

Universidad Nacional de Ingeniería

Facultad de Ciencias



TESIS

**Cuantificación del complejo de cianuro WAD de zinc, $K_2[Zn(CN)_4]$,
empleando un electrodo de carbón vítreo modificado
superficialmente con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona**

Para obtener el título profesional de Licenciado en Química

Elaborado por

Gian Nicola Moreno Sanchez

 [0000-0003-2046-4542](#)

Asesor

MSc. Golfer Muedas Taípe

 [0000-0002-7734-7964](#)

LIMA – PERÚ

2025

Citar/How to cite	Moreno Sanchez [1]
Referencia/Reference	[1] G. Moreno Sanchez, "Cuantificación del complejo de cianuro WAD de zinc, $K_2[Zn(CN)_4]$, empleando un electrodo de carbón vítreo modificado superficialmente con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona" [Tesis de pregrado]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2025.
Estilo/Style:IEEE (2020)	

Citar/How to cite	(Moreno, 2025)
Referencia/Reference	Moreno, G. (2025). Cuantificación del complejo de cianuro WAD de zinc, $K_2[Zn(CN)_4]$, empleando un electrodo de carbón vítreo modificado superficialmente con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio institucional Cybertesis UNI.
Estilo/Style: APA (7ma ed.)	

Dedicatoria

A mis padres, quienes a lo largo de sus vidas me han inculcado la cultura del trabajo y estudio. Su dedicación y esfuerzo constante para asegurarme una educación son un regalo que valoro más allá de las palabras. Este logro es un testimonio de su inmenso amor y dedicación. Valoro mucho las lecciones de vida que me han impartido y por el cariño que siempre me han brindado. Mi gratitud hacia ustedes es imposible de expresar completamente. Esta tesis es un tributo a su legado y a la eterna admiración que siento por ustedes. Gracias por ser los mejores padres del mundo.

Agradecimientos

Al concluir una etapa maravillosa de mi vida quiero extender un profundo agradecimiento, a quienes hicieron posible este sueño, aquellos que junto a mi caminaron en todo momento y siempre fueron inspiración, apoyo y fortaleza. Esta mención es en especial es para mis padres y mi familia. Muchas gracias a ustedes por demostrarme que “El verdadero amor no es otra cosa que el deseo inevitable de ayudar al otro para que este se supere”

Agradecer de manera muy especial y sincera al asesor de mi tesis MSc. Golfer Muedas Taipe, por su apoyo mostrado y la confianza brindada durante el desarrollo de este trabajo de investigación. Agradecer también al Dr. Andy A. Cárdenas Riojas por el apoyo brindado durante el desarrollo experimental de esta tesis.

Agradecer a mis compañeros del laboratorio: Yuri Ccyojunto, Erick Ríos, Carlos Salazar, Severo Condor, Raúl Jauja, Rubén Velásquez, Luigui Manfreddy, Yossimar Carrillo y a todos los miembros del Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada, por los momentos compartidos en el laboratorio.

No quisiera dejar de mencionar a las personas con las que compartí inolvidables experiencias durante mi etapa de estudiante en la Facultad de Ciencias; las bases estudiantiles de la facultad de ciencias (Bases FC) Pieer Rodriguez, Ruddy Cabrejos, Bill Motta, Oscar Ardila, Milton Alejos, Máximo Chávez, Zdena Porlles; a mis amigos los físicos incomprendidos como Martin Suárez, Diego Larios, Luis y Gabriel Caro.

Agradecer a cada uno de los docentes quienes con su apoyo y enseñanzas constituyen la base de mi vida profesional. Asimismo, agradecer al rector de la Universidad Nacional de Ingeniería, Dr. Pablo Alfonso López Chau, por sus sabias enseñanzas, constante motivación y, sobre todo, por la amistad que hemos cultivado a lo largo de estos años, la cual ha sido una fuente de inspiración y guía en mi formación académica y personal.

Finalmente, agradecer al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería – VRI UNI, al CONCYTEC-PROCIENCIA en el marco del concurso E074–2022–01 “Tesis y pasantías en ciencia, tecnología e innovación” (Contrato PE501081785-2022) por el financiamiento y al Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada.

