Ag<sub>2</sub>S/MWCNT y Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub>, excitados con un láser de 532 nm. Estos espectros presentan las bandas intensas sobre 1300 y 1600 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a las bandas D y G respectivamente, se presenta otra banda más débil, sobre 2650 cm<sup>-1</sup>, denominada G' y otra en 2900 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas obtenidas son características de los materiales carbonosos. La vibración del enlace Ag-S no se puede apreciar debido a que está cercano a la banda G en 1300 cm<sup>-1</sup>, la intensidad de esta banda es mayor que el modo vibracional Ag-S, (1436 cm<sup>-1</sup>). (Martina et al. 2012) Para complementar el análisis RAMAN se realizó un análisis por espectroscopia IR del Ag<sub>2</sub>S/MWCNT y Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> La figura 58B muestra el espectro IR de los sensores Ag<sub>2</sub>S/MWCNT y Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub>, comparado con las Np-Ag<sub>2</sub>S, los cuales presenta una banda débil en el rango 500 – 600 cm<sup>-1</sup> de estiramiento Ag-S-Ag.

Los sensores desarrollados Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>300</sub>, Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT fueron evaluados por la técnica electroquímica voltamperometría cíclica, para poder así determinar los estados oxidación y reducción de la plata presente en las Np-Ag<sub>2</sub>S soportadas en los materiales carbonosos, los cuales se presentan en la figura 59A, B y C. Se observó en todas estas figuras un pico de oxidación de Ag<sup>+1</sup> a Ag<sup>0</sup> a un de potencial 0,31 V; el cual es característico de la plata. (Taheri et al. 2009) (Cloake et al. 2015)



**Figura 58.** A) Espectro RAMAN de los sensores sintetizados, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 10 %. B) Espectro FT-IR indicando una banda debil en el rango 500 – 600 cm<sup>-1</sup>



**Figura 59.** Voltamperometría cíclica de los sensores A) Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>300</sub>, B) Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y C) Ag<sub>2</sub>S/MWCNT en 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH a 0,02 V s<sup>-1</sup>.

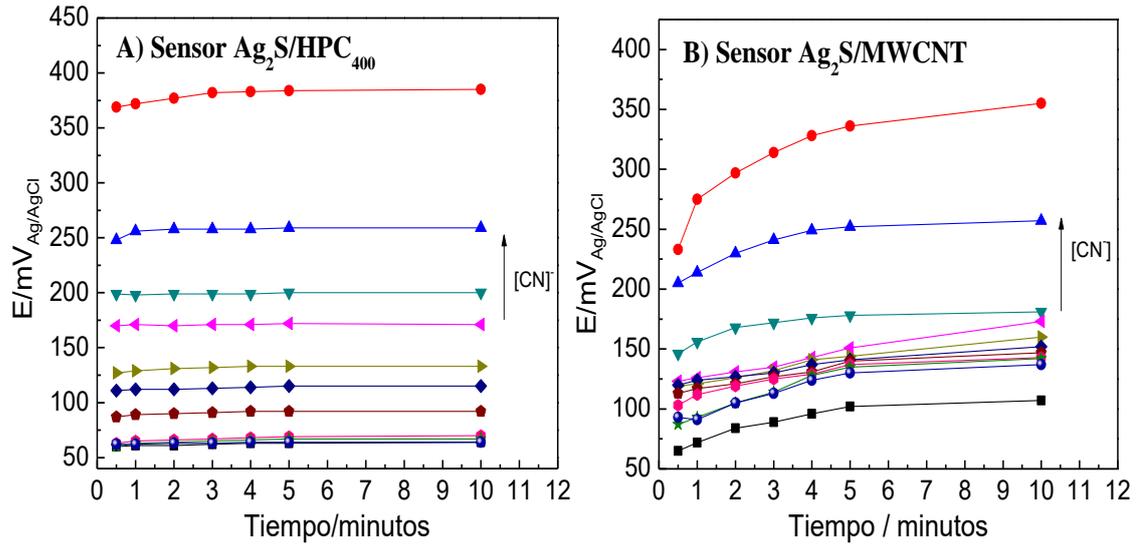
Se concluye por los resultados de las caracterizaciones realizadas a los sensores, Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>300</sub>, Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT. El sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> debido a la elevada área superficial que presenta el carbón HPC-400 se utilizara como sensor potenciométrico. También se concluye que debido que el carbón HPC-300 presenta mayor conductividad con respecto a los otros carbones nanoporosos, el sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>300</sub> se utilizara como sensor amperométrico. Estos carbones nanoporosos serán comparados con los MWCNT, mediante el sensor Ag<sub>2</sub>S/MWCNT.

#### **4.4. MEDIDAS POTENCIOMÉTRICAS**

El análisis potenciométrico se realizó al sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub>, ya que el carbón HPC-400 presenta mayor área electroactiva y superficial con respecto a los otros carbones, esto mejora la difusión de los iones en la superficie del carbón poroso, presentando una diferencia de potencial notorio al momento de detectar cianuro libre; (Yu et al. 2016) para comparar la morfología de diferentes materiales carbonosos y su influencia en la detección de cianuro se hizo una comparación con el sensor Ag<sub>2</sub>S/MWCNT.

##### **4.4.1. PRUEBA DE ESTABILIDAD**

Se realizó prueba de estabilidad de los sensores Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT para determinar el tiempo necesario para llegar al equilibrio de reacción entre las Np-Ag<sub>2</sub>S con el ion CN<sup>-</sup>, a diferentes concentraciones del ion cianuro libre,  $1 \times 10^{-8}$  -  $1 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>], los resultados de los sensores se presentan en la figura 60. La figura 60A presenta los resultados del sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub>, observándose que es necesario un tiempo menor de 1 minuto para alcanzar el equilibrio en presencia del ion cianuro en un tiempo, adicionalmente, se observa un potencial constante al paso del tiempo y aumentando la concentración del CN<sup>-</sup>. El caso del sensor Ag<sub>2</sub>S/MWCNT (figura 60B), también se observa que el potencial aumenta conforme al paso del tiempo y también al aumentar la concentración cianuro, y alcanza el equilibrio en presencia del ion cianuro a los 5 minutos, indicando esto que el equilibrio de reacción es lento. Debido probablemente a una mejor dispersión de las Np-Ag<sub>2</sub>S sobre la superficie porosa del HPC; el sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> es más estable que el sensor Ag<sub>2</sub>S/MWCNT.

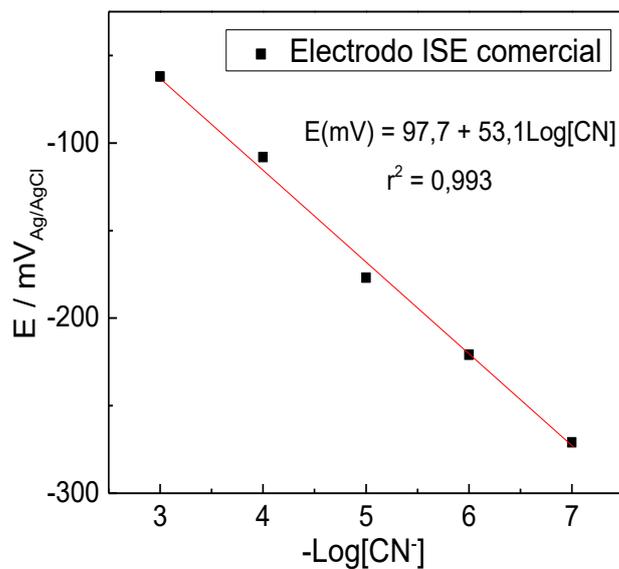


**Figura 60.** Pruebas de estabilidad de los sensores A)  $Ag_2S/HPC_{400}$  y B)  $Ag_2S/MWCNT$ .

#### 4.4.2. PRUEBA DE REPRODUCIBILIDAD

##### 4.4.2.1. Electrodo comercial de cianuro

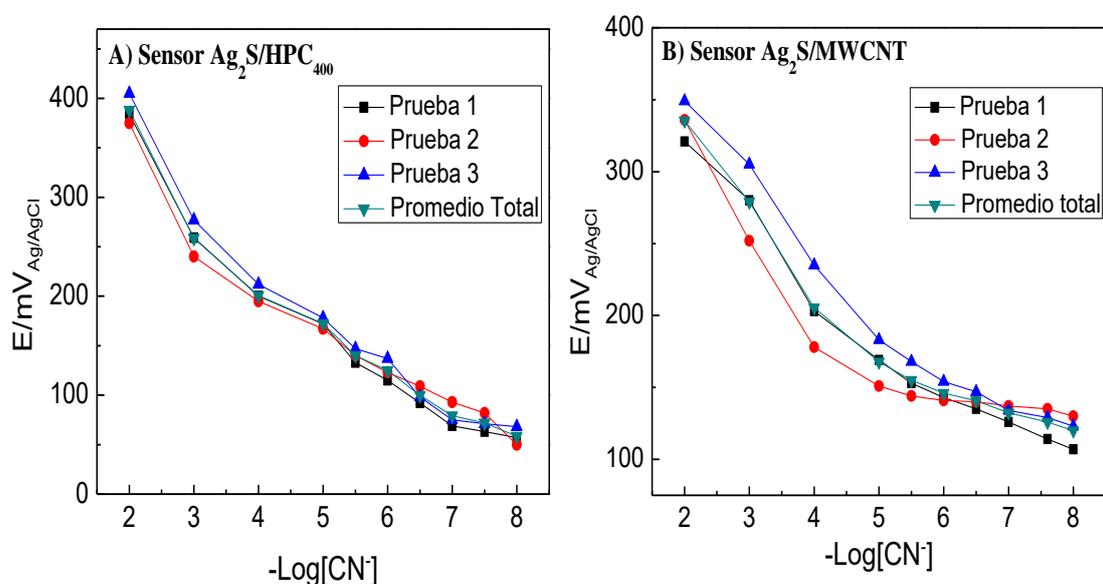
La figura 61 representa la curva de calibración del sensor ISE comercial de cianuro, se obtuvo su rango lineal de  $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [CN^-]$  y la pendiente fue 53,1 mV/dec, y un coeficiente de correlación lineal  $r^2 = 0,993$  similar al manual del electrodo comercial. Este valor se tomó como referencia para la reproducibilidad de los sensores desarrollados.



**Figura 61.** Curva de calibración del electrodo comercial selectivo de iones

#### 4.4.2.2. Prueba de reproducibilidad de los sensores desarrollados

La prueba de reproducibilidad se realizó por triplicado con el objetivo de obtener un promedio de las pendientes de los sensores  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$  y  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ . Esta prueba se realizó en un rango de concentraciones de cianuro libre entre  $1 \times 10^{-8}$  y  $1 \times 10^{-2}$   $\text{mol L}^{-1}$   $[\text{CN}^-]$ , indicado en la figura 62. Las pendientes obtenidas se compararon con los resultados del electrodo ISE comercial. La figura 62A, indica los resultados de reproducibilidad del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ , se obtuvo valores similares de las pendientes para cada una de las pruebas realizadas. Los valores de las pendientes obtenidas se indicaron en la tabla 16, se obtuvo un valor promedio de pendiente de  $-50,155$   $\text{mV/dec}$ . La figura 62B indica los resultados del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$  obteniendo valores similares de pendientes para cada una de las pruebas realizadas.



**Figura 62.** Resultados reproducibilidad de los sensores A)  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$  y B) del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ , en un rango de concentración de  $1 \times 10^{-8}$  -  $1 \times 10^{-2}$   $\text{mol L}^{-1}$   $[\text{CN}^-]$ .

El valor promedio de las pendientes del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$  es  $-34,541$   $\text{mV/dec}$ , de los resultados obtenidos, estos valores se indican en la tabla 16, un valor menor al obtenido con el sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ . Adicionalmente el sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$  presenta un valor de pendiente similar al electrodo ISE comercial, además en un rango mayor de concentraciones de cianuro libre,  $1 \times 10^{-8}$  -  $1 \times 10^{-2}$   $\text{mol L}^{-1}$   $[\text{CN}^-]$ .

**Tabla 16.** Valores de las pendientes de las curvas de calibración de los sensores Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT, en un rango de concentración de 1×10<sup>-8</sup> - 1×10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>].

Pruebas	Rango de concentraciones	Valores de pendientes	
		Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub>	Ag <sub>2</sub> S/MWCNT
<b>1</b>	2 a 8	-51,225	-35,285
<b>2</b>	2 a 8	-46,387	-29,997
<b>3</b>	2 a 8	-53,062	-38,342
<b>Promedio</b>	2 a 8	-50,155	-34,541

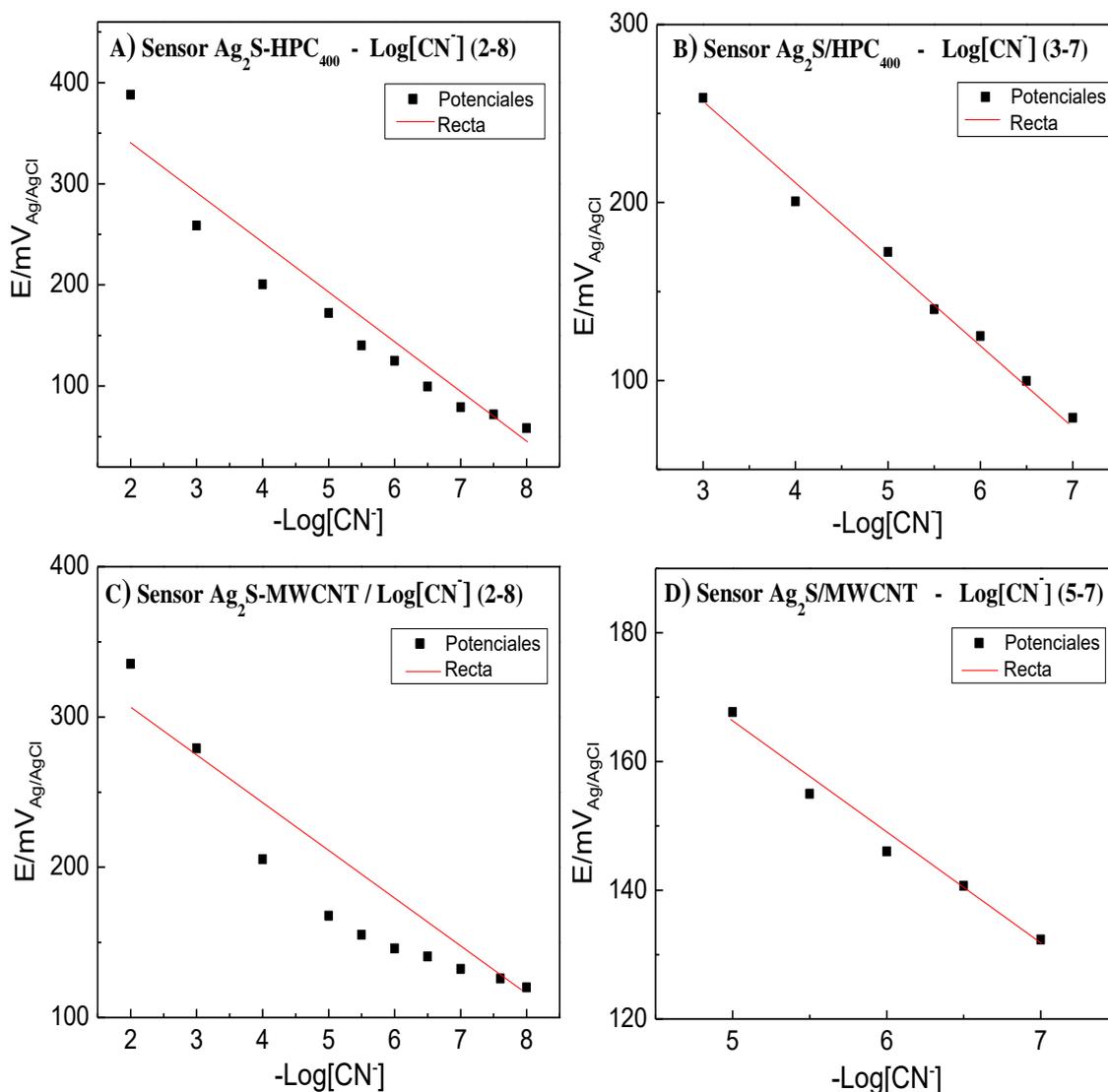
#### 4.4.3. PRUEBA DE LINEALIDAD

Se obtiene el rango lineal adecuado para cada uno de sensores al momento de detectar cianuro en un rango de concentraciones de 1×10<sup>-8</sup> - 1×10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>], se realizó la prueba de linealidad para los sensores, Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT, la curva de calibración debe presentar un coeficiente de correlación estadístico r<sup>2</sup> de 0,999. Los resultados de los sensores se presentan en la tabla 17.

La figura 63A y B, presenta el estudio del rango lineal para sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub>, la Tabla 17 indica los resultados del rango lineal obtenido del sensor. La figura 63A indica la recta obtenida en un rango de concentración de cianuro de 1×10<sup>-8</sup> - 1×10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>], con un valor coeficiente de correlación lineal de r<sup>2</sup> = 0,9257. La figura 63B presenta la recta obtenida en un rango de concentración de cianuro de 1×10<sup>-7</sup> - 1×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>], con un valor coeficiente de correlación lineal de r<sup>2</sup> = 0,9909. El sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> en el rango de concentraciones de cianuro, 1×10<sup>-7</sup> - 1×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, presentó un rango lineal mayor que en rango 1×10<sup>-8</sup> - 1×10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> debido a esto su valor r<sup>2</sup> es similar al valor teórico.

Los resultados del rango lineal del sensor Ag<sub>2</sub>S/MWCNT se presentan en la figura 63C y D. La figura 63C se presenta el rango lineal de 1×10<sup>-8</sup> - 1×10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>], obteniendo un valor de coeficiente de correlación lineal de r<sup>2</sup> = 0,8822. La figura 63D al reducir el rango trabajo de concentraciones del ion cianuro presento un mayor valor del coeficiente de correlación lineal, siendo un valor de coeficiente de correlación lineal de r<sup>2</sup> = 0,9711 para un rango lineal de 1×10<sup>-7</sup> - 1×10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>].

Se obtuvo el rango lineal de trabajo a partir del coeficiente de correlación de los resultados obtenidos de los sensores Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT. El sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> presentó un rango lineal de trabajo de 1×10<sup>-7</sup> - 1×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. El rango lineal de trabajo para el sensor Ag<sub>2</sub>S/MWCNT es 1×10<sup>-7</sup> - 1×10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Los resultados indican que el sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> presenta una mejor linealidad que el sensor Ag<sub>2</sub>S/MWCNT, además de un mayor rango lineal de trabajo, para la detección de cianuro libre, [CN<sup>-</sup>].



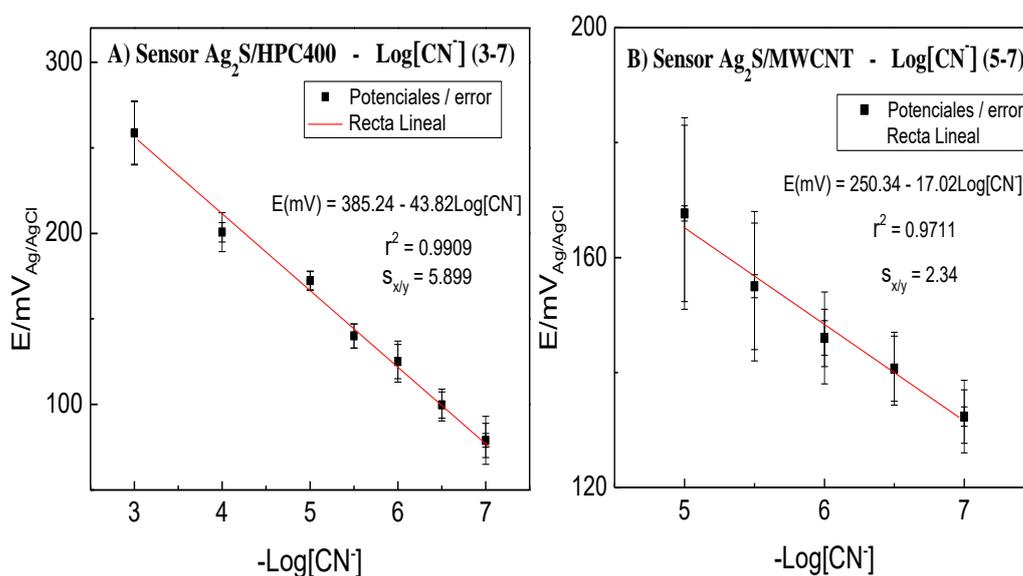
**Figura 63.** Rango lineal del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ , de A)  $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$  y B)  $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$  y rango lineal del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$  C)  $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$  y D)  $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$

**Tabla 17.** Valores de la recta lineal de los sensores  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$  y  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ .

