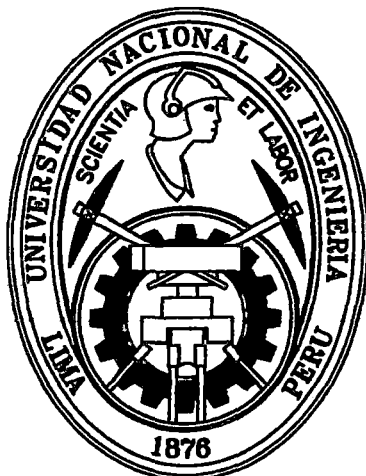


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**Tesis para optar el título profesional de:
LICENCIADO EN QUÍMICA**

Titulada:

Preparación y evaluación de un sensor potenciométrico basado en micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) del tipo core-shell para la detección de cianuro.

Presentado por:

Renzo Cristofer Olazo Quispe

Profesor Asesor:

Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez

Lima-Perú

2014

Digitalizado por:

Consortio Digital del
Conocimiento MebLatam,
Hemisferio y Dalse

DEDICATORIA:

Dedico el presente trabajo a mi familia

AGRADECIMIENTO

'No hay mal que por bien no venga', es una frase que me ha inspirado a continuar mis metas sin rendirme. Hoy tengo el agrado de manifestar la gratitud a las personas que me apoyaron durante este largo y difícil camino. Agradezco a mi asesor Adolfo La Rosa Toro Gómez por orientarme durante este arduo trabajo en la tesis. Asimismo, envió saludos a mi profesor y revisor, Juan Carlos Morales. Agradezco a mi familia, mi mamá María, mis tíos Raúl, Apolinario, Nieves y Aquilina, a mis primos Roberto, Enrique, Fernando, Liseth, Gina y Alex, a mis abuelos Melchora y José, por apoyarme en todo momento. También me gustaría agradecer mucho a Sharelyn, a mis amigos Consuelo, Pierr, Josseline, Jesús, Gian Carlo y Yuve. Y por último, un saludo especial para el ingeniero Rubén y Manuel por guiarme durante mi etapa profesional.

RESUMEN

La contaminación de aguas por sustancias tóxicas es una problemática que abarca cualquier ciudad, sobre todo en aquellas cercanas a las industrias. El cianuro es uno de los principales contaminantes y forma parte de los efluentes de industria galvánica y de la metalurgia de lixiviación de oro y plata. Los ECA (DS N° 002-2008 MINAM) para agua limitan el contenido de cianuro en el agua potable a un valor máximo de 0.022 ppm. Una alternativa que permite detectar concentración de cianuro a nivel establecidas en los ECAs son los sensores del tipo potenciométrico.

Los sensores tienen la característica de ser de fácil preparación, bajo costo y rápida detección, siendo un método eficaz y eficiente. La composición del sensor fue basado en la mezcla de micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ del tipo core-shell y grafito conductor en proporción (1:2), y con nujol de parafina. El electrodo fue caracterizado mediante Voltametría Cíclica, Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X, Microscopia de Barrido Electrónico, Espectroscopia de Rayos X e Isotermas de BET.

Se usó la técnica de potenciometría para evaluar las propiedades fisicoquímicas del electrodo construido en la detección de cianuro. La concentración de cianuro se determina a través de una curva de calibración construida a partir de patrones de diferentes concentraciones de cianuro (CN^-) que varían ente 1×10^{-7} y $1 \times 10^{-3} \text{M}$ y sus lecturas correspondientes de valores de potencial. El electrodo mostró una sensibilidad de 90.1mV/dec y límite de detección de 0.021ppm, siendo un buen indicador para detectar cianuro en aguas. Además, se realizó un estudio de interferentes de sulfuro, cloruros y carbonatos donde el orden de interferencia resulto ser: $\text{S}^{2-} > \text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-}$.

Todos los ensayos experimentales fueron realizados en el Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias a cargo del Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez.

ÍNDICE

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	12
1.1 PROBLEMÁTICA DE CIANURO EN EFLUENTES INDUSTRIALES.....	13
1.1.1 Enfoque general de la problemática.....	13
1.2 GENERALIDADES SOBRE EL CIANURO.....	14
1.2.1 Química del cianuro.....	14
1.2.2 Tipos de cianuros.....	15
1.2.3 Toxicidad del cianuro.....	16
1.2.4 Normas peruana de cianuro en aguas	16
1.2.5 Detección de cianuro mediante sensores.....	18
1.3 OBJETIVOS DE LA TESIS.....	19
1.3.1 Objetivo General.....	19
1.3.2 Objetivos Específicos.....	19
CAPITULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO.....	20
2.1 SENSORES.....	21
2.1.1 Generalidades.....	21
2.1.2 Sensor Físico.....	22
2.1.2.1 Sensores Activos.....	22
2.1.2.2 Sensores Pasivos.....	23
2.1.3 Sensor Químico.....	23
2.1.3.1 Tipos de receptores.....	24
2.1.3.2 Tipos de Transductores.....	24
2.1.4 Sensores Electroquímicos.....	24
2.1.4.1 Transductores Conductimétricos.....	25
2.1.4.2 Transductores Amperométricos.....	26
2.1.4.3 Transductores potenciométricos.....	26
2.1.5 Electroodos selectivos de Iones.....	28
2.1.5.1 Propiedades de las membranas selectivas de iones.....	29

2.1.5.2 Tipos de electrodos selectivos de iones.....	30
2.1.5.2.1 Electrodos de membrana de vidrio.....	30
2.1.5.2.2 Electrodos de estado sólido	30
2.1.5.2.3 Electrodos de matriz sólida o líquida.....	30
2.1.6 Electrodo modificados químicamente.....	31
2.1.6.1 Pasta de carbono.....	32
2.1.6.2 Grafito.....	32
2.1.6.3 Nanotubos de carbono (CNT)	33
2.1.6.4 Macropartículas de plata y sulfuro de plata.....	34
2.1.6.4.1 Propiedades Químicas de la plata.....	34
2.1.6.4.2 Propiedades Químicas de sulfuro de plata.....	36
2.1.6.4.3 Estructura tipo Core-Shell.....	37
2.1.7 Mecanismo de sensado del Ag/Ag ₂ S.....	38
2.2 TECNICAS DE CARACTERIZACION.....	39
2.2.1 Voltametría Cíclica.....	39
2.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	41
2.2.3 Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	42
2.2.4 Microscopia de Barrido Electrónico (SEM), Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).....	43
2.2.5 Fisisorción de N ₂	45
2.2.5.1 Parámetros morfológicos de sólidos porosos.....	45
2.2.5.2 Isotermas de adsorción de N ₂ (BET).....	47
2.3 EVALUACION DE PARAMETROS DEL SENSOR POTENCIOMETRICO..	49
2.3.1 Precisión.....	49
2.3.2 Recta de Calibrado.....	49
2.3.3 Límite de Detección.....	51
2.3.4 Exactitud.....	52
2.3.5 Selectividad.....	53
CAPITULO III: PARTE EXPERIMENTAL.....	54

PRIMERA PARTE: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS
SENSORES ELECTROQUÍMICOS

3.1 EQUIPO, MATERIALES Y REACTIVOS.....	55
3.1.1 Equipos.....	55
3.1.2 Materiales.....	55
3.1.3 Reactivos.....	55
3.2 PREPARACIÓN DE SENSORES ELECTROQUÍMICOS.....	56
3.2.1 Determinación del tiempo de inmersión de Ag en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	56
3.2.2 Fabricación del sensor de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-GC.....	57
3.2.2.1 Preparación de micropartículas de Ag y Ag/Ag ₂ S.....	57
3.2.2.2 Construcción del sensor.....	57
3.2.2.3 Limpieza del electrodo soporte.....	57
3.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	58
3.3.1 Test del sistema electroquímico.....	58
3.3.2 Electrodo de Ag/Ag ₂ S.....	59
3.3.2.1 Voltametría Cíclica de la Ag.....	59
3.3.2.2 Voltametría Cíclica del electrodo de Ag/Ag ₂ S.....	59
3.3.2.3 Comparación voltamétrica de Ag y Ag/Ag ₂ S.....	61
3.3.2.4 Voltametría cíclica Ag/Ag ₂ S en presencia de CN ⁻	61
3.3.3 Electrodo de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-GC.....	62
3.3.3.1 Comportamiento electroquímico del grafito conductor.....	62
3.3.3.2 Comportamiento electroquímico de las micropartículas de Ag/Ag ₂ S.....	63
3.3.3.3 Evaluación electroquímica del electrodo de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-GC.....	64
3.4 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	65
3.4.1 DRX de las micropartículas de Ag.....	65
3.4.2 DRX de las micropartículas de Ag/Ag ₂ S.....	66
3.5 CARACTERIZACIÓN POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF).....	67
3.5.1 XRF de las micropartículas de Ag.....	67

3.5.2 XRF de las micropartículas de Ag/Ag ₂ S.....	68
3.6 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRONICO (SEM)	69
3.6.1 SEM de las micropartículas de Ag.....	69
3.6.2 SEM de las micropartículas de Ag/Ag ₂ S.....	69
3.7 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X (EDX).....	70
3.7.1. EDX de las micropartículas de Ag.....	70
3.7.2. EDX de las micropartículas de Ag/Ag ₂ S.....	70
3.8 CARACTERIZACION POR ISOTERMAS DE BET.....	71
3.8.1 Isoterma BET de las micropartículas de Ag/Ag ₂ S.....	71
 SEGUNDA PARTE: EVALUACIÓN DE SENSORES POTENCIOMÉTRICO EN PRESENCIA DE CIANURO	
3.9 MEDICIONES POTENCIOMÉTRICAS.....	72
3.9.1 ISE comercial de cianuro.....	72
3.9.2 Sensor potenciométrico de Ag/Ag ₂ S.....	73
3.9.2.1 Evaluación de la repetibilidad.....	73
3.9.2.2 Evaluación de estabilidad.....	74
3.9.2.2.1 Variación del potencial en presencia de 26ppm de CN ⁻ ...	74
3.9.2.2.2 Variación del límite de detección en 26ppm de CN.....	74
3.9.3 Sensor potenciométrico de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-GC.....	75
3.9.3.1 Selección de electrodo como sensor potenciométrico.....	76
3.9.4 Estudio del sensor potenciométrico micropartículas de Ag/Ag ₂ S-GC (1:2).....	77
3.9.4.1 Interferente Cloruros.....	78
3.9.4.2 Interferente Carbonatos.....	79
3.9.4.3 Interferente Sulfuros.....	80
3.9.4.4 Coeficiente de selectividad.....	81
 TERCERA PARTE: MEJORAS DEL SENSOR POTENCIOMÉTRICO USANDO NANOTUBOS DE CARBÓN	

3.10 ESTUDIO DEL SENSOR CON NANOTUBOS DE CARBÓN.....	82
3.10.1 Selección de nanotubos de carbón como componente de sensor.....	82
3.10.2 Voltametría de caracterización del electrodo de micropartículas de Ag/Ag ₂ S con MWCNT.....	84
3.10.3 Evaluación del área superficial del Ag/Ag ₂ S-MWCNT (1:2).....	85
3.10.4 Ensayos como sensor potenciométrico.....	85
3.10.5 Efecto del sulfuro como interferente.....	86
3.11 DISCUSION DE RESULTADOS.....	88
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES.....	91
Referencias Bibliográficas.....	93

Lista de Figuras

Figura 1. Porción de la producción mundial de cianuro usado en minería.....	13
Figura 2. Estructura del cianuro.....	14
Figura 3. Cantidad de cianuro como HCN(%) en función del pH.....	14
Figura 4. Diagrama de Pourbaix para el sistema CN-H ₂ O.....	15
Figura 5. Diagrama que describe los componentes de un sensor.....	21
Figura 6. CI: Interfase Química, TI: Interfase del transductor. (a) Sensor Químico (b) Sensor físico para análisis químico	22
Figura 7. Diagrama de un sistema potenciométrico.....	27
Figura 8. Diagrama de un ISE	29
Figura 9. Estructura cristalográfica hexagonal del grafito.....	33
Figura 10. (a) SWCNT y (b) MWCNT.....	34
Figura 11. Estructura del PVP.(n)Número de polimerización	35
Figura 12. Representacion Core-Shell.....	37
Figura 13. Diagrama del sensor de Ag/Ag ₂ S en colucion de CN ⁻	38
Figura 14. Esquema de un sistema de voltametría cíclica.....	39
Figura 15. Voltametría cíclica de una solución de 6mM K ₃ Fe(CN) ₆ y 1M de KNO ₃	40
Figura 16. Esquema de un Difracción de Rayos X.....	42
Figura 17. Principio de medición por Fluorescencia de Rayos X.....	43

Figura 18. Interacción de haz de electrones y las señales emergentes.....	43
Figura 19. Modelos comunes de poros.....	46
Figura 20. Tipos de poros.....	47
Figura 21. Tipos de isothermas de adsorción de N ₂ usados comúnmente en la caracterización catalítica.....	56
Figura 22. Grafica Y vs. X.....	50
Figura 23. Respuestas del potencial frente al tiempo de un alambre de Ag en solución de (NH ₄) ₂ S 20% con 0.1M Na ₂ SO ₄	56
Figura 24. Diagrama de un electrodo soporte.....	58
Figura 25. Voltametría Cíclica de un alambre de Au en solución 0.1 equimolar de Fe ²⁺ /Fe ³⁺ y 0.1M KNO ₃ . Velocidad de barrido 30mV/s.....	59
Figura 26. Voltametría cíclica del Ag en solución de buffer de Britton Robinson a pH=11 con 0.1M NaNO ₃ . Velocidad de barrido 20mV/s.....	60
Figura 27. Voltametría Cíclica del electrodo de Ag/Ag ₂ S en solución buffer Britton Robinson a pH=11 y 0,1M KNO ₃ . Velocidad de barrido 20mV/s.....	61
Figura 28. Voltametría cíclica de Ag y Ag/Ag ₂ S en solución 0.1 equimolar de Fe ²⁺ /Fe ³⁺ y 0.1M KNO ₃ . Velocidad de barrido 30mV/s.....	61
Figura 29. Voltametría Cíclica del electrodo de Ag/Ag ₂ S en solución de CN ⁻ con 0.2M NaOH. Velocidad de barrido 20mV/s	62
Figura 30. Voltametría Cíclica del GC en solución 0.1 equimolar de Fe ²⁺ /Fe ³⁺ y 0.1M KNO ₃ . Velocidad de barrido 30mV/s.....	63
Figura 31. Voltametría Cíclica de micropartículas de Ag/Ag ₂ S en 0.1 equimolar de Fe ²⁺ /Fe ³⁺ y 0.1M KNO ₃ . Velocidad de barrido 30mV/s	62
Figura 32. Voltametría Cíclica de micropartículas de Ag ₂ S-GC (1:1), (1:2) y (1:3) en solución 0.1 equimolar de Fe ²⁺ /Fe ³⁺ y 0.1M KNO ₃ . Velocidad de barrido 30mV/s.....	64
Figura 33. Análisis DRX de las micropartículas de Ag y patrones de difracción de Ag.....	65
Figura 34. Análisis DRX de las micropartículas de Ag/Ag ₂ S y, patrones de difracción de Ag y Ag ₂ S	66
Figura 35. Fluorescencia de Rayos X de las micropartículas de Ag.....	67
Figura 36. Fluorescencia de Rayos X de las micropartículas de Ag/Ag ₂ S.....	68
Figura 37. SEM para micropartículas de Ag a) 2000X b) 5000X.....	69
Figura 38. SEM para micropartículas de Ag/Ag ₂ S a) x5000 b) x10000.....	69
Figura 39. Análisis EDX de las micropartículas de Ag.....	70
Figura 40. Análisis EDX de las micropartículas de Ag/Ag ₂ S.....	70
Figura 41. Isotherma de BET para las micropartículas de Ag/Ag ₂ S.....	71
Figura 42. Curva de calibración de un ISE selectivo de CN ⁻	72
Figura 43. Curva de calibración del sensor de Ag/Ag ₂ S.....	73

Figura 44. Respuesta de potencial frente al tiempo del sensor de Ag/Ag ₂ S en 26ppm CN ⁻	74
Figura 45. Curva de calibración de sensor alambre Ag/Ag ₂ S en (a) o ppm de cianuro y (b) en 26 ppm de cianuro durante 60 horas.....	75
Figura 46. Curva de calibración de sensor potenciométrico de micropartículas de (a) Ag/Ag ₂ S-GC (1:1), (b) Ag/Ag ₂ S-GC (1:2) y (c) Ag/Ag ₂ S-GC (1:3).....	76
Figura 47. Curva de calibración del sensor potenciométrico de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-GC (1:2).....	77
Figura 48. Curva de calibración del sensor potenciométrico de micropartículas de Ag ₂ S-GC (1:2) en presencia de interferente cloruros.....	78
Figura 49. Curva de calibración del sensor potenciométrico de micropartículas de Ag ₂ S-GC (1:2) en presencia de interferente carbonatos.....	79
Figura 50. Curva de calibración del sensor potenciométrico de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-GC (1:2) en presencia de interferente sulfuro.....	80
Figura 51. Voltametría Cíclica del MWCNT Funcionalizado con grupos carboxílicos (COOH) de barridos 10, 30, 50, 70, 100 mV/s. en 0.1 equimolar Fe ²⁺ /Fe ³⁺	82
Figura 52. Voltametría Cíclica del MWCNT Funcionalizado con grupos hidroxilos (OH) de barridos 10, 30, 50, 70, 100 mV/s en solución 0.1 equimolar Fe ²⁺ /Fe ³⁺	83
Figura 53. Voltametría Cíclica del MWCNT No Funcionalizado de barridos 10, 30, 50, 70, 100 mV/s en solución 0.1 equimolar Fe ²⁺ /Fe ³⁺	83
Figura 54. Recta de regresión lineal de las alturas de picos y raíz cuadrada de la velocidad de barrido del MWCNT No Funcionalizado.....	84
Figura 54. Voltametría Cíclica del electrodo de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-MWCNT (1:2) con 0.2M NaOH. Velocidad de barrido 20mV/s.....	84
Figura 55. Diagrama de BET de las micropartículas de Ag/Ag ₂ S-MWCNT (1:2).....	85
Figura 56. Prueba de reproducibilidad del sensor de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-MWCNT (1:2).....	86
Figura 57. Curva de calibración de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-MWCNT (1:2) en presencia de interferente sulfuro.....	87

Lista de Tablas

Tabla 1. Condiciones para la descarga de aguas. (Ley de Aguas D.S N° 002-2008-MINAM).....	17
Tabla 2. Principios físicos de sensores activos.....	23

Tabla 3. Aplicaciones de los sensores electroquímicos.....	28
Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de plata y sulfuro de plata [17].....	36
Tabla 5. Ángulo de difracción de las micropartículas de Ag.....	65
Tabla 6. Ángulo de difracción de las micropartículas de Ag/Ag ₂ S.....	66
Tabla 7. Porcentajes de elementos químicos de las micropartículas de Ag.....	67
Tabla 8. Porcentajes de elementos químicos de las micropartículas de Ag/Ag ₂ S.....	68
Tabla 9. Porcentaje atómico de micropartículas de Ag.....	70
Tabla 10. Porcentaje atómico de micropartículas de Ag/Ag ₂ S.....	70
Tabla 11. Datos morfológicas de las micropartículas de Ag.....	71
Tabla 12: Valores obtenido de curvas de calibración del sensor de Ag/Ag ₂ S.....	73
Tabla 13: Valores obetenido de curvas de calibración antes y después de ser sumergido en 26ppm de CN ⁻	75
Tabla 14: Ecuación y límite de detección para curvas de calibración de Ag/Ag ₂ S-GC(1:1), Ag/Ag ₂ S-GC (1:2), Ag/ Ag ₂ S-GC (1:3) y Ag/Ag ₂ S.....	76
Tabla 15: Valores obtenidos de curva de calibración del sensor de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-GC (1:2).....	77
Tabla 16. Variación de pendiente del sensor de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-GC (1:2) en presencia de cloruros.....	78
Tabla 17. Variación de pendiente de sensor de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-GC (1:2) en presencia de carbonatos.....	79
Tabla 18. Variación de pendiente del sensor de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-GC (1:2) en presencia de sulfuros.....	80
Tabla 19. Coeficiente de selectividad del sensor Ag/Ag ₂ S-GC (1:2).....	81
Tabla20. Datos morfológicos de las micropartículas de Ag/Ag ₂ S-MWCNT (1:2).....	85
Tabla 21. Valores obtenidos de curva de calibración del sensor de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-MWCNT (1:2).....	86
Tabla 22. Variación de pendiente del sensor de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-MWCNT (1:2) en presencia de sulfuros.....	87
Tabla 23. Coeficiente de selectividad para el sensor de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-MWCNT (1:2).....	88
Tabla 24. Pendiente, coeficiente de correlación y variación de pendiente del sensor de micropartículas de Ag/Ag ₂ S-GC (1:2 en presencia de interferentes Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ y S ²⁻	90

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 PROBLEMÁTICA DE CIANURO EN EFLUENTES INDUSTRIALES

1.1.1 Enfoque general de la problemática

El cianuro es uno de los principales compuestos utilizados por la industria química debido a su composición de carbono y nitrógeno, ambos elementos comunes, y a la facilidad con la cual reacciona con otras sustancias [1]. Actualmente, se producen alrededor de 1.4 millones de toneladas de cianuro en el mundo por año [2]. El 80% de la producción total se destina a la producción de químicos orgánicos como el nitrilo, el nylon, adhesivos y plásticos acrílicos, galvanoplastia, procesamiento de metales, endurecimiento del acero, aplicaciones fotográficas, producción de goma sintética y producción de vendas quirúrgicas. Las industrias mineras utilizan el 18% para la extracción de metales, y el 2% en la producción de cianuro de sodio [1].

Después de la producción, las industrias descargan efluentes residuales con altas concentraciones de cianuro. Esto genera un perjudicial daño al medio ambiente porque el cianuro es letalmente tóxico.

Se busca un dispositivo que detecte y cuantifique cianuro en aguas de forma rápida, sencilla y económica; estos dispositivos son los "sensores electroquímicos".

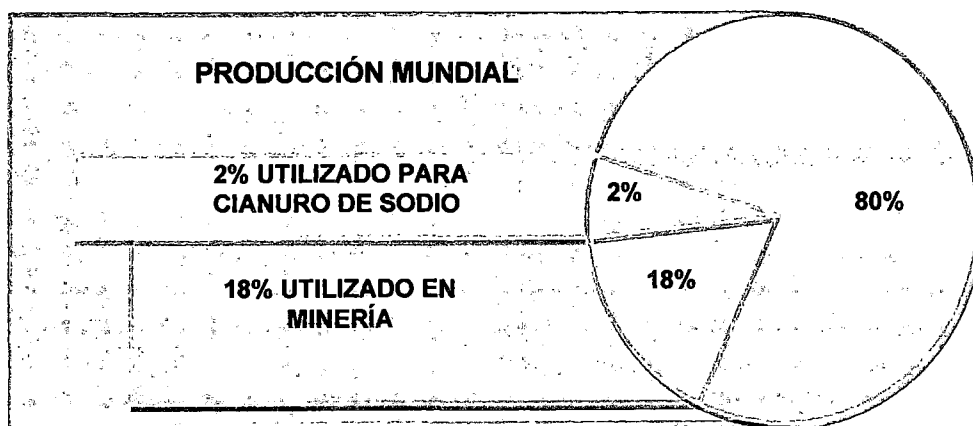


Figura 1. Porción de la producción mundial de cianuro usado en minería.

1.2 GENERALIDADES SOBRE EL CIANURO

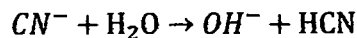
1.2.1 Química del cianuro

El ion cianuro incluye a todo los grupos CN^- , es un anión monovalente de origen natural, que consiste en un átomo de carbono conectado a uno de nitrógeno por un triple enlace. En la figura 2, muestra la estructura del cianuro.



Figura 2. Estructura del cianuro.

Sales de cianuro son solubles en agua formando el CN^- , estos iones hidrolizados en agua forman HCN e iones OH^- con un incremento en el pH:



Siendo el HCN un ácido débil, el cual se disocia parcialmente en agua según la ecuación que se muestra [3]:



En la figura 3, se muestra la extensión de esta reacción de equilibrio como una función de pH. A un valor de $pH=9.3$ la mitad de cianuro total existe como HCN y la otra mitad como ion CN^- . Del mismo modo a $pH > 10.2$ más del 90% de cianuro se encuentra como CN^- y a $pH < 8.4$ como HCN.

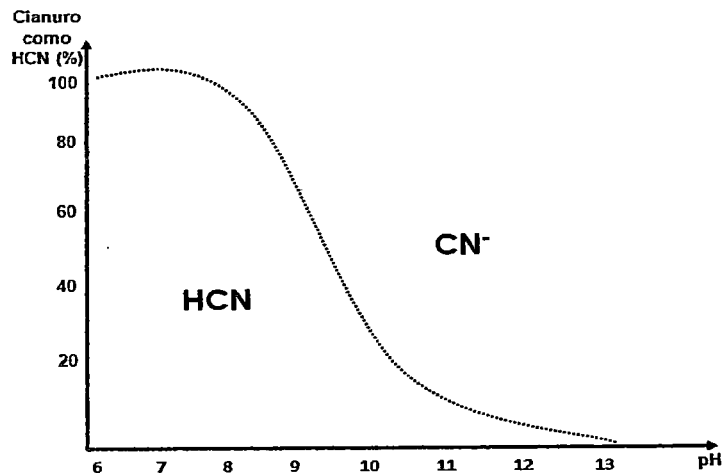


Figura 3. Cantidad de cianuro como HCN(%) en función del pH.

Por otra parte, se tiene que tanto el cianuro de hidrógeno (HCN) como el cianuro (CN⁻) pueden oxidarse formando cianato (CNO⁻) en presencia de oxígeno y bajo condiciones oxidantes adecuadas, tal y como se muestra en el diagrama el siguiente diagrama de Pourbaix para el sistema CN-H₂O [4].