Resumen

La contaminación generada por los efluentes de la industria minera y galvánica presenta muchos problemas a la salud humana y al medio ambiente, incluso en bajas concentraciones; por lo que en este trabajo de investigación se desarrolló un sensor electroquímico basado en carbón vítreo (GC) y 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ) para la detección y cuantificación de cianuro WAD de zinc ($K_2[Zn(CN)_4]$) en muestras acuosas sintéticas y reales. El sensor se preparó realizando la modificación superficial de GC con HNQ mediante el proceso de adsorción espontánea. El GC, HNQ, sensor GC/HNQ y el complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), difracción de rayos X (DRX) y técnicas electroquímicas como cronoamperometría, impedancia electroquímica (IES), voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV). Durante la preparación del sensor GC/HNQ se determinó, que para un tiempo de 3 h se obtuvo la máxima carga de quinona sobre la superficie de GC. Al realizar el estudio del comportamiento redox del ion complejo $[Zn(CN)_4]^{2-}$ a diferentes valores de pH (5, 6, 7, 8) en buffer de fosfato (PBS), el zinc presente en el ion complejo presentó corrientes de picos de oxidación (-1,0 V) y reducción (-1,3 V) a pH = 5. El sensor elaborado GC/HNQ se evaluó en presencia de ion complejo $[Zn(CN)_4]^{2-}$ mediante técnicas de VC y DPASV. Mediante el método de calibración externa (curva analítica) se obtuvo una curva con rango lineal de 7,07 – 25,50 ppm ($r^2 = 0,9984$). Asimismo, el sensor GC/HNQ presentó un límite de detección ($LOD = 1,30 \pm 0,30 \mu\text{mol L}^{-1}$), un límite de cuantificación ($LOQ = 4,0 \pm 0,9 \mu\text{mol L}^{-1}$) y una excelente selectividad a los iones interferentes Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} y Cu^{2+} . Finalmente, se realizan pruebas de estabilidad, repetibilidad y correlación del método DPASV frente a absorción atómica (AA).

Palabras clave: Sensor electroquímico, carbón vítreo, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, $K_2[Zn(CN)_4]$, voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica.

Abstract

Pollution generated by effluents from the mining and electroplating industry poses many problems to human health and the environment, even at low concentrations; therefore, in this research work, an electrochemical sensor based on glassy carbon (GC) and 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone (HNQ) was developed for the detection and quantification of WAD zinc cyanide ($K_2[Zn(CN)_4]$) in synthetic and real aqueous samples. The sensor was prepared by performing the surface modification of GC with HNQ through the spontaneous adsorption process. The GC, HNQ, GC/HNQ sensor and the $K_2[Zn(CN)_4]$ complex were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical techniques such as chronoamperometry, electrochemical impedance (IES), cyclic voltammetry (CV) and differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). During the preparation of the GC/HNQ sensor, it was determined that the maximum quinone loading on the GC surface was obtained for a time of 3 h. When studying the redox behavior of the complex ion $[Zn(CN)_4]^{2-}$ at different pH values (5, 6, 7, 8) in phosphate buffer (PBS), the complex ion showed oxidation (-1.0 V) and reduction (-1.3 V) peak currents at pH = 5. The prepared GC/HNQ sensor was evaluated in the presence of $[Zn(CN)_4]^{2-}$ complex ion by VC and DPASV techniques. A calibration curve with a linear range of 7.07 – 25.50 ppm ($r^2 = 0.9984$) was obtained by using the standard addition method. Furthermore, the GC/HNQ sensor presented a detection limit ($LOD = 1.30 \pm 0.30 \mu\text{mol L}^{-1}$), a quantification limit ($LOQ = 4.0 \pm 0.9 \mu\text{mol L}^{-1}$) and an excellent selectivity to the interfering ions Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} and Cu^{2+} . Finally, stability, repeatability and correlation tests of the DPASV method against atomic absorption (AA) are performed.

Keywords: Electrochemical sensor, glassy carbon, 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone, $K_2[Zn(CN)_4]$, differential pulse voltammetry with anodic stripping.