Sensor	Rango lineal -Log[CN-]	Intercepto	Pendiente	Estadístico $r^2$
		Valor	Valor	
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$	2 a 8	432,71	-50,15	0,9257
	3 a 7	385,24	-43,82	0,9909
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$	8 a 2	369,32	-34,17	0,8822
	7 a 5	250,34	-17,02	0,9711

#### 4.4.4. DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

Se determinó el límite de detección de cada uno de los sensores  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$  y  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ . Se calculó el LOD y LOQ del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ , en un rango lineal de  $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ , mediante el método recomendado por IUPAC. (Buck et al. 2009) Los cálculos se realizaron en este rango lineal debido a que en los estudios previos mostró un  $r^2$  mayor. Además, se realizaron cálculos estadísticos con el cual se obtuvo la validez del modelo de la regresión lineal del sensor, estos resultados se indican en la figura 64 y tabla 18. Obteniendo un LOD para el sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$  de  $3,34 \mu\text{g L}^{-1}$  y un LOQ de  $11,05 \mu\text{g L}^{-1}$ . De la misma se calculó para el sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ , en un rango lineal de  $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ , se obtuvo un valor de LOD y LOQ de  $9,22 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $30,42 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Valores más altos que los obtenidos con el sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ . Se concluye que el sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$  presenta una mayor sensibilidad que el sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ . Estos resultados indican que estos sensores están dentro de los valores de los Estándares de Calidad Ambiental de las aguas peruanas, ( $22,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ). (MINAM 2008)



**Figura 64.** Curva de regresión lineal del sensor A)  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$  y B)  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ .

**Tabla 18.** Valores de los límites de detección y cuantificación Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT.

Sensor	Pruebas	Rango de concentraciones	Límite de detección (µg L <sup>-1</sup> )	Límite de cuantificación (µg L <sup>-1</sup> )
Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub>	1	3 a 7	2,66	8,77
	2	3 a 7	2,85	9,40
	3	3 a 7	2,51	8,30
	Promedio	3 a 7	3,34	11,05
Ag <sub>2</sub> S/MWCNT	1	5 a 7	6,99	23,06
	2	5 a 7	21,62	71,34
	3	5 a 7	3,05	10,60
	Promedio	5 a 7	9,22	30,42

#### 4.4.5. PRUEBA DE SELECTIVIDAD

Se evaluó la selectividad de los sensores Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT, empleando los siguientes iones interferentes: Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y S<sup>2-</sup>; mediante el método de relación de interferentes, se calculó el grado selectividad a partir de la ecuación de Nikolsky-Eisenman. (Buck et al. 2009) Se calculó el coeficiente de selectividad potenciométrico. Si  $K_{A,B}^{pot} > 1$ , el sensor es selectivo al interferente más que al ion primario (CN<sup>-</sup>). Si  $K_{A,B}^{pot} < 1$ , el sensor responde selectivamente al ion primario, (CN<sup>-</sup>), más que el ion interferente.

La selectividad con el interferente ion Cl<sup>-</sup> se indica en la figura 65, en un rango de concentración de 0,01 – 10 ppm Cl<sup>-</sup>, se observa la disminución de la sensibilidad de ambos sensores, Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT, y la disminución de su rango lineal de  $1 \times 10^{-7}$  -  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>] a  $1 \times 10^{-6}$  -  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>], debido al incremento de la concentración del interferente ion Cl<sup>-</sup> y en la tabla 19 se indica los porcentajes de la variación de la pendiente de la recta de cada sensor, además de los valores de los coeficientes de selectividad utilizando el interferente ion cloruro. Los valores de coeficiente de selectividad  $K_{CN,Cl}^{pot}$  obtenidos del sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> son menores que 1, en un rango de concentraciones de Cl<sup>-</sup> de 0,01 - 10 ppm indicando que este sensor es selectivo al ion cianuro en presencia del interferente ion cloruro, Cl<sup>-</sup>. El valor de coeficiente de selectividad  $K_{CN,Cl}^{pot}$  del sensor Ag<sub>2</sub>S/MWCNT es menor que 1 a la concentración menores 0,01 ppm de Cl<sup>-</sup>, indicando que el sensor es selectivo al ion cianuro. Sin embargo, a concentraciones mayores de 0,1 ppm del Cl<sup>-</sup>, el sensor pierde selectividad debido a que el coeficiente de selectividad  $K_{CN,Cl}^{pot}$  es mayor que 1.

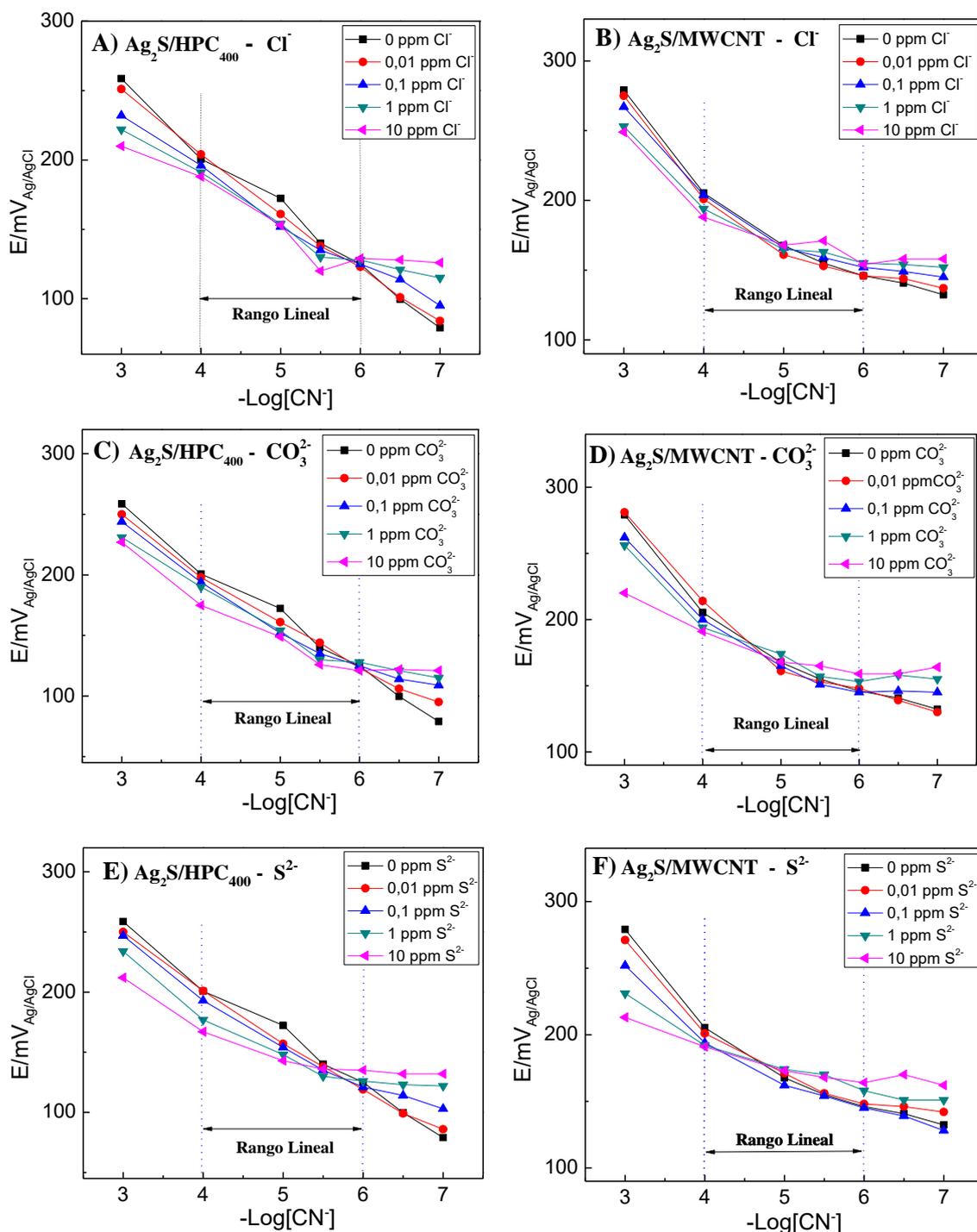
La prueba de selectividad con el interferente CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se realizó en un intervalo de concentraciones de 0,01 – 10 ppm de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, para ambos sensores. En la figura 65 se

observa la disminución de la sensibilidad de ambos sensores, Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT, y la disminución de su rango lineal de 1×10<sup>-7</sup> - 1×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>] a 1×10<sup>-6</sup> - 1×10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>], debido al incremento de la concentración del ion interferente CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. En la tabla 19 se indica los porcentajes de la variación de la pendiente de los sensores, además se presenta los valores de los coeficientes de selectividad, K<sub>CN,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sup>pot</sup>, utilizando el interferente ion carbonato. Los valores K<sub>CN,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sup>pot</sup> obtenidos del sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> son menores que 1, indicando esto que este sensor es selectivo al ion cianuro en presencia del interferente CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, en un rango de concentración de 0,01 - 10 ppm. El valor de coeficiente de selectividad K<sub>CN,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sup>pot</sup> del sensor Ag<sub>2</sub>S/MWCNT es menor que 1 a concentraciones menores de 0,01 ppm del ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, indicando que el sensor es selectivo al ion cianuro. Sin embargo, a concentraciones mayores a de 0,1 ppm del ion cloruro el sensor pierde selectividad debido a que el coeficiente de selectividad K<sub>CN,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sup>pot</sup> es mayor que 1.</sub></sub></sub></sub>

La prueba de selectividad con el interferente ion sulfuro, S<sup>2-</sup>, en un rango de concentración de 0,01 – 10 ppm se puede apreciar en la figura 65, se observa la disminución de la sensibilidad de ambos sensores, Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT, y la disminución de su rango lineal de 1×10<sup>-7</sup> - 1×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>] a 1×10<sup>-6</sup> - 1×10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>] cuando aumenta la concentración del interferente ion S<sup>2-</sup>. Los porcentajes de la variación de la pendiente de la recta lineal de cada sensor, y los valores de los coeficientes de selectividad, K<sub>CN,S<sup>2-</sup></sub><sup>pot</sup>, en presencia del ion S<sup>2-</sup> Se presentan en la tabla 19. Los valores de K<sub>CN,S<sup>2-</sup></sub><sup>pot</sup> obtenidos del sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> son menores que 1, para concentraciones menores de 10 ppm de ion S<sup>2-</sup> indicando esto que este sensor es selectivo al ion cianuro en presencia del interferente ion sulfuro. El valor de coeficiente de selectividad K<sub>CN,S<sup>2-</sup></sub><sup>pot</sup> del sensor Ag<sub>2</sub>S/MWCNT es menor que 1 a la concentraciones menores de 0,01 ppm de ion S<sup>2-</sup>, indicando que el sensor es selectivo al ion cianuro; sin embargo, a concentraciones mayores a de 0,1 ppm del ion ion S<sup>2-</sup> el sensor pierde selectividad debido a que el coeficiente de selectividad K<sub>CN,S<sup>2-</sup></sub><sup>pot</sup> es mayor que 1.

En conclusión, en la figura 65 se puede observar la disminución de la sensibilidad de ambos sensores, Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT, y la disminución de su rango lineal de 1×10<sup>-7</sup> - 1×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>] a 1×10<sup>-6</sup> - 1×10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>] debido al incremento de la concentración de los diferentes interferentes. El sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> presenta coeficientes de selectividad menores que uno para los tres interferentes en un rango de concentración de

0,01 - 10 ppm. Para el caso del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$  solo es selectivo a bajas concentraciones de los tres interferentes (0,01 ppm).



**Figura 65.** Pruebas de selectividad por potenciometría para los sensores desarrollados en presencia de diferentes concentraciones de interferentes: ■ 0 ppm, ● 0,01 ppm, ▲ 0,1 ppm, ▼ 1 ppm, ◀ 10 ppm. Interferente  $\text{Cl}^-$ : **A.**  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ ; **B.**  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ ; Interferente  $\text{CO}_3^{2-}$ : **C.**  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ ; **D.**  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ ; Interferente  $\text{S}^{2-}$ : **E.**  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ ; **F.**  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ . En un electrolito soporte 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  KOH.

**Tabla 19.** Resultados del estudio de selectividad de los sensores Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT, en un rango de concentración lineal de -Log[CN<sup>-</sup>] 4 a 6

Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>400</sub>	Interferente cloruro				Interferente carbonato				Interferente sulfuro				
	Concentración (ppm)	mV/dec	r <sup>2</sup>	Variación de pendiente %	K <sub>CN,Cl<sup>-</sup></sub> <sup>pot</sup>	mV/dec	r <sup>2</sup>	Variación de pendiente %	K <sub>CN,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></sub> <sup>pot</sup>	mV/dec	r <sup>2</sup>	Variación de pendiente %	K <sub>CN,S<sup>2-</sup></sub> <sup>pot</sup>
0	-39,04	0,959	-	-	-	-39,04	0,959	-	-	-39,04	0,959	-	-
0.01	-41,25	0,999	5,66	0,863	-37,14	0,998	4,86	2.208×10 <sup>-3</sup>	-41,08	0,997	5,22	2,748×10 <sup>-3</sup>	
0.1	-36,34	0,967	6,91	0,611	-35,31	0,971	9,55	2.436×10 <sup>-3</sup>	-36,51	0,994	6,48	2,410×10 <sup>-3</sup>	
1	-33,54	0,932	14,08	0,525	-33,02	0,932	15,42	2.290×10 <sup>-3</sup>	-26,80	0,956	31,35	1,642×10 <sup>-3</sup>	
10	-33,25	0,811	14,83	0,417	-28,51	0,956	26,97	1.562×10 <sup>-3</sup>	-16,74	0,875	57,12	1,018×10 <sup>-3</sup>	
Ag <sub>2</sub> S/MWCNT	Interferente cloruro				Interferente carbonato				Interferente sulfuro				
Concentración (ppm)	mV/dec	r <sup>2</sup>	Variación de pendiente %	K <sub>CN,Cl<sup>-</sup></sub> <sup>pot</sup>	mV/dec	r <sup>2</sup>	Variación de pendiente %	K <sub>CN,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></sub> <sup>pot</sup>	mV/dec	r <sup>2</sup>	Variación de pendiente %	K <sub>CN,S<sup>2-</sup></sub> <sup>pot</sup>	
0	-30,20	0,964	-	-	-30,20	0,964	-	-	-30,20	0,963	-	-	
0.01	-27,94	0,910	7,48	0,749	-33,82	0,848	11,98	3,305×10 <sup>-3</sup>	-27,20	0,982	9,93	3,211×10 <sup>-3</sup>	
0.1	-26,34	0,908	12,78	3,890×10 <sup>6</sup>	-28,40	0,953	5,96	2,975	-24,62	0,958	18,47	7,773×10 <sup>1</sup>	
1	-19,25	0,894	36,25	8,319×10 <sup>9</sup>	-21,60	0,959	28,47	30,747	-16,34	0,973	45,89	7,473×10 <sup>3</sup>	
10	-15,39	0,826	49,10	1,595×10 <sup>11</sup>	-15,94	0,916	47,21	7,746×10 <sup>2</sup>	-13,71	0,949	54,60	7,482×10 <sup>3</sup>	

En la tabla 20 se compara los electrodos  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$  y  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$  con otros sensores para la detección de cianuro libre, los límites de detección y de cuantificación obtenidos son más bajos que los obtenidos en este trabajo; (Taheri et al. 2009)(Olazo et al. 2014)(Shamsipur et al. 2017), debido a la aglomeración de las Np- $\text{Ag}_2\text{S}$  en la superficie de los MWCNT, además disminuye la conductividad de los MWCNT, por la modificación de su estructura en su superficie por las nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Sin embargo, están dentro de los límites establecidos por los estándares de calidad ambiental en Perú de  $22 \mu\text{g L}^{-1}$ .

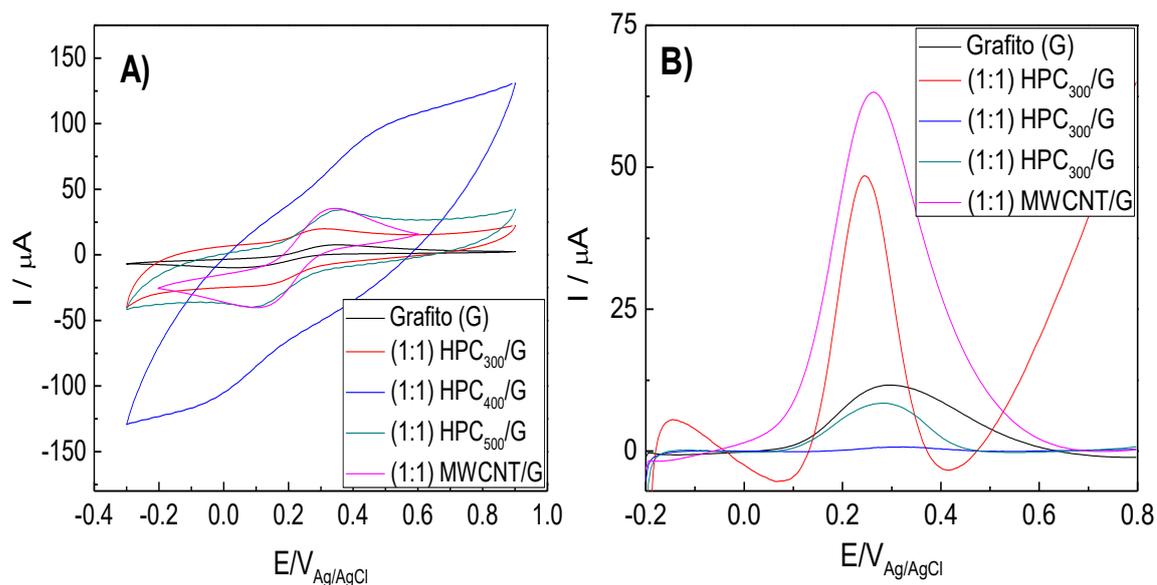
**Tabla 20.** Sensores electroquímicos para la detección de cianuro reportados en la literatura

Analito	Electrodo	Límites de detección ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Límites de cuantificación ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Referencia
Cianuro	Au/C	2,34	7,72	(Shamsipur et al. 2017)
	GE/sol-gel/Np-Ag	0,364	1,20	(Taheri et al. 2009)
	Ag/MWCNT	0,36	1,18	(Olazo et al. 2014)
	$\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$	<b>3,34</b>	<b>11,05</b>	Este trabajo
	$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$	<b>9,22</b>	<b>30,42</b>	

#### 4.5. MÉTODO AMPEROMÉTRICO

##### 4.5.1. ESTUDIO DE CONDUCTIVIDAD DE LOS MATERIALES CARBONOSOS

Se realizaron pruebas de conductividad de los materiales carbonosos (HPC y MWCNT), para determinar cuál es el carbón más adecuado para ser empleado como soporte mediante la evaluación como pasta de carbón, ya que el carbón que presente mejor conductividad presentará una mejor respuesta al momento de detectar cianuro libre. Las figuras 66A y 66B, representan el estudio de la conductividad de los carbones por las técnicas electroquímicas, voltamperometría cíclica y voltamperometría de onda cuadrada respectivamente. Se evaluó que tan reversible es la reacción por el par redox Fe(II/III) por VC, se obtuvo la diferencia de potenciales de los picos anódicos y catódicos  $\Delta E_p$ ; además se determinó la relación de las alturas de los picos de corrientes anódicos y catódicos  $I_{pa}/I_{pc}$  y también se evaluó la intensidad de corriente de pico anódico por voltamperometría de onda cuadrada, SWV; los resultados obtenidos por ambas técnicas electroquímicas se indican la tabla 21. Las pruebas por el método amperométrico de los materiales carbonosos y sensores, se realizaron elaborando pasta de carbón, debido que el material se puede utilizar para diversos estudios.



**Figura 66.** Estudio de los materiales carbonosos con grafito formando pasta de carbón A) Voltamperometría cíclica a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ ; B) Voltamperometría de onda cuadrada a 15 Hz y amplitud de 0,05 V; en un electrolito de  $1,5 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$  respectivamente.

**Tabla 21.** Criterios de reversibilidad de los carbonos porosos jerarquizados modificados como pasta de carbón.

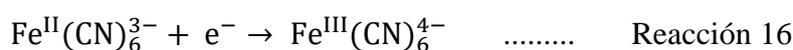
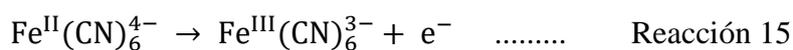
Materiales carbonosos	Intensidad de pico anódico (SWV)	Criterios de Reversibilidad (VC)	
	$I_{pa} (\mu\text{A})$	$\Delta E_p = 59/n \text{ mV}$	$I_{pa}/I_{pc} = 1$
<b>Grafito</b>	11,82	284	1,15
<b>HPC<sub>300</sub>/G</b>	53,73	165	0,89
<b>HPC<sub>400</sub>/G</b>	0,884	461	1,20
<b>HPC<sub>500</sub>/G</b>	8,410	256	0,86
<b>MWCNT/G</b>	63.89	210	1,18

A partir de estos estudios se obtiene que el material carbonoso que presentó una mayor conductividad fue el carbón poroso jerarquizado de 300 nm, (HPC-300), debido a que se observa que presenta una mejor transferencia de electrones utilizando una solución de  $1,5 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ . A partir de estos estudios se procedió a utilizar al carbón HPC-300 como soporte del carbón, se comparó con el material carbonoso MWCNT.