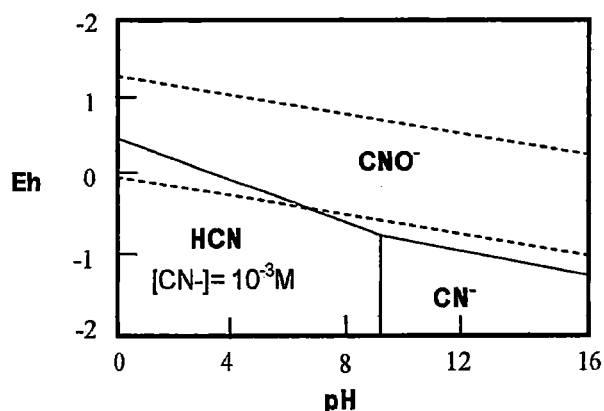
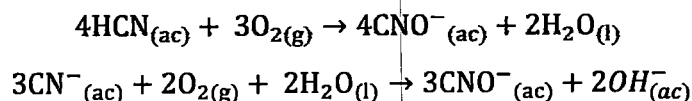


Figura 4. Diagrama de Pourbaix para el sistema CN-H₂O.

Siendo las reacciones correspondientes:



1.2.2 Tipos de cianuros

Una gran variedad de compuestos de cianuro y sus derivados están presentes en efluentes residuales. Se clasifican en 3 grupos:

Cianuro Libre: Se entiende al cianuro no complejo (CN⁻) y cianuro de hidrogeno gaseoso o acuoso (HCN)

Cianuro WAD: Los complejos débiles, conocidos como 'disociables en ácidos débiles' o cianuro WAD, son especies de cianuro liberadas con un pH moderado (pH 4.5) como HCN y CN⁻, la mayoría de los complejos de Cu, Cd, Ni, Zn, Ag y otros con constantes de disociación baja similares.

Cianuro Total - Medida de concentración de cianuro que incluye todo el cianuro libre, todos los complejos de cianuro WAD y todos los cianuros metálicos fuertes, como el ferrocianuro [Fe(CN)₆]⁴⁻, el ferricianuro [Fe(CN)₆]³⁻, y

segmentos de hexaciano-cobaltato ($[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$) y los del oro y platino. Sólo los compuestos relacionados o derivados cianato (CNO^-) y tiocianato (SCN^-) se excluyen de la definición de cianuro total [5].

1.2.3 Toxicidad del Cianuro

Cianuro en el torrente sanguíneo forma un complejo estable con el Citocromo Oxidasa, enzima que promueve la transferencia de electrones a las mitocondrias de las células durante la síntesis de Trifosfato de Adenosina (ATP). Si el Citocromo Oxidasa no funciona correctamente las células no consiguen aprovechar el oxígeno del torrente sanguíneo, lo que causa asfixia celular [6]. Concentraciones de cianuro mayores a 200 ppm son letales para los animales, mientras que para los especies acuáticas 0.1ppm. Para el ser humano, dosis letales son de 1 a 3 mg/Kg del peso corporal, en caso de asimilados de 100 a 300 mg/Kg y de 100 a 300 ppm si son aspirados. Los efectos en seres humanos serían dolores de cabeza, pérdida de apetito, debilidad náuseas, vertigo e irritación de los ojos y sistema respiratorio [1].

1.2.4 Normas de cianuro en aguas

En la tabla 1, se muestra las condiciones de descarga de cianuro en aguas, según la normatividad establecida por el ministerio de Ambiente del Estado Peruano, en las cuales se indican los valores máximos admisibles de los contaminantes orgánicos e inorgánicos [7].

Tabla 1. Condiciones para la descarga de aguas. (Ley de Aguas D.S N° 002-2008-MINAM)

PARÁMETRO	UNIDAD	ECOSISTEMA MARINO COSTERO					
		LAGUNAS Y LAGOS	RIOS			ESTUARIOS	MARINOS
			COSTA Y SIERRA	SELVA			
FISICOS Y QUIMICOS							
Aceites y grasas	mg/L	Ausencia de película visible	Ausencia de película visible	Ausencia de película visible	1	1	
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	mg/L	<5	<10	<10	15	10	
Nitrogeno Amoniacal	mg/L	<0.02	0.02	0.05	0.05	0.08	
Temperatura		Celsius				Delta	
Oxígeno Disuelto	mg/L	≥5	≥5	≥5	≥4	≥4	
pH		6.5-8.5	6.5-8.5		6.8-8.5	2	
Solidos disueltos totales	mg/L	500	500	500	500	1	
Solidos suspendidos totales	mg/L	≤25	≤25-100	≤25-400	≤25-100	10	
INORGANICOS							
Arsenico	mg/L	0.01	0.05	0.05	0.05	1	
Bario	mg/L	0.7	0.7	1	1	0.1	
Cadmio	mg/L	0.004	0.004	0.004	0.005	10	
Cianuro Libre	mg/L	0.022	0.022	0.022	0.022	-	
Clorofila A	mg/L	10	-	-	-	-	
Cobre	mg/L	0.02	0.02	0.02	0.05	0.05	
Cromo IV	mg/L	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
Fenoles	mg/L	0.001	0.001	0.001	0.001		
Fosfato Total	mg/L	0.4	0.5	0.5	0.5	0.031-0.093	
Hidrocarburos de petróleo aromático		AUSENTE					
Mercurio	mg/L	0.0001	0.0001	0.0001	0.001	0.0001	
Nitratos(N-NO ₃)	mg/L	5	10	10	10	0.07-0.28	
INORGANICOS							
Nitrogeno Total	mg/L	1.6	1.6		-	-	
Niquel	mg/L	0.025	0.025	0.025	0.002	0.0082	
Plomo	mg/L	0.001	0.001	0.001	0.0081	0.0081	
Silicatos	mg/L	-	-	-	-	0.14-0.7	
Sulfuro de Hidrogeno	mg/L	0.002	0.002	0.002	0.002	0.06	
Zinc	mg/L	0.03	0.03	0.3	0.03	0.081	
MICROBIOLOGICOS							
Coliformes	(NHP/10 0mL)	1000	2000		1000	≤30	
Coliformes Totales	(NHP/10 0mL)	2000	3000		2000		

1.2.5 Detección de cianuro mediante sensores

Desde la década de los setentas del siglo XX se han desarrollado una gran cantidad de sensores de contacto sólido (ISE-CS) para la determinación, especialmente en muestras acuosas, de iones tanto inorgánicos como orgánicos. Los límites de detección de estos dispositivos han alcanzado en los mejores casos valores del orden de 10^{-7} M, los cuales son similares a los límites de detección de la mayoría de los electrodos selectivos de contacto líquido tradicionales (ISE). Diferentes trabajos se han dedicado al estudio de la dependencia del comportamiento de los ISE respecto de la composición de la membrana selectiva y en ellos se han estudiado, entre otros, el efecto del contenido de plastificante y de intercambiador iónico sobre la respuesta del sensor. Igualmente se ha estudiado la influencia que sobre ésta tienen el tiempo de acondicionamiento y el espesor de la membrana selectiva. Sin embargo, pocos trabajos se han ocupado de estudiar estos mismos aspectos en los ESI-CS, a pesar de que existen diferencias notables en los comportamientos de los dos tipos de electrodos selectivos mencionados. Así, por ejemplo, en los ESI se ha logrado obtener límites de detección de hasta 10^{-12} M mediante el control de la actividad de la disolución interna de referencia; mientras tanto, en el caso de los ESI-CS no ha sido posible rebajar los límites de detección más allá de 10^{-7} M, debido en parte a que hasta ahora no se ha establecido de manera concluyente la forma de generación del potencial en este tipo de sensores.

Se sabe, entonces, que la presencia de un contacto sólido en lugar de una solución interna de referencia no permite disminuir los límites de detección en la misma forma que sucede en los ISE, y por tal razón es muy importante entender el rol que desempeña cada uno de los diferentes componentes de los ISE-CS y sus efectos sobre el comportamiento de estos sensores. [8]

En este trabajo se estudia las propiedades físicas y químicas de un sensor de micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S-GC}$ (1:2) en la detección de cianuro donde se evaluará efecto de interferentes.

1.3 OBJETIVOS DE LA TESIS

1.3.1 Objetivo General

Construir, caracterizar y evaluar un sensor potenciométrico basado en micropartículas de Ag/Ag₂S-GC del tipo core-shell para la detección de cianuro en medio acuoso.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Fabricar un sensor basado en micropartículas de Ag/Ag₂S-GC.
- Caracterizar mediante técnicas electroquímicas y fisicoquímicas al sensor de Ag/Ag₂S-GC.
- Evaluar la sensibilidad, interferencia y límite de detección del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC.

CAPÍTULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 SENSORES

2.1.1 Generalidades

El creciente interés por realizar análisis de forma rápida y económica, así como por optimizar la producción mediante análisis *in situ*, ha dirigido la investigación hacia la puesta a punto de métodos analíticos que sean compatibles con sus necesidades [9].

Los sensores son dispositivos que transforman la información física o química en una señal útil que pueda ser procesada y, por tanto, que facilite información de interés de una manera rápida y sin necesidad de análisis muy complejos.

Los componentes de un sensor se clasifican en [9]:

Receptor: Reconoce un evento físico o química.

Transductor: Convierte el evento en señal.

Comunicador: Transporta la señal hasta un sistema de detección.

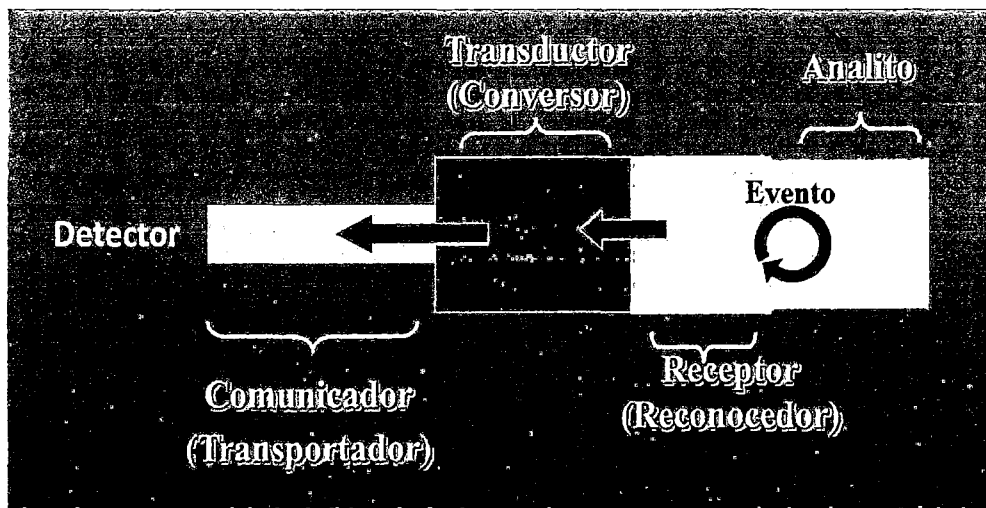


Figura 5. Diagrama que describe los componentes de un sensor.

Existen dos clases de sensores, clasificados según el tipo de información que sean capaces de transformar:

Físicos: Dispositivos que detectan cambios en parámetros físicos (temperatura, presión, flujo de masa, etc.)

Químicos: Detectan cambios de pH, concentración, composición, etc.

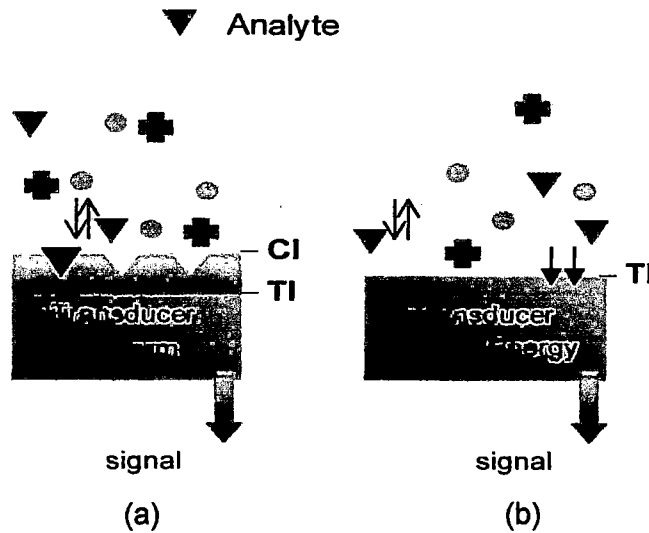


Figura 6. CI: Interfase Química, TI: Interfase del transductor.
(a) Sensor químico (b) Sensor físico para análisis químico.

Actualmente, la mayor parte de sensores utilizados para el control de procesos industriales son físicos, pero la necesidad de obtener información química ha favorecido la investigación y el desarrollo de este tipo de sensores [9].

De esta manera, se pone de manifiesto la necesidad de desarrollar nuevos métodos de fabricación de sensores químicos que permitan una producción automatizada, reduciendo los costes de producción, y poder aprovechar así la gran potencialidad analítica que tienen estos dispositivos [9].

2.1.2 Sensores físicos

Son dispositivos que determinan variables físicas como: presión, temperatura, fuerza, velocidad, aceleración, deformación etc. Según la señal de salida obtenida se clasifican en activos y pasivos [10].

2.1.2.1 Sensores Activos

Los sensores activos se basan en el efecto físico que asegura la conversión en energía eléctrica de la forma de energía que se mide ya sea energía térmica, mecánica o radiación. La señal que se obtiene es una tensión, corriente o carga [10].

Tabla 2. Principios físicos de sensores activos.

Variable a medir	Efecto utilizado	Señal de salida
Temperatura	Termoeléctrico	Tensión
Flujo de radiación óptica	Piroeléctrico	Carga
	Fotoemisión	Corriente
	Fotovoltaico	Tensión
	Fotoelectromagnético	Tensión
Fuerza, presión, aceleración	Piezoeléctrico	Carga
Velocidad	Inducción electromagnética	Tensión
Posición	Efecto Hall	Tensión

2.1.2.2 Sensores Pasivos

Se basa en la variación de parámetros propios sin afectar a su naturaleza. La señal puede ser una resistencia, inductancia o capacidad, se modificará por la variación de la geometría o de las propiedades eléctricas del material pero rara vez se producirá por la variación de ambas simultáneamente. La geometría o dimensiones pueden variar si el sensor se comporta como un elemento móvil o deformable. En primer caso, a cada posición del elemento móvil le corresponde un valor; este es el principio de operación de los *sensores* de posición o desplazamiento: potenciométricos, condensadores con armadura móvil etc. En el segundo caso, la deformación resultante de la fuerza aplicada directa o indirectamente al sensor origina una variación de la señal equivalente a la deformación producida [10].

2.1.3 Sensor Químico

Un sensor químico es un dispositivo capaz de traducir la información química de una muestra en una señal analítica útil. Los sensores químicos constan de dos

componentes básicos: un sistema de reconocimiento o receptor y un transductor, sobre el que se encuentra conectado el primero.

El receptor reconoce selectivamente la información química presente en la muestra, y la convierte de forma que pueda ser reconocida por el transductor. Éste la transforma, a su vez, de una señal primaria a una señal secundaria procesable fácilmente, generalmente eléctrica u óptica [9].

2.1.3.1 Tipos de receptores

Físicos: Cuando no hay reacciones químicas involucradas en la detección. Por ejemplo son los materiales piezoeléctricos utilizados para detectar cambios de masa.

Químicos: La señal proviene de una reacción química, por ejemplo agentes quelatantes, ionóforos, etc.

Biológicos: Biológicos, cuando el material receptor tiene una procedencia biológica. Por ejemplo, enzimas, anticuerpos, ADN, células, etc. En este caso, los sensores químicos son denominados biosensores [9].

2.1.3.2 Tipos de Transductores

Ópticos: Transforman los cambios producidos en una señal óptica por la interacción de un analito con el receptor.

Electroquímicos: La señal transformada es debida a una interacción electroquímica entre el analito y el electrodo.

Piezoeléctricos: Dispositivos que transforman un cambio de masa que se da sobre el electrodo modificado con materiales con propiedades piezoeléctricas.

Térmicos: Dispositivos capaces de medir cambio de calor sobre la superficie del electrodo [9].

2.1.4 Sensores Electroquímicos

Los sensores basados en transductores electroquímicos son dispositivos que son más robustos, su fabricación es más simple y económica que la del resto de

transductores, y además, poseen un amplio intervalo de linealidad y tiempos de respuesta muy cortos. Así mismo, los equipos necesarios para recoger y procesar la señal, tales como potenciómetros y conductímetros, son económicos, de fácil mantenimiento, manejo y miniaturización, y son de uso común en la mayoría de laboratorios de análisis.

Existen tres grandes grupos de transductores electroquímicos clasificados según la técnica electroquímica utilizada para obtener la información de la muestra; conductimétricos, potenciométricos y amperométricos (tabla 3) [9].

2.1.4.1 Transductores Conductimétricos

Este tipo de transductores se basan en la medida de cambios de conductividad (o alguna propiedad asociada a ésta) provocados por el analito, ya sea en la solución de medida o en la membrana selectiva. En algunos casos, se pueden llegar a medir incluso cambios de conductividad del propio analito.

La conductividad es proporcional a la concentración de iones según la ecuación:

$$\Lambda = \frac{k}{C}$$

K: Conductividad específica ($S\text{ cm}^{-1}$)

C: Concentración de iones (mol cm^{-3}).

Las medidas de resistividad en corriente continua son las más comunes para el funcionamiento de estos sensores, aunque para registrar medidas de impedancia se utiliza corriente alterna. Estas medidas de impedancia se suelen utilizar para caracterizar algunos líquidos y/o superficies de electrodos modificadas [9].

Estos dispositivos tienen una configuración muy simple, consistente en dos electrodos que pueden ser de diferentes materiales. Generalmente, son de algún metal noble sin modificar, tal como oro, que puede detectar cambios de concentración del ácido sulfhídrico; o como platino, paladio o rutenio, que pueden ser utilizados para la detección de hidrógeno [9].

2.1.4.2 Transductores Amperométricos

Este tipo de dispositivos se basan en la aplicación de un potencial fijo sobre un electrodo de trabajo, generalmente de platino, oro o grafito, respecto a un electrodo de referencia. Un tercer electrodo, denominado auxiliar, es necesario en la mayoría de los casos para completar la celda electroquímica. También es posible realizar análisis basados en técnicas voltamperométricas, variando el potencial de trabajo de forma controlada. Los transductores amperométricos se fundamentan en la proporcionalidad existente entre la concentración de una determinada especie electroactiva y la corriente eléctrica registrada al oxidarse o reducirse sobre la superficie de un electrodo polarizado. Esta relación intensidad-concentración se comporta según el siguiente modelo que proviene de la Ley de Fick [9].

$$I = nFAD_o \frac{\delta(C_o(o, t))}{\delta x}$$

A: es el área del electrodo de trabajo

D_o: son el coeficiente de difusión

C_o: Concentración del analito, respectivamente

x : representa la distancia de la doble capa.

En el caso de que la solución esté agitada constantemente, se puede considerar que 'x' se mantiene constante y se corresponde con el tamaño de la capa de difusión. Así, la ecuación anterior puede simplificarse obteniéndose una relación lineal entre la intensidad medida y la concentración del analito.

$$I = \frac{nFAD_o}{\delta} C_o$$

2.1.4.3 Transductores potenciométricos

Cuando una reacción redox toma lugar en la superficie de un electrodo in una celda electroquímica, se desarrolla un potencial en la interface electrodo-electrolito. Este potencial puede ser usado para cuantificar la actividad(o concentración) de especies que participan en la reacción formando los sensores potenciométrico. La reacción de reducción ocurre en la superficie del cátodo y es

definido como reacción de semicelda. En el equilibrio termodinámico, la ecuación de Nernst es aplicable y se expresa como [11]:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln(a_i + \sum_{i,j} k_{i,j}^{pot} \cdot a_j^{z_i/z_j})$$

a_i : Actividad del ión principal.

a_j : Actividad del ión interferente.

Z_i y Z_j : Cargas de los iones principales e interferentes.

$k_{i,j}^{pot}$: Coeficiente de selectividad.

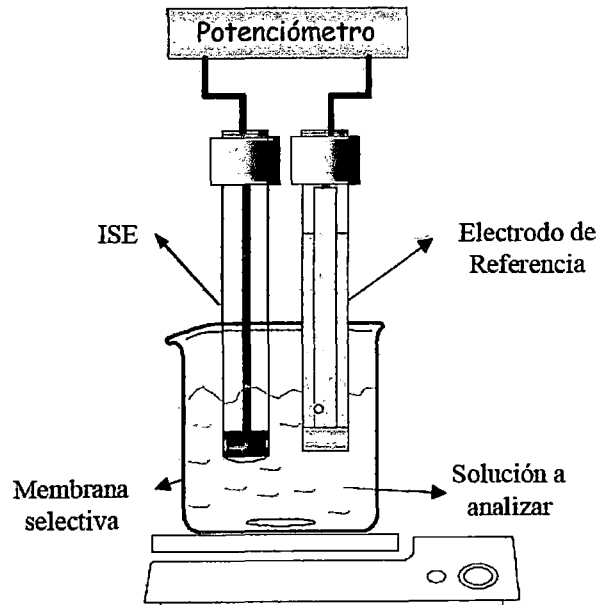


Figura 7. Diagrama de un sistema potenciométrico.

Tabla 3. Aplicaciones de los sensores electroquímicos.

Método Electroquímico	Tipo de Sensor	Naturales del elemento sensible	Especie medida
Potenciométrico	Electrodo redox	Pt, grafito, carbono vitrificado	Todos los sistemas redox
	Electrodo de pH	Vidrios especiales Metal/oxido: Sb/Sb ₂ O ₃ / Sb ₂ O ₅ H ⁺ Membrana Cationica	H ⁺
	Electrodos específicos	Vidrios especiales líquido	Na ⁺ ; K ⁺
		Membranas de intercambiador	NH ₄ ⁺ ; Ca ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻
		Membrana policristalina	Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , O ₂
Membrana de difusión gaseosa+ electrodo de pH	NH ₃ , CO ₂ , SO ₂ , H ₂ S		
Polarográficos	Electrodo redox	Hg, Pt, C, Au	Especies oxidadas o reducidas en disolución
	Electrodo enzimático	Membrana con enzima inmovilizada	Glucosa, urea
	Electrodo de O ₂	Membrana de difusión gaseosa	O ₂
Conductiméricos	Células de medida de conductividad o resistividad	Pt, grafito, acero inoxidable	Especies ionizables en disolución

2.1.5 Electrodo selectivos de Iones

La mayor aplicación de este tipo de sensores potenciométricos es la fabricación de *electrodos selectivos de iones* (ISE's). Un electrodo selectivo consta de una membrana cuyo potencial indica la actividad del ion determinado en la solución. La membrana de ISE's consiste de una solución electrolítica líquida, sólida o electrolitos vítreos que usualmente tiene una conductividad electrónica insignificante bajo las condiciones de media [12].

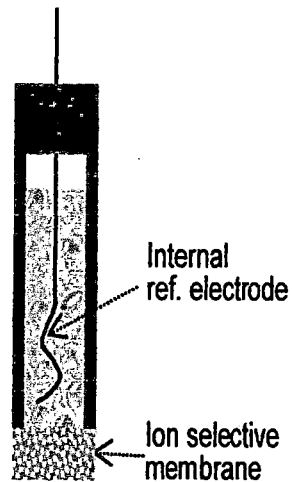


Figura 8. Diagrama de un ISE.

2.1.5.1 Propiedades de las membranas selectivas de iones.

Todas las membranas selectivas de iones presentan propiedades comunes que dan origen a su sensibilidad y selectividad hacia ciertos cationes y aniones. Entre estas propiedades están las siguientes [13]:

Mínima solubilidad: Una propiedad necesaria de un medio selectivo de iones es que su solubilidad en las soluciones de analito, generalmente acuosas, se aproxime a cero. Por consiguiente, muchas membranas están formadas por moléculas grandes o grupos de ellas, como los vidrios de sílice o las resinas poliméricas. Los compuestos inorgánicos iónicos de baja solubilidad, como los haluros de plata, también se pueden convertir en membranas.

Conductividad eléctrica: Una membrana debe presentar algo de conductividad eléctrica, aunque sea pequeña. En general, esta conducción toma la forma de migración de iones con una sola carga en el interior de la membrana.

Reactividad selectiva con el analito: La membrana o alguna de las especies contenida en la matriz de la membrana debe ser capaz de unirse en forma selectiva con los iones del analito. Hay tres tipos de uniones: por intercambio iónico, por cristalización y por complejación. Los dos primeros son los más comunes.

2.1.5.2 Tipos de electrodos selectivos de iones

Los electrodos selectivos de iones se clasifican de acuerdo al material de la membrana: vidrio, estado sólido y matriz sólida (intercambio iónico líquido).

2.1.5.2.1 Electrodos de membrana de vidrio

Pertencen a los electrodos de vidrio que están en la categoría de sitio fijo de los electrodos de membrana de intercambio iónico. Esto quiere decir que los sitios activos en la superficie o en la capa hidratada del vidrio, no están libres para desplazarse durante el tiempo en que se realiza la medición. El potencial del electrodo resulta de una combinación de factores de intercambio catiónico y movilidad catiónica que conducen a una acumulación de carga en la interfase vidrio-disolución. La relación de selectividad observada de estos electrodos es el producto de la constante de equilibrio de intercambio iónico entre los sitios y la disolución, y la relación de movilidad de los iones que se intercambia en la capa hidratada del vidrio. Por lo tanto, las propiedades de selectividad de un electrodo determinado pueden optimizarse ajustando estos parámetros mediante la alteración de la composición del vidrio [13].

2.1.5.2.2 Electrodos de estado sólido

Los sensores de estado sólidos no vítreos sustituyen la membrana de vidrio por una membrana iónicamente conductora. El cuerpo del electrodo está compuesto por una formulación epóxida químicamente resistente. Unida al cuerpo del electrodo se encuentra la membrana sensora, que se compone de un material único, puro, no poroso, con superficie homogénea en forma de espejo de baja microporosidad, que mantiene en un mínimo la retención de la muestra. Los factores que intervienen en el comportamiento electroquímico de los ISE han sido estudiados ampliamente. Sin embargo, en el caso de los ISE-CS, aún no es claro el efecto que las características de la membrana selectiva ejercen sobre el comportamiento de este tipo de sensores [8].