Tabla de contenido

Resumen	v
Abstract	vi
Prólogo	xii
Capítulo I. Introducción	1
1.1 Planteamiento y formulación del problema.....	1
1.2 Estado del arte.....	3
1.3 Objetivos.....	7
1.3.1 Objetivos generales	7
1.3.2 Objetivos específicos	7
1.4 Justificación	7
1.5 Hipótesis	8
Capítulos II. Marco teórico	9
2.1 Cianuro y propiedades fisicoquímicas.....	9
2.2 Especies de cianuro en medio acuoso.....	9
2.2.1 Cianuro libre: CN^- , HCN	9
2.2.2 Compuestos de cianuro	9
2.3 Fuentes de cianuro	10
2.4 Síntesis y uso industrial del cianuro	11
2.5 Efecto toxicológico del cianuro en la salud humana	12
2.6 Sensores.....	13
2.6.1 Sensor químico	13
2.6.2 Sensores electroquímicos.....	14
2.7 Características de un sensor.....	15
2.8 Carbón vítreo	16
2.9 Quinonas	17
2.10 Adsorción de quinonas sobre carbón vítreo.....	18
2.11 Técnicas electroquímicas	19
2.11.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (IES).....	19
2.11.2 Cronocoulombimetría	20

2.11.3 Voltamperometría cíclica (VC).....	20
2.11.4 Voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV).....	22
2.11.5 Robustez del sensor.....	22
2.12 Técnicas de fisicoquímicas.....	24
Capítulo III. Desarrollo del trabajo de investigación	30
3.1 Materiales y reactivos	30
3.2 Síntesis y caracterización del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$	31
3.3 Adsorción de 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ) sobre carbón vítreo (GC).....	32
3.4 Caracterización de HNQ, electrodos de GC y GC/HNQ	33
3.5 Detección y cuantificación del $K_2[Zn(CN)_4]$ mediante el electrodo GC/HNQ.....	35
3.6 Evaluación de la robustez del sensor GC/HNQ	36
3.7 Correlación de métodos: voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV) y absorción atómica (AA).....	37
3.8 Detección y cuantificación del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ en muestras reales.....	37
Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados	38
4.1 Síntesis y caracterización del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$	38
4.2 Adsorción de HNQ sobre GC y caracterización de HNQ, GC y GC/HNQ	39
4.3 Evaluación de la interacción del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ con HNQ	46
4.4 Optimización de la técnica DPASV para la detección del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$	51
4.5 Detección del zinc complejo usando el sensor GC/HNQ	53
4.6 Evaluación de la robustez del sensor GC/HNQ	55
4.7 Correlación de métodos (DPASV y AA) para la detección del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$	57
4.8 Detección del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ en muestras reales	59
Conclusiones	61
Recomendaciones	62
Referencias bibliográficas	63

Lista de tablas

Tabla 1. Estándares de calidad de ambiental para aguas superficiales	3
Tabla 2. Métodos de detección de cianuro en diversas investigaciones	6
Tabla 3. Proceso de síntesis de cianuro de hidrógeno. (PESCE, 1815).....	11
Tabla 4. Características y marcas de los reactivos utilizados en la investigación.....	30
Tabla 5. Equipos utilizados en el desarrollo de la investigación	31
Tabla 6. Parámetros del modelo de Randles para el GC y GC/HNQ	42
Tabla 7. Cronocoulombimetría del sensor GC/HNQ a diferentes tiempos de adsorción....	43
Tabla 8. Parámetros del pretratamiento y tratamiento de la técnica DPASV	51
Tabla 9. Parámetros óptimos de la técnica DPASV para la detección de $K_2[Zn(CN)_4]$	53
Tabla 10. Comparación de técnicas voltamperométricas para la detección de Zn^{2+} y cianuro WAD	54
Tabla 11. Selectividad del sensor GC/HNQ en la detección del zinc proveniente del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ en presencia de interferentes.....	57
Tabla 12. Cuantificación del zinc proveniente complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ en muestras sintéticas por DPASV y AA	58
Tabla 13. Cuantificación del zinc proveniente del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ en muestra real por el DPASV y AA.....	59