#### 4.5.2. ESTUDIO DE LA OPTIMIZACIÓN DE LA PASTA DE CARBÓN, HPC<sub>300</sub>/G y MWCNT/G

El estudio de la conductividad de la pasta de carbón obtenida mezclando el material carbonoso (HPC-300 y MWCNT) con grafito, a diferentes proporciones. Las mediciones se realizaron por voltamperometría cíclica, (VC), voltamperometría de onda cuadrada, (SWV), y espectroscopía de impedancia electroquímica, (EIS), a partir de estos se estudios se obtuvo la proporción adecuada entre el soporte carbonoso y las nanopartículas de sulfuro de plata.

Las mediciones se realizaron en una solución de 1,5 mmol L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>, (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>), este sistema redox se rige bajo las reacciones 15 y 16 para un sistema reversible:

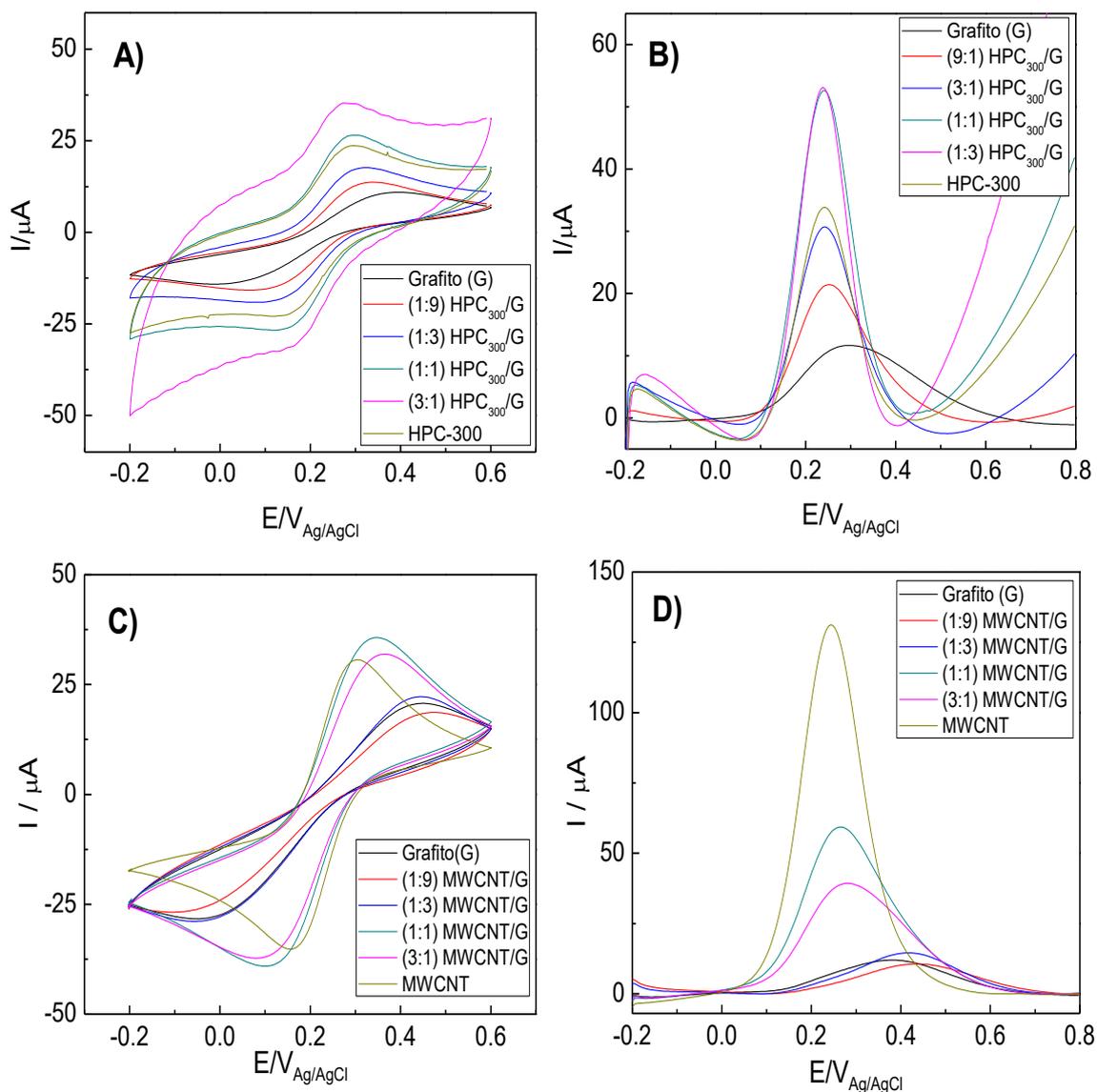


En la figura 71A y C se presentan las voltamperometrías cíclicas de las pastas de carbón de los HPC<sub>300</sub>/G y MWCNT/G, los picos de corriente de oxidación y reducción que presenta son debido a la reacción redox dado por la especie Fe(II)/Fe(III) y luego Fe(III)/Fe(II). Además, se observa que la mezcla de los materiales carbonosos que presentan mayor cantidad de HPC-300 y MWCNT con respecto al grafito, al formar la pasta de carbón; presentan corriente capacitiva debido a la doble capa formada por los iones del electrolito en la sobre la superficie de la pasta de carbón.(Marken et al. 2001)

La figura 67A y B, representa los resultados de los estudios, VC y SWV entre HPC-300 y grafito, obteniendo que la proporción adecuada de estos materiales es de 1:1, debido a que presenta una mejor transferencia de electrones por el par redox Fe(II/III) utilizando una solución de 1,5 mmol L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> en 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl, esto se debe que por VC presenta una diferencia de potenciales de  $\Delta E = 116\text{mV}$  y una relación de alturas picos de corrientes anódicos y catódicos es de  $I_{pa}/I_{pc} = 1,1$ . Además, por SWV se obtiene la altura de pico anódico, presenta un mayor valor, 56,28  $\mu\text{A}$ , esto indica que presenta una mayor conductividad con respecto a las otras proporciones y además es un indicio de que presentará una buena respuesta al momento de detectar cianuro.

La respuesta de la pasta de carbón formada por MWCNT y grafito se indicado en la figura 67C y 67D, los resultados de los estudios son por la técnica electroquímica, VC y SWV, obteniendo que la proporción adecuada de estos materiales es la formación de una pasta de formada solo por nanotubos de carbón de pared múltiple, MWCNT, debido a que presenta un mejor transferencia de electrones por el par redox Fe(II/III) utilizando una

solución de  $1,5 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ , ya que los valores obtenidos por VC presenta una diferencia de potenciales de oxidación y reducción es,  $\Delta E = 129 \text{ mV}$ , y la relación de las alturas de los picos anódicos y catódicos es  $I_{pa}/I_{pc} = 1,03$ , además por SWV la señal que presenta la altura de pico de corriente anódica es un valor de  $131,18 \mu\text{A}$ , estos resultados se indican en la tabla 22, esto indica que presenta una mayor conductividad con respecto a las otras proporciones y además que presenta una adecuada respuesta al momento de detectar cianuro.



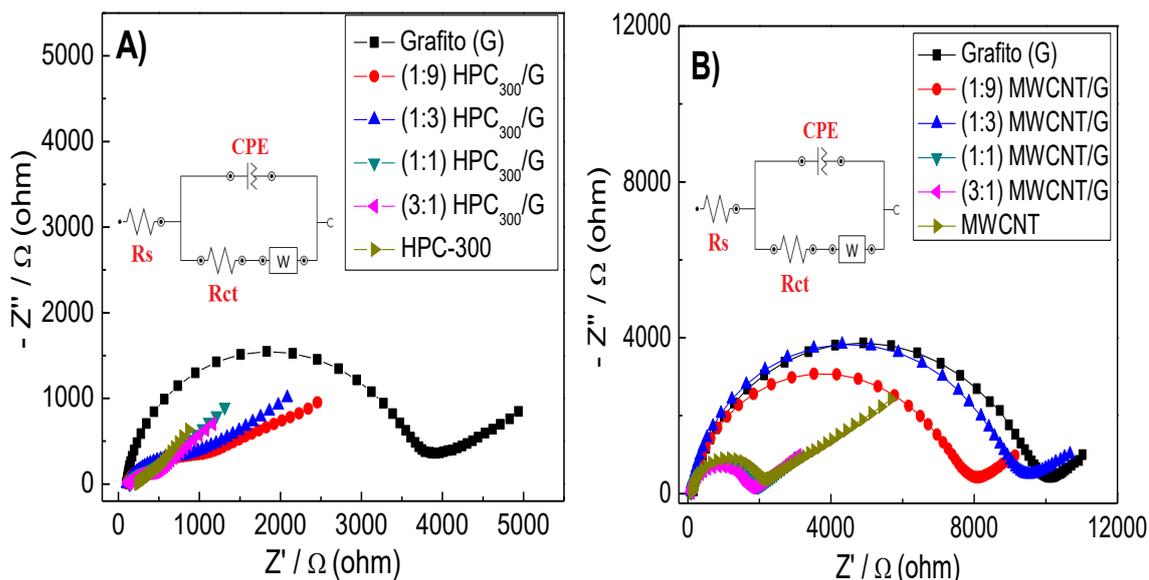
**Figura 67.** Estudio de los materiales carbonosos con grafito formando pasta de carbón A) y B)  $\text{HPC}_{300}/\text{G}$ ; C) y D)  $\text{MWCNT}/\text{G}$ ; analizados por Voltamperometría cíclica a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ ; y Voltamperometría de onda cuadrada a  $15 \text{ Hz}$  y amplitud de  $0,05 \text{ V}$ ; en una solución de  $1,5 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$  respectivamente.

**Tabla 22.** Resultados de la optimización de la pasta de carbón, de los materiales carbonosos por técnicas electroquímicas.

<b>HPC<sub>300</sub>/G</b>			
	<b>Intensidad del pico anódico (SWV)</b>	<b>Criterios de reversibilidad (VC)</b>	
	<b>I<sub>pa</sub> (μA)</b>	<b>ΔE<sub>p</sub> = 59/n mV</b>	<b>I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub> = 1</b>
<b>Grafito (G)</b>	10,57	328	1,10
<b>(1:9) HPC<sub>300</sub>/G</b>	19,98	220	0,92
<b>(1:3) HPC<sub>300</sub>/G</b>	33,69	181	0,96
<b>(1:1) HPC<sub>300</sub>/G</b>	<b>56,28</b>	<b>116</b>	<b>1,01</b>
<b>(3:1) HPC<sub>300</sub>/G</b>	56,32	120	0,94
<b>HPC-300</b>	30,71	130	1,04
<b>MWCNT/G</b>			
	<b>Intensidad del pico anódico (SWV)</b>	<b>Criterios de reversibilidad (VC)</b>	
	<b>I<sub>pa</sub> (μA)</b>	<b>ΔE<sub>p</sub> = 59/n mV</b>	<b>I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub> = 1</b>
<b>Grafito (G)</b>	12,47	383	0,58
<b>(1:9) MWCNT/G</b>	11,20	432	0,56
<b>(1:3) MWCNT/G</b>	15,01	402	0,64
<b>(1:1) MWCNT/G</b>	59,51	220	1,05
<b>(3:1) MWCNT/G</b>	39,67	240	0,94
<b>MWCNT</b>	<b>131,18</b>	<b>129</b>	<b>1,03</b>

La figura 68 representa los resultados de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica mediante los diagramas Nyquist, de las diferentes proporciones entre grafito y los materiales carbonosos, (HPC-300 y MWCNT). Estos resultados se corroboraron con las mediciones anteriores de voltamperometría cíclica, (VC), y voltamperometría de onda cuadrada, (SWV). Los diagramas de Nyquist presentado en la figura 68A indica las proporciones entre grafito y HPC-300; la figura 68B representa las proporciones entre grafito y MWCNT.

En la figura 68 el diámetro del semicírculo a altas frecuencia se redujo significativamente cuando se modificó el HPC-300 y MWCNT con grafito, lo que indica una disminución de la resistencia de la transferencia de carga, (R<sub>ct</sub>). Este hecho ocurrió debido a la buena conductividad y al aumento del área electroactiva que se obtuvo con estos modificadores. El modelo del circuito equivalente presentando en la gráfica de Nyquist es el modelo del circuito equivalente de Randles, los componentes que presenta son: la resistencia del electrolito soporte (R<sub>s</sub>), la resistencia de transferencia de transferencia (R<sub>ct</sub>), la impedancia de Warburg (W) y un elemento de fase constante (CPE), los valores obtenidos se presentan en la tabla 23. Ya que el soporte del sensor debe presentar la mayor conductividad es decir la menor resistencia, entonces los menores valores de resistencia son los soportes con la proporción (1:1) HPC<sub>300</sub>/G y MWCNT. Debido a esto esta proporción serán elegidos para el soporte del sensor.



**Figura 68.** Diagramas de Nyquist de los materiales carbonosos A) HPC<sub>300</sub> y B) MWCNT en una solución de 1.5 mmol L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> en 0.1 mol L<sup>-1</sup> KCl.

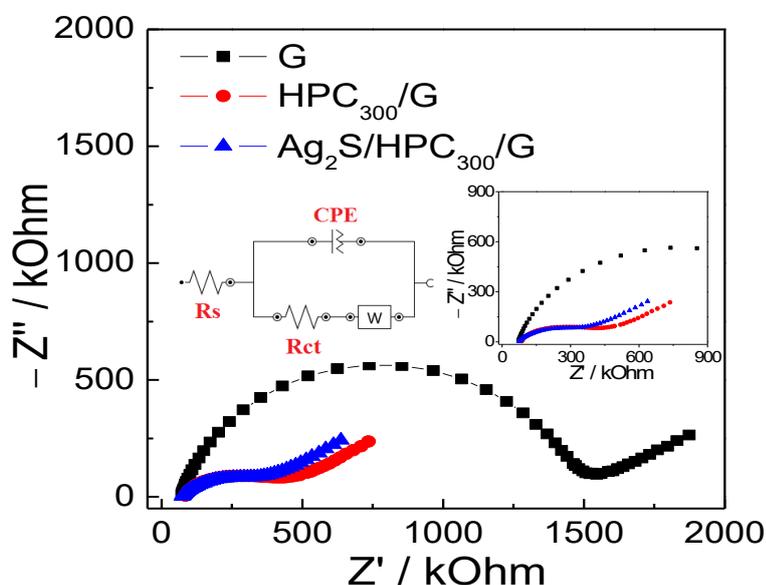
**Tabla 23.** Resultados de la optimización de la pasta de carbón, por espectroscopía de impedancia electroquímica

Material carbonoso	Proporción de la pasta de carbón	Rs (Ω)	Rtc (Ω)
<b>HPC-300</b>	<b>Grafito (G)</b>	102	3911
	<b>(1:9) HPC<sub>300</sub>/G</b>	108	990
	<b>(1:3) HPC<sub>300</sub>/G</b>	105	795
	<b>(1:1) HPC<sub>300</sub>/G</b>	<b>136</b>	<b>426</b>
	<b>(3:1) HPC<sub>300</sub>/G</b>	118	467
	<b>HPC-300</b>	239	-
<b>MWCNT</b>	<b>Grafito (G)</b>	161	10093
	<b>(1:9) MWCNT/G</b>	104	8094
	<b>(1:3) MWCNT/G</b>	95	9577
	<b>(1:1) MWCNT/G</b>	94	1932
	<b>(3:1) MWCNT/G</b>	95	1781
	<b>MWCNT</b>	<b>108</b>	<b>2232</b>

#### 4.5.3. ESTUDIO DE CONDUCTIVIDAD DE LOS SENSORES

Los sensores amperométricos Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>300</sub>/G y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT, fueron analizados mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, para evaluar la conductividad y el proceso de modificación en la superficie. En la figura 69 se presenta el gráfico de Nyquist del Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>300</sub>/G usando la cupla redox, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>, en 0.1 mol L<sup>-1</sup> KCl, el circuito equivalente modelado a partir del gráfico de Nyquist para el grafito presenta un elemento de fase constante, (CPE), indicado como un semicírculo grande en el gráfico de Nyquist

que corresponde al proceso que involucra la transferencia de electrones, y una parte lineal a frecuencias más bajas que corresponde a la etapa del proceso difusión electroquímico. El diámetro del semicírculo a altas frecuencia se redujo significativamente cuando se modificó con HPC-300 y  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}$ , lo que indica una disminución de la resistencia de la transferencia de carga, ( $R_{ct}$ ). Este hecho ocurrió debido a la buena conductividad y al aumento del área electroactiva que se obtuvo con estos modificadores. El modelo del circuito equivalente presentando en la gráfica de Nyquist es el modelo del circuito equivalente de Randles, se estimaron utilizando estos componentes: la resistencia de electrolito de soporte ( $R_s$ ), la resistencia de transferencia de transferencia ( $R_{ct}$ ) y la impedancia de Warburg ( $Z_W$ ) y un elemento de fase constante (CPE). A partir de este modelo se obtiene valores de la resistencia de transferencia de electrones, indicados en la tabla 24, se obtiene para el grafito (G),  $\text{HPC}_{300}/\text{G}$  y  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$  fue, respectivamente, 1453  $\Omega$ , 427  $\Omega$  y 365  $\Omega$ .

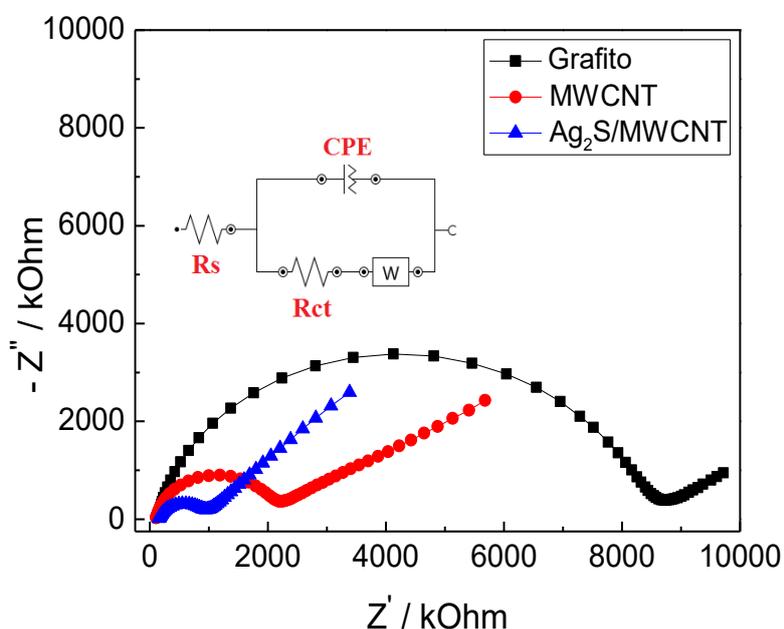


**Figura 69.** Grafica de Niquist en una solución  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  solución que contiene  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$  en diferentes electrodos: (A) CPE y (B)  $\text{HPC}_{300}$  y (C)  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$  electrodo de pasta de carbón modificado, y circuito equivalente.

**Tabla 24.** Resultados de la modificación de la pasta de carbón, por espectroscopía de impedancia electroquímica del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ .

	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )
<b>Grafito (G)</b>	72	1453
<b><math>\text{HPC}_{300}/\text{G}</math></b>	74	427
<b><math>\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}</math></b>	85	365

En la figura 70 representa el gráfico de Nyquist del Ag<sub>2</sub>S/MWCNT usando una solución, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>, en 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl. El gráfico de Nyquist mostró que el diámetro del semicírculo para el grafito presento una alta resistencia de carga; y para los MWCNT y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT se redujo significativamente, lo que indica una disminución de la resistencia de la transferencia de carga, (Rct). Este hecho ocurrió debido a la buena conductividad y al aumento del área electroactiva que se obtuvo con estos modificadores. El modelo del circuito equivalente presentando en la gráfica de Nyquist es el modelo del circuito equivalente de Randles, a partir de ello se estimaron estos componentes: la resistencia de electrolito de soporte (Rs), la resistencia de transferencia de transferencia (Rct) y la impedancia de Warburg (ZW) y un elemento de fase constante (CPE). Se obtiene valores de la resistencia de transferencia de electrones, indicados en la tabla 25, se obtiene para el grafito (G), MWCNT y Ag<sub>2</sub>S/MWCNT fue, respectivamente, 8749 Ω, 2233 Ω y 945 Ω.