2.1.5.2.3 Electrodos de matriz sólida o líquida

La membrana sensora de un electrodo de matriz sólida usa un intercambiador de iones permanente enclavado en un material de plástico, fijado al cuerpo del electrodo. La membrana separa la disolución interna de llenado y de referencia respecto de la disolución externa de la muestra [13].

2.1.6 Electroodos modificados químicamente

Los electrodos modificados químicamente pueden definirse como poderosos sensores, obtenidos por la modificación deliberada de la superficie o de la matriz del material del electrodo con un reactivo seleccionado (monomérico o polimérico) que gobierna sus propiedades electroquímicas [14].

La manipulación de la composición molecular del electrodo pretende mejorar su sensibilidad, selectividad y estabilidad, permitiendo obtener una respuesta a medida de las necesidades analíticas. Por tanto, lo que se busca es un control deliberado de la estructura molecular de la superficie, con la intención de hacer el electrodo a medida para encontrar aplicaciones específicas, y conseguir que la reacción electroquímica deseada sea más rápida y simple.

Al inmovilizar un producto químico, sus propiedades físicoquímicas y químicas son transferidas a la superficie del electrodo, por lo que primero debe seleccionarse cuál va a ser el reactivo químico inmovilizado, o más bien, cuáles son sus propiedades deseadas (agentes de transferencia electrónica, centros quirales, catálisis o mediadores de transferencia electrónica para la reacción con un sustrato, funcionalidad para atrapar moléculas o iones traza de disoluciones para su análisis tras la preconcentración, etc.). A continuación se mencionara los componentes usados en la elaboración del sensor para detectar cianuro.

2.1.6.1 Pasta de carbono

Entre los sensores modificados químicamente se encuentran los llamados sensores de pasta de carbón químicamente modificados. La pasta de carbón se prepara por simple mezcla de las cantidades apropiadas de modificador o especie electroactiva, grafito o carbón en polvo y un disolvente líquido apropiado. El disolvente debe poseer una baja volatilidad, pureza respecto a

impurezas electroactivas y una muy baja solubilidad en el medio a emplear. Generalmente se emplea bromoformo, α -bromonaftaleno o aceite mineral (nujol). La adición de nujol o parafina disminuye la alta corriente residual del polvo de grafito, pero también el porcentaje de la transferencia electrónica. La elección del grafito a utilizar no debe ser un parámetro crítico, aunque los de tipo arenoso no deben emplearse por presentar una superficie rugosa. De hecho este tipo de sensores presentan menores resistencias óhmicas que los preparados con membranas poliméricas [15].

2.1.6.2 Grafito

El grafito es un material que está compuesto por láminas de átomos de carbono en cuyo interior, dichos átomos se mantienen unidos por enlaces covalentes formando anillos de seis átomos de carbono. La estructura cristalina más común del grafito es la hexagonal, alineándose las láminas alternadas en una disposición abab, de tal modo que si se miran las capas en secuencia, se ve que la mitad de los átomos de C están en línea con los átomos tanto del plano superior como inferior, y la otra mitad se encuentra situada encima y debajo del centro de los anillos. La estructura laminar interna del grafito explica una de sus propiedades más interesantes: su capacidad para conducir la electricidad. Láminas de átomos de C pueden deslizarse unas sobre otras, el grafito es un excelente lubricante, además de poseer la capacidad de absorber moléculas de gas debido al deslizamiento laminar. De las formas alotrópicas del C, el carbono diamante es el más estable desde el punto de vista termodinámico, sin embargo, el grafito es cinéticamente más reactivo que él, debido a la pequeña separación existente entre las láminas de C de la estructura. Se sabe que el grafito es capaz de reaccionar con gran cantidad de elementos, desde los metales alcalinos hasta los halógenos y los halogenuros metálicos. En los productos de reacción resultantes se conserva, en esencia, la estructura cristalina del grafito, ya que los átomos o iones que se introducen en ella, se acomodan dentro de las capas en una relación estequiométrica [16].

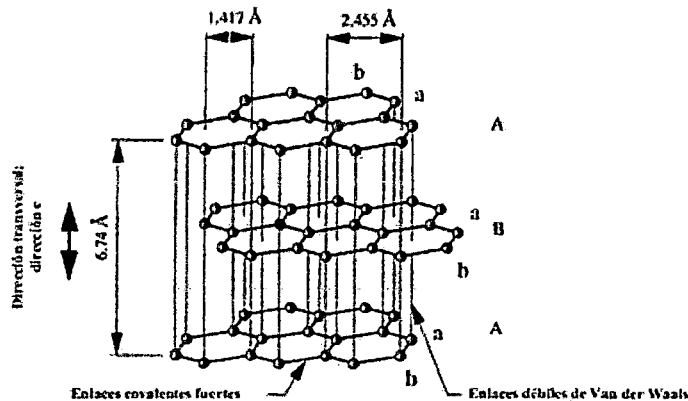


Figura 9. Estructura cristalográfica hexagonal del grafito.

2.1.6.3 Nanotubos de carbono (CNT)

Los nanotubos de carbono han generado un gran interés debido a sus excepcionales propiedades físicas: tamaño pequeño, baja densidad, alta dureza, alta solidez, y unas excelentes propiedades electrónicas y térmicas. Los nanotubos de carbono (CNT) se dividen en dos categorías generales según el número de tubos concéntricos que los conforman. Una de ellas es el nanotubo de pared única (SWCNT: single wall carbon nanotube), que consiste en una red de paneles de átomos de carbón y se puede imaginar como una hoja de grafito enrollada en forma de cilindro, y cuyo diámetro típicamente varía entre 1 y 5 nm. La otra forma es el nanotubo de paredes múltiples (MWCNT: multi wall carbon nanotube), que son un ensamblaje coaxial de cilindros de grafito. Éstos pueden llegar a tener 50 capas, con un diámetro interno típico entre 1.5 y 15 nm y un diámetro externo entre 2.5 y 30 nm. De las dos categorías, los SWCNT tienen propiedades físicas más estables, sin embargo el proceso tecnológico para su obtención es más complejo y notablemente caro (comparado con los MWCNT), lo que representa una alta barrera para su utilización industrial [16]. La estructura electrónica de los CNTs puede ser metálica o semiconductora dependiendo de su diámetro y quiralidad. Esta diversidad de propiedades electrónicas abre una posibilidad para la obtención de nuevas estructuras nanoelectrónicas, como nanocables o uniones metal/semiconductor formadas de combinaciones metálicas y semiconductoras de nanotubos [16].

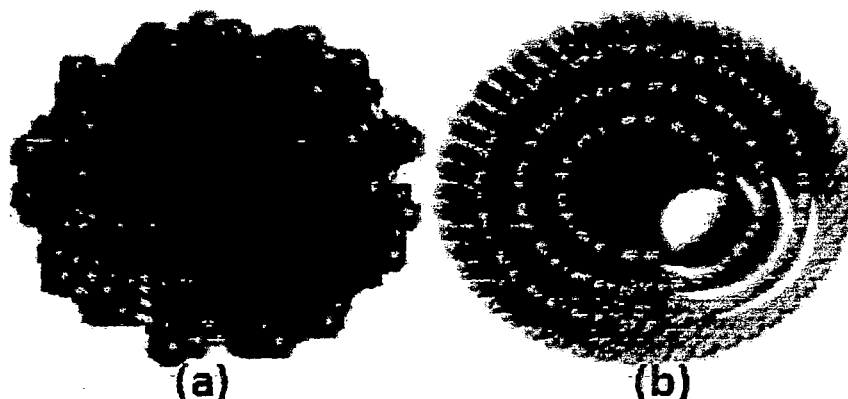


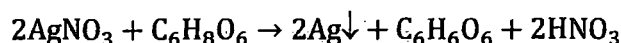
Figura 10. (a) SWCNT y (b) MWCNT.

2.1.6.4 Micropartículas de plata y sulfuro de plata

2.1.6.4.1 Propiedades Químicas de la plata

Plata es un metal blanco y dúctil, en la naturaleza se encuentra depositado como mineral o asociado con otros elementos. Argentita es el principal compuesto con plata que es extraído con cianuro, reducción de zinc o procesos electrolítico. Algunos compuestos de plata son extremadamente fotosensibles y son estables en aire y agua, excepto cuando se exponen a compuestos de azufre [17]. Existen distintas formas de plata, entre ellos, el polvo de plata.

Es conocido que el polvo de plata tiene un amplio rango de aplicación, entre ellos puede ser usado como pasta conductora. Posee alta conductividad eléctrica, punto de fusión relativamente alto, alta resistencia a la oxidación [18]. Hay varios métodos para la preparación de polvo de plata, entre ellos tenemos reducción química. La reducción química es un método preferible en término de morfología del polvo y la eficiente producción en masa [17]. Entre ellos incluye la reducción de AgNO_3 usando hidracina, ácido ascórbico, alcohol polivinílico [18]. Se presenta la siguiente reacción de reducción química para la formación de polvo de plata:



Se propone diversos mecanismos de formación de partículas de plata, se da a partir de [18]:

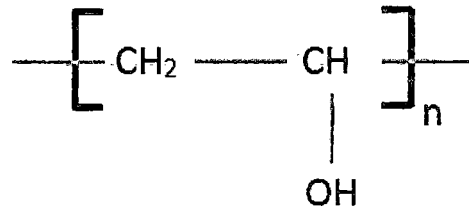
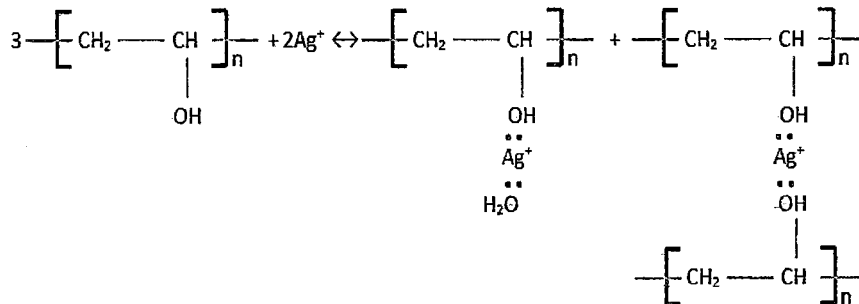
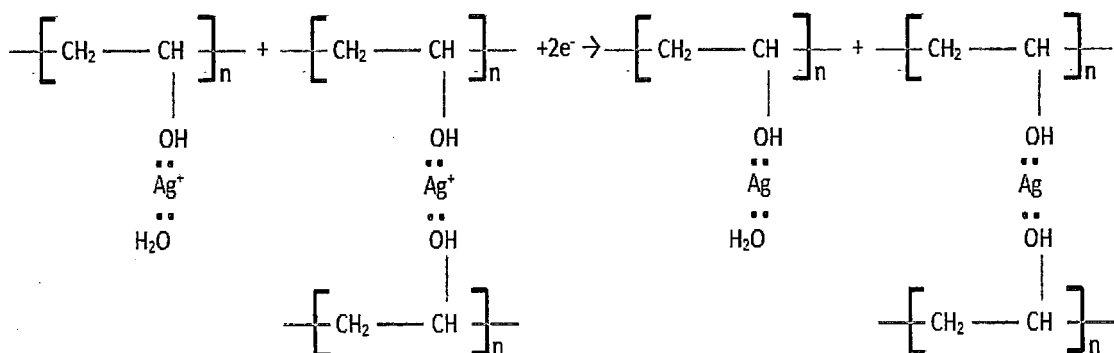


Figura 11. Estructura del PVP.
(n) Número de polimerización.

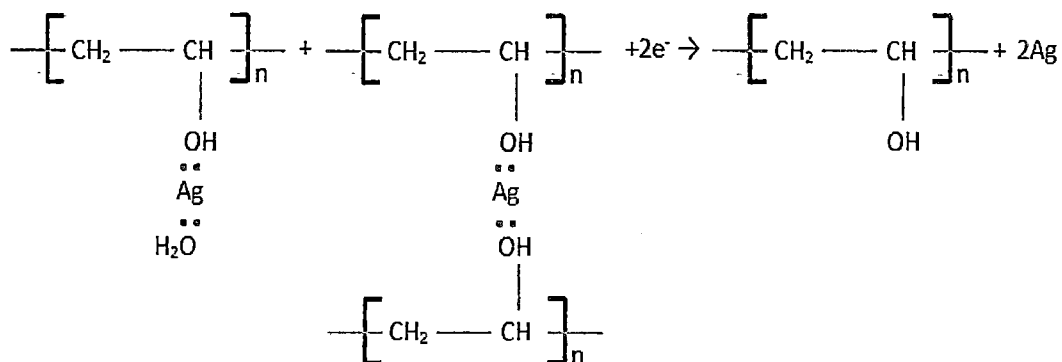
Es conocido que Ag^+ tiene un orbital híbrido sp con el cual puede aceptar par de electrones del átomo de O del hidróxido del PVA formando un enlace coordinado. La reacción of PVA con ion Ag^+ .



Secuencialmente el ácido ascórbico puede reacciona con el complejo de ion Ag y el PVA. Dando como resultados, Ag^+ es reducido a Ag.



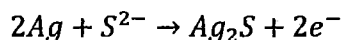
Las micropartículas de plata se separa del complejo de plata y PVA lavándolo con agua o etanol .La reacción se muestra a continuación:



2.1.6.4.2 Propiedades químicas de sulfuro de plata

Sulfuro de plata es un material iónico-conductor, como muchas sales de plata, a temperatura ambiente, el Ag_2S exhibe mayor conductividad iónica de iones plata con respecto a los sus compuestos de haluros [19].

En solución básica, plata reacciona con sulfuro formando sulfuro de plata según la reacción química:



Es posible que la plata reaccione con OH^- produciendo Ag_2O según la ecuación:

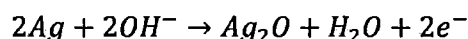


Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de plata y sulfuro de plata [17]

Propiedades	Ag	Ag_2S
Nombre alternativo	Argetum,	Acanthite, argentous
Estado físico	Sólido metal	Sólido negro-gris
Temperatura de ebullición	2212°C	Descompone a 810°C
Solubilidad en agua (20°C)	Insoluble	Insoluble
Solubilidad en solventes orgánicos/ácidos	Soluble en HNO_3 pero no en H_2SO_4	-
Densidad	10.5 g/cm ³	7.33 g/cm ³

2.1.6.4.3 Estructura tipo Core-shell

Normalmente, la capa del metal se encuentra sometida a presión (strain) y, por tanto, puede presentar importantes propiedades catalíticas. Con la estructura core-shell se consigue aumentar la actividad del metal utilizado en la superficie, en comparación con las partículas monometálicas del mismo. Esta mejora de la actividad se puede atribuir a los cambios electrónicos, estructurales y morfológicos inducidos en las nanopartículas core-shell. Esto implica que las propiedades catalíticas de un metal se pueden modificar seleccionando un metal apropiado como núcleo. Un esquema representativo de la estructura core-shell se presenta en la Figura 12 [20].

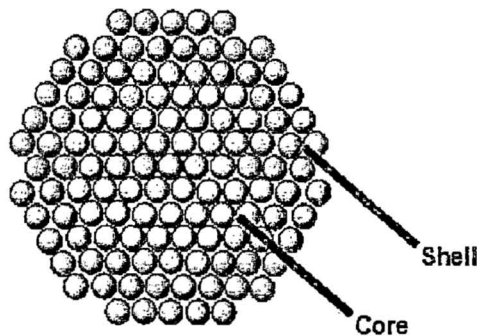


Figura 12. Representación Core-Shell.

La relación entre el diámetro total de las partículas core-shell (D_{CS}) y el volumen necesario a agregar de la sal metálica que se quiere usar como shell, viene dado por:

$$D_{CS} = D_{core} \left(1 + \frac{\bar{V}_{shell}[shell]V_{shell}}{\bar{V}_{core}[core]V_{core}} \right)^{1/3}$$

Donde D_{core} y V corresponden al diámetro de las partículas utilizadas como semilla y al volumen molar del metal correspondiente. Los términos de concentración, se refieren a las disoluciones de los precursores correspondientes. Así, el porcentaje en peso de ambos metales en las estructuras core-shell puede ser controlado mediante la variación de la relación de los volúmenes de los mismos, obteniéndose nanopartículas bimetálicas de distinta composición. [20].

2.1.7 Mecanismo de sensado del Ag/Ag₂S

Un estudio del sensor de alambre de Ag/Ag₂S en la interfase electrodo-solución permite comprender el mecanismo de detección de cianuro como se muestra en la figura 54. El sensor sumergido en solución de cianuro promueve la migración de estos iones hacia la interfase debido a un gradiente de concentración. Por ello, los iones cianuro se trasladan a la interfase donde se adsorben en el electrodo sin modificación de superficie con lo cual se genera un potencial según la ecuación siguiente [37], [21]:

$$E = E_0 + \eta + \frac{nR}{TF} \text{Log}[\text{CN}^-]$$

E_0 : Potencial según la ecuación de Nernst

η : Potencial debido a la polarización

Este potencial dependerá de la concentración de cianuro, por ello se registrara mayor potencial cuando mayor sea concentración de cianuro. Este comportamiento seguirá un patrón donde el potencial (E) y $-\text{Log}[\text{CN}^-]$ tendrán una correlación lineal.

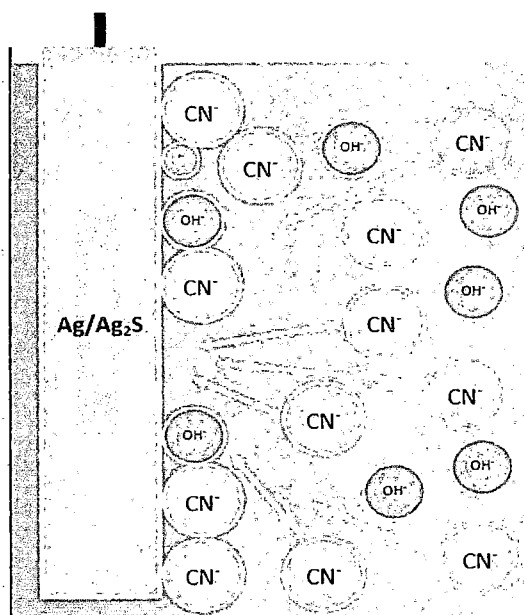


Figura 13. Diagrama del sensor de Ag/Ag₂S en solución de CN⁻.

2.2 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.2.1 Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica que presenta la sensibilidad apropiada para el estudio del comportamiento de la interface electrodo-disolución. Mediante esta técnica, se obtiene información sobre los cambios de los estados de oxidación de las especies que conforman el electrodo y las especies electroactivas que se encuentran en la superficie del electrodo. El voltagrama es una representación gráfica potencial-corriente que se obtiene polarizando el electrodo de trabajo (ET) frente a un electrodo de referencia mediante un generador de señales y un potenciostato. La polarización del electrodo se impone mediante el potenciostato desde un valor de potencial inicial a otro final incrementando su valor a una determinada velocidad de barrido; después del cual el sentido del barrido se invierte completando el ciclo. La diferencia de potencial entre el ET y electrodo de referencia (ER) condiciona el flujo de una corriente (i) entre el ET y el contraelectrodo (CE) para compensar las cargas, la corriente que circula en la celda se registra como respuesta y está relacionado con las características propias de la interfase, electrodo y disolución [22].

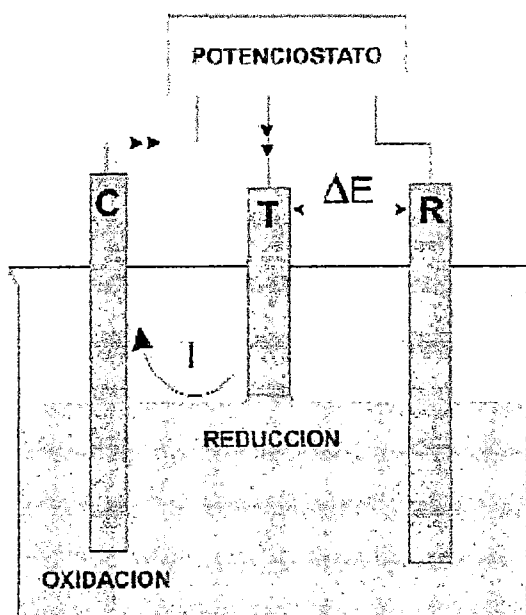


Figura 14. Esquema de un sistema de voltametría cíclica.

En la figura 15, se muestra la respuesta de corriente cuando 6mM de $K_3Fe(CN)_6$ y 1M de KNO_3 se somete a voltametría cíclica.

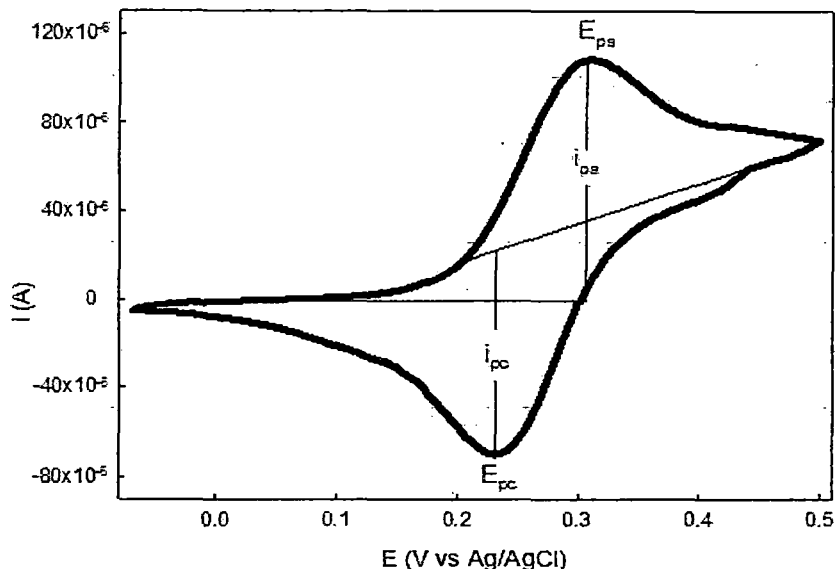
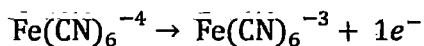


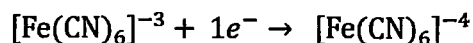
Figura 15. Voltametría cíclica de una solución de 6mM $K_3Fe(CN)_6$ y 1M de KNO_3 .

Al potencial de -0.1V se observa una pequeña corriente catódica, que inmediatamente llega a cero cuando continúa el barrido. Esta corriente negativa inicial proviene de la reducción del agua para dar hidrógeno. No se observa corriente de 0.0 y 0.1V ya que no hay especies reducibles u oxidables en ese intervalo. Cuando el potencial alcanza valores más positivos que 0.1V se desarrolla una corriente anódica debido a la oxidación hexacianoferrito (II) a ión hexacianoferrato (III). La reacción anódica es:



A medida que se aumenta a potenciales superiores a 0.1V hay un crecimiento de la corriente debido a que la concentración superficial de iones hexacianoferrito se incrementa. En el punto 0.5V se invierte la dirección de barrido siendo la corriente aun anódica, una vez que el potencial va disminuyendo la corriente cae a cero, y de anódica pasa a convertirse en catódica. Esta nueva corriente de carácter catódico es el resultado de la reducción del hexacianoferrato que se ha

ido acumulando en las cercanías de la superficie en el transcurso del barrido directo. La reacción catódica es :



Esta corriente catódica produce un pico y después disminuye a medida que el hexacianoferrato acumulado se consume en la reacción catódica. Esta técnica voltamperométrica es usada, principalmente, como herramienta para análisis cualitativo. Los parámetros principales que permiten la identificación del analito son: el potencial de pico anódico (E_{pa}), el potencial de pico catódico (E_{pc}), la corriente de pico anódica (I_{pa}) y la corriente de pico catódica (I_{pc}).

2.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Se basa en la medida de la atenuación que sufre un haz de luz después de atravesar una muestra (modo de transmisión) o después de reflejarse sobre la superficie de la muestra (modo de reflexión). Esta atenuación se debe a una absorción de radiación por parte de la muestra promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado [20]. Mediante la técnica DRX es posible identificar las especies cristalinas y las fases que son características del material constituyente del electrodo. Esta técnica emplea radiación electromagnética de Rayos X de longitudes de ondas muy pequeñas, aproximadamente de 1 Å y del mismo orden de magnitud de las distancias interatómicas, ello significa que el haz incidente puede ser difractado del material al cual incide formando un espectro. Si el material tiene estructura cristalina, el espectro formado tendrá características únicas constituyéndose en la "huella digital" del material estudiado, la estructura puede determinarse comparando la posición e intensidad de los picos con patrones disponibles en la base de datos [19]. El DRX es en la actualidad de primordial importancia en la elucidación de estructuras de productos naturales complejos tales como esteroides, vitaminas y antibióticos. También proporciona un método adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos [23].

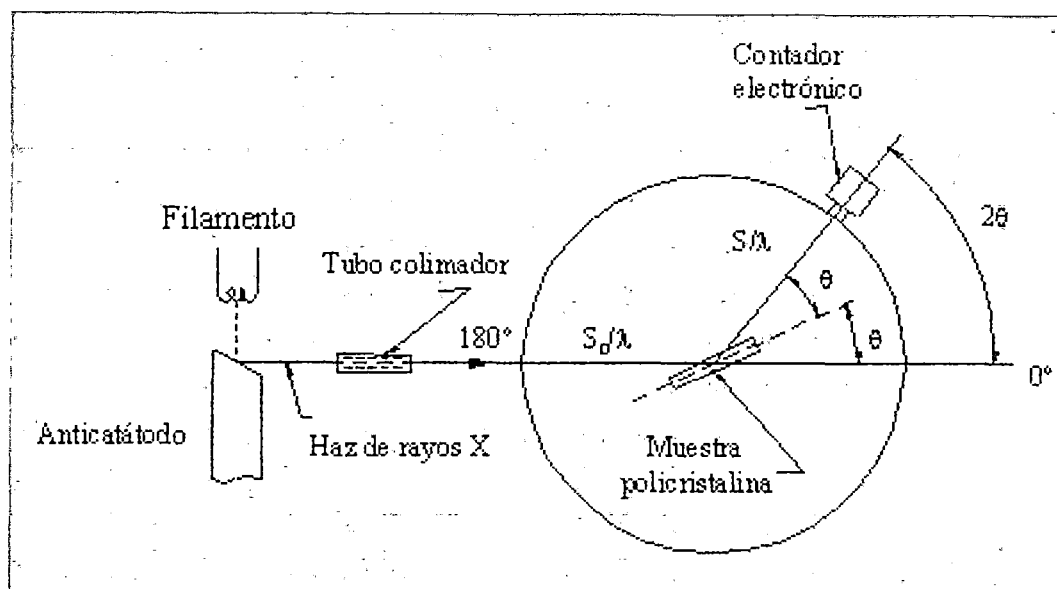


Figura 16. Esquema de un Difracción de Rayos X.