Lista de figuras

Figura 1. Tipos de sensores según el receptor y transductor.	14
Figura 2. Diseño experimental para una medición potenciométrica.....	14
Figura 3. Curva de calibración para determinar la sensibilidad un sensor.	16
Figura 4. Mecanismo redox de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona.	18
Figura 5. Quinonas, naftoquinonas, antraquinonas y sus derivados.....	18
Figura 6. Barrido típico de una señal voltamperometría cíclica (VC).	21
Figura 7. Esquema de una medición voltamperograma cíclico.....	21
Figura 8. Barrido típico de voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV).	22
Figura 9. Saltos energéticos de un electrón. En su decaimiento se emiten tres fotones dando lugar al esparcimiento Rayleigh, anti-Stokes y Stokes (Castro Ramos et al., 2013). 24	24
Figura 10. Diagrama básico de la Espectroscopía Raman.....	25
Figura 11. Equipo de espectroscopía FTIR.....	27
Figura 12. Equipo de espectroscopía Uv-Vis	27
Figura 13. Equipo de difracción de rayos X.....	29
Figura 14. Proceso de síntesis del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ (Elaboración propia).	32
Figura 15. Proceso de limpieza del electrodo de GC (Elaboración propia).	33
Figura 16. Proceso de adsorción espontánea de HNQ sobre la superficie de GC (Elaboración propia).	33
Figura 17. Sistema electroquímico (Elaboración propia).	34
Figura 18. Difractograma del complejo de cianuro $K_2[Zn(CN)_4]$	38
Figura 19. Caracterización fisicoquímica del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ A) Espectro Raman $\lambda = 532$ nm y potencia de 10 %. B) Espectro Infrarrojo con Transformada de Fourier.	39
Figura 20. Caracterización espectroscópica A) UV-Vis de HNQ B) FTIR de HNQ.....	40
Figura 21. Espectro Raman del electrodo de CG, HNQ y el sensor GC/HNQ.	41
Figura 22. Análisis de IES del GC y GC/HNQ, gráfico de Nyquist utilizando $1,5 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ en 0,1 mol L ⁻¹ KCl.....	42
Figura 23. Análisis cronocoulombimétrico de GC y sensor GC/HNQ, gráfica cronocoulombimétrica con t = 90 s en 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	44

Figura 24.A) VC y B) DPASV de GC y GC/HNQ en H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ como electrolito soporte a diferentes tiempos de adsorción (0, 1, 2, 3 y 4 h).	44
Figura 25.Evaluación electroquímica del sensor GC/HNQ a diferentes valores de pH en PBS 0,1 mol L ⁻¹ (A) Voltamperograma cíclico con velocidad de barrido de 25 mV s ⁻¹ (B) Voltamperograma de pulso diferencial con redisolución anódica con velocidad 5 mV s ⁻¹	46
Figura 26.Espectro Uv-Vis HNQ, [Zn(CN) ₄] ²⁻ y HNQ/[Zn(CN) ₄] ²⁻ en PBS a pH =5.	47
Figura 27.Diagrama de Pourbaix para el Zn – CN – H ₂ O Sistema a 25°C.....	48
Figura 28.Voltamperometría cíclica del sensor GC/HNQ en presencia del ion complejo [Zn(CN) ₄] ^{2-(ac)} en PBS a pH = 5 y 25 mV s ⁻¹	49
Figura 29.Análisis DPASV para la detección de 5×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ [Zn(CN) ₄] ²⁻ a diferentes pH. A) GC, B) GC/HNQ, C) Gráfico de barras de GC y GC/HNQ y D) Potencial de oxidación en función del pH.....	51
Figura 30.Optimización de E _{pul} , S _{rate} , E _{cond} y t _{cond} en la técnica DPASV.....	52
Figura 31.Optimización de E _{dep} , E _{step} , t _{dep} y comparación de GC con el sensor GC/HNQ en la DPASV.	52
Figura 32.A) DPASV sensor GC/HNQ en presencia del ion complejo [Zn(CN) ₄] ²⁻ , en PBS pH 5 . B) Curva de calibración en un rango de concentración de 7,07×10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ hasta 2,55×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	54
Figura 33.Evaluación de la estabilidad sensor GC/HNQ en ausencia del ion complejo [Zn(CN) ₄] ²⁻ en PBS a pH = 5 A) Técnica CV a 25 mV s ⁻¹ y B) Técnica DPASV a 5 mV s ⁻¹	55
Figura 34.Análisis de repetibilidad para el sensor GC/HNQ frente a la detección del ion complejo [Zn(CN) ₄] ²⁻ en PBS a pH = 5 durante 10 días.....	56
Figura 35.DPASV de GC/HNQ de GC/HNQ en presencia del ion complejo [Zn(CN) ₄] ²⁻ y diferentes interferentes en PBS a pH 5 con velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹	56
Figura 36.Comparación de técnicas DPASV y AA para la cuantificación zinc proveniente del complejo K ₂ [Zn(CN) ₄] en muestras sintéticas.	58
Figura 37.Comparación de técnicas DPASV y AA para la cuantificación del zinc proveniente complejo K ₂ [Zn(CN) ₄] en muestra de agua del río Rímac.	60