**Figura 70.** Grafica de Niquist en una solución  $1,5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> solución que contiene 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl en diferentes electrodos: (A) CPE y (B) MWCNT y (C) Ag<sub>2</sub>S/MWCNT electrodo de pasta de carbono modificado, y circuito equivalente.

**Tabla 25.** Resultados de la optimización de la pasta de carbón, por espectroscopía de impedancia electroquímica Ag<sub>2</sub>S/MWCNT.

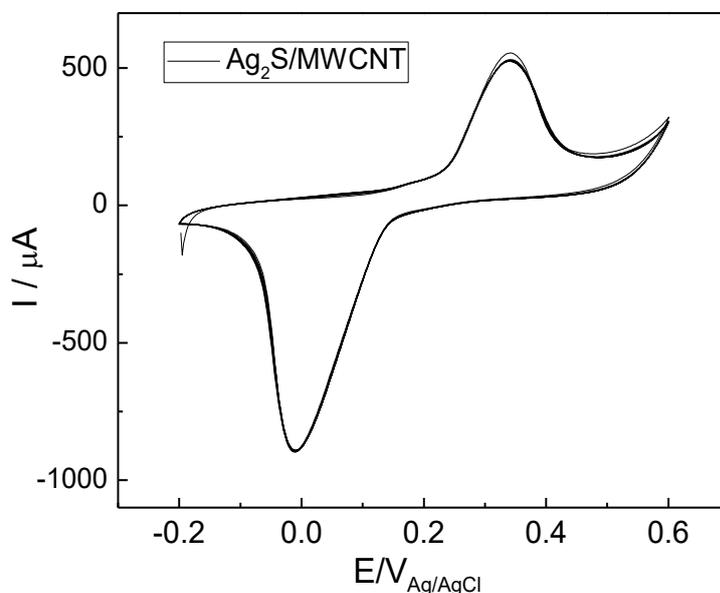
	<b>Rs (Ω)</b>	<b>Rtc (Ω)</b>
<b>Grafito (G)</b>	144	8749
<b>MWCNT</b>	108	2233
<b>Ag<sub>2</sub>S/MWCNT</b>	154	954

A partir de las proporciones óptimas obtenidas para el desarrollo de la pasta de carbón de los materiales carbonosos con grafito, los sensores a evaluar por métodos amperométricos son  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$  y  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ .

#### 4.5.4. ESTUDIO AMPEROMÉTRICO DEL SENSOR $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$

##### 4.5.4.1. Estudio electroquímico en presencia del cianuro libre

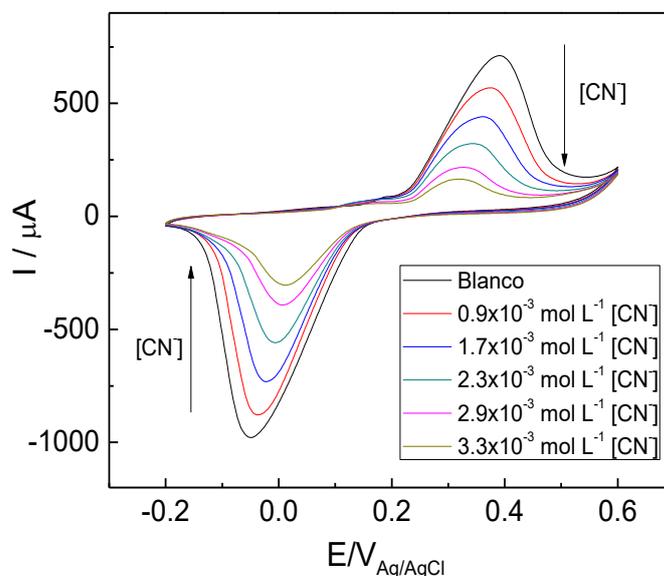
Primero se realizó una voltamperometría cíclica al sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$  para obtener la señal electroquímica del pico de oxidación de plata hasta obtener una señal estable correspondiente a la oxidación de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$ , la respuesta fue estable después de 10 ciclos (figura 71).



**Figura 71.** Voltamperometría cíclica del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ , 10 ciclos, en  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$

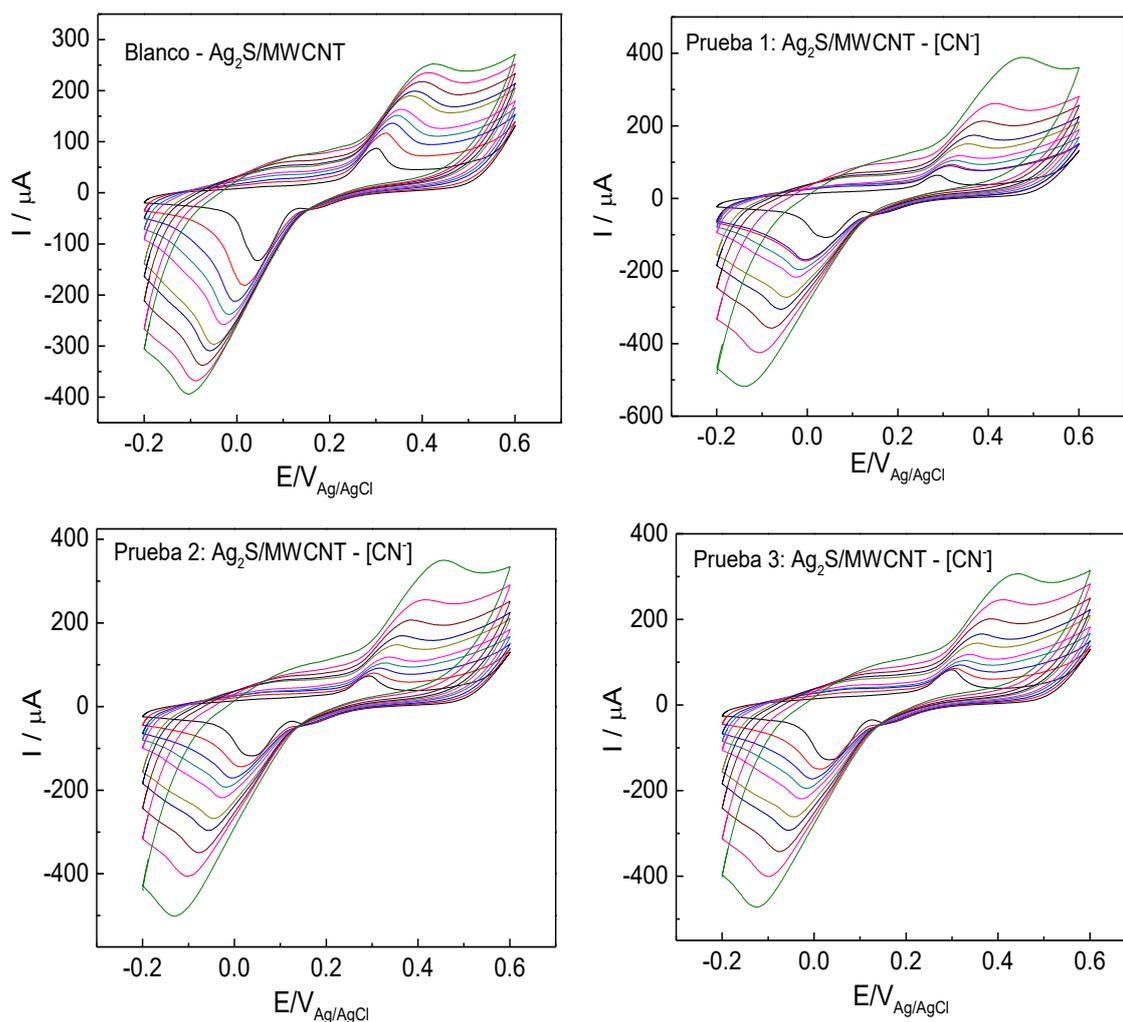
El sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$  elaborado como pasta de carbón se evaluó por voltamperometría cíclica en ausencia y presencia del cianuro libre en un electrolito de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH realizado a una velocidad de barrido de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  indicado en la figura 72. En ausencia de cianuro, se obtuvo una corriente anódica máxima en el potencial  $0,38 \text{ V}$  debido a la reacción de oxidación de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$ , y una corriente catódica máxima en el potencial  $-0,05 \text{ V}$  correspondiente a la reacción de reducción  $\text{Ag}^0$  a  $\text{Ag}^+$ . Luego a la solución electrolítica se le adicionó  $1 \text{ mL}$  de cianuro libre. En presencia del ion cianuro ocurre una disminución de la corriente máxima anódica y catódica debido a la formación

del complejo,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , que no es electroactivo, la formación de este complejo se indica en la reacción 8. Cuando se añadió una mayor concentración de cianuro libre, se observó una mayor inhibición de los picos de corriente.



**Figura 72.** Voltamperometría cíclica del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ , utilizando un electrolito de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ , a una velocidad de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ , y adicionando en medida  $1 \text{ mL}$  de  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ .

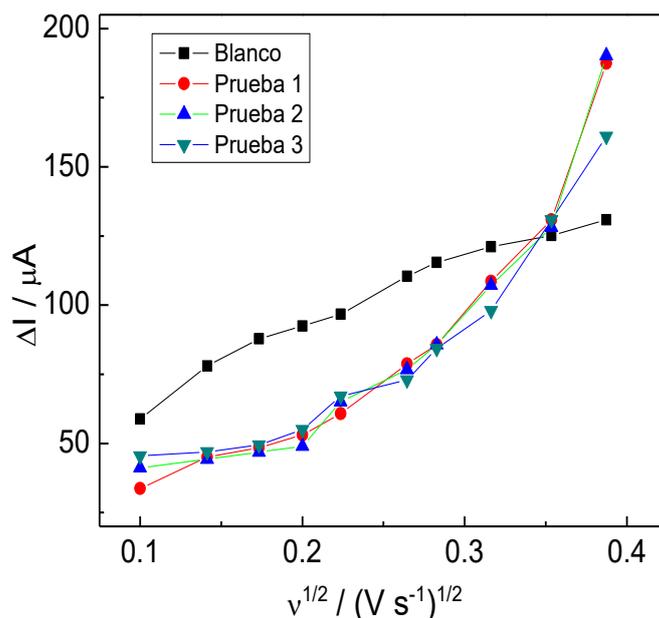
Se estudió el efecto de diferentes velocidades de barrido ( $\nu$ ) sobre las corrientes máximas anódicas en presencia de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$  para el sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ . En las figuras 73 y 74 se observan los voltamperogramas obtenidos, en las tablas 26 y 27 se resumen los valores obtenidos, puede verse que las corrientes máximas anódicas no fueron linealmente proporcionales a la raíz cuadrada de las diferentes velocidades de barrido ( $\nu^{1/2}$ ) en el rango de velocidades de  $0,01$  a  $0,15 \text{ V s}^{-1}$ , por lo tanto, esto indica que la reacción electroquímica no se controla por difusión entre los iones  $\text{Ag}^+$  y  $[\text{CN}^-]$ .



**Figura 73.** Voltamperogramas cíclicas del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$  a diferentes velocidades de barrido ( $0,01 - 0,15 \text{ V s}^{-1}$ ) en ausencia ( $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ ) y presencia de ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ ).

**Tabla 26.** Valores obtenidos de la voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido

Velocidades	$\Delta I_{\text{pox}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta I_{\text{pox}}$ ( $\mu\text{A}$ )		
		Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
	<b>Blanco</b>	<b><math>2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]</math> en <math>0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}</math></b>		
<b>0,010</b>	58,79	33,72	41,22	45,50
<b>0,020</b>	77,99	45,01	44,24	46,97
<b>0,030</b>	87,88	48,42	46,87	49,41
<b>0,040</b>	92,43	53,11	49,05	54,95
<b>0,050</b>	96,74	60,77	65,05	67,09
<b>0,070</b>	110,38	78,79	76,71	72,96
<b>0,080</b>	115,41	85,74	85,74	84,35
<b>0,100</b>	121,09	108,61	107,17	98,00
<b>0,125</b>	125,20	130,81	128,13	130,81
<b>0,150</b>	130,80	187,42	190,28	161,00



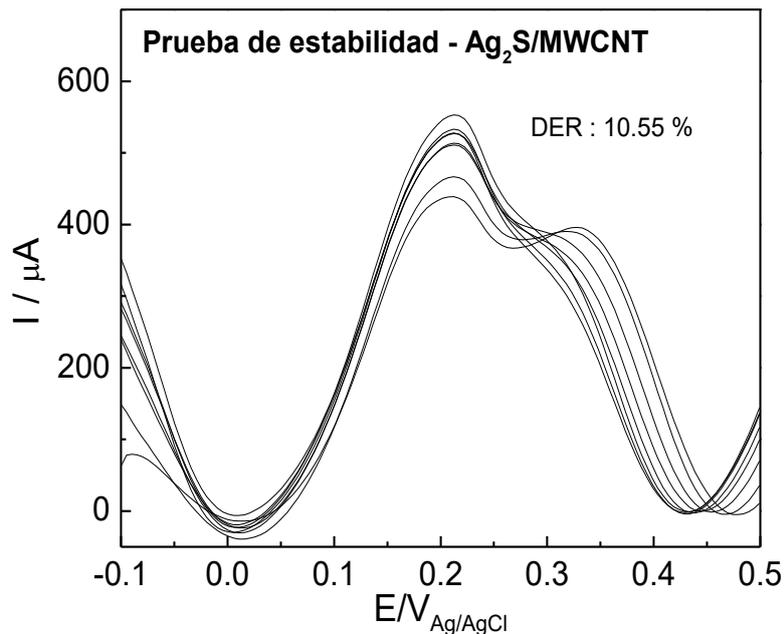
**Figura 74.** Gráfico de la corriente vs.  $v^{1/2}$  para el sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$  en un electrolito  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ , en ausencia y presencia de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ , a diferentes velocidades de barridos, ( $0,005 - 0,150 \text{ V s}^{-1}$ ).

**Tabla 27.** Valores obtenidos de las rectas de las corrientes de oxidación a de diferentes velocidades de barrido

	<b>Intercepto</b>	<b>Pendiente</b>	<b><math>r^2</math></b>
<b>Blanco</b>	42,52	242,05	0,9632
<b>Prueba 1</b>	-33,05	476,07	0,8573
<b>Prueba 2</b>	-30,02	465,46	0,8197
<b>Prueba 3</b>	-13,67	387,98	0,8548

#### 4.5.4.2. Prueba de estabilidad

Se evaluó la estabilidad del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$  por voltamperometría de onda cuadrada mediante la señal electroquímica del pico de oxidación ( $\text{Ag}^0$  a  $\text{Ag}^+$ ). Se realizaron 8 mediciones en ausencia de cianuro, los resultados se presentan en la figura 75, y en la tabla 28 se presenta el valor de la desviación estándar relativa (DER), obteniendo un valor de 10.55 %, este resultado implica que el sensor no es estable.



**Figura 75.** Pruebas de la estabilidad del sensor Ag<sub>2</sub>S/MWCNT, por voltamperometría de onda cuadrada. Condiciones de análisis: 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH (pH 12), y parámetros f = 15Hz, A = 0,125 V, ΔE = 0,005 V y tac = 15 s y Eac = 0,0 V.

**Tabla 28.** Resultados de la estabilidad del sensor Ag<sub>2</sub>S/MWCNT

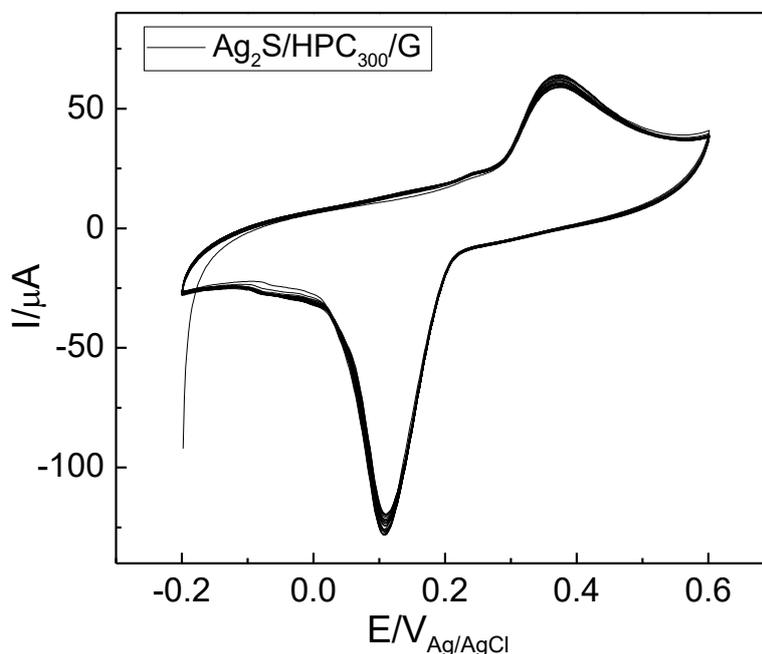
	<b>Prueba</b>
<b>Media</b>	505,99
<b>Desviación Estándar</b>	53,14
<b>Desviación Estándar Relativa</b>	0,105
<b>DER×100%</b>	10,55

Los resultados obtenidos del sensor, Ag<sub>2</sub>S/MWCNT, por las diferentes técnicas electroquímicas, indica que la interacción electroactiva entre el ion cianuro y el ion plata, no es adecuado. Ya que el efecto de diferentes velocidades de barrido (v) sobre las corrientes máximas anódicas en presencia de 2×10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> [CN<sup>-</sup>] en 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH no presentó una adecuada correlación lineal. Además, el estudio por la técnica electroquímica voltamperometría de onda cuadra, el pico de oxidación de la plata no presenta una señal estable, para proceder con los siguientes estudios como reproducibilidad, repetibilidad y la determinación de su curva de calibración, para la detección de cianuro libre.

#### 4.5.5. ESTUDIO AMPEROMÉTRICO DEL SENSOR $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$

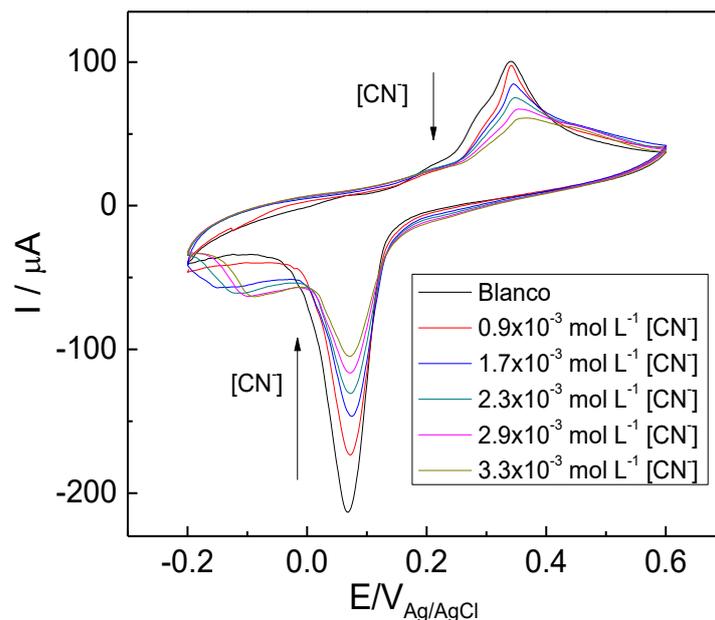
##### 4.5.5.1. Estudio electroquímico en presencia del cianuro libre

Primero se estabilizó la señal electroquímica del pico de oxidación de plata hasta obtener una señal estable correspondiente a la oxidación de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$ , se obtuvo en 10 ciclos por voltamperometría cíclica indicado en la figura 76. La reacción de oxidación de plata se eligió para la determinación de cianuro.