2.2.3 Fluorescencia de Rayos X

Es una técnica para la determinación cuantitativa y cualitativa de la concentración de elementos en una amplia variedad de tipos de muestras [24]. Consiste en el bombardeo de los átomos con fotones de alta energía, el cual provoca que los electrones de las orbitas internas de los átomos salten al exterior. Este proceso se llama efecto fotoeléctrico y genera la formación de un ión positivo atómico. Los electrones de las orbitas externas de este ión se desplazan a ocupar la vacante en orbitas internas, así el exceso de energía se libera en forma de un fotón de rayos x secundario. De esta manera se inicia una serie de desplazamientos de electrones de las orbitas externas a las internas. Los detectores de rayos X recogen todos los fotones emitidos por muestra y analizan sus energías. La energía de fotones secundarios emitidos por la muestra es única para los átomos que la componen. Al ser energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomo, la radiación X emitida será característica para cada elemento [25].

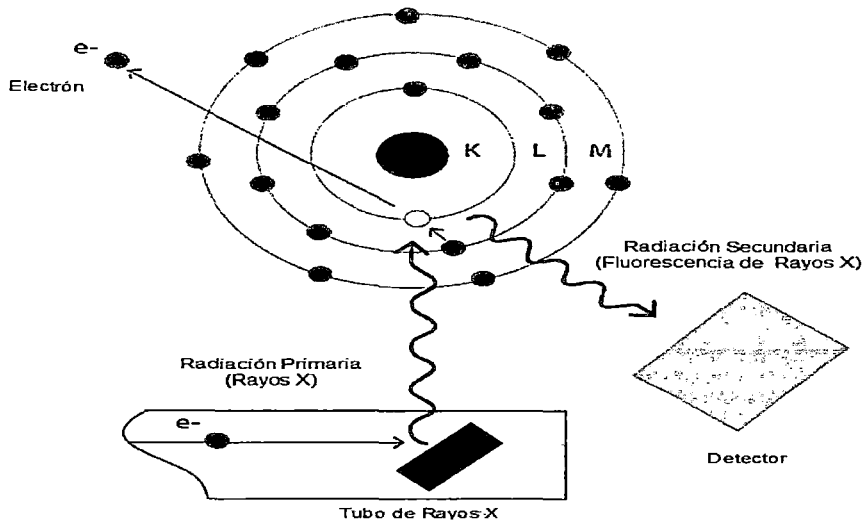


Figura 17. Principio de medición por Fluorescencia de Rayos X.

2.2.4 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

La Microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite visualizar la morfología de muestras sólidas sobre el límite físico de la óptica (500X-1000X). La técnica emplea una fuente de emisión de electrones, generalmente de wolframio o lantano; con el haz de electrones acelerados se impacta los átomos de la superficie del material barriendo con el haz el área a examinar produciendo diferentes señales, entre las más importantes se tienen: electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X [21].

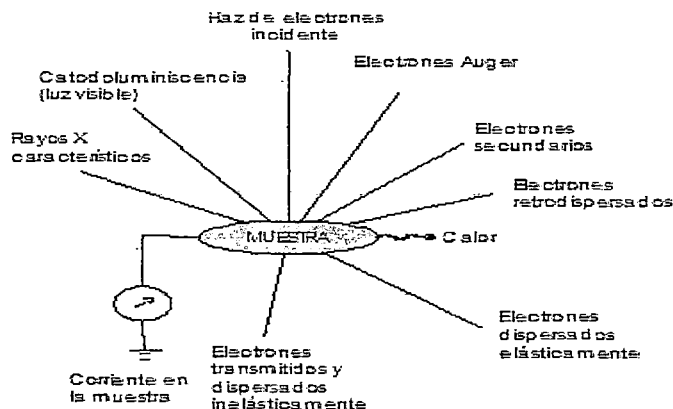


Figura 18. Interacción de haz de electrones y las señales emergentes.

Los electrones retrodispersados proceden, en su mayoría, del haz incidente que rebota del material después de diferentes interacciones, aunque es imposible saber si proceden del haz incidente o del material examinado, su energía es superior a 50 eV y la profundidad del sitio de la que proceden es mayor que la de los electrones secundarios. Esta profundidad viene a ser alrededor de 0.3 veces la profundidad de penetración del haz incidente, que depende de la energía del haz y del número atómico (Z) medio de la zona de interacción. Esta profundidad puede ser del orden de centenas de nanómetros. La intensidad que recibe el detector es dependiente del número atómico por lo que es posible distinguir diferentes fases con composición química distinta, las zonas más claras corresponderán a números atómicos más elevados y las zonas más oscuras a de menor número atómico [21].

Los electrones secundarios corresponden a los electrones que son expulsados del material y tienen energía inferior a 50 eV, estos electrones de baja energía pierden velocidad al desplazarse hacia el exterior de la muestra debido a las diferentes interacciones, de tal manera que solo los electrones de la superficie tienen mayor probabilidad de escapar y llegar al detector, estos electrones se emplean para formar las imágenes [21].

Los Rayos X provienen de la muestra como consecuencia del efecto de la interacción con un haz de electrones de alta energía, el resultado es un ión en estado excitado, debido a los procesos de relajación o des-excitación, el ión cede energía para volver a su estado normal o fundamental. El proceso más probable, en la mayoría de los casos, es una serie de transformaciones que tienen como resultado que un electrón de una capa descienda a la vacante de la capa interna. Cada caída está asociada a la pérdida de una determinada cantidad de energía que es la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos comprendidos en el proceso. Esta energía es expulsada en forma de Rayos X. De esta manera la energía de la radiación indica el elemento químico del que proviene [21].

La adquisición de un espectro de Rayos X consiste en recoger durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de RX que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía y se presenta

usualmente en un gráfico como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en Kiloelectronvoltios (KeV), y el eje vertical número de cuentas o intensidad [21].

2.2.5 Fisisorción de N₂

La absorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77K) representa la técnica más usada para determinar el área superficial de los catalizadores además de caracterizar la textura de los poros. El área superficial, el tamaño y volumen de poros son importantes para la impregnación del catalizador ya que permite conocer la cantidad de solución exacta para su impregnación [26].

2.2.5.1 Parámetros morfológicos de sólidos porosos

El conocimiento de los parámetros morfológicos de los sólidos, permiten el entendimiento de la evolución del catalizador durante su preparación y nos brinda información útil para modificar el método con el fin de obtener los resultados deseados, además de que el área superficial afecta fuertemente la actividad catalítica, ya que los procesos catalíticos se llevan a cabo en la superficie del catalizador. La mayoría de los catalizadores son sólidos porosos y generalmente contienen uno o más grupos de poros, cuyo tamaño y forma dependen del método de preparación. Los porosos se clasifican en diferentes tipos dependiendo su tamaño [27].

- Diámetro de poro < 0.7nm: sólidos ultramicroporosos
- 0.7nm < diámetro de poro < 2nm: sólidos microporosos
- 2nm < diámetro de poro < 50nm: sólidos mesoporosos
- Diámetro de poro > 50nm: sólidos macroporosos

Los poros pueden tener forma regular, pero es más común que esta sea irregular, para representarlos se usan formas geométricas, entre los más comunes tenemos:

- Cilindros: característicos de los óxidos de magnesio y aluminio
- Placas: presentes en el carbón activado y en la arcilla

- Hueco entre esferas solidas: característico de los sólidos obtenidos por sol-gel o cúmulos de nanopartículas.

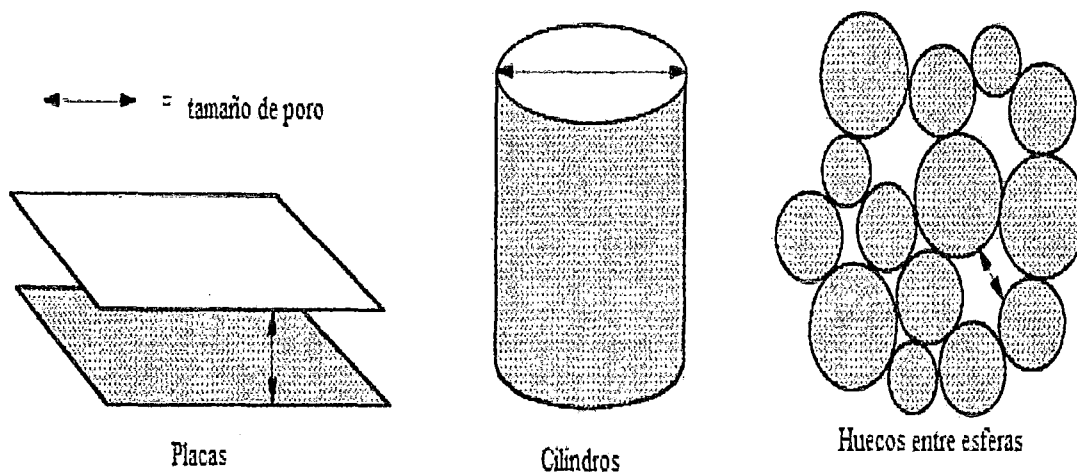


Figura 19. Modelos comunes de poros.

Estos modelos asumen que cada poro tiene un tamaño uniforme a lo largo de si mismo, pero por lo general presentan forma de "botella", en la que el cuerpo del poro es más grande que la boca del poro o contrario. Es decir, en forma de embudo. Por otro lado, el termino de poro depende del método empleado para conocerlo, entonces para identificar la textura del sólido se debe considerar la distribución del tamaño, que es la relación del volumen con el tamaño del poro. Cada poro puede estar aislado o conectado a otros poros en una red porosa, los poros pueden ser [26]:

- Cerrado: sin acceso al exterior
- Ciegos: abierto por un extremo
- Transversales: Abiertos por ambos extremos

El conocimiento de los parámetros morfológicos es usado para comprender el comportamiento del catalizador en la reacción en el ambiente. Ya que el proceso catalítico toma lugar sobre la superficie del catalizador, entonces si el área es firme afectará la actividad catalítica.

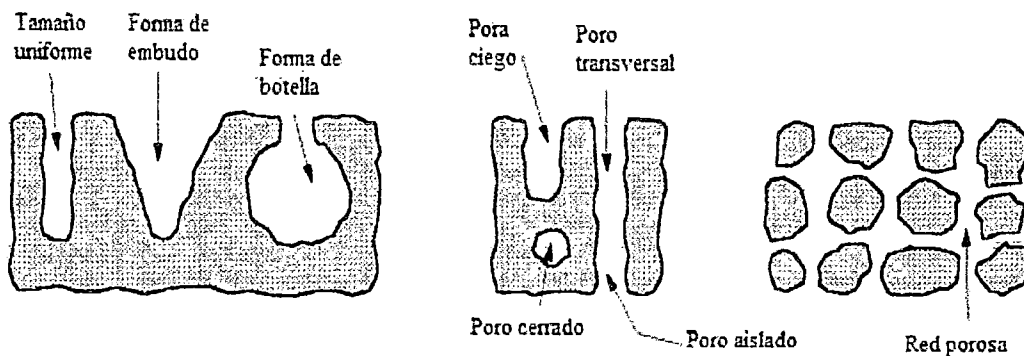


Figura 20. Tipos de poros.

El conocimiento de los parámetros morfológicos es usado para comprender el comportamiento del catalizador en la reacción en el ambiente. Ya que el proceso catalítico toma lugar sobre la superficie del catalizador, entonces si el área es firme afectará la actividad catalítica.

2.2.5.2 Isotermas de adsorción de N_2 (BET)

La base de la fisisorción de N_2 , es la determinación de la isoterma de adsorción de N_2 , que es la grafica de volumen de N_2 adsorbido contra la presión relativa. La forma de ésta depende de la textura del sólido poroso. De acuerdo a la IUPAC se distingue la clasificación de 6 tipos, pero solamente 4 son usados en la caracterización de catalizadores, los cuales se describen a continuación [26]:

1) Sólidos Macroporoso (tipo II): A baja presión relativa prevalece en el proceso de formación de una monocapa de moléculas adsorbida, mientras que a eleva presión relativa se lleva a cabo una adsorción de multicapas, el grosor del adsorbato aumenta progresivamente hasta que se alcanza la presión de condensación.

2) Sólidos Mesoporoso (tipo IV): A baja presión relativa el proceso no difiere de lo que sucede en los sólidos macroporosos, a elevada presión relativa la adsorción en mesoporo conduce a al formación de multicapa hasta q toma lugar una condensación según las reglas de Kelvin (mesoporos más largo <> mayor

presión), lo que origina un aumento de volumen adsorbido más pronunciado. Los mesoporos se llenan mientras la adsorción continua en la superficie externa. La mayoría de los óxidos y catalizadores son mesoporosos.

3) Sólidos Microporoso (tipo I): La adsorción se lleva a cabo a bajas presiones relativas debido a la fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato. Para completar el llenado se requiere de un poco más de presión, que es favorecida por la interacción de las moléculas. Una vez llenado los microporos, la adsorción continua en la superficie externa siguiendo la conducta descrita para los sólidos meso y macroporoso. Esta isoterma es característica del carbón activado y las zeolitas.

4) Sólidos Ultramicroporoso (tipo IV): Por la presión a la que se lleva a cabo la adsorción depende de la interacción superficie-adsorbato, si el sólido es energicamente uniforme, el proceso de adsorción ocurre completamente a una presión bien definida.

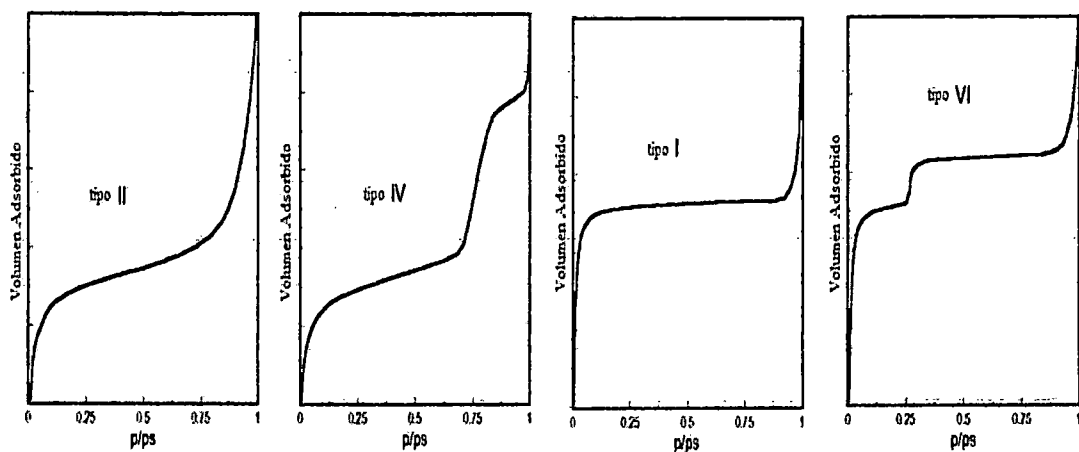


Figura 21. Tipos de isothermas de adsorción de N₂ usados comúnmente en la caracterización catalítica.

2.3 EVALUACIÓN DE PARAMETROS DEL SENSOR POTENCIOMÉTRICO

2.3.1 Precisión

La precisión se define como el grado de concordancia entre los resultados de ensayos independientes obtenidos en unas condiciones definidas. Así pues, la precisión evalúa la dispersión de los resultados que se obtienen al realizar medidas replicadas sobre una misma muestra [28].

Dado que el número de factores que pueden afectar a la precisión de los resultados es elevado, al evaluar la precisión de un método analítico es conveniente distinguir entre unas condiciones de mínima variación de los factores de influencia y unas condiciones de máxima variación de los mismos. Es lo que normalmente se conoce como condiciones de repetibilidad y de reproducibilidad, respectivamente [29].

Repetibilidad: aquellas en que las medidas se llevan a cabo aplicando el mismo método a un mismo material, en el mismo laboratorio, con los mismos equipos y reactivos, el mismo operador y en un intervalo corto de tiempo.

Reproducibilidad: Cuando las medidas se obtienen con el mismo método, sobre las mismas muestras, pero en laboratorios distintos, lo cual presupone reactivos, equipos, condiciones ambientales y operadores distintos.

2.3.2 Recta de Calibrado

La relación más importante en una determinación analítica, es la que se establece entre la variable dependiente, que es la señal medible y la variable independiente, que es la concentración [28].

El proceso por el que se obtiene la línea o recta de calibrado se conoce como calibración. Las relaciones que se pueden establecer entre ambas variables, son:

- Relación funcional: Ninguna variable está sujeta a error aleatorio.
- Correlación: Ambas variables están sujetas a error aleatorio.
- Regresión: Una de las variables está sujeta a error aleatorio y la otra no.

El modelo que se debería usar estrictamente en la calibración es la correlación porque tanto la concentración como la señal analítica están sujetas a errores aleatorios. No obstante, el error susceptible de cometer al preparar los patrones,

es despreciable frente a los que comete el instrumento de medida, por lo que el modelo seguido es la regresión [28].

En la regresión, la relación que se establece entre las variables puede ser lineal o cuadrática. La relación más sencilla y usada es la relación lineal. En la regresión lineal, el modelo correspondiente es:

$$y=mx$$

m: Sensibilidad y constante de proporcionalidad entre la señal y la concentración.

A valores muy bajos de concentración la señal es demasiado pequeña y está sujeta a una gran incertidumbre. A valores muy altos la proporcionalidad dada en ecuación puede dejar de ser válida. Este modelo es utilizado en muy pocos casos. Si la respuesta a concentración cero de analito no es conocida de antemano, es necesaria una calibración con un mínimo de dos puntos. Para esta calibración se utiliza un modelo lineal con un término constante:

$$y = mx + b$$

m: Sensibilidad.

b: Señal del blanco.

Ambos valores de m y b, se determinarán por la regresión lineal por mínimos cuadrados. Haciendo que la suma de los residuales (errores) al cuadrado sea mínima, obtendremos una recta.

$$r = \sum e_i^2 = \sum_{i=1}^x (y_i - a - bx_i)^2$$

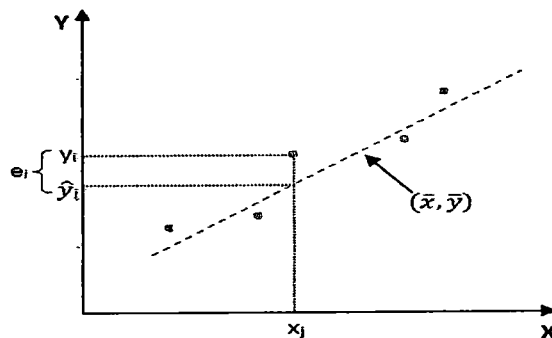


Figura 22. Grafica Y vs. X.

De este tratamiento matemático se obtienen los parámetros m y b.

$$m = \frac{\sum_i y \sum_i x_i^2 - \sum_i x_i \sum_i (x_i y_i)}{n \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2}$$

$$b = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

Las rectas de calibrado parten de unos valores experimentales, que por tanto, llevarán un cierto error. La desviación estándar de la estimación, para una recta de calibrado es:

$$S_{y/x} = \left\{ \frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{\bar{n} - 2} \right\}^{1/2}$$

Análogamente, también se define una incertidumbre para la ordenada en el origen, y para la pendiente de la recta, S_a y S_b respectivamente

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

2.3.3 Límite de Detección

Cantidad más pequeña de analito en una muestra que puede ser detectada por una única medición, con un nivel de confianza determinado, pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto. Es comúnmente expresado como concentración del analito [27], [30].

Para estimar los límites de detección se han propuesto estrategias basadas en la medida de la magnitud del ruido y de la altura o del área de los picos de los analitos. En la definición de límite de la IUPAC, se establece ese nivel de seguridad según la siguiente expresión [28]:

$$y_L = \bar{y}_B + k s_B$$

\bar{y}_B : Valor medio de la señal del blanco

s_B : Desviación estándar de la señal del blanco

K: Factor numérico escogido según nivel de confianza

Si la señal del blanco es prácticamente igual a la ordenada en el origen de la recta de calibrado, el límite de detección se define según la IUPAC como:

$$C_L = \frac{(y_L - \bar{y}_B)}{m} = \frac{k s_L}{m}$$

Se recomienda un factor de seguridad de $k=3$, que nos dará un nivel de confianza del 98.86%, para el cálculo del límite de detección CD, como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la del blanco más tres veces la desviación estándar de éste:

$$x_L = \frac{3 s_L}{m}$$

2.3.4 Exactitud

Expresa la cercanía entre el valor que es aceptado, sea como un valor convencional verdadero (material de referencia interno de la firma), sea como un valor de referencia aceptado (material de referencia certificado o estándar de una farmacopea) y el valor encontrado (valor promedio) obtenido al aplicar el procedimiento de análisis un cierto número de veces [27]. Existen varias formas de evaluar la exactitud de un método como son:

- Análisis de un material de referencia.
- Comparación del método propuesto con un método de referencia.
- Análisis de muestras fortificadas con el analito de interés.
- Análisis de muestras sintéticas (material de referencia interno).
- Ejercicios interlaboratorios.

Para evaluar la exactitud de los métodos analíticos propuestos, se utilizó el método de porcentaje de variación, es posible calcular el porcentaje de variación (%R) según la expresión [28]:

$$\%R = \left| \frac{X_a - X_b}{X_b} \right| \times 100$$

X_a : Cantidad encontrada

X_b : Cantidad conocida

2.3.5 Selectividad.

Describe la habilidad de un procedimiento analítico para diferenciar entre varias sustancias en la muestra y es aplicable a métodos en los que dos o más componentes son separados y cuantificados en una matriz compleja [27].

Coefficiente de selectividad puede ser medido con varios métodos. El más común es el método de interferencia constante el cual fue recomendado por la IUPAC. El potencial de celda de un electrodo selectivo de ión y electrodo de referencia es medido por la constante de actividad del ion interferente, a_B , y variando la actividad del ión primario, a_A . El valores se representan gráficamente con el potencial de celda vs. logaritmo de la actividad del ión primario. La intersección de la porción lineal extrapolado de la recta indica el valor de a_A que es usado para calcular $K_{A,B}^{pot}$ según la ecuación siguiente [31]:

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{a_A}{(a_B)^{Z_A/Z_B}}$$

$K_{A,B}^{pot}$: Coeficiente de selectividad del ión primario A contra interferente B.

a_A y a_B : Actividades del ión primario A e interferente B.

Z_a y Z_b : Tiene igual signo, positivo o negativo.

Si $K_{A,B}^{pot}$ es mayor que 1, el ISE responde al selectivamente al interferente más que al ión primario. En la mayoría de caso $K_{A,B}^{pot}$ es menor que 1, lo cual significa que el ISE responde al ion primario más que el ion interferente [30].

CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL

PRIMERA PARTE: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SENSORES

3.1 EQUIPO, MATERIALES Y REACTIVOS

3.1.1 Equipos:

- ✓ Sistema MILLIPORE MILLI Q PLUS con una resistividad de 18,2 MΩ.cm.
- ✓ Potenciostato / Galvanostato AUTOLAB.
- ✓ Potenciómetro Oxido-Reducción (ORP).
- ✓ Fluorescencia de Rayos X(FRX) SKYRAY.
- ✓ Difracción de Rayos X(DRX) EMAX.
- ✓ Microscopia de Barrido Electrónico (SEM) EMAX.

3.1.2 Materiales:

- ✓ Celda de cinco bocas.
- ✓ Electrodo de carbón vítreo.
- ✓ Electrodo de referencia calomel.

3.1.3 Reactivos:

- ✓ AgNO₃ *ultra pure*, MERCK.
- ✓ Alambre de Plata 99.99%.
- ✓ (NH₄)₂S, *pro analysi*, MERCK.
- ✓ NaOH, *pro analysi*, MERCK.
- ✓ HNO₃ *pro analysi*, MERCK.
- ✓ Alcohol Polivinílico *pro analysis* MERCK.
- ✓ Etanol *pro analysis* MERCK.
- ✓ NaCN *ultrapure*, MERCK.
- ✓ Carbon Vitreo GOODFELLOW.
- ✓ Grafito conductor(GC).
- ✓ Nanotubo de Carbón (MWCNT).
- ✓ Nujol.

3.2 PREPARACIÓN DE SENSORES POTENCIOMÉTRICOS

El electrodo se preparó mediante la mezcla de micropartículas de Ag/Ag₂S, GC y nujol, seguidamente depositados mecánicamente en un disco de carbón vítreo de un electrodo soporte. Este electrodo de micropartículas de Ag/Ag₂S presenta estabilidad y reproducibilidad para detectar cianuro en soluciones.

3.2.1 Determinación del tiempo de inmersión de Ag en (NH₄)₂S

Con la finalidad de conocer el tiempo necesario para elaborar el sensor, se usó un sistema potenciométrico. Un alambre de Ag se limpió con acetona y posteriormente con agua desionizada. Se preparó solución de (NH₄)₂S 20% con 0.1M Na₂SO₄, como electrolito soporte, y se usó agitación constante. Se utilizó calomel como electrodo de referencia y el alambre de plata como electrodo de trabajo [32]. En la figura 23, se muestra el potencial de celda en función del tiempo. La Ag en contacto con (NH₄)₂S sufre un proceso de conversión química superficial formando Ag₂S hasta la completa saturación de la superficie de plata, el cual se completa en los primeros 8 minutos. Después el potencial se mantiene constante indicando el encapsulamiento de la plata por la sal formada. El mismo procedimiento se aplicó a la micropartículas de plata para formar partículas de plata tipo core-shell.

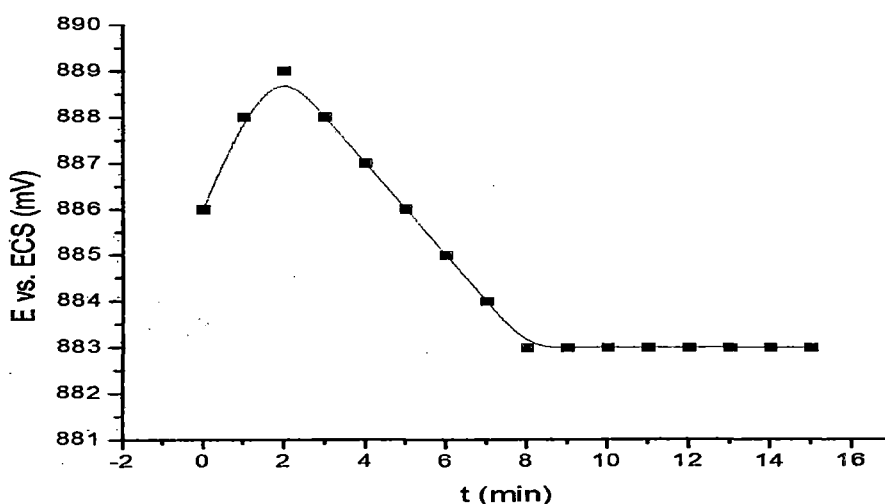


Figura 23. Respuestas del potencial frente al tiempo de un alambre de Ag en solución de (NH₄)₂S 20% con 0.1M Na₂SO₄.

3.2.2 Fabricación del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC

3.2.2.1 Preparación de micropartículas de Ag y Ag/Ag₂S

Previamente se procedió a preparar micropartículas de Ag. Se preparó dos soluciones precursoras a un mismo volumen. En la primera solución se preparó 0.2 M de AgNO₃ y se ajustó a pH=7 con granallas de NaOH. En la segunda solución se preparó 0.15M de ácido ascórbico y 4% de dispersante PVP (relativo a la masa de AgNO₃). Después la primera solución se mezcló lentamente a la segunda solución. La solución resultante fue filtrada obteniendo micropartículas de plata. Estos fueron lavados con abundante agua ultrapura y luego con etanol. Se realizó un secado a 60°C por 12 horas [16].

Culminada la preparación de las micropartículas de Ag, se realizó una conversión química de Ag a Ag₂S. Teniendo en cuenta el tiempo de inmersión visto en 3.2, las micropartículas de Ag fueron sumergidos en una solución al 20% de (NH₄)₂S durante 8 minutos. Como resultado, se obtuvo micropartículas de Ag₂S encapsulando a la Ag. El sólido se filtró y se enjuagó con agua ultrapura. También se hizo un secado a 60°C por 12 horas [26].

3.2.2.2 Construcción del Sensor

Se procedió a elaborar electrodos para evaluar el más óptimo en la detección de cianuro. El electrodo soporte fue realizado en un electrodo de teflón con un disco de carbón vítreo conectado con alambre de cobre. El electrodo se preparó con la mezcla de micropartículas de Ag/Ag₂S, GC, y nujol, posteriormente estos fueron depositados mecánicamente en la superficie de un disco carbón vítreo de un electrodo de teflón. La proporción de mezcla entre Ag/Ag₂S y GC fue (1:1), (1:2) y (1:3).

3.2.2.3 Limpieza del electrodo soporte

La superficie de carbón vítreo del electrodo soporte fue pulido mecánicamente con alúmina de 3µm hasta obtener una superficie lisa. Luego se sumergió en acetona y se hizo una limpieza en un equipo Ultrasonido. Posteriormente, el

electrodo se sumergió en HNO_3 50%, luego neutralizado en 1M NaOH y por último en agua ultrapura. Finalmente, se dejó secando a temperatura ambiente [33].

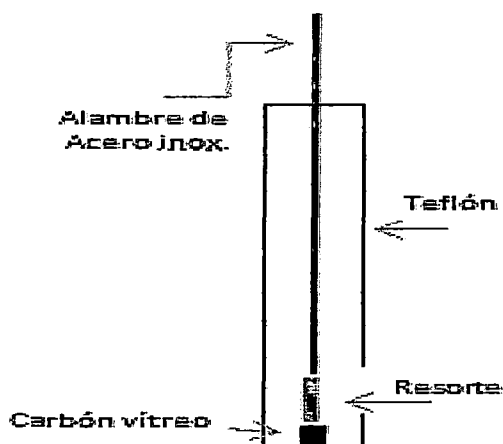


Figura 24. Diagrama de un electrodo soporte.

3.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Los experimentos de voltametría fueron realizados utilizando una celda de vidrio Pyrex de 5 bocas y un potenciostato AUTOLAB 12. Se utilizó un alambre de platino como contra electrodo y calomel como electrodo de referencia. El agua utilizada para la preparación de todas las soluciones se obtuvo de un sistema MILLIPORE MILLI Q PLUS con una resistividad de 18,2 M Ω .cm medida a 25°C. Las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno antes de la obtención de los voltagramas.

3.3.1 Test del sistema electroquímico

Se realizó Voltametría Cíclica del Au con 0.1 equimolar de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y 0.1M KNO_3 con el fin de ajustar el sistema a las condiciones óptimas [34]. En la Figura 25 se presenta el voltagrama del Au cuyo espectro muestra los perfiles redox característicos del oro en la posición de potenciales correctos cuando se emplea electrodo de referencia de calomel. Se concluye que el sistema electroquímico

se encuentra correctamente bien instalado y los insumos químicos cuentan con el grado de pureza exigido para los ensayos.

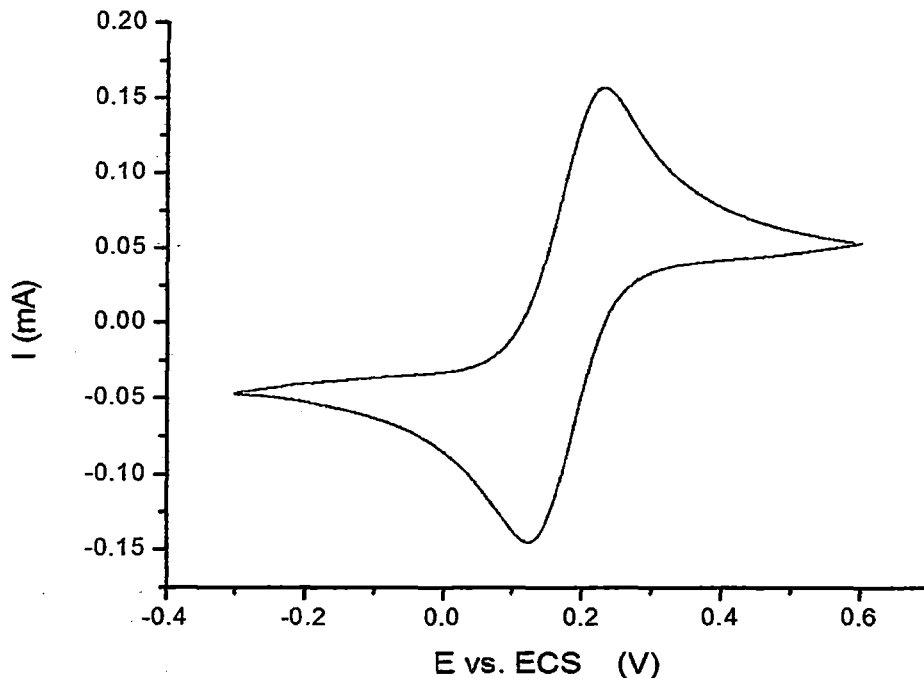


Figura 25. Voltametría Cíclica de un alambre de Au en solución 0.1 equimolar de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y 0.1M KNO_3 . Velocidad de barrido 30mV/s.

3.3.2 Electrodo de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$

Se realizó la caracterización electroquímica de un alambre de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$. Los resultados obtenidos permitieron conocer las propiedades de las micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ como sensor en detectar cianuro de soluciones acuosas.

3.3.2.1 Voltametría Cíclica de la Ag

En la figura 26, podemos observar el voltagrama estabilizado de un electrodo de Ag sumergido en solución buffer Britton Robinson pH=11 con 0.1M NaNO_3 , utilizando electrodo de referencia de calomel como contraelectrodo de platino. En el voltagrama se muestra que la zona anódica aparece la transición redox Ag/Ag^+ a 0.35V y en la zona catódica, la de Ag^+/Ag a -0.05V.

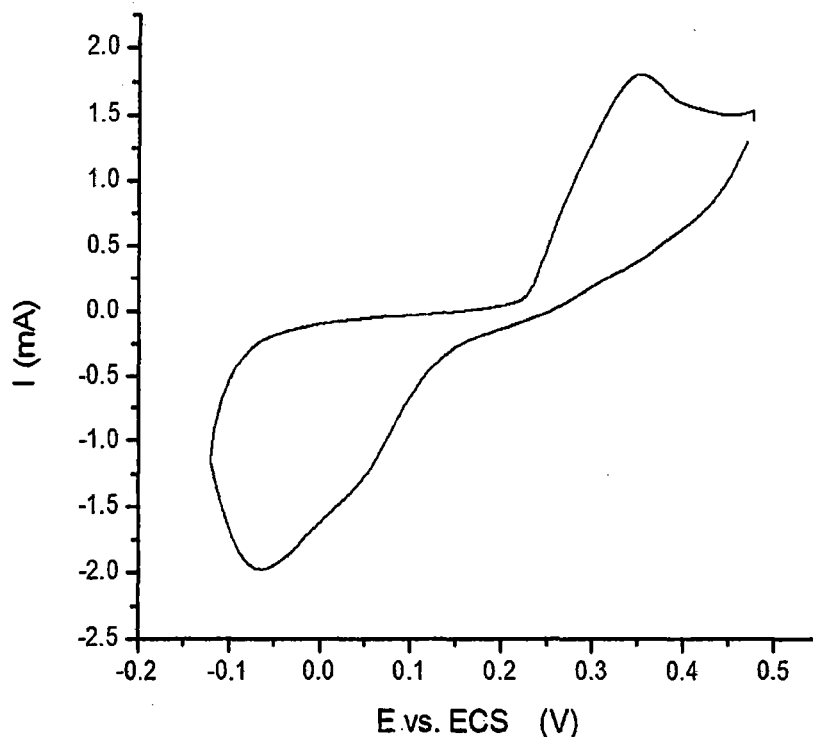


Figura 26. Voltametría cíclica del Ag en solución de buffer de Britton Robinson a pH=11 con 0.1M NaNO₃. Velocidad de barrido 20mV/s.

3.3.2.2 Voltametría Cíclica del electrodo de Ag/Ag₂S

En la figura 27, se muestra el voltagrama de Ag/Ag₂S. El electrodo de Ag/Ag₂S muestra un rango de potencial, entre -0.65 a -0.25 V estable o no faradaica, zona en la que no ocurre proceso redox alguno. A potencial catódico de -0.75V se observa una fuerte corriente de reducción correspondiente a la formación de hidrógeno debido a la descomposición del solvente. En la zona anódica, a partir de -0,2 V aparece una corriente de oxidación reversible pudiendo corresponder a la formación de especies oxidadas de la sal de Ag₂S. La voltametría en cada ciclado mantiene sus picos característicos indicando la gran estabilidad del electrodo.

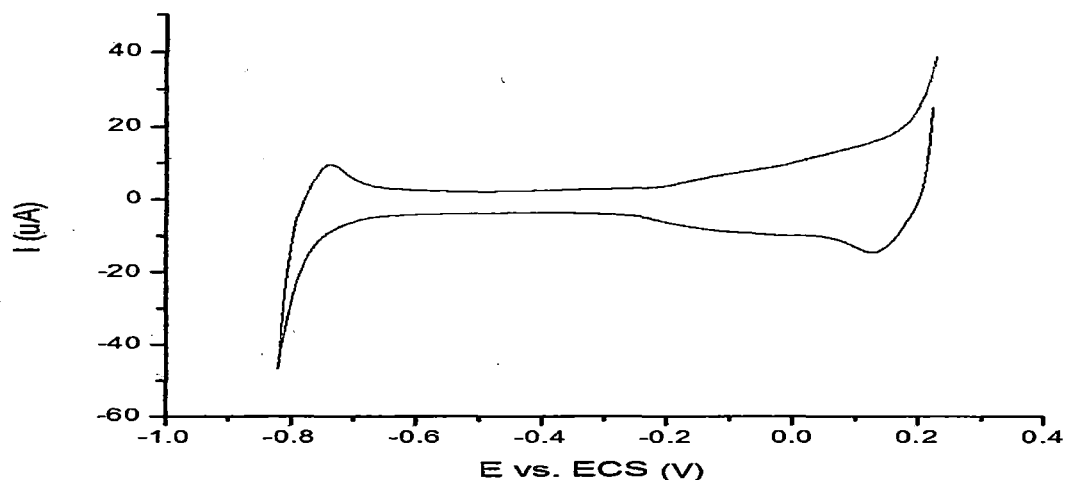


Figura 27. Voltametría Cíclica del electrodo de Ag/Ag₂S en solución buffer Britton Robinson a pH=11 y 0,1M KNO₃. Velocidad de barrido 20mV/s.

3.3.2.3 Comparación voltamétrica de Ag y Ag/Ag₂S

En la figura 28, se muestra los voltagramas comparativos de Ag y Ag/Ag₂S en solución ferro-ferricianuro. En la zona anódica se muestra la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺. El pico para Ag muestra mejor definición respecto a Ag/Ag₂S. En la zona catódica se observa la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺. Los picos de reducción para Ag y Ag/Ag₂S son similares en intensidad y potencial. De los resultados se tiene que el electrodo modificado Ag/Ag₂S es menos conductor que Ag.

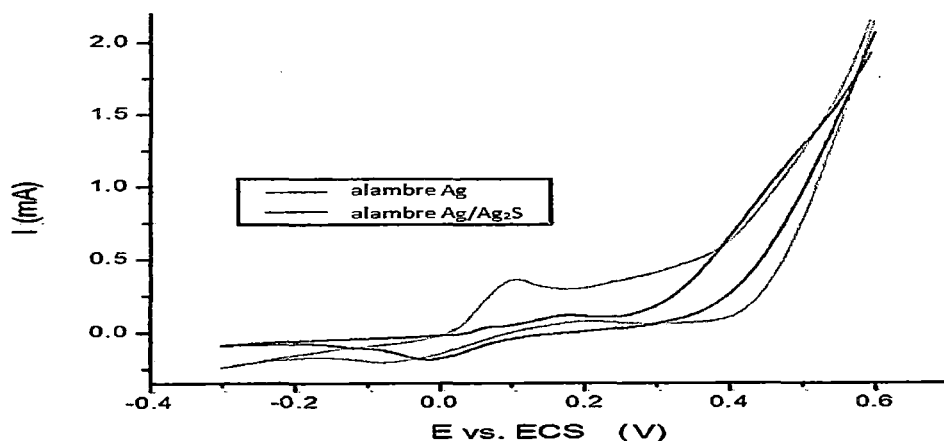


Figura 28. Voltametría Cíclica de Ag y Ag/Ag₂S en 0.1 equimolar de Fe²⁺/Fe³⁺ y 0.1M KNO₃. Velocidad de barrido 30mV/s.

3.3.2.4 Voltametría Cíclica de Ag/Ag₂S en presencia de CN⁻

En la figura 29, se muestra la voltametría cíclica del electrodo de Ag/Ag₂S en solución 0.2 M de NaOH y añadiendo progresivamente solución de cianuro de potasio. A potencial de -0.6 V en sentido catódico se observa la formación de un pico de adsorción del ion CN⁻ sobre la superficie del Ag₂S el cual presenta su correspondiente pico de desorción a potencial de -0.45 V mostrando buena respuesta voltamétrica con el aumento de la concentración de ion CN⁻ en la solución.

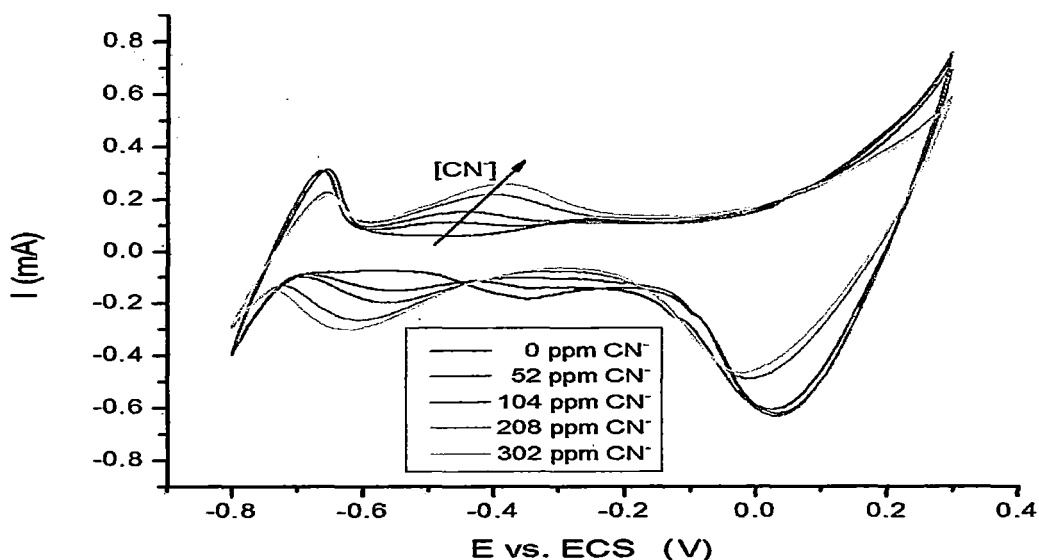


Figura 29. Voltametría Cíclica del Ag/Ag₂S en 0, 52, 104, 208 y 302ppm de cianuro con 0.2M NaOH. Velocidad de barrido 20mV/s.

3.3.3 Electrodo de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC

Se construyó un electrodo basado en micropartículas de Ag/Ag₂S-GC para evaluar su comportamiento electroquímico en solución ferro-ferricianuro. Este nuevo electrodo funcionara como un nuevo sensor potenciométrico para la detección de cianuro en aguas.

3.3.3.1 Comportamiento electroquímico del grafito conductor

Se evaluó electroquímicamente grafito conductor (GC) como componente del sensor. Se realizó la voltametría cíclica del GC en solución 0.1M

ferro-ferricianuro. En la figura 30, se muestra el voltagrama característico donde se manifiesta picos bien definidos al proceso de óxido-reducción del hierro.

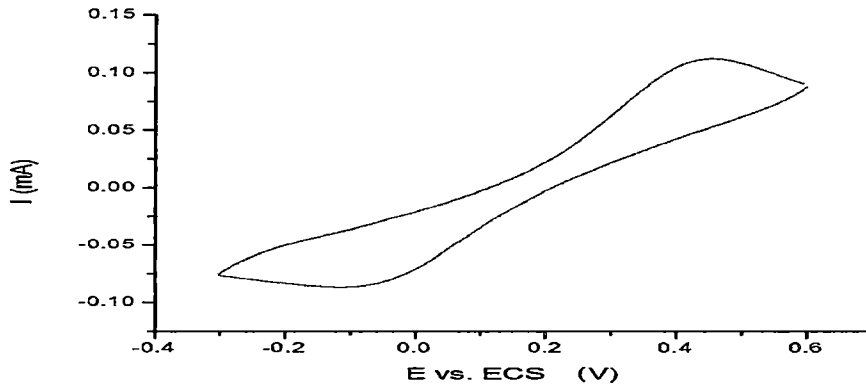


Figura 30. Voltametría Cíclica del GC en solución 0.1 equimolar de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y 0.1M KNO_3 . Velocidad de barrido 30mV/s.

3.3.3.2 Comportamiento electroquímico de las micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$

Se realizó su voltametría cíclica un electrodo de micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ en 0.1 equimolar de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y 0.1M KNO_3 . El voltagrama muestra picos poco definidos de la transición redox del hierro. Esto indica que el sensor necesita de un elemento que ofrezca conductividad electrónica como grafito conductor.

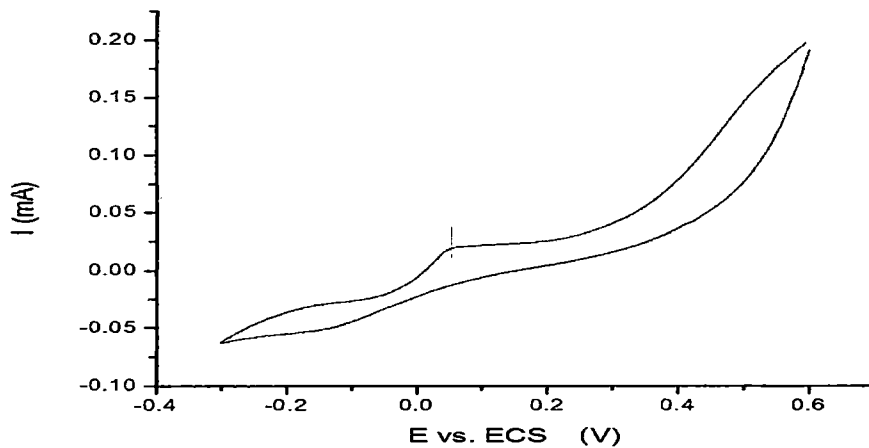


Figura 31. Voltametría Cíclica de micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ en 0.1 equimolar de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y 0.1M KNO_3 . Velocidad de barrido 30mV/s.

3.3.3.3 Evaluación electroquímica de la mezcla de micropartículas de Ag/Ag₂S y grafito conductor

Las micropartículas de Ag/Ag₂S fueron mezcladas con GC en proporciones (1:1), (1:2) y (1:3) para mejorar la conductividad como sensor. En la figura 32, se muestra comparación voltamétrica de respuesta de los electrodos en 0.1 equimolar de Fe²⁺/Fe³⁺. En el voltagrama, correspondiente a la mezcla Ag₂S-GC (1:2) el perfil de óxido reducción de la transición Fe²⁺/Fe³⁺ y viceversa se muestra más definido que los electrodos preparados con las proporciones (1:1) y (1:3), debido a su mejor transferencia electrónica anódica-catódica con su entorno, seleccionándolo como la mejor mezcla para el sensor.

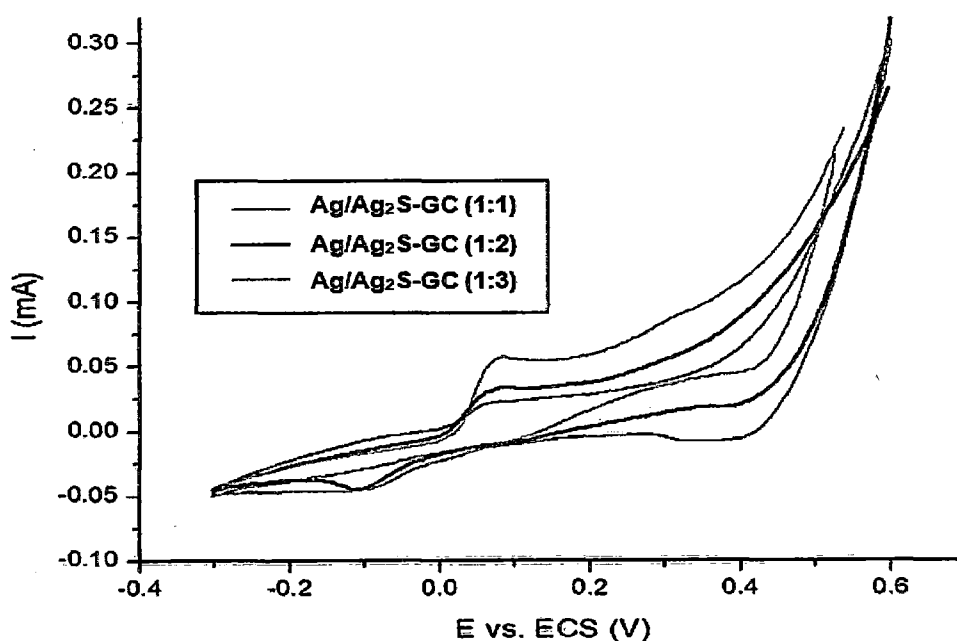


Figura 32. Voltametría Cíclica de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:1), (1:2) y (1:3) en solución 0.1 equimolar de Fe²⁺/Fe³⁺ y 0.1M KNO₃. Velocidad de barrido 30mV/s.

3.4 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

3.4.1 DRX de las micropartículas de Ag

Las micropartículas de Ag fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X, utilizando un equipo marca Bruker AXS. El difractograma se presenta en la figura 33. De acuerdo a los resultados obtenidos, la estructura cristalina las micropartículas de plata corresponde al elemento plata, como se muestra en la comparación con el patrón DRX de Ag. [35-36]

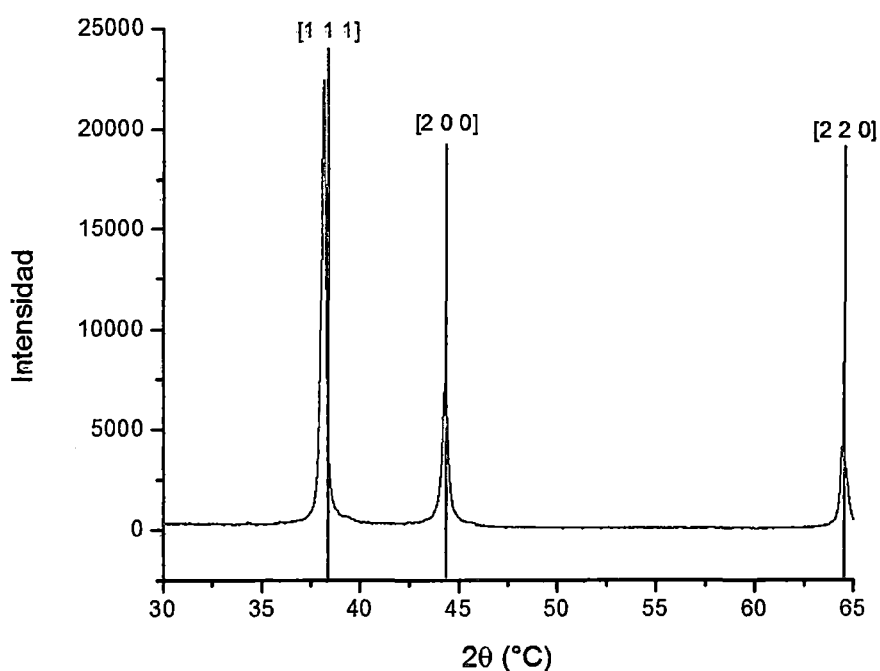


Figura 33. Análisis DRX de las micropartículas de Ag y patrones de difracción de Ag.