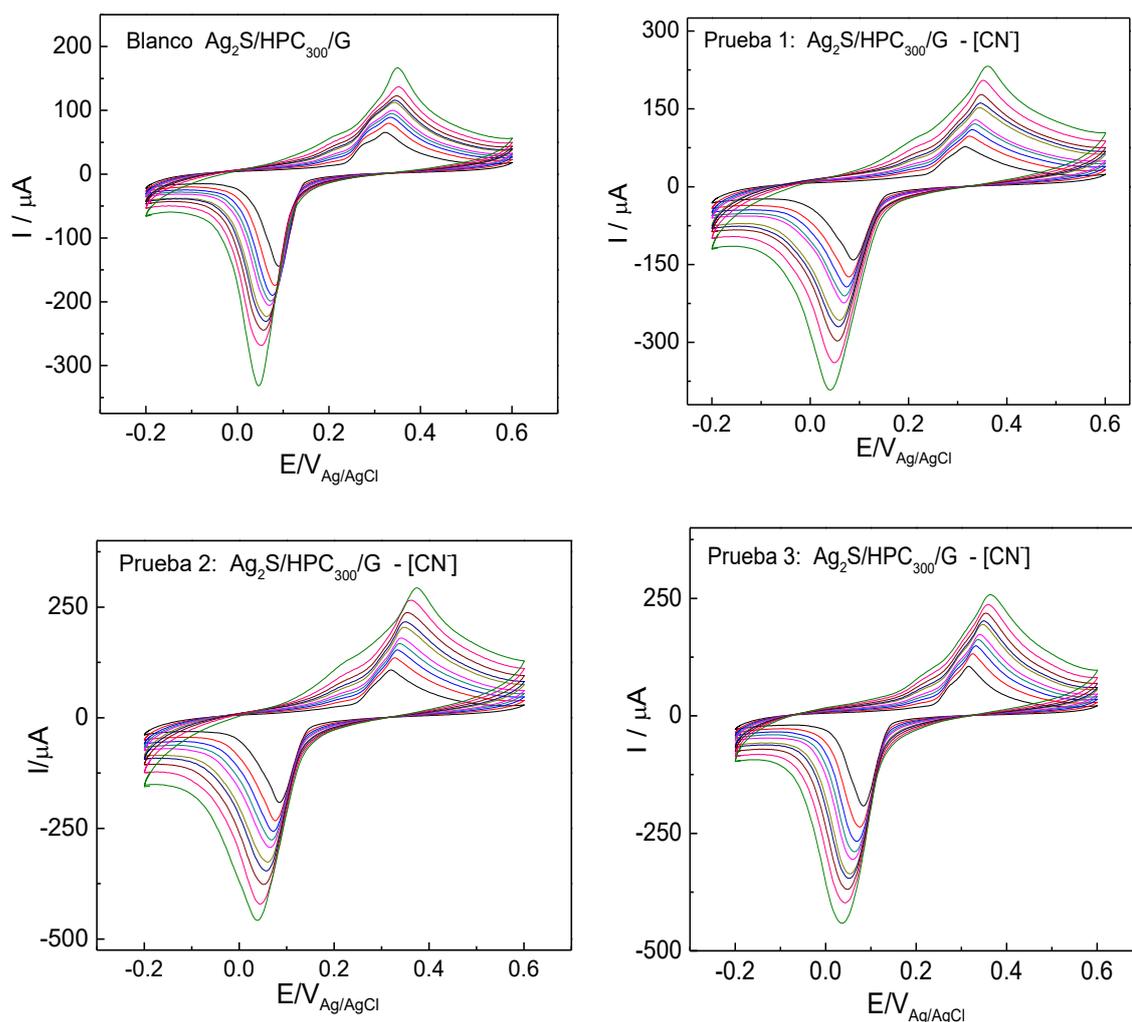
**Figura 76.** Voltamperometría cíclica del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ , 10 ciclos, en  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$

Se realizaron diferentes pruebas por voltamperometría cíclica con el fin de obtener el comportamiento electroquímico del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$  en presencia del cianuro libre. La figura 77 muestra la voltamperometría cíclica del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$  en ausencia y presencia de cianuro en un electrolito de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH realizado a una velocidad de barrido de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ . En ausencia de cianuro, se obtuvo una corriente anódica máxima en el potencial  $0,38 \text{ V}$  debido a la reacción de oxidación de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$ , y una corriente catódica máxima en el potencial  $0,8 \text{ V}$  correspondiente a la reacción de reducción  $\text{Ag}^0$  a  $\text{Ag}^+$ . En presencia del ion cianuro ocurre una disminución de la corriente máxima anódica y catódica debido a la formación del complejo,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , que no es electroactivo, la formación de este complejo se indica en reacción 8. Cuando se añadió una mayor concentración de cianuro libre, se observó una mayor inhibición de los picos de corriente.



**Figura 77.** Voltamperometría cíclica del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ , utilizando un electrolito de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ , a una velocidad de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ , y adicionando en medida  $1 \text{ mL}$  de  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ .

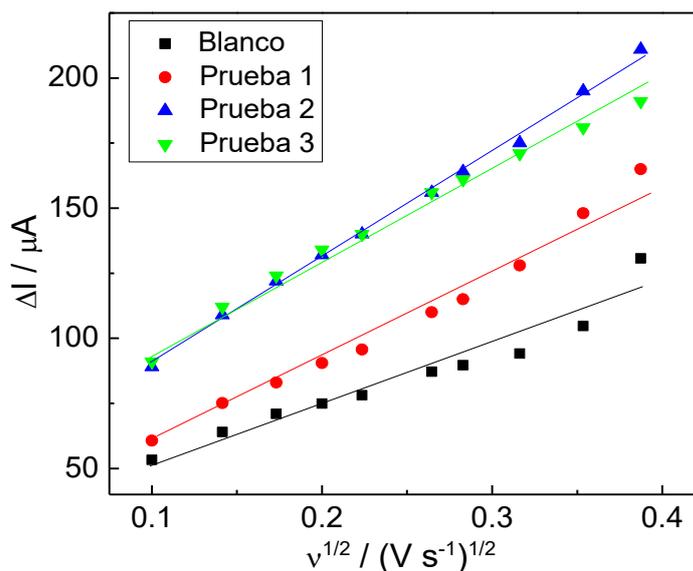
Se estudió el efecto de diferentes velocidades de barrido ( $v$ ) sobre las corrientes máximas anódicas en presencia de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ . En las figuras 78 y 79 y las tablas 29 y 30 puede verse que las corrientes máximas anódicas fueron linealmente proporcionales a la raíz cuadrada de las diferentes velocidades de barrido ( $v^{1/2}$ ) en el rango de velocidades de  $0,01$  a  $0,15 \text{ V s}^{-1}$ , además se presentan los valores de las rectas obtenidas de las corrientes de oxidación; esto indica que la reacción electroquímica se controla por difusión entre los iones  $\text{Ag}^+$  y  $[\text{CN}^-]$ . Se observó que las corrientes máximas de oxidación aumentan con la velocidad de barrido, lo que demuestra que la respuesta electroquímica del sensor depende de la velocidad de transporte del ion  $\text{CN}^-$  a la superficie del electrodo.



**Figura 78.** Voltamperogramas cíclicas del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$  a diferentes velocidades de barrido ( $0,01 - 0,15 \text{ V s}^{-1}$ ) en ausencia ( $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ ) y presencia de ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ ).

**Tabla 29.** Valores obtenidos de la voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido

Velocidades	$\Delta\text{Ipox}$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta\text{Ipox}$ ( $\mu\text{A}$ )		
		Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
	Blanco	$2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ en $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$		
<b>0,010</b>	53,32	60,72	88,82	90,90
<b>0,020</b>	64,03	75,16	109,14	112,18
<b>0,030</b>	70,97	83,06	122,37	124,96
<b>0,040</b>	74,85	90,56	132,13	134,43
<b>0,050</b>	78,08	95,70	140,14	140,86
<b>0,070</b>	87,11	109,90	156,03	156,84
<b>0,080</b>	89,66	115,71	164,00	161,09
<b>0,100</b>	94,15	128,43	175,21	171,27
<b>0,125</b>	104,68	148,07	195,42	181,15
<b>0,150</b>	130,66	165,56	211,06	191,88



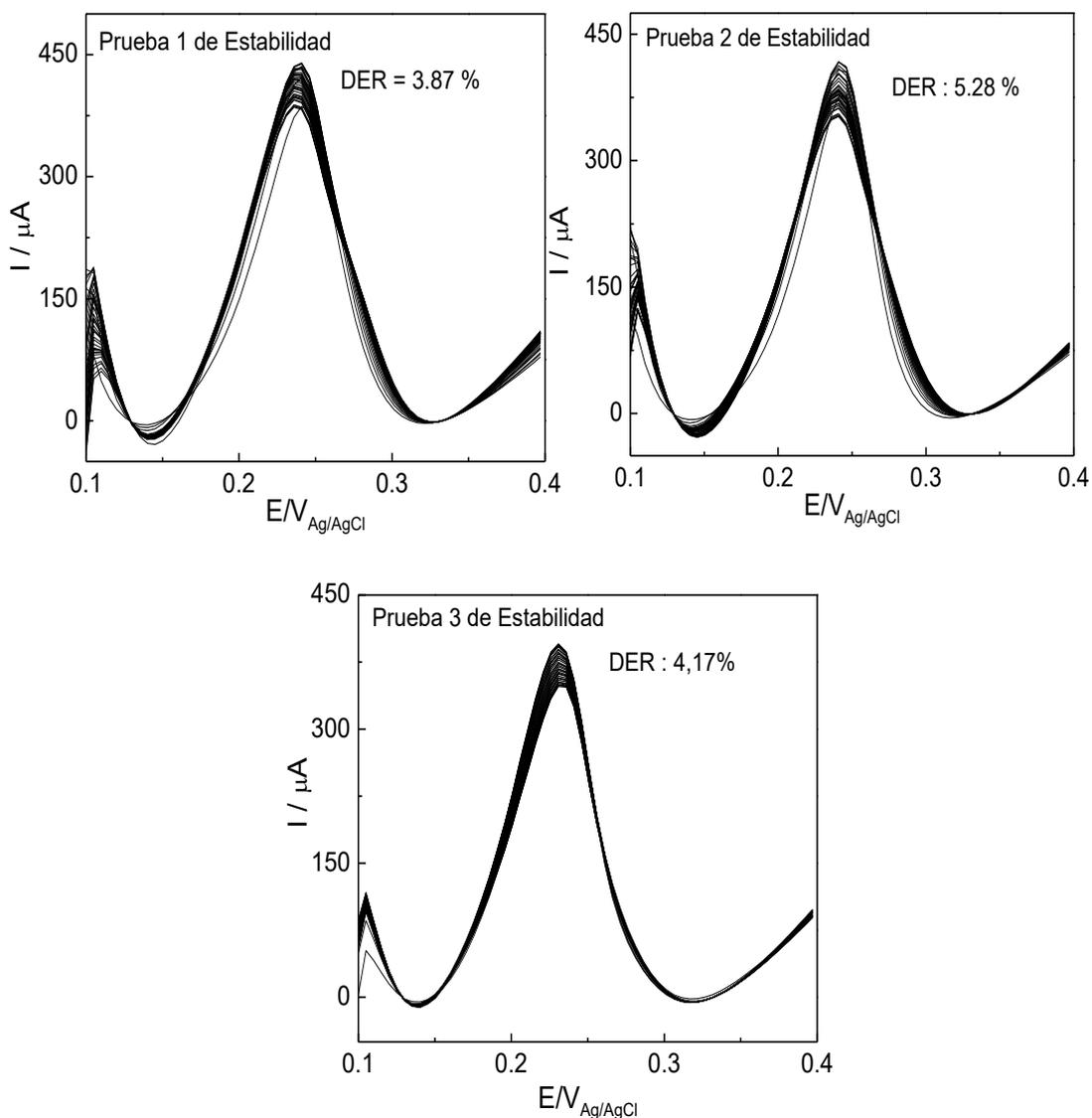
**Figura 79.** Gráfico de la corriente vs.  $v^{1/2}$  para el sensor  $Ag_2S/HPC_{300}/G$  en un electrolito  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ , en ausencia y presencia de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [CN^-]$ , a diferentes velocidades de barridos,  $(0,005 - 0,150 \text{ V s}^{-1})$ .

**Tabla 30.** Valores obtenidos de las rectas de las corrientes de oxidación a diferentes velocidades de barrido

	<b>Intercepto</b>	<b>Pendiente</b>	<b><math>r^2</math></b>
<b>Blanco</b>	28,98	228,30	0,9252
<b>Prueba 1</b>	21,91	348,46	0,9782
<b>Prueba 2</b>	49,12	410,10	0,9967
<b>Prueba 3</b>	63,45	338,31	0,9897

#### 4.5.5.2. Prueba de estabilidad

La estabilidad del sensor  $Ag_2S/HPC_{300}/G$  se obtuvo por voltamperometría de onda cuadrada mediante la señal electroquímica del pico de oxidación ( $Ag^0$  a  $Ag^+$ ), la señal del pico se verificó mediante 40 mediciones realizadas en ausencia de cianuro, estos resultados se presentan en la figura 80, y en la tabla 31 se presentan los valores obtenidos de las desviaciones estándar relativas (DER) para cada una de las pruebas realizadas, estos valores indican que el sensor presentan una adecuada estabilidad.



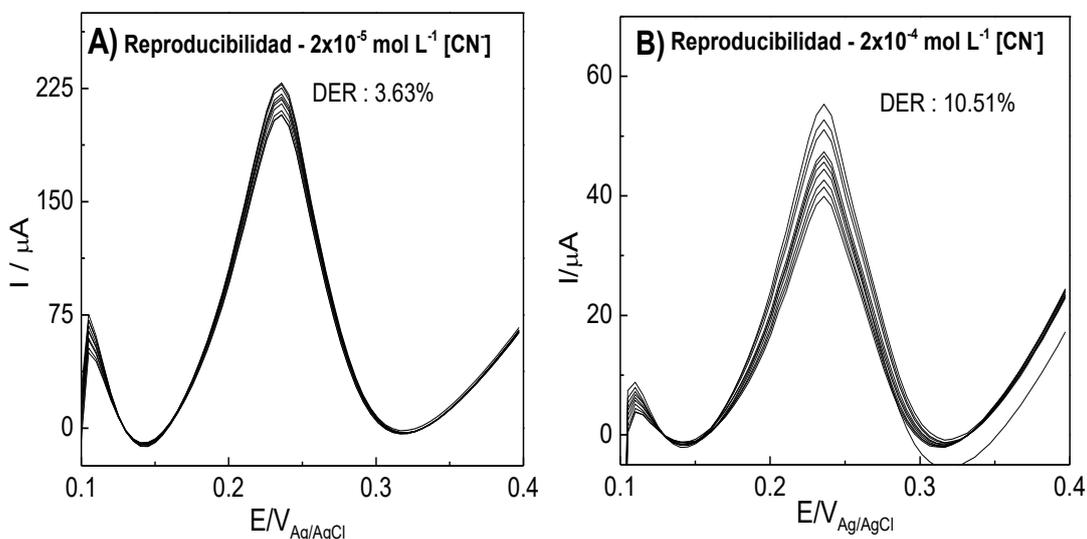
**Figura 80.** Pruebas de la estabilidad del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ , por voltamperometría de onda cuadrada. Condiciones de análisis:  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$  (pH 12), y parámetros  $f = 15\text{Hz}$ ,  $A = 0,15 \text{ V}$ ,  $\Delta E = 0,005 \text{ V}$  y  $t_{ac} = 15 \text{ s}$  y  $E_{ac} = -0,8 \text{ V}$ .

**Tabla 31.** Resultados de la estabilidad del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$

	<b>Prueba 1</b>	<b>Prueba 2</b>	<b>Prueba 3</b>
<b>Media</b>	424,04	392,14	377,70
<b>Desviación Estándar</b>	16,39	20,69	15,74
<b>Desviación Estándar Relativa</b>	0,03	0,05	0,04
<b>DER×100%</b>	3,87	5,28	4,17

#### 4.5.5.3. Prueba de reproducibilidad y repetibilidad

Las mediciones de reproducibilidad del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$  en presencia de A)  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$  y B)  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$  se muestran en la figura 81, la señal del pico se verificó mediante 10 mediciones por voltamperometría de onda cuadrada. La desviación estándar relativa (DER), fueron de 3,63 % y 10,51% para cada uno de los casos indicados en la tabla 32.

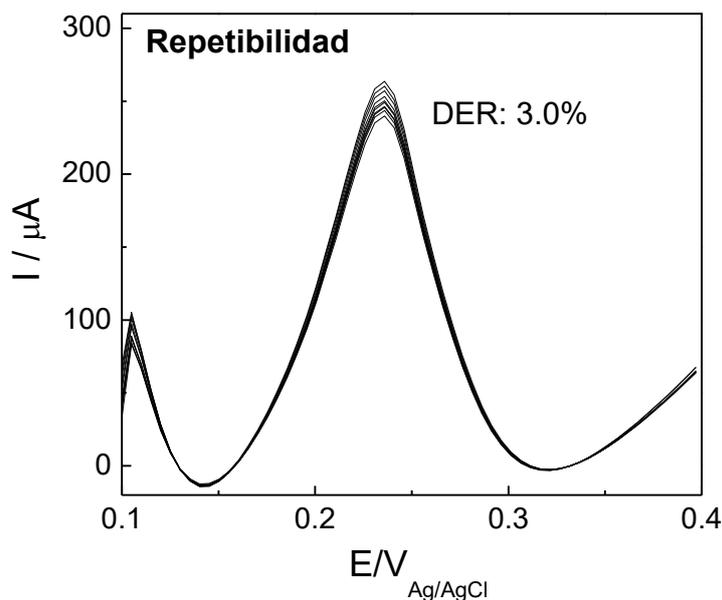


**Figura 81.** Pruebas de reproducibilidad del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ , por voltamperometría de onda cuadrada en A)  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$  y B)  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ . Condiciones de análisis:  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$  (pH 12), y parámetros  $f = 15\text{Hz}$ ,  $A = 0,15 \text{ V}$ ,  $\Delta E = 0,005 \text{ V}$  y  $t_{ac} = 15 \text{ s}$  y  $E_{ac} = -0,8 \text{ V}$ .

**Tabla 32.** Resultados de la estabilidad del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$  en presencia de cianuro

	$2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$	$2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$
<b>Media</b>	217,98	47,63
<b>Desviación</b>	7,92	5,00
<b>Desviación Estándar Relativa</b>	0,03	0,10
<b>DER×100%</b>	3,63	10,51

Las mediciones de repetibilidad se realizaron con el sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ , en presencia de  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ , por estudios de intra-días por voltamperometría de onda cuadrada, realizando tres experimentos electroquímicos durante 5 días para el estudio intra-días. Los resultados se indican en la figura 82 obteniendo una desviación estándar relativa para estos estudios fue del 3% (intra-días).



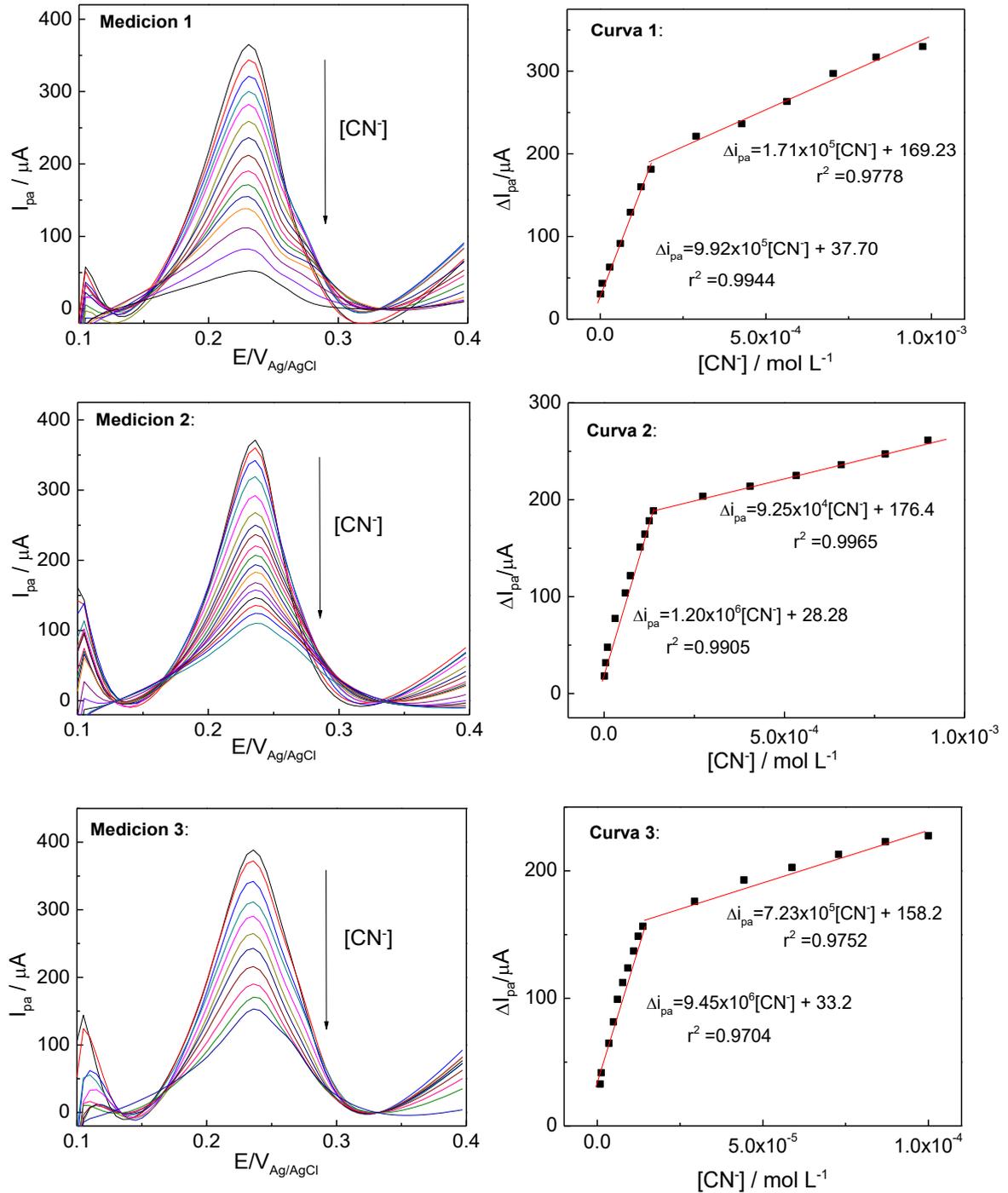
**Figura 82.** Pruebas de repetibilidad del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ , por voltamperometría de onda cuadrada en presencia de  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ . Condiciones de análisis:  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH (pH 12), y parámetros  $f = 15 \text{ Hz}$ ,  $A = 0,15 \text{ V}$ ,  $\Delta E = 0,005 \text{ V}$  y  $t_{ac} = 15 \text{ s}$  y  $E_{ac} = -0,8 \text{ V}$ .