Tabla 5. Ángulo de difracción de las micropartículas de Ag

2θ	Int-f	(h k l)
38.100	100	1 1 1
44.599	80	2 0 0
64.677	80	2 2 0

3.4.2 DRX de las micropartículas de Ag/Ag₂S

Se realizó el análisis por difracción de rayos X de la micropartículas de Ag₂S. En la figura 34, se observa el difractograma. De acuerdo a los resultados obtenidos, la estructura cristalina del electrodo corresponde a sulfuro de plata que encapsula a la plata. De 30 a 38°C, el material Ag₂S presenta 2 alotropos: acanthit y argentita. De 39 a 65 °C, se presenta la Ag. La señal de Ag₂S es baja comparado con la de Ag manifestando la diferencia de abundancia de los mismos.

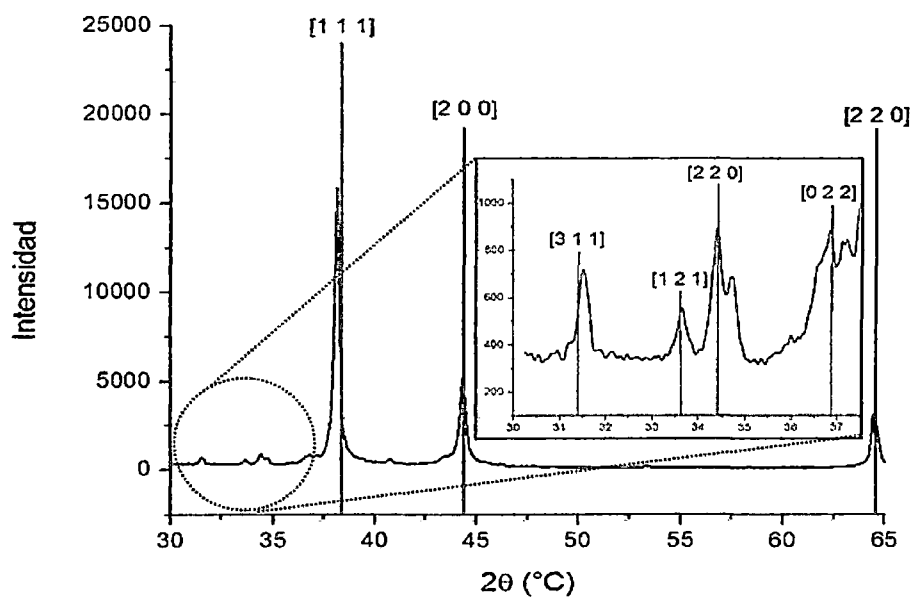


Figura 34. Análisis DRX de las micropartículas de Ag/Ag₂S y, patrones de difracción de Ag y Ag₂S

Tabla 6. Ángulo de difracción de las micropartículas de Ag/Ag₂S

2θ	Int-f	(h k l)
31.361	40	3 1 1
33.536	20	1 2 1
34.466	100	2 2 0
36.649	80	0 2 2

3.5 CARACTERIZACION POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)

3.5.1 XRF de las micropartículas de Ag

Las micropartículas de Ag fueron caracterizados mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X utilizando un equipo marca SKYRAY. En la figura 35, se muestra las líneas de difracción de Ag. De acuerdo a los resultados obtenidos, 98.420% corresponde al elemento Ag y un 1.580% representan impurezas como S, P, Fe, Si y Zn.

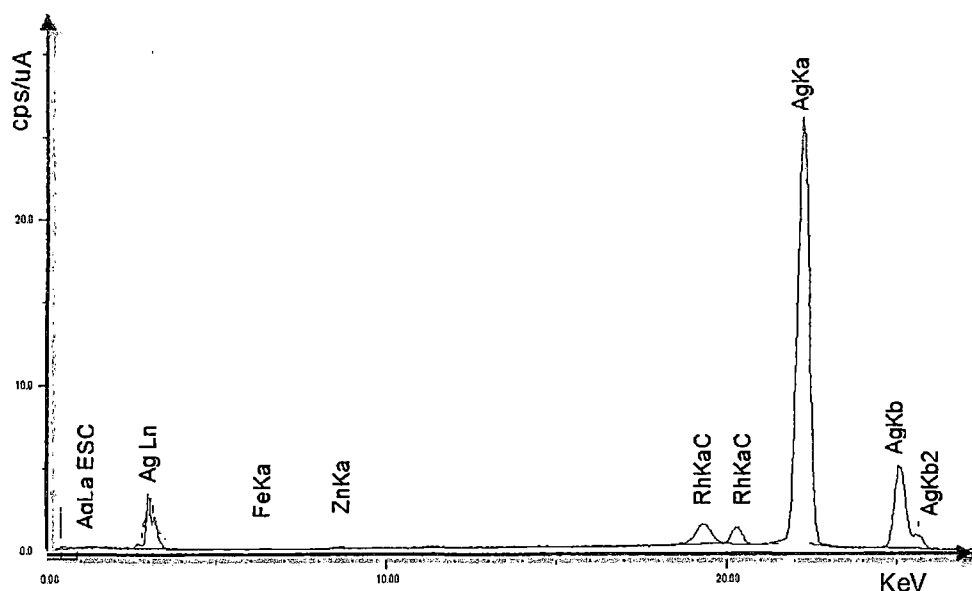


Figura 35. Fluorescencia de Rayos X de las micropartículas de Ag.

Tabla 7. Porcentajes de elementos químicos de las micropartículas de Ag.

Elemento	Intensidad	Cantidad (%)
Ag	403.6694	98.420
S	0.4826	0.549
P	0.1462	0.407
Fe	0.9783	0.286
Si	0.0269	0.176
Zn	1.2325	0.162

3.5.2 XRF de las micropartículas de Ag/Ag₂S

El análisis de Ag/Ag₂S fue realizado mediante un equipo de fluorescencia de Rayos X. En la figura 36, se muestra picos correspondientes a las líneas de difracción de sulfuro de plata. También se muestra impurezas de P. En la tabla 8, se muestra las abundancia con 98.049% en Ag, 1.5322% en S y 0.418 en P. De los resultados se concluye, nuevamente, que hay una delgada capa de Ag₂S que cubre a Ag.

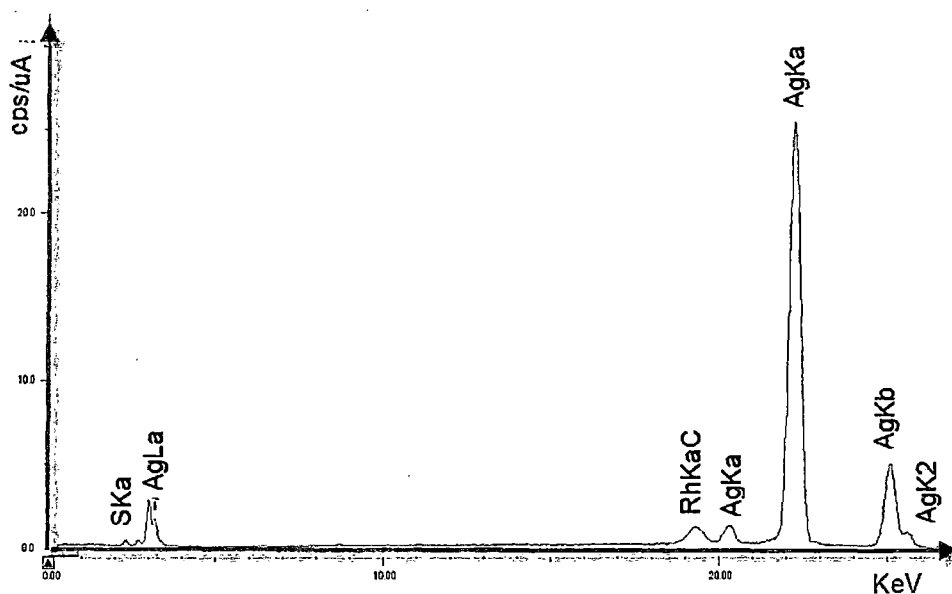


Figura 36. Fluorescencia de Rayos X de las micropartículas de Ag/Ag₂S.

Tabla 8. Porcentajes de elementos químicos de las micropartículas de Ag/Ag₂S.

Elemento	Intensidad	Cantidad (%)
Ag	389.4668	98.049
S	1.3012	1.5322
P	0.1454	0.418

3.6 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRONICO (SEM)

3.6.1 SEM de las micropartículas de Ag

Las micropartículas de Ag fueron caracterizados mediante la técnica microscopia de barrido electrónico (SEM) utilizando un equipo marca EMAX. Las imágenes SEM presentadas en la figura 37a y 37b muestran una estructura conformada por micropartículas esféricas de 1.4 μm en promedio, con aglomeraciones distribuidas uniformemente en la superficie de Ag.

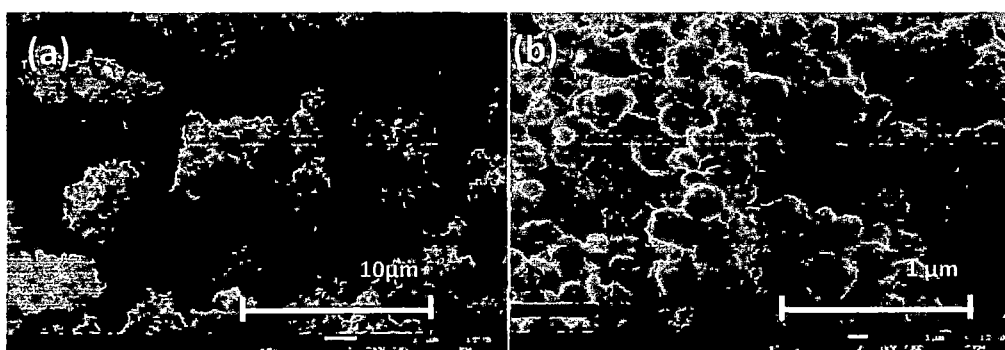


Figura 37. SEM para micropartícula de Ag a) 2000X b) 5000X.

3.6.2 SEM de las micropartículas de Ag/Ag₂S

En la figura 38, se presenta las imágenes SEM de la micropartículas de Ag/Ag₂S, el cual fue caracterizado con el manejo del equipo marca EMAX. En las ampliaciones x5000 y x10000 se observa una superficie esférica y homogénea con diámetro medio de 1.6 μm .

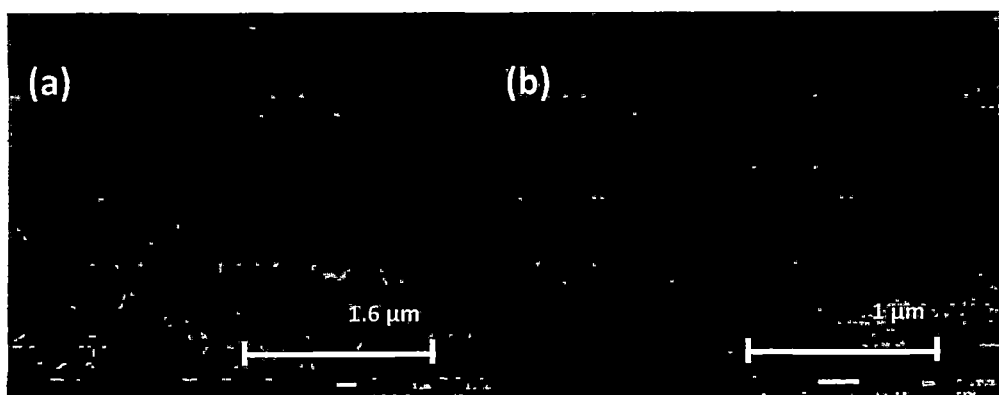


Figura 38. SEM para micropartículas de Ag/Ag₂S a) x5000 b) x10000.

3.7 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X (EDX)

3.7.1. EDX de las micropartículas de Ag

Se caracterizado las micropartículas de Ag mediante la técnica espectrometría de dispersión de rayos X (EDX) utilizando un equipo marca EMAX. En la figura 39, se presenta el análisis EDX donde se manifiesta la presencia de Ag y O. En la tabla 9, se muestra los porcentajes atómicos

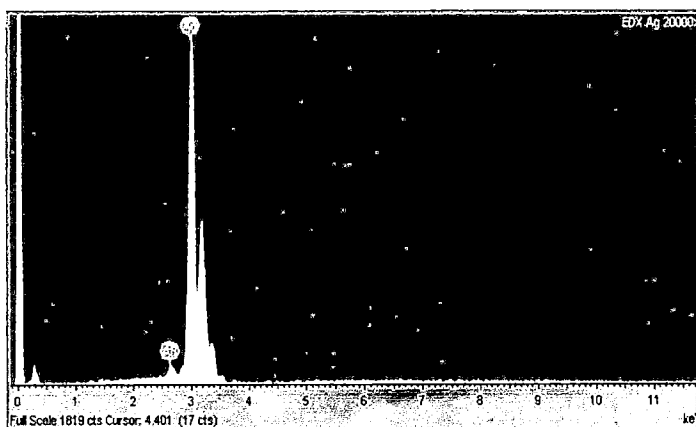


Tabla 9. Porcentaje atómico de micropartículas de Ag.

%Atómico	
Ag	93.1
O	6.9

Figura 39. Análisis EDX de las micropartículas de Ag.

3.7.2. EDX de las micropartículas de Ag/Ag₂S

En la figura 40, se muestra el análisis EDX de Ag/Ag₂S usando un equipo marca EMAX. La grafica muestra la presencia de Ag, S y O. Además, los porcentajes atómicos de aquellos elementos se muestran en la tabla 10.

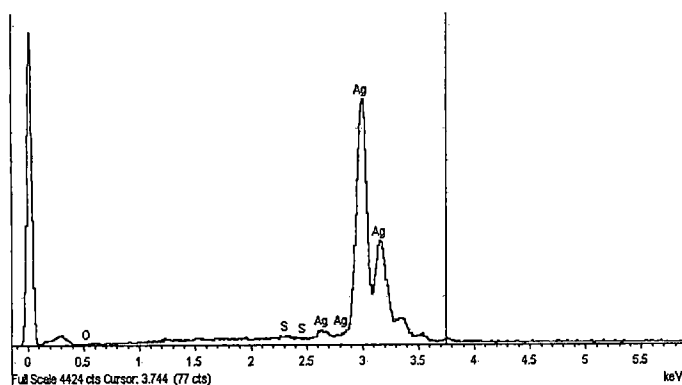


Tabla 10. Porcentaje atómico de micropartículas de Ag/Ag₂S.

%Atómico	
Ag	57.19
S	3.55
O	39.26

Figura 40. Análisis EDX de las micropartículas de Ag/Ag₂S.

3.8 CARACTERIZACION POR ISOTERMAS DE BET

3.8.1 Isotherma BET de las micropartículas de Ag/Ag₂S

Se muestra la isoterma de adsorción de N₂ (BET) para las micropartículas de Ag/ Ag₂S en la figura 41. Se puede observar que es un sólido macroporoso del tipo I. En la tabla 11, se observa que área superficial es baja, posiblemente a que presenta moléculas de agua y poros grandes.

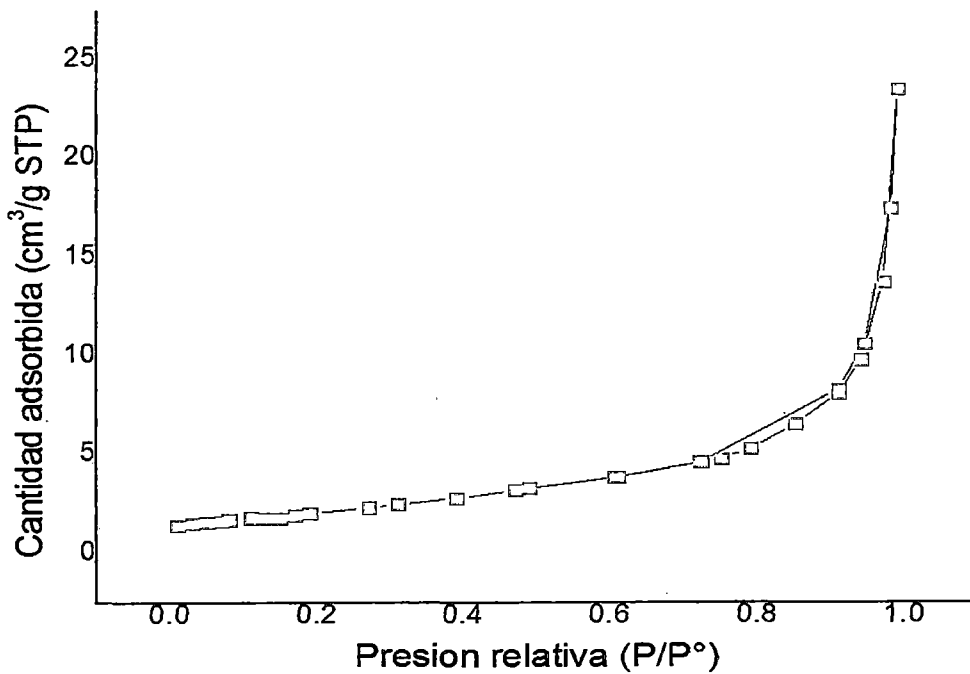


Figura 41. Isotherma BET de micropartículas de Ag/Ag₂S.

Tabla 11. Datos morfológicos de las micropartículas de Ag/Ag₂S.

Ag/Ag ₂ S	
AREA_{BET}	7.3723 m ² /g
Volumen de poro	0.035840 cm ³ /g
Tamaño promedio de poro	16.5366 nm

SEGUNDA PARTE: EVALUACIÓN DE SENSORES POTENCIOMETRICO EN PRESENCIA DE CIANURO

3.9 MEDICIONES POTENCIOMETRICAS

Los experimentos de potenciometría se realizaron en un vaso de 50mL y un potenciómetro. Se utilizó calomel como electrodo de referencia y los sensores fabricados como electrodo de trabajo. El agua utilizada para la preparación de todas las soluciones se obtuvo de un sistema MILLIPORE MILLI Q PLUS con una resistividad de 18,2 MΩ.cm medida a 25°C. Se preparó 20mL de estándares de soluciones de cianuro del rango de 10^{-7} a 10^{-2} M con ISA 0.2M de NaOH (pH=11). Con el uso de un agitador magnético se midió los potenciales de celda de cada estándar de cianuro de menor a mayor concentración. Se construyó una curva de calibración de potencial de celda vs. $-\text{Log}[\text{CN}^-]$.

3.9.1 ISE comercial de cianuro

Se realizó una curva de calibración para el ISE comercial de cianuro. En la figura 42, se muestra que el rango lineal de detección de cianuro es de 10^{-7} a 10^{-3} M y la pendiente es 49.4mV/dec [37]. Estos datos concuerdan con la referencia, por ello se tomó como base para evaluar los sensores construidos.

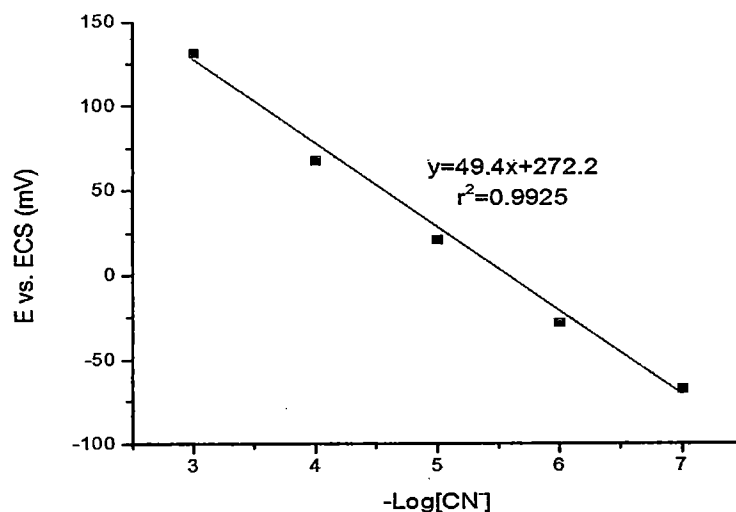


Figura 42. Curva de calibración de un ISE selectivo de CN^- .

3.9.2 Sensor potenciométrico de Ag/Ag₂S

3.9.2.1 Evaluación de la repetibilidad

Se evaluó la repetibilidad del sensor de Ag/Ag₂S. En la figura 43, se muestra que las tres curvas de calibraciones conservan su potencial con lo que se concluye es repetible. En la tabla 12, se muestra un resumen de las características físicas del sensor potenciométrico. Se observa que la pendiente, 94.5mV/dec, presenta buena respuesta Nerstiana en detectar cianuro. Además, el coeficiente de correlación, que es mayor a 0.99, indica que tiene linealidad. Sin embargo, su límite de detección, 0.110ppm, aún no es capaz de detectar cianuro en agua potable (0.02ppm según ECAS).

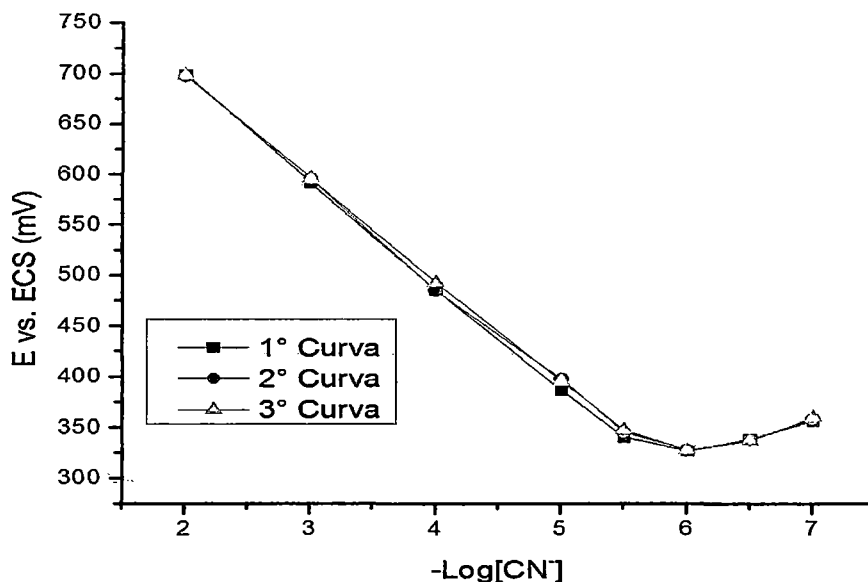


Figura 43. Curva de calibración del sensor de Ag/Ag₂S.

Tabla 12: Valores obtenidos de curva de calibración del sensor de Ag/Ag₂S.

	Rango lineal (-Log[CN])	Pendiente (mV/dec)	Intercepto (mV)	r ²	LOD (ppm)
1° Calibración	2 a 6	-94.90±5.42	877.80±21.00	0.9903	0.118
2° Calibración	2 a 6	-93.60±4.74	875.20±20.14	0.9929	0.104
3° Calibración	2 a 6	-94.00±4.36	878.20±18.54	0.9945	0.102

3.9.2.2 Evaluación de estabilidad

3.9.2.2.1 Variación del potencial en presencia de 26ppm de CN^-

Se ensayó la estabilidad del sensor de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ en solución de 26ppm de CN^- con 0.2M de NaOH ($\text{pH}=11$). La solución fue nitrogenada antes de realizar el ensayo. En la figura 44, se muestra el comportamiento del sensor a través del tiempo. El $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ en contacto con cianuro sufre un proceso químico en el cual hay un descenso en el potencial durante las 60 horas.

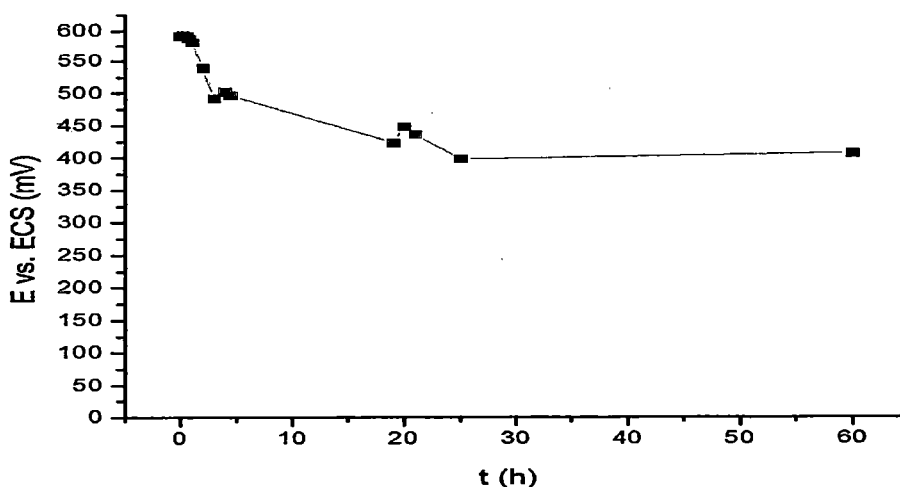
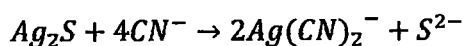


Figura 44. Respuesta de potencial frente al tiempo del sensor de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ en 26ppm CN^- .