#### 4.5.5.4. Curvas de calibración

Se determinó el rango lineal del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$  a diferentes concentraciones de cianuro mediante voltamperometría de onda cuadrada, a partir de eso se realizó la curva de calibración adicionando diferentes concentraciones de cianuro libre como se indica en la figura 87. El gráfico presenta la disminución de los picos de corriente máxima anódica ( $I_{pa}$ ), cuando se adiciona cianuro libre. Además, la curva de calibración obtenida del sensor presentó dos rangos lineales, los resultados obtenidos se indican en la tabla 33.

**Tabla 33.** Valores obtenidos de las rectas de las curvas de calibración

	Linealidad 1			Linealidad 2		
	Pendiente	Intercepto	$r^2$	Pendiente	Intercepto	$r^2$
<b>Curva 1</b>	$9,92 \times 10^{-5}$	37,7	0,9944	$1,71 \times 10^{-5}$	169,23	0,9778
<b>Curva 2</b>	$1,20 \times 10^{-6}$	28,8	0,9905	$9,25 \times 10^{-4}$	176,40	0,9965
<b>Curva 3</b>	$9,45 \times 10^{-6}$	33,2	0,9704	$7,23 \times 10^{-5}$	158,20	0,9752



**Figura 83.** Gráficas de las curvas de calibración del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ .

#### 4.5.5.5. Límites de Detección y Cuantificación

Se determinó el límite de detección, (LOD) y límite de cuantificación, (LOQ), del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ . El LOD es la señal diferente del blanco que presenta una pequeña cantidad del analito. (Vial et al. 1999) El LOQ, es la cantidad más pequeña de analito que se puede cuantificar. (Currie et al. 1995) A continuación, a partir de los resultados obtenidos de la figura 83 y tabla 34, se determinó los límites de detección, límite de

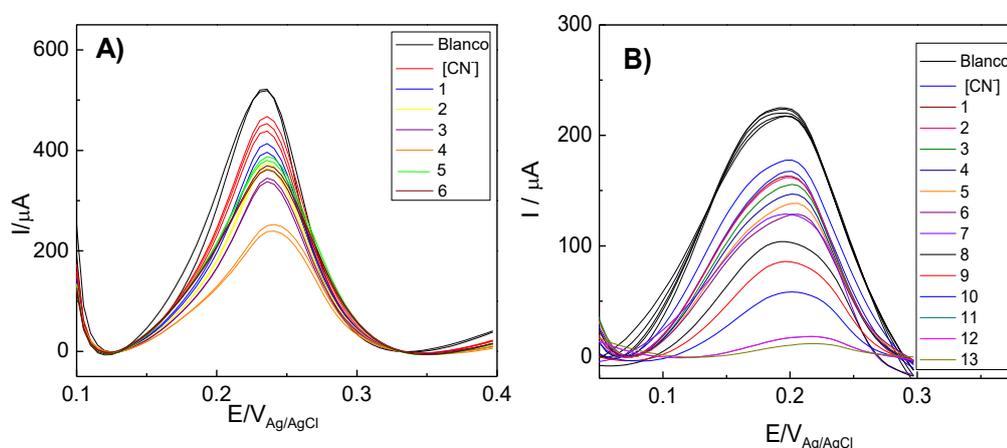
cuantificación y además el rango lineal de las 2 rectas obtenidas en las curvas de calibración. Los resultados se indican en la tabla 34, obteniendo un promedio de los límites de detección de  $7,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  ( $1,89 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) y un límite de cuantificación de  $2,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  ( $6,24 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ); además presenta dos rangos lineales, de  $9,4 \times 10^{-7} - 1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  y el otro de  $1,06 \times 10^{-4} - 6,51 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; estos resultados indican que el sensor desarrollado  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$  presenta un límite de detección dentro de los niveles Estándares de Calidad Ambiental, ECA.

**Tabla 34.** Valores de los límites de detección y cuantificación del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ .

Curvas	Rango de Lineal 1	Rango de Lineal 2	LOD	LOQ
	(mol L <sup>-1</sup> )			
1	$9,8 \times 10^{-7} - 1,53 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-4} - 9,74 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-7}$
2	$9,1 \times 10^{-7} - 1,37 \times 10^{-4}$	$1,37 \times 10^{-4} - 8,89 \times 10^{-4}$	$9,7 \times 10^{-8}$	$3,2 \times 10^{-7}$
3	$9,1 \times 10^{-7} - 2,94 \times 10^{-5}$	$2,94 \times 10^{-5} - 1,00 \times 10^{-4}$	$8,6 \times 10^{-8}$	$2,8 \times 10^{-7}$
<b>Promedio</b>	$9,4 \times 10^{-7} - 1,06 \times 10^{-4}$	$1,06 \times 10^{-4} - 6,51 \times 10^{-4}$	$7,3 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-7}$

#### 4.5.5.6. Pruebas con Interferentes

Se realizaron pruebas con interferentes al sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$ , para obtener la selectividad para la detección de cianuro en presencia de otros compuestos. Los compuestos utilizados fueron diversos, entre catiónicos y aniónicos, los cuales se indican en la tabla 35. Se utilizó la técnica voltamperometría de onda cuadrada. Se observó en la figura 88 que no se presenta ningún cambio significativo en la intensidad de corriente máxima del cianuro, solo se ve afectado en presencia de urea.



**Figura 84.** Resultados del sensor  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{300}/\text{G}$  con los interferentes A) Cationicos y B) Anionicos, en presencia de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$ . Condiciones:  $E = 0,125 \text{ V}$ ,  $f = 15 \text{ Hz}$ ,  $t_{ac} = 15 \text{ s}$  y  $E_{ac} = 0$ .

**Tabla 35.** Tipo de Interferentes evaluados

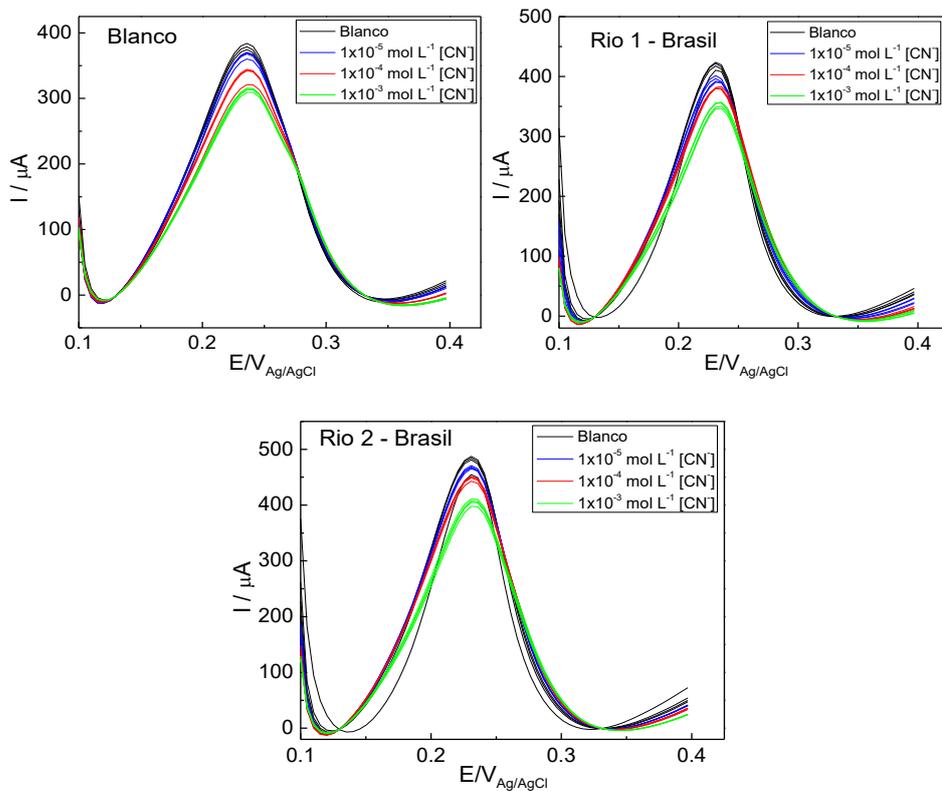
Interferentes			
	Cationicos		Anionicos
1	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ].3H <sub>2</sub> O
2	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	KNO <sub>3</sub>
3	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	3	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O
4	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	4	NaCl
5	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	NaHCO <sub>3</sub>
6	Ba(OH) <sub>2</sub>	6	KCl
7	-	7	Na <sub>2</sub> S
8	-	8	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]
9	-	9	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O
10	-	10	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
11	-	11	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
12	-	12	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O
13	-	13	Agua potable

#### 4.5.5.7. Muestras reales

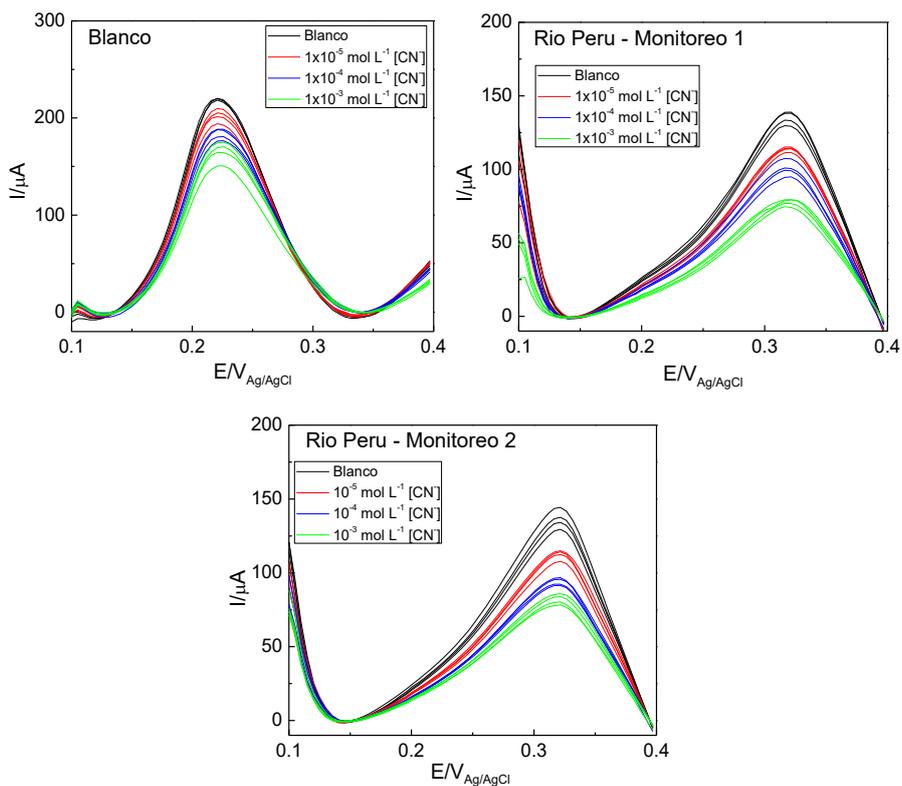
Se realizaron pruebas con muestras de agua de ríos de Perú y de Brasil, estas aguas se enriquecieron con tres concentraciones diferentes de cianuro. Las muestras se agregaron a la celda electroquímica y se analizaron directamente utilizando el método voltamperometría de onda cuadrada. Además, las muestras fueron diluidas 50 veces en estos experimentos. Las figuras 85 y 86 presentan los resultados obtenidos para el sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>300</sub>/G, las tablas 36 y 37 presentan los porcentajes de recuperación de las mediciones realizadas, presentando un rango de recuperación de 91.8% a 106%, estos valores obtenidos indican que son adecuados para los estudios con muestras reales, además estos experimentos se realizaron por triplicado.

**Tabla 36.** Resultados obtenidos del análisis del agua de muestras de ríos brasileños enriquecidos con iones de cianuro.

Aguas de los ríos Brasil	Adición / mol L <sup>-1</sup>	Método propuesto / mol L <sup>-1</sup>	Recuperación (%)
		Encontrado	
N°1	$4,0 \times 10^{-7}$	$(3,72 \pm 0,11) \times 10^{-7}$	92,8
	$4,0 \times 10^{-6}$	$(4,01 \pm 0,19) \times 10^{-6}$	100
	$4,0 \times 10^{-5}$	$(4,08 \pm 0,12) \times 10^{-5}$	102
N°2	$4,0 \times 10^{-7}$	$(4,20 \pm 0,18) \times 10^{-7}$	104
	$4,0 \times 10^{-6}$	$(3,69 \pm 0,17) \times 10^{-5}$	92,2
	$4,0 \times 10^{-5}$	$(4,04 \pm 0,12) \times 10^{-6}$	101



**Figura 85.** Análisis de muestras reales por SWV de los ríos de Brasil



**Figura 86.** Análisis de muestras reales por SWV del río Tingo-Maygasbamba de Cajamarca – Perú

**Tabla 37.** Resultados obtenidos del análisis del agua del río peruano Tingo-Maygasbamba en dos puntos diferentes enriquecidas con iones de cianuro.

Aguas del Río Perú	Adición / mol L <sup>-1</sup>	Método propuesto / mol L <sup>-1</sup>	Recuperación (%)
		Encontrado	
N°1	$4,0 \times 10^{-7}$	$(4,02 \pm 0,21) \times 10^{-7}$	100
	$4,0 \times 10^{-6}$	$(3,94 \pm 0,37) \times 10^{-6}$	98,5
	$4,0 \times 10^{-5}$	$(4,24 \pm 0,12) \times 10^{-5}$	106
N°2	$4,0 \times 10^{-7}$	$(3,80 \pm 0,40) \times 10^{-7}$	95,2
	$4,0 \times 10^{-6}$	$(3,99 \pm 0,21) \times 10^{-6}$	99,7
	$4,0 \times 10^{-5}$	$(3,67 \pm 0,08) \times 10^{-5}$	91,8

Finalmente en la tabla 38 se compara el sensor amperométrico elaborado como pasta de carbón, Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>300</sub>/G, con otros sensores para la detección de cianuro libre, los límites de detección y de cuantificación obtenidos son comparables con este trabajo; (Taheri et al. 2009),(Shamsipur et al. 2017):(Ali et al. 2017),(Wang et al. 2010) estando dentro de los límites establecidos por los estándares de calidad ambiental en Perú de 22 µg L<sup>-1</sup>.

**Tabla 38.** Sensores electroquímicos para la detección de cianuro reportados en la literatura

Analito	Electrodo	Rango Lineal / mol L <sup>-1</sup>	LOD / mol L <sup>-1</sup>	Referencia
Cianuro	NpAu/CCE <sup>1</sup>	$5,0 \times 10^{-6}$ - $1,4 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^{-8}$	(Taheri et al. 2009)
	sol-gel/NpAg/GE <sup>2</sup>	$1,5 \times 10^{-6}$ - $2,1 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-8}$	(Shamsipur et al. 2017)
	IO/SPE <sup>3</sup>	$2,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-6}$	(Ali et al. 2017)
	CHIT-HRP/HANWA/GCE <sup>4</sup>	-	$2,3 \times 10^{-8}$	(Wang et al. 2010)
	Ag <sub>2</sub> S/HPC <sub>300</sub> /G	$5,9 \times 10^{-7}$ - $1,1 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-8}$	Este trabajo

<sup>1</sup> NpAu/CCE= Electrodo cerámico de carbón modificado con nanopartículas de oro

<sup>2</sup> sol-gel/NpAg/GE= Solucion sol-gel que contiene nanopartículas de Ag modificado con Au

<sup>3</sup> IO/SPE= Complejo de rutenio(II) ionoforo modificado SPE

<sup>4</sup> CHIT-HRP/HANWA/GCE= Soporte de GCE modificado con nanohilos de hidroxiapatita-quitosano y peroxidasa del rábano (HANWA).

## CONCLUSIONES

Este trabajo describe con éxito el desarrollo de una nueva plataforma de sensores para la detección sensible de cianuro en medio alcalino basada en un material nanoporoso modificado con Np-Ag<sub>2</sub>S. El método analítico propuesto demostró ser altamente efectivo, práctico y preciso en la determinación de cianuro libre, con excelente sensibilidad y selectividad, principalmente cuando se aplica en muestras de agua de río.

El sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>400</sub> fue evaluado como sensor potenciométrico, se obtuvo un LOD = 3,34 µg L<sup>-1</sup> y LOQ = 11,05 µg L<sup>-1</sup>, en un rango lineal de trabajo de 1×10<sup>-7</sup> - 1×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Asimismo, el sensor Ag<sub>2</sub>S/MWCNT presentó un LOD = 9,22 µg L<sup>-1</sup> y LOQ = 30,42 µg L<sup>-1</sup>, en un rango lineal de trabajo de 1×10<sup>-7</sup> - 1×10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, presentando un rango lineal más bajo que el sensor soportado en el carbón poroso jerarquizado HPC<sub>400</sub>, así como un límite de detección más alto.

El sensor Ag<sub>2</sub>S/HPC<sub>300</sub>/G fue estudiado como sensor amperométrico, este sensor presenta un LOD = 1,89 µg L<sup>-1</sup> y LOQ = 6,27 µg L<sup>-1</sup>, además presenta dos rangos lineales, de 9,4×10<sup>-7</sup> - 1,06×10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> y de 1,06×10<sup>-4</sup> - 6,51×10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>.

Al comparar los tres materiales carbonosos los MWCNT, HPC<sub>300</sub> y HPC<sub>400</sub>, claramente se puede apreciar de que existe un efecto del soporte en el desempeño del sensor, estas diferencias se pueden deber a las características del soporte, el carbón poroso jerarquizado permite una mejor difusión del electrolito y mejor acceso a los sitios activos, además los HPC presentan un área mucho más desarrollada que el MWCNT, así como una mejor adherencia entre las Np-Ag<sub>2</sub>S y el HPC. Además, el método propuesto puede determinar el cianuro en muestras ambientales sin la necesidad de un tratamiento previo. Este método es más rápido que muchos otros procedimientos analíticos reportados en la literatura.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Adams, Ralph N. 1969. "Electrochemistry at Solid Electrodes."
- Aguilar, M., A. Farran, and V. Marti'. 1997. "Capillary Electrophoretic Determination of Cyanide Leaching Solutions from Automobile Catalytic Converters." *Journal of Chromatography A* 778(1):397–402.
- Akhtar, Mohd Sayeed, Jitendra Panwar, and Yeoung-Sang Yun. 2013. "Biogenic Synthesis of Metallic Nanoparticles by Plant Extracts." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1(6):591–602.
- Ali, Tamer Awad, Gehad G. Mohamed, Amr L. Saber, and Layla S. Almazroai. 2017. "ELECTROCHEMICAL SCIENCE Potentiometric Determination of Cyanide in Polluted Water Samples Using Screen-Printed Electrode Modified with Ruthenium(II) Complexes Ionophores." *International Journal of Int. J. Electrochem. Sci* 12:11904–19.
- Anping Zheng, David A. Dzombak\*, Richard G. Luthy, Bernard Sawyer, and William Lazouskas, Prakasam Tata, Michael F. Delaney and, Larissa Zilitinkevitch, John R. Sebroski and, Rebecca S. Swartling, Sharon M. Drop, and John M. Flaherty. 2002. "Evaluation and Testing of Analytical Methods for Cyanide Species in Municipal and Industrial Contaminated Waters."
- Christine M. Pharr† and Peter R. Griffiths\*. 1997. "Infrared Spectroelectrochemical Analysis of Adsorbed Hexacyanoferrate Species Formed during Potential Cycling in the Ferrocyanide/Ferricyanide Redox Couple."
- Jeffrey J. Peterson and Todd D. Krauss\*. 2006. "Fluorescence Spectroscopy of Single Lead Sulfide Quantum Dots."
- Andreasson, Ulf, Armand Perret-Liaudet, van Waalwijk van Doorn, Linda J. C, Kaj Blennow, Davide Chiasserini, Sebastiaan Engelborghs, Tormod Fladby, Sermin Genc, Niels Kruse, H. Bea Kuiperij, Luka Kulic, Piotr Lewczuk, Brit Mollenhauer, Barbara Mroczko, Lucilla Parnetti, Eugene Vanmechelen, Marcel M. Verbeek, Bengt Winblad, Henrik Zetterberg, Marleen Koel-Simmelink, and Charlotte E. Teunissen. 2015. "A Practical Guide to Immunoassay Method Validation." *Frontiers in Neurology* 6.
- Anon. 2005. *Shūkan Shiba Ryōtarō Kaidō o Yuku. No.18*. Asahi Shinbunsha.
- Anon. n.d. "2,061 Search Results - Keywords(Cyanide + Sensor + Electrochemical) - Year(1999-2017) - ScienceDirect."
- Anon. n.d. "Electrochemical Behaviour of Cyanide."
- Anon. n.d. "Estadística y Quimiometria Para Quimica Analitica." *Scribd*.
- Antolini, Ermete. 2009. "Carbon Supports for Low-Temperature Fuel Cell Catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* 88(1):1–24.
- Armelaο, Lidia, Renzo Bertocello, Elti Cattaruzza, Stefano Gialanella, Silvia Gross, Giovanni Mattei, Paolo Mazzoldi, and Eugenio Tondello. 2002. "Chemical and Physical Routes for Composite Materials Synthesis: Ag and Ag<sub>2</sub>S Nanoparticles in Silica Glass by Sol–Gel and Ion Implantation Techniques." *J. Mater. Chem.* 12(8):2401–7.
- Arnold, Mark A. and Mark E. Meyerhoff. 1988. "Recent Advances in the Development and Analytical Applications of Biosensing Probes." *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry* 20(3):149–96.
- Ayodhya, Dasari and Guttena Veerabhadram. 2016. "Green Synthesis, Characterization, Photocatalytic, Fluorescence and Antimicrobial Activities of Cochlospermum Gossypium Capped Ag<sub>2</sub>S Nanoparticles." *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 157:57–69.
- Baena-Moncada, A. M., R. Coneo-Rodríguez, J. C. Calderón, J. Flórez-Montaño, C. A.