Los resultados indican que el CN^- tiene la capacidad para reaccionar con Ag^+ formando complejos solubles como $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^{2-}$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^{3-}$. La especie predominante de los mencionados es $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, la cual se muestra en la siguiente reacción:



3.9.2.2.2 Variación del límite de detección en 26ppm de CN^-

En la figura 45 se muestra la variación en el límite de detección del sensor potenciométrico de alambre $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ sumergido en 26ppm de CN^- durante 60 horas. En la tabla 13, se muestra las magnitudes del sensor. Se puede observar que la pendiente ha variado de -94.9 a -120.5mV/década debido a

una modificación en la superficie del electrodo por disolución de la capa $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$. Asimismo, el límite de detección ha mejorado ya que descendió de 0.118 a 0.076; no obstante, aún no es capaz detectar cianuro según ECAs. Por otro lado, el sensor aún ofrece linealidad ya que coeficiente de correlación es el mismo.

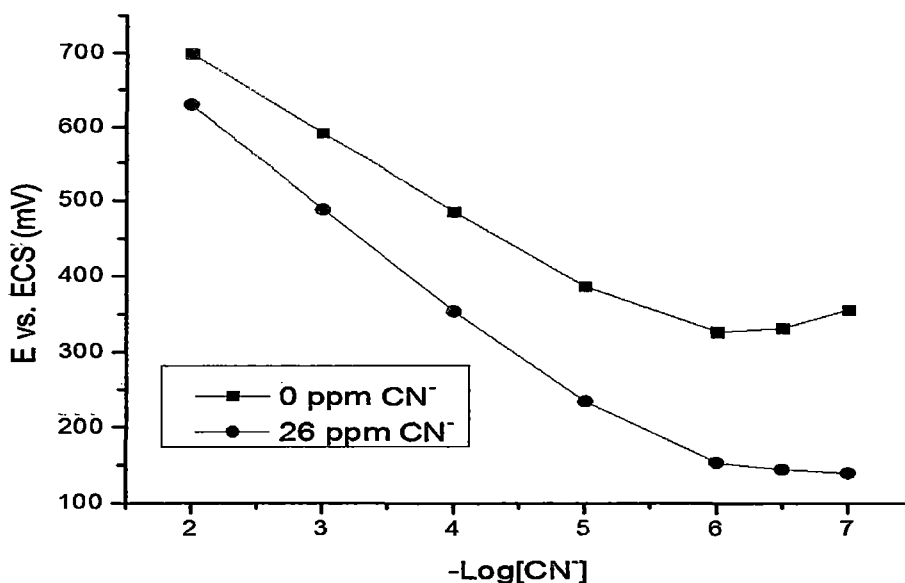


Figura 45. Curva de calibración del sensor de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ en (a) 0 ppm de cianuro y (b) en 26 ppm de cianuro durante 60 horas.

Tabla 13: Valores obtenidos de curvas de calibración del sensor de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ antes y después de ser sumergido en 26 ppm de CN^- .

	Rango lineal (-Log[CN ⁻])	Pendiente (mV/dec)	Intercepto (mV)	r ²	LOD (ppm)
Sin CN ⁻	2 a 6	-94.90±5.42	877.80±23.01	0.9903	0.118
60 horas en 26 ppm CN ⁻	2 a 6	-120.5± 6.91	854.20±29.33	0.9902	0.076

3.9.3 Sensor de micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -GC

Teniendo los resultados obtenidos del ISE comercial de cianuro y de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$, se evaluó el electrodo de micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -GC del cual se obtuvo una mejor respuesta como sensor potenciométrico.

3.9.3.1 Selección de electrodo como sensor potenciométrico

Se realizó ensayos para evaluar el sensor potenciométrico más óptimo detectar cianuro. Los sensores de estudio son Ag/Ag₂S, Ag/Ag₂S-GC(1:1), Ag/Ag₂S-GC(1:2) y Ag/Ag₂S-GC(1:3). En la figura 46, se puede observar una menor pendiente de respuesta al sensor fabricado de micropartículas de Ag/Ag₂S sin mezcla, mejorando su respuesta con la mezcla de grafito conductor. En la tabla 14 se presenta los resultados de la respuesta de los sensores preparados frente a la concentración del ion cianuro. De los datos obtenidos se puede observar que el sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) presenta la mejor linealidad para el rango de concentración (-Log[CN⁻]) de 4 a 6 y la mejor correlación de la pendiente igual a 0.9915.

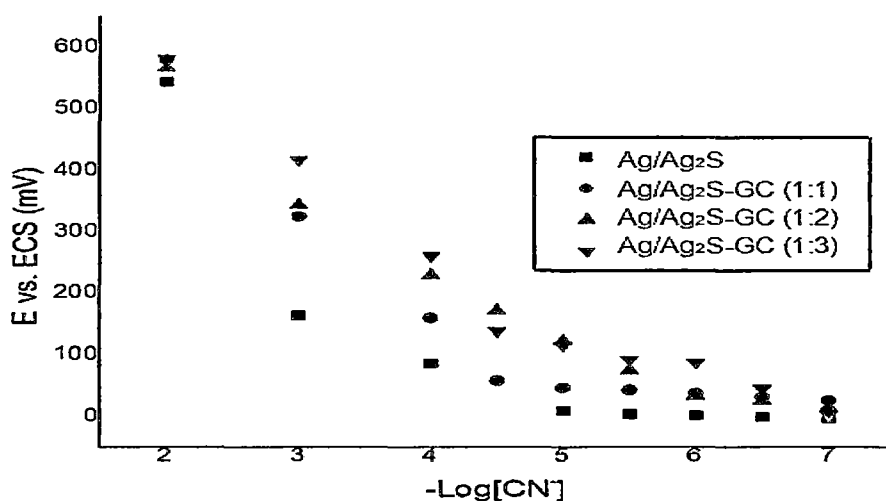


Figura 46. Curva de calibración del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:1), Ag/Ag₂S-GC (1:2) y Ag/Ag₂S-GC (1:3).

Tabla 14. Valores obtenidos de curva de calibración de Ag/Ag₂S, Ag/Ag₂S-GC (1:1), Ag/Ag₂S-GC (1:2), Ag/Ag₂S-GC (1:3).

	Rango lineal (-Log[CN ⁻])	Pendiente (mV/dec)	Intercepto (mV)	r ²	LOD (ppm)
Ag/Ag ₂ S-GC(1:1)	3 a 5.5	-106.31±22.32	613.31±93.15	0.9190	0.282
Ag/Ag ₂ S-GC(1:2)	4 a 6	-92.7±4.29	623.4±89.79	0.9915	0.020
Ag/Ag ₂ S-GC(1:3)	2 a 5.5	-147.65± 12.82	858.59±53.52	0.9707	0.095
Ag/Ag ₂ S	3 a 5.5	-66.98±7.71	359.05±34.56	0.9741	0.195

3.9.4 Estudio del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2)

En la figura 47, se muestra curva de calibración para 3 eventos del sensor potenciométrico micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2). En la tabla 15, se puede observar que el sensor tiene linealidad y pendiente (-92,6mV/dec) similar al electrodo de alambre Ag/Ag₂S. Inclusive, el LOD del sensor permite detectar cianuro en agua, 0.022 según ECAs. De los resultados se evidencia que las micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) es la sustancia para ser seleccionado como sensor.

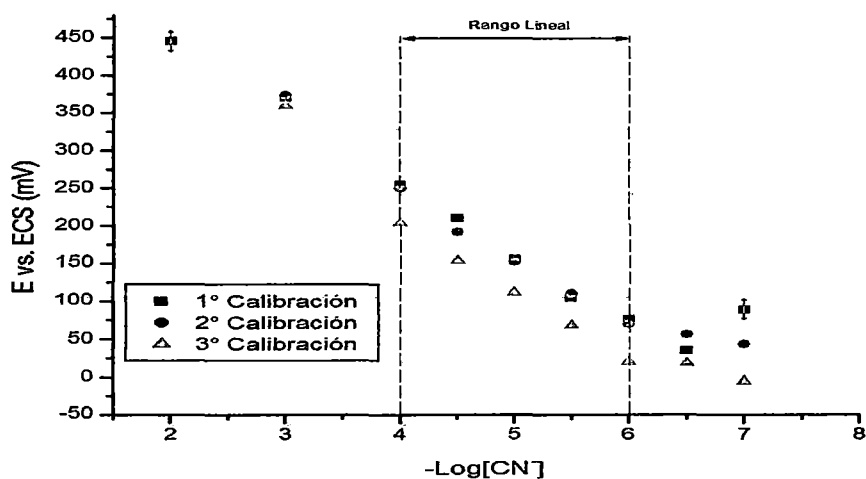


Figura 47. Curva de calibración del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2).

Tabla 15: Valores de curva de calibración del sensor de micropartículas Ag/Ag₂S-GC (1:2).

	Rango lineal (-Log[CN])	Pendiente (mV/dec)	Intercepto (mV)	r ²	LOD (ppm)
1° Calibración	4 a 6	-92.6±4.29	623.4±19.79	0.9915	0.020
2° Calibración	4 a 6	-88.4±6.12	597.0±28.19	0.9943	0.021
3° Calibración	4 a 6	-91.6±3.63	613.0±16.72	0.9991	0.021

Se ha estudiado el comportamiento del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) frente a los interferentes en agua Cl⁻, CO₃²⁻ y S²⁻, los ensayos fueron realizados al evaluar los electrodos a concentración definida de interferente y calibrando el sensor frente a la concentración de cianuro.

3.9.4.1 Interferente Cloruros

En la figura 48, se muestra la variación en la curva de calibración del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia de cloruros. En la tabla 16, se muestran los resultados de las evaluaciones del interferente Cl⁻ en el cual se observa que la pendiente sufre variaciones con respecto al aumento de contenido del ion Cl⁻ en la solución.

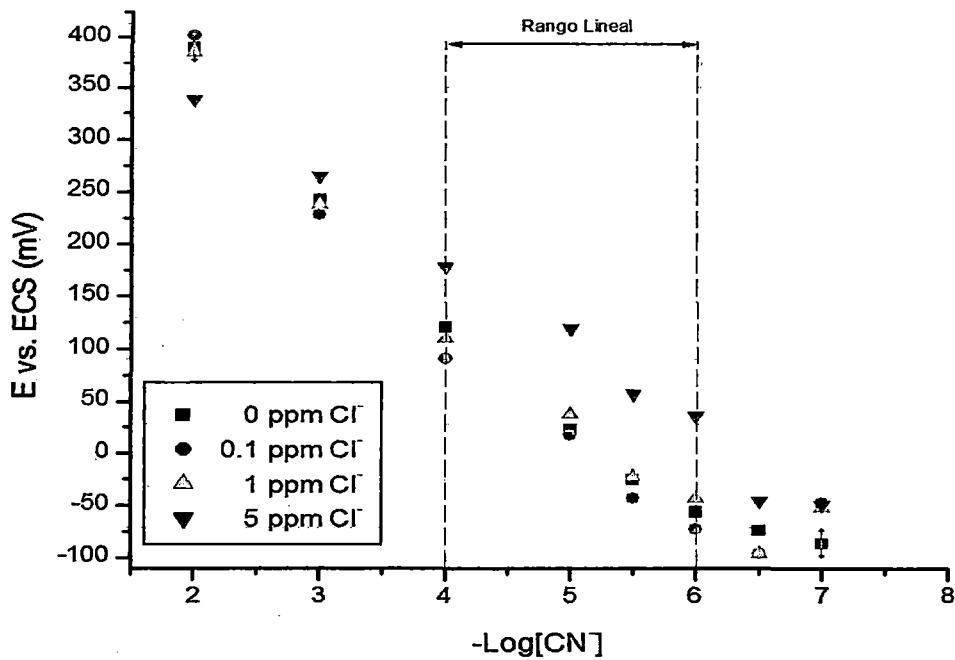


Figura 48. Curva de calibración del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia de cloruros.

Tabla 16. Variación de pendiente del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia de cloruros.

Interferente cloruro	Rango lineal (-Log[CN ⁺])	Pendiente (mV/dec)	r ²	Variación en pendiente
0ppm	4 a 6	-90.229	0.9928	-
0.1ppm	4 a 6	-83.829	0.9888	7.10%
1ppm	4 a 6	-79.829	0.9812	11.52%
5ppm	4 a 6	-74.229	0.9713	17.73%

3.9.4.2 Interferente Carbonatos

En la figura 49, se muestra la variación en la curva de calibración del sensor potenciométrico micropartículas Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia de diferentes concentraciones de carbonatos. En la tabla 17, muestra que a 0.1ppm y 1ppm CO₃²⁻ se presenta un descenso de la pendiente conservando la linealidad. Sin embargo, a 5ppm CO₃²⁻ se afecta significativamente la linealidad.

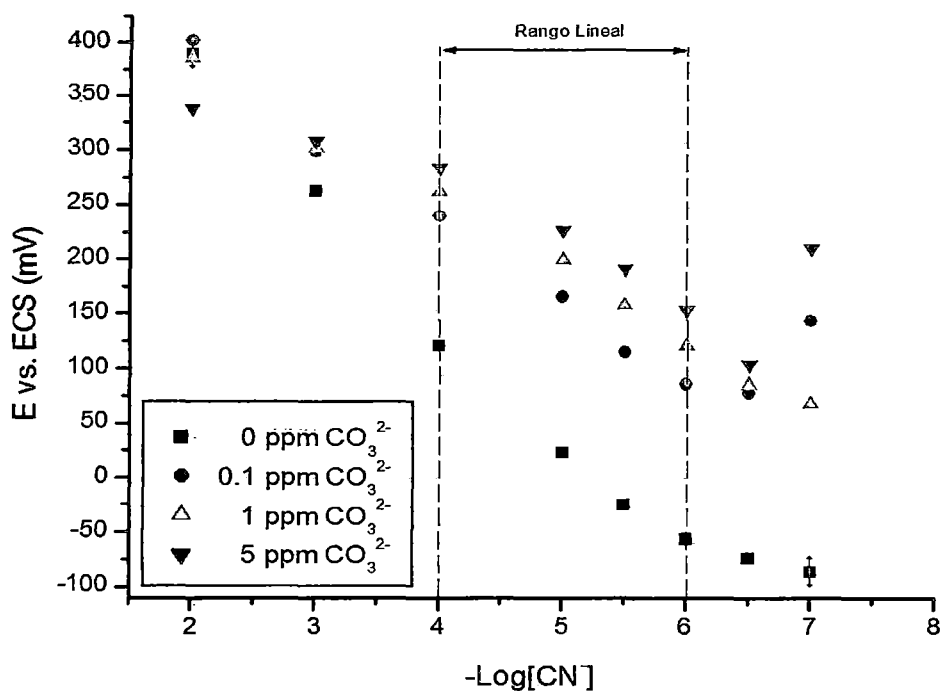


Figura 49. Curva de calibración del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia de carbonatos.

Tabla 17. Variación de pendiente del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia de carbonatos.

Interferente carbonato	Rango lineal ($-\text{Log}[\text{CN}]$)	Pendiente (mV/dec)	r^2	Variación en pendiente
0ppm	4 a 6	-90.229	0.9928	-
0.1ppm	4 a 6	-78.629	0.9950	12.86%
1ppm	4 a 6	-69.943	0.9960	22.48%
5ppm	4 a 6	-64.514	0.9947	28.50%

3.9.4.3 Interferente Sulfuros

En la figura 50, muestra la variación en la curva de calibración del sensor potenciométrico micropartículas Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia de diferentes concentraciones de sulfuros. En la tabla 18, se observa que a concentración de 0.1 ppm de S²⁻ el rango de sensibilidad se acorta variando a (-Log[CN]) de 3 a 5.5. A concentración de 1 ppm la linealidad y pendiente se afectan significativamente.

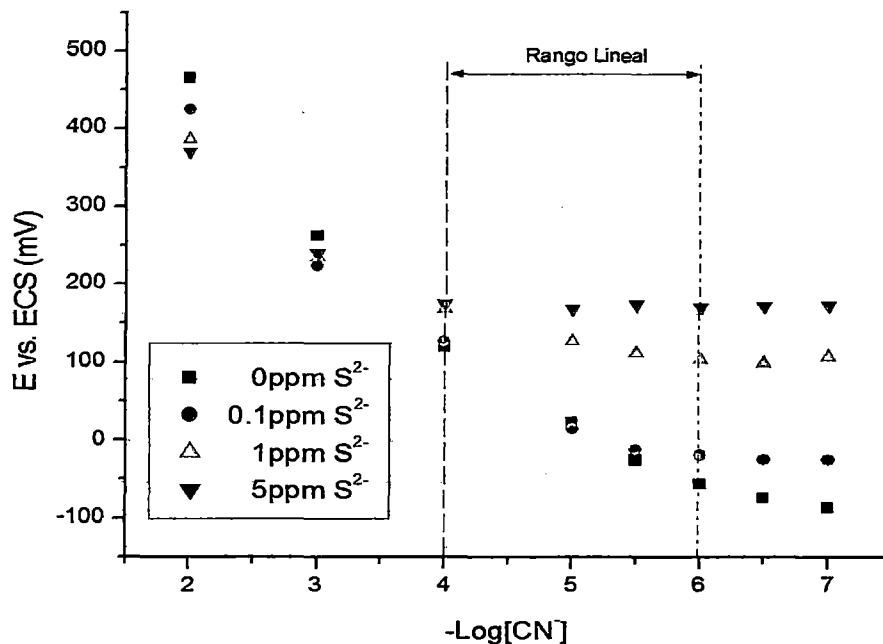


Figura 50. Curva de calibración del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia de sulfuros.

Tabla 18. Variación de pendiente para Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia de sulfuros.

Interferente sulfuro	Rango lineal (-Log[CN])	Pendiente (mV/dec)	r ²	Variación en pendiente
0ppm	4 a 6	-90.229	0.9928	-
0.1ppm	4 a 6	-75.829	0.9129	15.96%
1ppm	4 a 6	-23.086	0.9930	74.41%
5ppm	4 a 6	-1.257	0.1280	98.60%

3.9.4 Coeficiente de selectividad

Con el propósito de establecer cuantitativamente el efecto de los interferentes Cl^- , CO_3^{2-} y S^{2-} en la medida del ion cianuro, se aplicó el modelo matemático de soluciones constantes para la determinación del coeficiente de selección del sensor de micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S-GC}$ (1:2) con los correspondientes interferentes. En la tabla 19, se muestra que el ion sulfuro es una fuerte interferente en la mediciones potenciométricas de cianuro.

Tabla 19. Coeficiente de selectividad del sensor de micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S-GC}$ (1:2).

Interferente	$K_{\text{CN}^-, \text{Int}}^{\text{pot}}$
Sulfuro	1.04
Cloruro	0.39
Carbonato	0.067

TERCERA PARTE: MEJORAS DEL SENSOR POTENCIOMÉTRICO USANDO NANOTUBOS DE CARBÓN

3.10 ESTUDIO DE UN SENSOR CON NANOTUBOS DE CARBÓN

Culminado los ensayos con las micropartículas Ag/Ag₂S-GC (1:2), se ha reemplazado el componente GC por nanotubos de carbón el cual mejoró notablemente las propiedades fisicoquímicas como sensor potenciométrico.

3.10.1 Selección de nanotubos de carbón como componente de sensor

Se caracterizó electroquímicamente los nanotubos de carbón funcionalizados y no funcionalizados en solución 0.1 equimolar de Fe²⁺/Fe³⁺. De los voltagramas mostrados se destaca el de los nanotubos de carbón no funcionalizados (figura 53) en el que se observa un perfil bien definido de respuesta oxidación-reducción. En la Figura 54, se muestra la buena correlación de la recta corriente vs. Raíz cuadrada de la velocidad de barrido, identificándose como un material adecuado de transferencia electrónica para incorporarlo como componente del sensor.

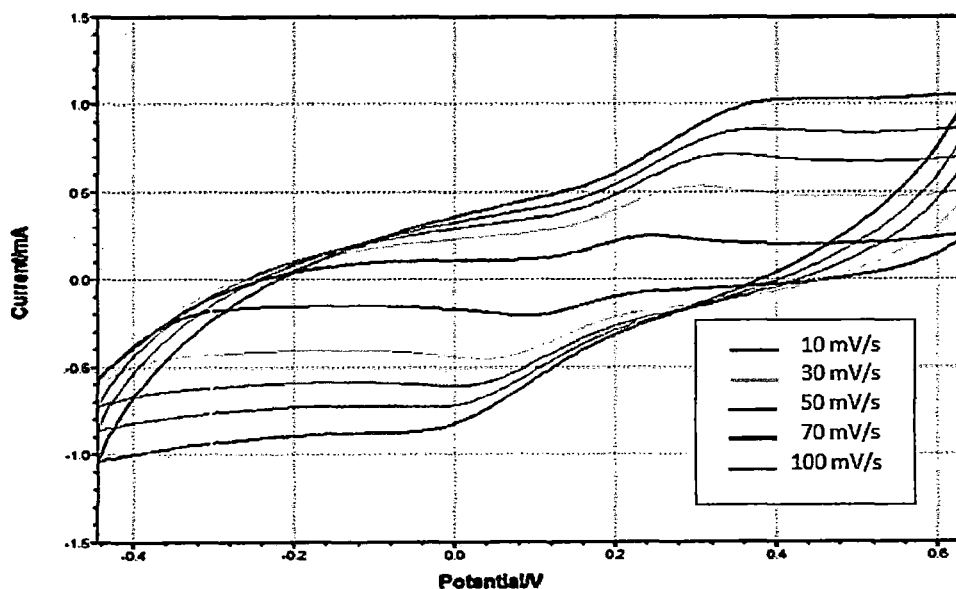


Figura 51. Voltametría Cíclica del MWCNT Funcionalizado con grupos carboxílicos (COOH) de barridos 10, 30, 50, 70, 100 mV/s en solución 0.1 equimolar Fe²⁺/Fe³⁺.

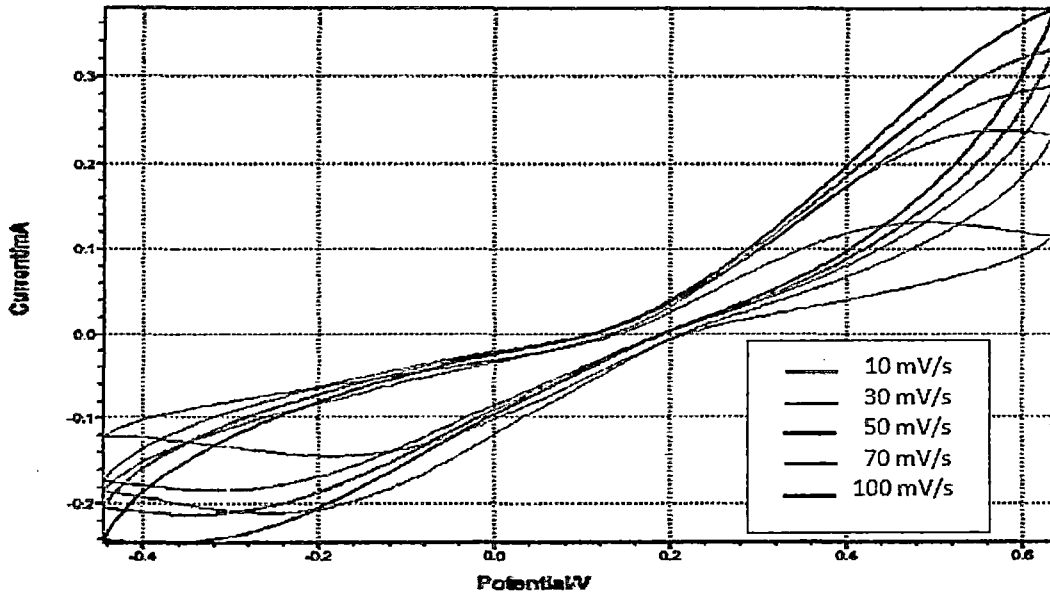


Figura 52. Voltametría Cíclica del MWCNT Funcionalizado con grupos hidroxilos (OH⁻) de barridos 10, 30, 50, 70, 100 mV/s en solución 0.1 equimolar Fe²⁺/Fe³⁺.

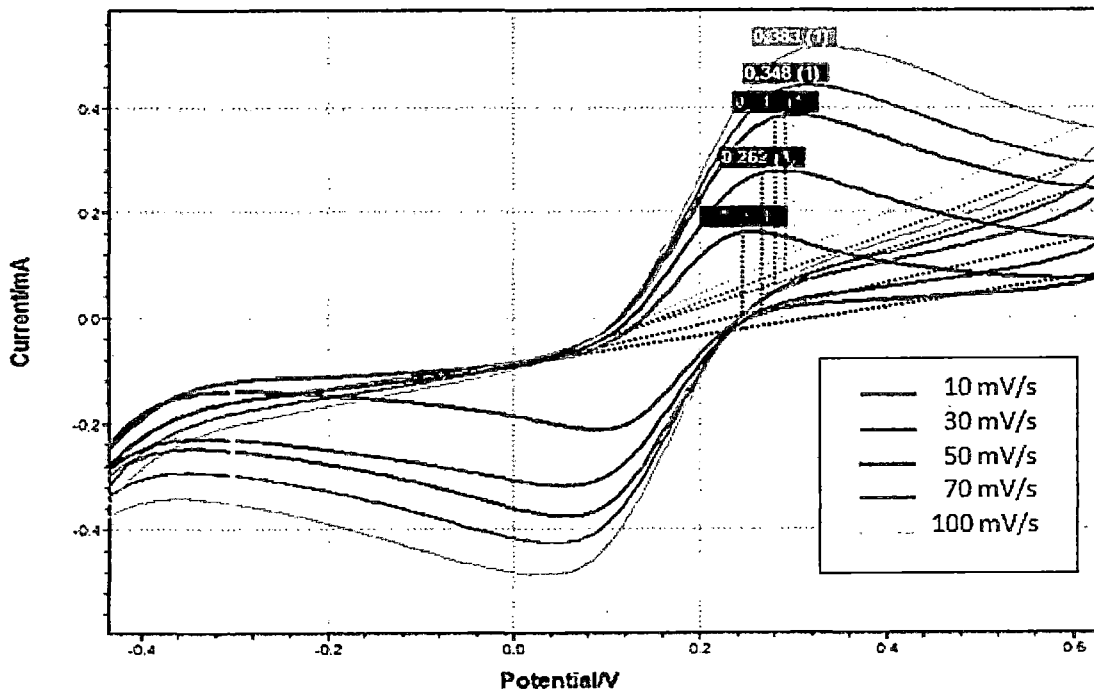


Figura 53. Voltametría Cíclica del MWCNT No Funcionalizado de barridos 10, 30, 50, 70, 100 mV/s en solución 0.1 equimolar Fe²⁺/Fe³⁺.