- Barbero, G. A. Planes, J. L. Rodríguez, and E. Pastor. 2014. "Macroporous Carbon as Support for PtRu Catalysts." *International Journal of Hydrogen Energy* 39(8).
- Baena-Moncada, A.M., G. A. Planes, M. S. Moreno, and C. A. Barbero. 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.
- Baena-Moncada, Angélica M., Gabriel A. Planes, M. Sergio Moreno, and Cesar A. Barbero. 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.
- Baptista, Frederico R., S. A. Belhout, S. Giordani, and S. J. Quinn. 2015. "Recent Developments in Carbon Nanomaterial Sensors." *Chemical Society Reviews* 44(13):4433–53.
- Bard, Allen J. and Larry R. Faulkner. 2000. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. Wiley.
- Bard, Allen J., Larry R. Faulkner, Johna Leddy, and Cynthia G. Zoski. 1980. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Vol. 2. Wiley New York.
- Barsoukov, Evgenij and J. Ross (James Ross) Macdonald. n.d. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*.
- Benefield, Larry D., J. F. Judkins, and B. L. Weand. 1982. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Prentice Hall Inc.
- Boening, Dean W. and Christine M. Chew. 1999. "A Critical Review: General Toxicity and Environmental Fate of Three Aqueous Cyanide Ions and Associated Ligands." *Water, Air, and Soil Pollution* 109(1/4):67–79.
- Bongiorno, G., A. Podestà, L. Ravagnan, P. Piseri, P. Milani, C. Lenardi, S. Miglio, M. Bruzzi, and C. Ducati. 2006. "Electronic Properties and Applications of Cluster-Assembled Carbon Films." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 17(6):427–41.
- Bouts, Nicolas, Abdel-Aziz El Mel, Benoit Angleraud, and Pierre-Yves Tessier. 2015. "Sponge-like Carbon Thin Films: The Dealloying Concept Applied to Copper/Carbon Nanocomposite." *Carbon* 83:250–61.
- Brett, Christopher M. A. and Ana Maria Oliveira. Brett. 1993. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Oxford University Press.
- Bruce, N. C. and A. García-Valenzuela. 2005. "Capacitance Measurement of Gaussian Random Rough Surfaces with Planar and Corrugated Electrodes." *Measurement Science and Technology* 16(3):669.
- Buck, R. P. and E. Lindner. 2009. "Recommendations for Nomenclature of Ionselective Electrodes (IUPAC Recommendations 1994)." *Pure and Applied Chemistry* 66(12):2527–2536.
- Buck, Richard P. and Petr Vanýsek. 1990. "Interfacial Potential Differences at Mixed Conductor Interfaces: Nernst, Nernst-Donnan, Nernst Distribution and Generalizations." *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 292(1):73–91.
- Cano Luna, Manuel. 2009. *Diseño y aplicación de sensores electroquímicos basados en moléculas orgánicas conductoras*. Universidad de Córdoba, Servicio de Publicaciones.
- Cao, Qing and John A. Rogers. 2009. "Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of Fundamental and Applied Aspects." *Advanced Materials* 21(1):29–53.
- Cárdenas Riojas, Andy A., Ademar Wong, Gabriel A. Planes, Maria D. P. T. Sotomayor,

- Adolfo La Rosa-Toro, and Angélica M. Baena-Moncada. 2019. "Development of a New Electrochemical Sensor Based on Silver Sulfide Nanoparticles and Hierarchical Porous Carbon Modified Carbon Paste Electrode for Determination of Cyanide in River Water Samples." *Sensors and Actuators B: Chemical* 287:544–50.
- Chen, Chaoji, Ying Zhang, Yiju Li, Jiaqi Dai, Jianwei Song, Yonggang Yao, Yunhui Gong, Iain Kierzewski, Jia Xie, and Liangbing Hu. 2017. "All-Wood, Low Tortuosity, Aqueous, Biodegradable Supercapacitors with Ultra-High Capacitance." *Energy & Environmental Science* 10(2):538–45.
- Chuenchom, Laemthong, Ralph Kraehnert, and Bernd M. Smarsly. 2012. "Recent Progress in Soft-Templating of Porous Carbon Materials." *Soft Matter* 8(42):10801–12.
- Cloake, Samantha J., Her Shuang Toh, Patricia T. Lee, Chris Salter, Colin Johnston, and Richard G. Compton. 2015. "Anodic Stripping Voltammetry of Silver Nanoparticles: Aggregation Leads to Incomplete Stripping." *ChemistryOpen* 4(1):22–26.
- Clysters, H., F. Adams, and F. Verbeek. 1976. "Potentiometric Determinations with the Silver Sulfide Membrane Electrode: Part I. Determination of Cyanide." *Analytica Chimica Acta* 83:27–38.
- Currie, L. A. 1995. "Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods Including Detection and Quantification Capabilities (IUPAC Recommendations 1995)." *Pure and Applied Chemistry* 67(10):1699–1723.
- Dai, Wei, Seong Jin Kim, Won-Kyung Seong, Sang Hoon Kim, Kwang-Ryeol Lee, Ho-Young Kim, and Myoung-Woon Moon. 2013. "Porous Carbon Nanoparticle Networks with Tunable Absorbability." *Scientific Reports* 3:2524.
- Dai, Xin, Dan Chen, Huiqing Fan, Yuan Zhong, Ling Chang, Haibo Shao, Jianming Wang, Jianqing Zhang, and Chu-nan Cao. 2015. "Ni(OH)<sub>2</sub>/NiO/Ni Composite Nanotube Arrays for High-Performance Supercapacitors." *Electrochimica Acta* 154(Supplement C):128–35.
- Davis, Mark E. 2002. "Ordered Porous Materials for Emerging Applications." *Nature* 417(6891):813–21.
- DIGESA.MINSA-RÍO LLAUCANO. 2011. *EVALUACIÓN DE LA CALIDAD SANITARIA DE LAS AGUAS DEL RÍO LLAUCANO Y TRIBUTARIOS PRINCIPALES 2011*. citado el 08 de noviembre del 2018.
- Dimitrios Tasis, Nikos Tagmatarchis, Alberto Bianco, and Maurizio Prato. 2006. "Chemistry of Carbon Nanotubes."
- Dresselhaus, M. S., G. Dresselhaus, P. C. Eklund, and A. M. Rao. 2000. "Carbon Nanotubes." Pp. 331–79 in. Springer, Dordrecht.
- Du, Yaping, Bing Xu, Tao Fu, Miao Cai, Feng Li, Yan Zhang, and Qiangbin Wang. 2010. "Near-Infrared Photoluminescent Ag<sub>2</sub>S Quantum Dots from a Single Source Precursor." *Journal of the American Chemical Society* 132(5):1470–71.
- Dutta, Saikat, Asim Bhaumik, and Kevin C. W. Wu. 2014. "Hierarchically Porous Carbon Derived from Polymers and Biomass: Effect of Interconnected Pores on Energy Applications." *Energy Environ. Sci.* 7(11):3574–92.
- El-Nahass, M. M., A. A. M. Farag, E. M. Ibrahim, and S. Abd-El-Rahman. 2004. "Structural, Optical and Electrical Properties of Thermally Evaporated Ag<sub>2</sub>S Thin Films." *Vacuum* 72(4):453–60.
- Feng Gao, Qingyi Lu, and Dongyuan Zhao. 2002. "Controllable Assembly of Ordered Semiconductor Ag<sub>2</sub>S Nanostructures."
- Feng Gao, and Qingyi Lu, and Sridhar Komarneni. 2005. "Interface Reaction for the Self-Assembly of Silver Nanocrystals under Microwave-Assisted Solvothermal Conditions."
- Frackowiak, Elzbieta and François Béguin. 2001. "Carbon Materials for the

- Electrochemical Storage of Energy in Capacitors.” *Carbon* 39(6):937–50.
- Fu, Tiexiang. 2014. “Silver Sulfide-Based Sensor for the Selective Determination of Ammonia at Room Temperature.” *Electrochimica Acta* 121:168–74.
- Fuentes Arderiu, X., M. J. Castiñeiras Lacambra, and J. M. Queraltó Compañó. 1998. *Bioquímica Clínica y Patología Molecular*. Reverté.
- Galvão, A. D., N. R. Stradiotto, and NR Stradiotto. 1989. “Correction Factors for Glass Electrodes in Aqueous Dimethylsulphoxide Solutions.” *Talanta* 36(3):427.
- Gavrilov, A. V., A. A. Druzhinin, K. I. Zakharov, V. A. Ishutin, S. A. Nemkov, and I. A. Pushkin. 2005. “Chemiluminescence Determination of Cyanide Ions.” *Journal of Analytical Chemistry* 60(11):1029–34.
- Georgakilas, Vasilios, Jason A. Perman, Jiri Tucek, and Radek Zboril. 2015. “Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures.” *Chemical Reviews* 115(11):4744–4822.
- Gibbons, T. 2005. “International Cyanide Management Code.” Pp. 182–99 in *Developments in Mineral Processing*. Vol. 15, *Advances in Gold Ore Processing*, edited by M. D. Adams and B. A. Wills. Elsevier.
- Gogotsi, Yury, Alexei Nikitin, Haihui Ye, Wei Zhou, John E. Fischer, Bo Yi, Henry C. Foley, and Michel W. Barsoum. 2003. “Nanoporous Carbide-Derived Carbon with Tunable Pore Size.” *Nature Materials* 2(9):591–94.
- Guerrero Rojas, Jose J. 2013. *Cianuro: Toxicidad y Destrucción Biológica*.
- Guilbault, G. G. and D. N. Kramer. 1965. “Specific Detection and Determination of Cyanide Using Various Quinone Derivatives.” *Analytical Chemistry* 37(11):1395–99.
- Guozhong, Cao. 2004. *Nanostructures And Nanomaterials: Synthesis, Properties And Applications*. World Scientific.
- György, Bea, L. André, L. Stehli, and E. Pungor. 1969. “Direct Potentiometric Determination of Cyanide in Biological Systems.” *Analytica Chimica Acta* 46(2):318–21.
- H.J., BARBER. 1943. “CUPROUS CYANIDE: A NOTE ON ITS PREPARATION AND USE.” 79(0):0–0.
- Hajizadeh, Salahaddin, Khalil Farhadi, Mehrdad Forough, and Reza Emamali Sabzi. 2011. “Silver Nanoparticles as a Cyanide Colorimetric Sensor in Aqueous Media.” *Analytical Methods* 3(11):2599–2603.
- Hamada, Noriaki, Shin-ichi Sawada, and Atsushi Oshiyama. 1992. “New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules.” *Physical Review Letters* 68(10):1579–81.
- Hamza, A., A. S. Bashammakh, A. A. Al-Sibaai, H. M. Al-Saidi, and M. S. El-Shahawi. 2010. “Dual-Wavelength  $\beta$ -Correction Spectrophotometric Determination of Trace Concentrations of Cyanide Ions Based on the Nucleophilic Addition of Cyanide to Imine Group of the New Reagent 4-Hydroxy-3-(2-Oxoindolin-3-Ylideneamino)-2-Thioxo-2H-1,3-Thiazin-6(3H)-One.” *Analytica Chimica Acta* 657(1):69–74.
- Harris, Michael T., Ronald R. Brunson, and Charles H. Byers. 1990. “The Base-Catalyzed Hydrolysis and Condensation Reactions of Dilute and Concentrated TEOS Solutions.” *Journal of Non-Crystalline Solids* 121(1):397–403.
- Hatori, Hiroaki, Hideyuki Takagi, and Yoshio Yamada. 2004. “Gas Separation Properties of Molecular Sieving Carbon Membranes with Nanopore Channels.” *Carbon* 42(5):1169–73.
- Henglein, Arnim. 1989. “Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles.” *Chemical Reviews* 89(8):1861–73.

- Hijji, Yousef M., Belygona Barare, and Yongchao Zhang. 2012. "Lawsone (2-Hydroxy-1,4-Naphthoquinone) as a Sensitive Cyanide and Acetate Sensor." *Sensors and Actuators B: Chemical* 169:106–12.
- HISKEY, J. BRENT and V. P. ATLURI. 1988. "Dissolution Chemistry of Gold and Silver in Different Lixiviants." *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 4(1–2):95–134.
- Hong, Guosong, Shuo Diao, Alexander L. Antaris, and Hongjie Dai. 2015. "Carbon Nanomaterials for Biological Imaging and Nanomedicinal Therapy." *Chemical Reviews* 115(19):10816–906.
- Hu, Ruiyuan, Liang Chu, Jian Zhang, Xing'ao Li, and Wei Huang. 2017. "Carbon Materials for Enhancing Charge Transport in the Advancements of Perovskite Solar Cells." *Journal of Power Sources* 361(Supplement C):259–75.
- Huang, Jianyu, Lidong Chen, Hanwu Dong, Yuan Zeng, Hang Hu, Mingtao Zheng, Yingliang Liu, Yong Xiao, and Yeru Liang. 2017. "Hierarchical Porous Carbon with Network Morphology Derived from Natural Leaf for Superior Aqueous Symmetrical Supercapacitors." *Electrochimica Acta* 258:504–11.
- Hulanicki, A., S. Glab, and F. Ingman. 2009. "Chemical Sensors: Definitions and Classification." *Pure and Applied Chemistry* 63(9):1247–1250.
- Hulicova-Jurcakova, Denisa, Masaya Kodama, Soshi Shiraishi, Hiroaki Hatori, Zong Hua Zhu, and Gao Qing Lu. 2009. "Nitrogen-Enriched Nonporous Carbon Electrodes with Extraordinary Supercapacitance." *Advanced Functional Materials* 19(11):1800–1809.
- Inagaki, Michio, Feiyu Kang, Masahiro Toyoda, and Hidetaka Konno. 2013. *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. Butterworth-Heinemann.
- Jackson, Peter E. 2001. "Determination of Inorganic Ions in Drinking Water by Ion Chromatography." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 20(6):320–29.
- Janata, Jiri. and Andras. Bezegh. 1988. "Chemical Sensors." *Analytical Chemistry* 60(12):62–74.
- Jovanović, Vladislava M., Milan Sak-Bosnar, and Momir S. Jovanović. 1987. "Determination of Low Levels of Cyanide with a Silver/Silver Sulphide Wire Electrode." *Analytica Chimica Acta* 196:221–27.
- Kalcher, Kurt. 1990. "Chemically Modified Carbon Paste Electrodes in Voltammetric Analysis." *Electroanalysis* 2(6):419–33.
- Kang, Hye-In and Ho-Sang Shin. 2014. "Ultra-Sensitive Determination of Cyanide in Surface Water by Gas Chromatography–Tandem Mass Spectrometry after Derivatization with 2-(Dimethylamino)Ethaneithiol." *Analytica Chimica Acta* 852:168–73.
- Karashanova, D., D. Nihtianova, K. Starbova, and N. Starbov. 2004. "Crystalline Structure and Phase Composition of Epitaxially Grown Ag<sub>2</sub>S Thin Films." *Solid State Ionics* 171(3–4):269–75.
- Ketterer, Lothar and Michael Keusgen. 2010. "Amperometric Sensor for Cyanide Utilizing Cyanidase and Formate Dehydrogenase." *Analytica Chimica Acta* 673(1):54–59.
- Kim, Yi-Yeoun and Dominic Walsh. 2010. "Metal Sulfide Nanoparticles Synthesized via Enzyme Treatment of Biopolymer Stabilized Nanosuspensions." *Nanoscale* 2(2):240–47.
- Krawiec, Piotr, Emanuel Kockrick, Lars Borchardt, Dorin Geiger, Avelino Corma, and Stefan Kaskel. 2009. "Ordered Mesoporous Carbide Derived Carbons: Novel Materials for Catalysis and Adsorption." *The Journal of Physical Chemistry C* 113(18):7755–61.
- Kuyucak, Nural and Ata Akcil. 2013. "Cyanide and Removal Options from Effluents in Gold Mining and Metallurgical Processes." *Minerals Engineering* 50–51:13–29.