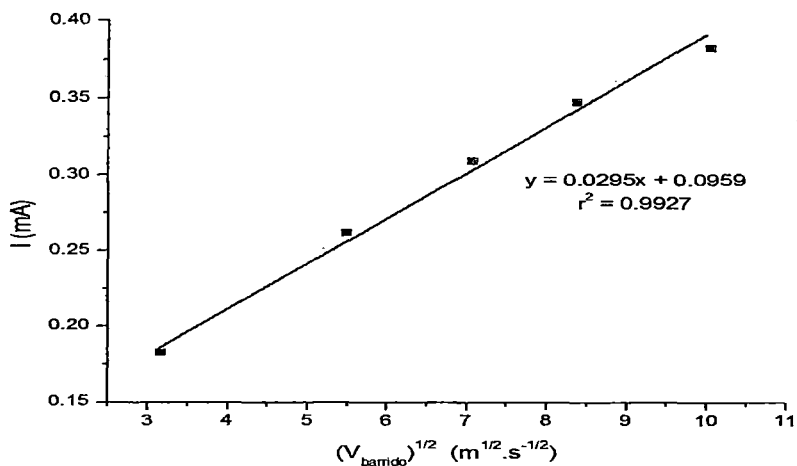


Figura 54. Recta de regresión lineal de las alturas de picos y raíz cuadrada de la velocidad de barrido del MWCNT No Funcionalizado.

3.10.2 Voltametría de caracterización del electrodo de micropartículas de Ag/Ag₂S con MWCNT

En la figura 55, se muestra la voltametría cíclica de MWNCT No Funcionalizado y micropartículas de Ag/Ag₂S-MWCNT (1:2). El voltagrama para MWNCT No Funcionalizado muestra que no hay picos oxido-reducción. Para el caso de Ag/Ag₂S-MWCNT (1:2), en la zona anódica se da la oxidación de Ag a 0.25. En la zona catódica se da la reducción de ion plata a 0.8V.

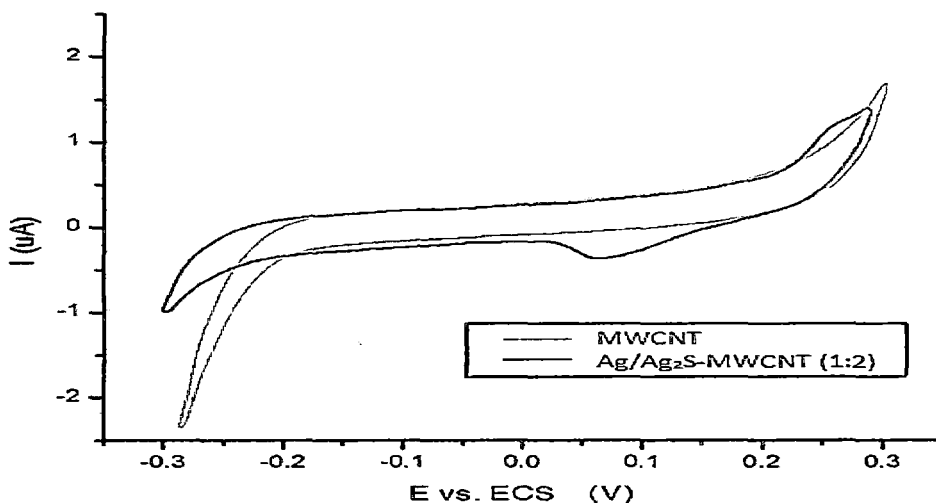


Figura 55. Voltametría Cíclica del electrodo de micropartículas de Ag/Ag₂S-MWCNT (1:2) con 0.2M NaOH. Velocidad de barrido 20mV/s.

3.10.3 Evaluación del área superficial del Ag/Ag₂S-MWCNT (1:2)

Se evaluó el área superficial de Ag/Ag₂S-MWCNT (1:2) con la técnica de isoterma de adsorción de N₂ (BET). En la figura 56 se observa que el material es un sólido macroporoso ya que presenta una isoterma del tipo II. En la tabla 20, se muestra que el área superficial es 138.98 m²/g.

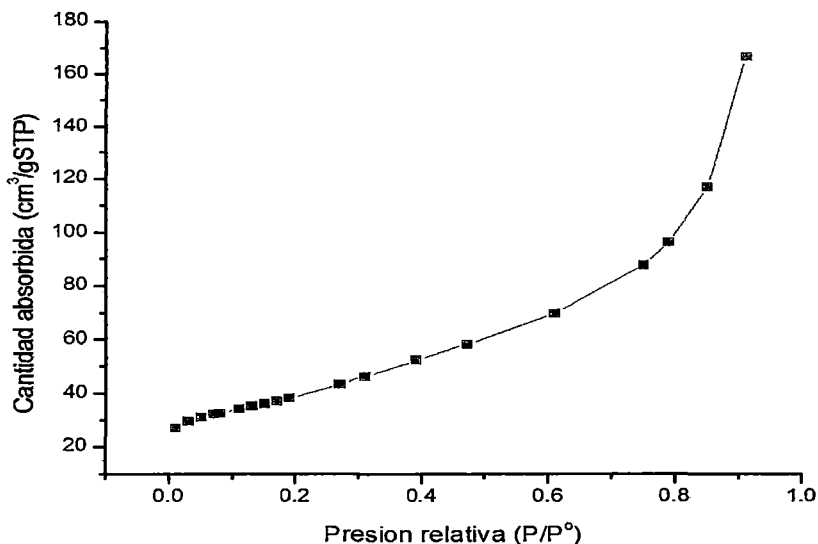


Figura 56. Diagrama de BET de las micropartículas de Ag/Ag₂S-MWCNT (1:2).

Tabla 20. Propiedades morfológicas de Ag/Ag₂S-MWCNT (1:2).

Ag/Ag ₂ S-MWCNT(1:2)	
AREA_{BET}	139.9882m ² /g
Volumen de poro	0.2617 cm ³ /g
Tamaño promedio de poro	6.6651nm

3.10.4 Ensayos como sensor potenciométrico

Se realizó ensayos de potencimetría para el sensor de micropartículas Ag/Ag₂S-MWCNT (1:2). En la figura 57, se muestra curva de calibración para tres eventos del sensor. Se observa que este nuevo sensor tiene un rango de detección más amplio y que va de 10⁻⁷M a 10⁻³M. Además, este sensor presenta reproducibilidad en cada renovación de superficie. En la tabla 22, se muestran

algunos parámetros físicos. La pendiente resulto ser -53.7mV/dec , similar al ISE comercial de cianuro. Asimismo, su coeficiente de correlación indica que mantiene lineal. Por otro lado el LOD es 2.213ppb el cual se considera apropiado para detectar cianuro en agua potable según ECAs.

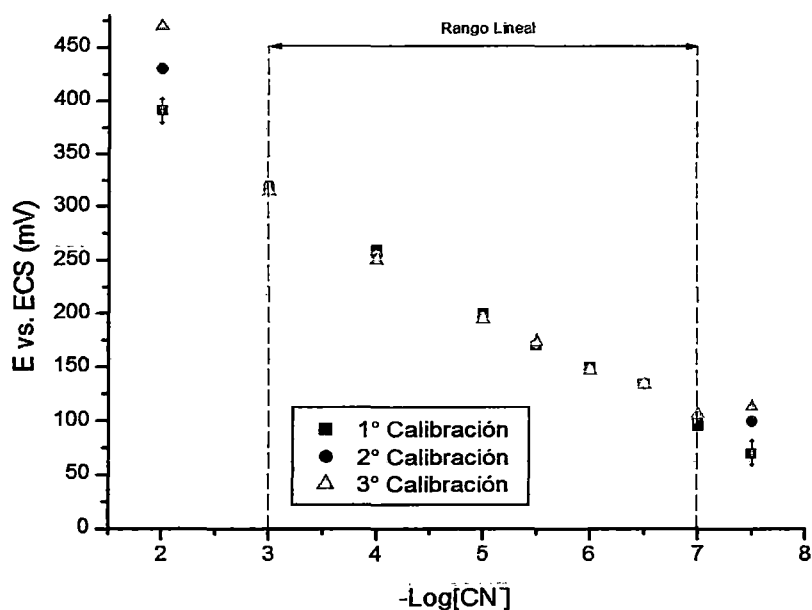


Figura 57. Prueba de reproducibilidad del sensor de micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -MWNCT (1:2).

Tabla 21. Valores de curva de calibración del sensor de micropartículas $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -MWCNT (1:2).

	Rango lineal ($-\text{Log}[\text{CN}]$)	Pendiente (mV/dec)	Intercepto (mV)	r^2	LOD (ppb)
1° Calibración	3 a 7	-53.74 ± 3.03	451.35 ± 17.80	0.9937	2.213
2° Calibración	3 a 7	-53.41 ± 3.47	449.9 ± 20.42	0.9917	2.113
3° Calibración	3 a 7	-50.82 ± 4.02	435.48 ± 23.65	0.9909	1.758

3.10.5 Efecto del sulfuro como interferente

Los ensayos con micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -GC(1:2) mostrarón al sulfuro como el principal interferente. Por ello se realizó un estudio con el nuevo sensor preparado. En la figura 58, se muestra el efecto del sulfuro al sensor

potenciométrico de micropartículas $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}\text{-MWCNT}$ (1:2). Se observa que el rango lineal se reduce siendo el nuevo rango de 10^{-6} a 10^{-4}M , el cual es similar rango del sensor $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}\text{-GC}$ (1:2). En tabla 18, se muestra que el ión sulfuro disminuye la pendiente pero conserva la linealidad. Un parámetro matemático que describe el efecto del ion sulfuro es el coeficiente de selectividad. Este resulta ser 9.2×10^{-7} lo cual indica que el ión sulfuro no afecta al nuevo sensor.

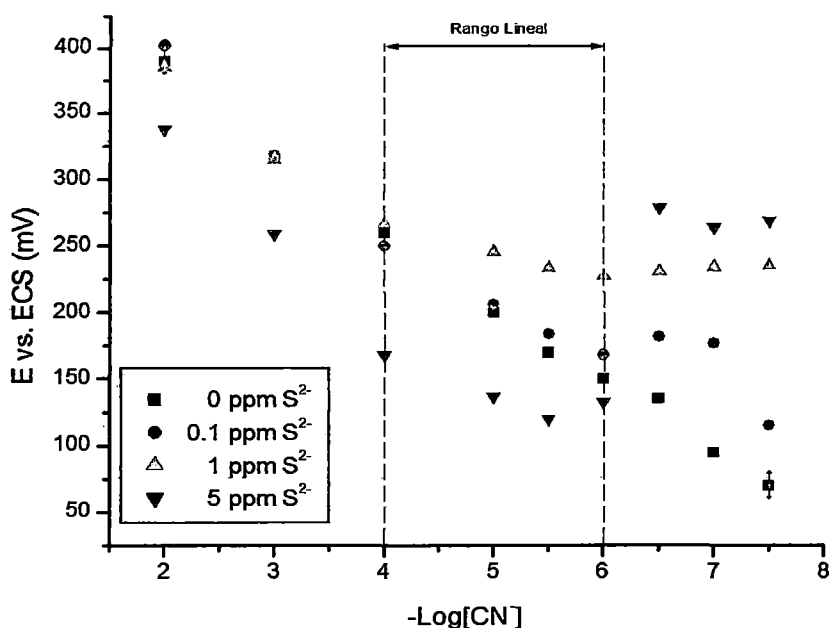


Figura 58. Curva de calibración del sensor de micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}\text{-MWCNT}$ (1:2) en presencia de interferente sulfuros.

Tabla 22. Variación de pendiente del sensor de micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}\text{-MWCNT}$ (1:2) en presencia de sulfuros.

Interferente	Rango lineal ($-\text{Log}[\text{CN}]$)	Pendiente (mV/dec)	r^2	Variación en pendiente
0 ppm S^{2-}	4 a 6	-56.00	0.9942	-
0.1 ppm S^{2-}	4 a 6	-39.60	0.9940	29.28%
1 ppm S^{2-}	4 a 6	-20.05	0.9902	64.20%
5 ppm S^{2-}	4 a 6	-19.71	0.9018	64.80%

Tabla 23. Coeficiente de selectividad para el sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-MWCNT (1:2).

Interferente	$K_{CN^{-},Int}^{pot}$
Sulfuro	9.2×10^{-7}

Todos estos pruebas realizadas muestran que este nuevo sensor construido con micropartículas Ag/Ag₂S-MWCNT (1:2) es un candidato adecuado para detectar cianuro en aguas hasta 2.213ppb ya que ofrece estabilidad, reproducibilidad, sensibilidad y de fácil preparación.

3.9 DISCUSION DE RESULTADOS

Para la caracterización del electrodo de Ag/Ag₂S, se utilizó diferentes técnicas, tanto electroquímicos y físico químicos. La potenciometría fue empleada para el electrodo fabricado. Por ello, la construcción del electrodo de Ag/Ag₂S mostró que la conversión química de Ag a Ag₂S se da durante 8 minutos con lo cual se asegura el encapsulamiento de Ag₂S. Este estudio permitió elaborar más sensores con ese mismo periodo de tiempo de encapsulamiento. La voltametría cíclica es una técnica que describe las reacciones en la interfase electrodo-solución. El electrodo presenta voltagramas estables, sin embargo la presencia de cianuro modifica el voltagrama debido a fenómenos de adsorción y desorción [38]. La aplicación del electrodo como sensor potenciométrico muestra que este posee repetibilidad después de enjuagarlo con agua ultrapura en cada curva de calibración.

Las micropartículas Ag ofrecen una nueva alternativa como sensor potenciométrico. Se elaboró químicamente micropartículas de Ag/Ag₂S y con el aditivo de GC se hizo un estudio de caracterización electroquímica. La voltametría cíclica de las micropartículas Ag/Ag₂S y GC indican que la mezcla Ag/Ag₂S-GC(1:2) ofrece mayor reversibilidad.

Se realizó diversos estudios de caracterización de las micropartículas de Ag/Ag₂S. Los análisis SEM y EDX son técnicas complementarias que permite relacionar la morfología estructural de los electrodos fabricados con la composición química de los mismos. La correlación S/Ag en las micropartículas de Ag/Ag₂S es de 0.062, valor inferior a la relación estequiometría S/Ag=0.5 deduciéndose que el electrodo fabricado es de tipo no estequiométrico. La espectroscopia DRX confirma la presencia de sulfuro de plata. Las líneas de difracción corresponden a sulfuro de plata y plata. La señal de sulfuro de plata es menor que la de plata, esto indica que hay diferencia de abundancia de los mismos. El análisis FRX es una técnica que muestra los porcentajes en pesos de los elementos de una muestra solida. Los resultados indican que la composición de las micropartículas Ag/Ag₂S es 98.05% de Ag y 1.53% es de S. Esto comprueba que hay una delgada capa de Ag₂S sobre Ag. Las isothermas de BET es una técnica que permite mostrar características morfológicas. El área superficial de las micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) resulto 7.3723m²/g, valor alto que caracteriza como detector de cianuro.

Los ensayos de potenciometría permitieron identificar características físicas de las micropartículas Ag/Ag₂S en la detección de cianuro. Los ensayos de potenciométrica y también de electroquímica son concluyente en señalar que la mezcla apropiada para fabricar el sensor resulta ser Ag/Ag₂S-GC(1:2). Este sensor ofrece características de tener buena sensibilidad, -90.229mv/dec [39], para detectar cianuro desde 0.020ppm hasta 2.6ppm y con $r^2=0.990$. Además, su LOD, según ECAs, ofrece la posibilidad de aplicar el sensor en detectar cianuro en aguas potabilizadas con tratamiento convencional o tratamiento avanzado es viable aplicarlo en aguas. Una simulación de interferentes comunes en agua potable muestra más características del sensor. En la tabla 24, se muestra un resumen de los interferentes. El interferente carbonato a 0.1ppm y 1ppm presenta un descenso de la pendiente conservando la linealidad; sin embargo, a 5ppm si afecta significativamente la linealidad. El interferente cloruro muestra que la pendiente sufre variaciones con respecto al aumento de contenido del ion Cl⁻ en

la solución. El interferente sulfuro muestra que a concentración de 1 ppm la linealidad y pendiente se afectan significativamente. Un parámetro que permite cuantificar el efecto de los interferentes es el coeficiente de selectividad donde se muestra que el ión sulfuro es un fuerte interferente en la mediciones potenciométricas de cianuro.

Tabla 24. Pendiente, coeficiente de correlación y variación de pendiente en presencia de interferentes Cl^- , CO_3^{2-} y S^{2-} .

		0ppm	0.1ppm	1ppm	5ppm
Cl ⁻	Pendiente	-90.229	-83.829	-79.829	-74.229
	R ²	0.9928	0.9888	0.9812	0.9713
	Variación pendiente	-	-7.10%	11.52%	17.73%
CO ₃ ²⁻	Pendiente	-90.229	-78.629	-69.943	64.514
	R ²	0.9928	0.995	0.996	0.9947
	Variación pendiente	-	12.86%	22.48%	28.50%
S ²⁻	Pendiente	90.229	-75.829	-33.371	-1.257
	R ²	0.9928	0.9129	0.993	0.1280
	Variación pendiente	-	15.96%	74.41%	98.60%

Con la finalidad de mejorar las características sensor se reemplazó el GC por MWCNT no funcionalizado. Por ello, el nuevo sensor Ag/Ag₂S-MWCNT(1:2) ofrece mejores resultados que el sensor Ag/Ag₂S-GC(1:2) pero similares al ISE comercial de cianuro. Diferentes técnicas de caracterización fueron realizadas para evaluar su comportamiento frente al ion cianuro. La isoterma de BET para Ag/Ag₂S-MWCNT(1:2) muestra 139.98m²/g, un alta área superficial y mayor que Ag/Ag₂S-GC(1:2), este nuevo material es característico de los nanomateriales. El Ag/Ag₂S-MWCNT(1:2) como sensor ofrece un amplio intervalo lineal, de 10⁻⁷ a 10⁻³M, sensibilidad, 53mV/dec, y un LOD, 2.6ppb, similar a las características del ISE comercial de cianuro. Este nuevo sensor ofrece mayor calidad en detectar cianuro en agua potable y que cumple los estándares de ECAs.

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

- Se fabricó un sensor de tipo potenciométrico basado en micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) tipo core-shell en la cual el elemento sensor es sensible a la presencia y concentración de cianuro en agua.
- Se caracterizó al sensor mediante Voltametría Cíclica, Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X, Microscopia de Barrido Electrónico, Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X y BET.
- El sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) presentó la mejor sensibilidad alcanzando un valor de medición de 0.022ppm de CN⁻.
- Los iones interferentes evaluados afectaron al sensor en la medición de cianuro en el siguiente orden: S²⁻ > Cl⁻ > CO₃²⁻.
- El cambio de polvo de grafito conductor en la misma proporción de nanotubos de carbón de pared múltiple (MWCNT) aumentó significativamente el área superficial del material sensor, mejorando la sensibilidad del sensor hasta un valor de 2.6ppb de CN⁻.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mark J. Logsdon. EL manejo del cianuro en la extracción de oro. Consejo Internacional de Metales y Medio Ambiente.2001.
- [2] Claudia Fárez Roman. Reducción de la concentración de cianuro con tratamiento de peróxido en las aguas residuales de la industria del galvanizado. Universidad Politecnica Salesiana. Ecuador. 2012.
- [3] Angel Taia Gonzalez. Cinética de la reacción de precipitación de plata acomplejada con tiosulfatos. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. 2007.
- [4] Julio Pérez Dominguez. Comportamiento Electroquímico del cianuro. Universidad Tecnológica de Pereira.2008.
- [5] http://www.cyanidecode.org/about_definitions.php
- [6] <http://mineriasudaca.blogspot.com/2007/02/efectos-del-cianuro-en-la-salud-humana.html>
- [7] Estándares Nacional de calidad ambiental para agua. El peruano.2008
- [8] Cuervo Ochoa, G. Efecto de la variación de la composición y del espesor de la membrana selectiva sobre el comportamiento de electrodos selectivos de contacto solido para Pb^{2+} . XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.2010.
- [9] Manuel Cano Luna. Diseño y Aplicación de Sensores Electroquímicos basados en Moléculas Orgánicas Conductoras. Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada. Universidad de Cordoba: España. 2008. Pág: 19- 22.
- [10] Sayago Olmo, Isable. Estudio del comportamiento del oxido de estaño como material sensor para la detección de mezclas gaseosas contaminantes. Universidad Complutense de Madrid. Mexico. 1993
- [11] Chung-Chiun Liu. The Biomedical Engineering Handbook. 2ª edicion.Boca Raton: CRC Press LLC.200
- [12] Joseph R. Stetter. Sensor, Chemical Sensors, Electrochemical Sensor and ECS. Journal of the Electrochemical Society, 150(2) S11-S16 (2003)

- [13] http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ApuntesB_18602.pdf
- [14] Maria Gismera. Desarrollo de Nuevos Sensores Potenciométricos para Metales basados en Receptores con grupos tio y ditio. Universidad Autónoma de Madrid: España. 2006. Pág: 3-7.
- [15] Nadia Zine. Desarrollo y Caracterización de Sensores Químicos de Estado sólido para aplicaciones Biomédicas. Universidad Autónoma de Barcelona. 2004
- [16] Espinosa, Edwin. Tesis doctoral Desarrollo y fabricación de sensores basados en nanotubos de carbon para la detección de gases tóxicos. Universidad Rovira I Virgili. 2008. Pág: 36-38
- [17] Concise International Chemical Assessment Document 44. 'Silver and silver compound: Enviroment aspects'. World Health Organization. Geneva. 2002
- [18] Guiquan Guo. Preparation and dispersive mechanism of highly dispersive ultrafine silver powder. Applied Surface Science 256 (2010) 6683–6687
- [19] Shukla S. Synthesis and Characterization of Silver Sulfide Nanoparticles Containing Sol-Gel Derived HPC-Silica Film for Ion-Selective Electrode. Journal of Sol-Gel Science and Technology 23, 151–164, 2002
- [20] Celorrio, Verónica. Tesis doctoral Catalizadores para pilas de combustible de alcohol directo. Universidad de Zaragoza. 2012. Pág: 17-18
- [21] Bames, Deon. Techniques for the determination of cyanide in a process environment. The Journal of Geostandards and Geoanalysis. Pag: 183-185
- [22] Adolfo La Rosa Toro. Fabricación evaluación de electrodos nanoestructurados de óxidos metálicos para la producción eficiente de agua electro-oxidada y su aplicación como bactericida en la potabilización de agua. Universidad Nacional de Ingeniería. Perú. 2010.
- [23] Omar Rivero Torre. Sensores electroquímicos de ácido ascórbico basados en electrodos modificados con polianilinas autodopadas. Universidad de Alicante.2012.
- [24] Georgina De Micco. Fisicoquímica de las Reacciones de Cloración de Metales y Aleaciones. Universidad Nacional de Cuyo. Argentina.2007

- [25] Salas Enriquez, Bianka. Determinación de Metales en Sedimento y Lixiviados del ExBasurero a Cilo Abierto el Zapote. Instituto Politécnico Nacional. Mexico.2008.
- [26] Hernandez Flores, Luis. 'Oxidacion en fase humeda de 2-clorofenol con catalizadores CuO/ToO2-Al2O3 para disminuir clorofenoles en aguas residuales'. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Mexico.2008.
- [27] Kazi Monzure Khoda. Adsorption Isotherm. Nanyang Technological University.2009.
- [28]<http://ns2.ministeriodesalud.go.cr/empresas/protocolos/guiavalidacionmetodosanaliticos.pdf>
- [29] Martinez Ballesteros, Ilargi. Tesis Doctoral Desarrollo De Métodos De Detección De Salmonella Basados En La Reacción En Cadena De La Polimerasa Y Su Validación En Muestras Alimentarias. Universidad del Pais Vasco. 2011.
- [30] Muñoz Fernandez, Lorena. Tesis de Licenciatura Estudio y validación de nuevos métodos electroforéticos y cromatográficos para la determinación de anticancerígenos y antidepresivos junto con sus metabolitos principales en diferentes matrices de interés. Universidad de Castilla. 2010. Pág.: 62-72
- [31] Hernandez Flores, Luis. 'Oxidacion en fase humeda de 2-clorofenol con catalizadores CuO/ToO2-Al2O3 para disminuir clorofenoles en aguas residuales'. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Mexico.2008.
- [32] Dobenik, D. A silver/silver sulphide selective electrode prepared by means of chemical treatment of silver wire. Acta Chim. Slov. 1998, 45(3). Pag: 209-216.
- [33] Osvaldo Lázaro. Furoiltiureas: Naturaleza de sus complejos con CdCl₂ y HgCl₂ y su utilización en sensores electroquímicos. Universidad de Cadiz. España.
- [34] <http://digital.csic.es/bitstream/10261/49404/1/ES2366516A1.pdf>
- [35] Juarez, Guillermo. Tesis Cinetica de precipitación de plata y oro en los sistema Ag – CN – S₂O₄²⁻ – O₂ y Au – S₂O₃²⁻ – S₂O₄²⁻ – O₂ aplicabilidad

- en efluentes industriales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.2007. Pag: 56.
- [36] Ramirez, Pedro. Recubrimiento del acero inoxidable A304 con Ag proveniente de los desechos de la industria fotográfica y radiográfica. Centro de Investigación de Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- [37] Cyanide Ion Selective Electrodes. Operator's Manual. Pag:6-7.
- [38] Mc Dougall. The mechanism of the adsorption of gold cyanide on activated carbon. Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy. 1980. 346
- [39] Santana, G. Sensor de iones cobre(II) de membrana solida heterogenea. Revista Cubana de Química. Vol. XIII, N°3, 2001.