- Lawes, Stephen, Adam Riese, Qian Sun, Niancai Cheng, and Xueliang Sun. 2015. "Printing Nanostructured Carbon for Energy Storage and Conversion Applications." *Carbon* 92(Supplement C):150–76.
- Lee, Eun Zoo, Sun Uk Lee, Nam-Su Heo, Galen D. Stucky, Young-Si Jun, and Won Hi Hong. 2012. "A Fluorescent Sensor for Selective Detection of Cyanide Using Mesoporous Graphitic Carbon(IV) Nitride." *Chemical Communications* 48(33):3942–44.
- Lee, J., J. Kim, and T. Hyeon. 2006. "Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials." *Advanced Materials* 18(16):2073–94.
- Lee, Jean W., Russ S. Weiner, Jeff M. Sailstad, Ronald R. Bowsher, Dean W. Knuth, Peter J. O'Brien, Jean L. Fourcroy, Rakesh Dixit, Lini Pandite, Robert G. Pietrusko, Holly D. Soares, Valerie Quarmby, Ole L. Vesterqvist, David M. Potter, James L. Witliff, Herbert A. Fritche, Timothy O'Leary, Lorah Perlee, Sunil Kadam, and John A. Wagner. 2005. "Method Validation and Measurement of Biomarkers in Nonclinical and Clinical Samples in Drug Development: A Conference Report." *Pharmaceutical Research* 22(4):499–511.
- Li, Jing, Wenlong Liu, Dan Xiao, and Xinhui Wang. 2017. "Oxygen-Rich Hierarchical Porous Carbon Made from Pomelo Peel Fiber as Electrode Material for Supercapacitor." *Applied Surface Science* 416(Supplement C):918–24.
- Li, Mei, Xiaoqing Chang, Xianlong Han, Wenchao Yin, and Manman Ren. 2016. "Resorcinol-Formaldehyde Resin Based Porous Carbon Materials with Yolk-Shell Structure for High-Performance Supercapacitors." *Synthetic Metals* 219(Supplement C):67–75.
- Lindsay, A. E. and Danny O'Hare. 2006. "The Development of an Electrochemical Sensor for the Determination of Cyanide in Physiological Solutions." *Analytica Chimica Acta* 558(1–2):158–63.
- Liu, Cheng-Yu and Wei-Lung Tseng. 2011. "Colorimetric Assay for Cyanide and Cyanogenic Glycoside Using Polysorbate 40-Stabilized Gold Nanoparticles." *Chemical Communications* 47(9):2550–52.
- Liu, Hai-Jing, Jie Wang, Cong-Xiao Wang, and Yong-Yao Xia. 2011. "Ordered Hierarchical Mesoporous/Microporous Carbon Derived from Mesoporous Titanium-Carbide/Carbon Composites and Its Electrochemical Performance in Supercapacitor." *Advanced Energy Materials* 1(6):1101–8.
- Liu, Jingyu, Zhongying Wang, Frances D. Liu, Agnes B. Kane, and Robert H. Hurt. 2012. "Chemical Transformations of Nanosilver in Biological Environments." *ACS Nano* 6(11):9887–99.
- Liu, Xiong, Mark Atwater, Jinhai Wang, and Qun Huo. 2007. "Extinction Coefficient of Gold Nanoparticles with Different Sizes and Different Capping Ligands." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 58(1):3–7.
- Liu, Yan., Roy D. Rocklin, Robert J. Joyce, and Michael J. Doyle. 1990. "Photodissociation/Gas Diffusion/Ion Chromatography System for Determination of Total and Labile Cyanide in Waters." *Analytical Chemistry* 62(7):766–70.
- Lota, Grzegorz, Krzysztof Fic, and Elzbieta Frackowiak. 2011. "Alkali Metal Iodide/Carbon Interface as a Source of Pseudocapacitance." *Electrochemistry Communications* 13(1):38–41.
- Lv, Qing, Kui Li, Changpeng Liu, Junjie Ge, and Wei Xing. 2016. "TiO<sub>2</sub> Inserted Carbon Materials with Fine-Tuned Pore Structure as Effective Model Supports for Electrocatalysts of Fuel Cells." *Carbon* 98(Supplement C):126–37.
- Ma, Jian and Purnendu K. Dasgupta. 2010. "Recent Developments in Cyanide Detection: A Review." *Analytica Chimica Acta* 673(2):117–25.
- Ma, Peng-Cheng, Naveed A. Siddiqui, Gad Marom, and Jang-Kyo Kim. 2010. "Dispersion

- and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites: A Review.” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41(10):1345–67.
- Ma, Yu-zhu, Bao-jun Yu, Yan Guo, and Cheng-yang Wang. 2016. “Facile Synthesis of Biomass-Derived Hierarchical Porous Carbon Microbeads for Supercapacitors.” *Journal of Solid State Electrochemistry* 20(8):2231–40.
- Ma, Yuan, Chang Ma, Jie Sheng, Haixia Zhang, Ranran Wang, Zhenyu Xie, and Jingli Shi. 2016. “Nitrogen-Doped Hierarchical Porous Carbon with High Surface Area Derived from Graphene Oxide/Pitch Oxide Composite for Supercapacitors.” *Journal of Colloid and Interface Science* 461(Supplement C):96–103.
- Manivannan, R., A. Satheskumar, and Kuppanagounder P. Elango. 2014. “Highly Selective Colorimetric/Fluorometric Chemodosimeters for Cyanide Ions in Aqueous Solution Based on Michael Addition to C-Atom Possessing Different Polar Substituents.” *Tetrahedron Letters* 55(45):6281–85.
- Männel-Croisé, Christine and Felix Zelder. 2009. “Side Chains of Cobalt Corrinoids Control the Sensitivity and Selectivity in the Colorimetric Detection of Cyanide.” *Inorganic Chemistry* 48(4):1272–74.
- Marken, Frank, Mark L. Gerrard, Ian M. Mellor, Roger J. Mortimer, Claire E. Madden, Stephen Fletcher, Katherine Holt, John S. Foord, Ralf H. Dahm, and Frank Page. 2001. “Voltammetry at Carbon Nanofiber Electrodes.” *Electrochemistry Communications* 3(4):177–80.
- Martina, Irene, Rita Wiesinger, Dubravka Jembrih-Simbürger, and Manfred Schreiner. 2012. *E-PRESERVATION Science MICRO-RAMAN CHARACTERISATION OF SILVER CORROSION PRODUCTS*.
- Martínez-Castañón, G. A., M. G. Sánchez-Loredo, H. J. Dorantes, J. R. Martínez-Mendoza, G. Ortega-Zarzosa, and Facundo Ruiz. 2005. “Characterization of Silver Sulfide Nanoparticles Synthesized by a Simple Precipitation Method.” *Materials Letters* 59(4):529–34.
- Mauter, Meagan S. and Menachem Elimelech. 2008. “Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials.” *Environmental Science & Technology* 42(16):5843–59.
- McCreery, Richard L. 2008. “Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry.” *Chemical Reviews* 108(7):2646–87.
- McGill, Colin M., Kristian E. Swearingen, Kelly L. Drew, Brian T. Rasley, and Thomas K. Green. 2005. “Reaction of Naphthalene-2,3-dicarbaldehyde with Cyanide; A Unique Oxidative Condensation Product.” *Journal of Heterocyclic Chemistry* 42(4):475–81.
- Meyyappan, M. 2016. “Carbon Nanotube-Based Chemical Sensors.” *Small* 12(16):2118–29.
- MINAM, DECRETO SUPREMO-2008. 2008. *Full-Text*. citado el 13 de febrero del 2018: Ministerio del Medio Ambiente.
- Mintmire, J. W. and C. T. White. 1995. “Electronic and Structural Properties of Carbon Nanotubes.” *Carbon* 33(7):893–902.
- Miralles, E., R. Compañó, M. Granados, and M. D. Prat. 2000. “Determination of Metal-Cyanide Complexes by Ion-Interaction Chromatography with Fluorimetric Detection.” *Analytica Chimica Acta* 403(1):197–204.
- Mishra, Neeraj, Sachin Shinde, Ritesh Vishwakarma, Siddhi Kadam, Madhuri Sharon, and Maheshwar Sharon. 2013. “MWCNTs Synthesized from Waste Polypropylene Plastics and Its Application in Super-Capacitors.” *AIP Conference Proceedings* 1538(1):228–36.
- Mondal, Kunal, Md. Azahar Ali, Saurabh Srivastava, Bansi D. Malhotra, and Ashutosh Sharma. 2016. “Electrospun Functional Micro/Nanochannels Embedded in Porous

- Carbon Electrodes for Microfluidic Biosensing.” *Sensors and Actuators B: Chemical* 229:82–91.
- Motte, L., F. Billoudet, and M. P. Pilelni. 1996. “Synthesis in Situ of Nanosize Silver Sulphide Semiconductor Particles in Reverse Micelles.” *Journal of Materials Science* 31(1):38–42.
- Nasrallah, T. Ben, H. Dlala, M. Amlouk, S. Belgacem, and J. C. Bernède. 2005. “Some Physical Investigations on Ag<sub>2</sub>S Thin Films Prepared by Sequential Thermal Evaporation.” *Synthetic Metals* 151(3):225–30.
- National Research Council (U.S.). Committee on New Sensor Technologies: Materials and Applications. 1995. *Expanding the Vision of Sensor Materials*. National Academy Press.
- Noroozifar, M., M. Khorasani-Motlagh, and S. N. Hosseini. 2005. “Flow Injection Analysis–Flame Atomic Absorption Spectrometry System for Indirect Determination of Cyanide Using Cadmium Carbonate as a New Solid-Phase Reactor.” *Analytica Chimica Acta* 528(2):269–73.
- Noroozifar, M., M. Khorasani-Motlagh, and S. N. Hosseini. 2006. “Indirect Determination of Cyanide by Single-Line Flow Injection Analysis-Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Zinc Carbonate Solid-Phase Reactor.” *Chemia Analityczna* 51(2):285–93.
- Noroozifar, M., M. Khorasani-Motlagh, and R. Zare-Dorabei. 2007. “Application of Ag<sub>2</sub>X (X=SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) Solid-Phase Reagents for Indirect Determination of Cyanide in the Industrial Effluent Using FIA-FAAS System.” *Talanta* 72(5):1773–78.
- Noroozifar, Meissam, Mozghan Khorasani-Motlagh, and Aboozar Taheri. 2011. “Determination of Cyanide in Wastewaters Using Modified Glassy Carbon Electrode with Immobilized Silver Hexacyanoferrate Nanoparticles on Multiwall Carbon Nanotube.” *Journal of Hazardous Materials* 185(1):255–61.
- Noroozifar, Meissam, Mozghan Khorasani-Motlagh, Aboozar Taheri, and Rohollah Zare-Dorabei. 2008. “A Comparative Study of AgX (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> and N<sub>3</sub><sup>-</sup>) Solid-Phase Reactors for Flow-Injection Determination of Cyanide in Electroplating Wastewater.” *Analytical Sciences* 24(5):669–72.
- Olazo-Quispe, Renzo and Adolfo La Rosa-Toro Gómez. 2014. “Micropartículas de Ag/Ag<sub>2</sub>S Tipo Core-Shell Como Sensor Potenciométrico Para La Detección de Cianuro.” *Revista de La Sociedad Química Del Perú* 80(1):51–64.
- Otu, E. O., J. J. Byerley, and C. W. Robinson. 1996. “Ion Chromatography of Cyanide and Metal Cyanide Complexes: A Review.” *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 63(1):81–90.
- Ovais, Muhammad, Abida Raza, Shagufta Naz, Nazar Ul Islam, Ali Talha Khalil, Shaukat Ali, Muhammad Adeeb Khan, and Zabta Khan Shinwari. 2017. “Current State and Prospects of the Phytosynthesized Colloidal Gold Nanoparticles and Their Applications in Cancer Theranostics.” *Applied Microbiology and Biotechnology* 101(9):3551–65.
- Pan, H., Y. P. Feng, and J. Y. Lin. 2004. “Ab Initio Study of OH-Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes.” *Physical Review B* 70(24):245425.
- Parak, Wolfgang J., Daniele Gerion, Teresa Pellegrino, Daniela Zanchet, Christine Micheel, Shara C. Williams, Rosanne Boudreau, Mark A. Le Gros, Carolyn A. Larabell, and A. Paul Alivisatos. 2003. “Biological Applications of Colloidal Nanocrystals.” *Nanotechnology* 14(7):R15–27.
- Pérez Domínguez, Julio César and Óscar Fabián Higuera Cobos. 2011. “Comportamiento electroquímico del cianuro.” *Revista Científica Ingeniería y Desarrollo* 24(24).
- Potphode, Darshna D., P. Sivaraman, Sarada P. Mishra, and Manoranjan Patri. 2015.

- “Polyaniline/Partially Exfoliated Multi-Walled Carbon Nanotubes Based Nanocomposites for Supercapacitors.” *Electrochimica Acta* 155(Supplement C):402–10.
- Pumera, Martin, Samuel Sánchez, Izumi Ichinose, and Jie Tang. 2007. “Electrochemical Nanobiosensors.” *Sensors and Actuators B: Chemical* 123(2):1195–1205.
- Pungor, E., M. Gratzl, L. Pólos, K. Tóth, M. F. Ebel, H. Ebel, G. Zuba, and J. Wernisch. 1984. “Surface Studies on Precipitate-Based Cyanide Electrodes.” *Analytica Chimica Acta* 156:9–18.
- Qian, Hui, Emile S. Greenhalgh, Milo S. P. Shaffer, and Alexander Bismarck. 2010. “Carbon Nanotube-Based Hierarchical Composites: A Review.” *Journal of Materials Chemistry* 20(23):4751–62.
- Ramnani, Pankaj, Nuvia M. Saucedo, and Ashok Mulchandani. 2016. “Carbon Nanomaterial-Based Electrochemical Biosensors for Label-Free Sensing of Environmental Pollutants.” *Chemosphere* 143(Supplement C):85–98.
- Ratte, Hans Toni. 1999. “Bioaccumulation and Toxicity of Silver Compounds: A Review.” *Environmental Toxicology and Chemistry* 18(1):89–108.
- Recalde-Ruiz, D. L., E. Andrés-García, and M. E. Díaz-García. 2000. “Fluorimetric Flow Injection and Flow-through Sensing Systems for Cyanide Control in Waste Water.” *Analyst* 125(11):2100–2105.
- Sadovnikov, S. I., A. I. Gusev, and A. A. Rempel. 2015. “Artificial Silver Sulfide Ag<sub>2</sub>S: Crystal Structure and Particle Size in Deposited Powders.” *Superlattices and Microstructures* 83:35–47.
- Schnorr, Jan M. and Timothy M. Swager. 2011. “Emerging Applications of Carbon Nanotubes †.” *Chemistry of Materials* 23(3):646–57.
- ScienceDirect-Sensor-Cyanide. 2018. “5,262 Search Results - Keywords(Cyanide + Sensor) - Year(1999-2017) - ScienceDirect.”
- Seitz, W. Rudolf and Michael J. Sepaniak. 1988. “Chemical Sensors Based on Immobilized Indicators and Fiber Optics.” *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry* 19(2):135–73.
- Shamsipur, Mojtaba, Ziba Karimi, and Mahmoud Amouzadeh Tabrizi. 2017. “A Novel Electrochemical Cyanide Sensor Using Gold Nanoparticles Decorated Carbon Ceramic Electrode.” *Microchemical Journal* 133:485–89.
- Shang, Li, Chuanjiang Qin, Lihua Jin, Lixiang Wang, and Shaojun Dong. 2009. “Turn-on Fluorescent Detection of Cyanide Based on the Inner Filter Effect of Silver Nanoparticles.” *Analyst* 134(7):1477–82.
- Sharma, R. C. and Y. A. Chang. 1986. “The Ag–S (Silver-Sulfur) System.” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 7(3):263–69.
- Sharma, Virender K., Ria A. Yngard, and Yekaterina Lin. 2009. “Silver Nanoparticles: Green Synthesis and Their Antimicrobial Activities.” *Advances in Colloid and Interface Science* 145(1–2):83–96.
- Sharpe, A. G. 1976. *Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*. Academic Press.
- Shulaker, Max M., Gage Hills, Nishant Patil, Hai Wei, Hong-Yu Chen, H. S. Philip Wong, and Subhasish Mitra. 2013. “Carbon Nanotube Computer.” *Nature* 501(7468):526–30.
- Skoog, Douglas A., F. James Holler, Timothy A. Nieman, and María del Carmen Martín Gómez. 2001. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill Interamericana.
- Snow, E. S., F. K. Perkins, E. J. Houser, S. C. Badescu, and T. L. Reinecke. 2005. “Chemical Detection with a Single-Walled Carbon Nanotube Capacitor.” *Science* 307(5717):1942–45.

- Spellman, Frank R. 2013. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations, Third Edition*. CRC Press.
- Stradiotto, Nelson R., Hideko Yamanaka, and Maria Valnice B. Zanoni. 2003. "Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry." *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14(2):159–73.
- Švancara, Ivan, Karel Vytřas, Kurt Kalcher, Alain Walcarius, and Joseph Wang. 2009. "Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis." *Electroanalysis* 21(1):7–28.
- Tagmatarchis, Nikos. 2012. *Advances in Carbon Nanomaterials: Science and Applications*. CRC Press.
- Taheri, Aboozar, Meissam Noroozifar, and Mozghan Khorasani-Motlagh. 2009. "Investigation of a New Electrochemical Cyanide Sensor Based on Ag Nanoparticles Embedded in a Three-Dimensional Sol–Gel." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 628(1–2):48–54.
- Tao, Yousheng, Morinobu Endo, Michio Inagaki, and Katsumi Kaneko. 2010. "Recent Progress in the Synthesis and Applications of Nanoporous Carbon Films." *Journal of Materials Chemistry* 21(2):313–23.
- Tatsuma, Tetsu, Kikuo Komori, Hock-Hin Yeoh, and Noboru Oyama. 2000. "Disposable Test Plates with Tyrosinase and  $\beta$ -Glucosidases for Cyanide and Cyanogenic Glycosides." *Analytica Chimica Acta* 408(1–2):233–40.
- Thanh, Nguyen T. K., N. Maclean, and S. Mahiddine. 2014. "Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution." *Chemical Reviews* 114(15):7610–30.
- Themelis, Demetrius G. and Paraskevas D. Tzanavaras. 2002. "Solvent Extraction Flow-Injection Manifold for the Simultaneous Spectrophotometric Determination of Free Cyanide and Thiocyanate Ions Based upon on-Line Masking of Cyanides by Formaldehyde." *Analytica Chimica Acta* 452(2):295–302.
- Thévenot, Daniel R., Klara Toth, Richard A. Durst, and George S. Wilson. 2001. "ELECTROCHEMICAL BIOSENSORS: RECOMMENDED DEFINITIONS AND CLASSIFICATION \*." *Analytical Letters* 34(5):635–59.
- Towey, Thomas F., Abid Khan-Lodhi, and Brian H. Robinson. 1990. "Kinetics and Mechanism of Formation of Quantum-Sized Cadmium Sulphide Particles in Water–Aerosol-OT–Oil Microemulsions." *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86(22):3757–62.
- Veselý, J., O. J. Jensen, and B. Nicolaisen. 1972. "Ion-Selective Electrodes Based on Silver Sulphide." *Analytica Chimica Acta* 62(1):1–12.
- Vial, Jérôme and Alain Jardy. 1999. "Experimental Comparison of the Different Approaches To Estimate LOD and LOQ of an HPLC Method." *Analytical Chemistry* 71(14):2672–77.
- Villarreal, Claudia C., Tung Pham, Pankaj Ramnani, and Ashok Mulchandani. 2017. "Carbon Allotropes as Sensors for Environmental Monitoring." *Current Opinion in Electrochemistry* 3(1):106–13.
- Wang, Joseph., Qiang. Chen, Clifford L. Renschler, and Christine. White. 1994. "Ultrathin Porous Carbon Films as Amperometric Transducers for Biocatalytic Sensors." *Analytical Chemistry* 66(13):1988–92.
- Wang, Joseph. 1988. *Electroanalytical Techniques in Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*. VCH.
- Wang, Joseph. 2005. "Carbon-Nanotube Based Electrochemical Biosensors: A Review." *Electroanalysis* 17(1):7–14.
- Wang, Suiping, Yong Lei, Yun Zhang, Jian Tang, Guoli Shen, and Ruqin Yu. 2010. "Hydroxyapatite Nanoarray-Based Cyanide Biosensor." *Analytical Biochemistry*

398(2):191–97.

- Wang, Wei, Baohua Gu, Liyuan Liang, and William Hamilton. 2003. “Fabrication of Two- and Three-Dimensional Silica Nanocolloidal Particle Arrays.” *The Journal of Physical Chemistry B* 107(15):3400–3404.
- Wilson, Evan and Mohammad F. Islam. 2015. “Ultracompressible, High-Rate Supercapacitors from Graphene-Coated Carbon Nanotube Aerogels.” *ACS Applied Materials & Interfaces* 7(9):5612–18.
- Xie, Feng and David B. Dreisinger. 2007. “Leaching of Silver Sulfide with Ferricyanide–Cyanide Solution.” *Hydrometallurgy* 88(1):98–108.
- Xing, W., C. C. Huang, S. P. Zhuo, X. Yuan, G. Q. Wang, D. Hulicova-Jurcakova, Z. F. Yan, and G. Q. Lu. 2009. “Hierarchical Porous Carbons with High Performance for Supercapacitor Electrodes.” *Carbon* 47(7):1715–22.
- Xu, Fei, Rongjun Cai, Qingcong Zeng, Chong Zou, Dingcai Wu, Feng Li, Xiaoe Lu, Yeru Liang, and Ruowen Fu. 2011. “Fast Ion Transport and High Capacitance of Polystyrene-Based Hierarchical Porous Carbon Electrode Material for Supercapacitors.” *J. Mater. Chem.* 21(6):1970–76.
- Yang, Taotao, Jingkun Xu, Limin Lu, Xiaofei Zhu, Yansha Gao, Huakun Xing, Yongfang Yu, Wanchuan Ding, and Zhen Liu. 2016. “Copper Nanoparticle/Graphene Oxide/Single Wall Carbon Nanotube Hybrid Materials as Electrochemical Sensing Platform for Nonenzymatic Glucose Detection.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 761(Supplement C):118–24.
- Yari, Abdollah and Reza Sepahvand. 2011. “Highly Sensitive Carbon Paste Electrode with Silver-Filled Carbon Nanotubes as a Sensing Element for Determination of Free Cyanide Ion in Aqueous Solutions.” *Microchimica Acta* 174(3–4):321–27.
- You, Bo, Jinhui Jiang, and Sanjun Fan. 2014. “Three-Dimensional Hierarchically Porous All-Carbon Foams for Supercapacitor.” *ACS Applied Materials & Interfaces* 6(17):15302–8.
- Yu, LePing, Cameron Shearer, and Joseph Shapter. 2016. “Recent Development of Carbon Nanotube Transparent Conductive Films.” *Chemical Reviews* 116(22):13413–53.
- Zhang, Qiyang, Naveen Maddukuri, and Maojun Gong. 2015. “A Direct and Rapid Method to Determine Cyanide in Urine by Capillary Electrophoresis.” *Journal of Chromatography A* 1414:158–62.
- Zhao, Xin, Hui Tian, Mingyao Zhu, Kai Tian, J. J. Wang, Feiyu Kang, and R. A. Outlaw. 2009. “Carbon Nanosheets as the Electrode Material in Supercapacitors.” *Journal of Power Sources* 194(2):1208–12.