Prólogo

La presente tesis es el resultado de un camino de esfuerzo, aprendizaje y dedicación, motivado por la necesidad de aportar una solución a uno de los problemas ambientales y de salud más críticos de nuestra sociedad: la contaminación causada por los efluentes de la industria minera y galvánica. Desde el inicio, la idea de desarrollar un sensor electroquímico para la detección de cianuro surgió como un reto que integraba mis intereses en la química analítica, la electroquímica y la investigación aplicada a problemáticas reales.

A lo largo del proceso de investigación se presentaron desafíos técnicos y metodológicos que exigieron constancia, paciencia y rigurosidad científica. La preparación y caracterización del sensor electroquímico basado en carbón vítreo y 2-hidroxi-1,4-naftoquinona no solo significó un avance en el laboratorio, sino también un ejercicio de crecimiento personal y académico, que me permitió comprender con mayor profundidad la importancia de la ciencia en la búsqueda de alternativas sostenibles para la protección del medio ambiente.

Este trabajo constituye una contribución a la detección y cuantificación de cianuro en condiciones reales, ofreciendo un método sensible, selectivo y viable para su aplicación. Más allá de los resultados obtenidos, representa también el compromiso de seguir impulsando la investigación científica como herramienta para enfrentar los desafíos ambientales que nos afectan hoy y que condicionarán el futuro de las próximas generaciones.

Capítulo I. Introducción

El desarrollo de sensores electroquímicos tiene una gran relevancia en el campo de la química analítica debido a su alta sensibilidad, selectividad y capacidad para proporcionar respuestas rápidas y precisas. En este contexto, la detección de cianuro WAD (Weak Acid Dissociable) en soluciones acuosas es de particular interés debido a la toxicidad y el riesgo ambiental vinculado con este compuesto. El cianuro se utiliza ampliamente en diversas actividades industriales, como la minería y la galvanoplastia, lo que hace trascendental la monitorización precisa y eficiente de sus niveles en el medio ambiente.

Uno de los enfoques innovadores para la detección y cuantificación de cianuro WAD implica la utilización de sensores basados en electrodos modificados. En esta investigación, se presenta el desarrollo de un sensor electroquímico de carbón vítreo (GC) modificado con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ). El electrodo de GC es un material conductor ampliamente utilizado en sensores debido a sus propiedades electroquímicas, incluyendo una amplia ventana de potencial, baja resistencia eléctrica y alta estabilidad química. La modificación del GC con HNQ mejora su capacidad de detección debido a la interacción específica entre el modificador y el cianuro.

El proceso de modificación implica la adsorción espontánea de la HNQ sobre la superficie del electrodo de GC, creando un sitio activo específico para la detección de cianuro WAD. La HNQ es una molécula orgánica que actúa como un mediador redox, facilitando la transferencia de electrones entre el cianuro presente en la solución y el electrodo. Este diseño permite una detección altamente selectiva y sensible del cianuro WAD. La eficacia del sensor se evalúa mediante técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV), que permiten analizar la respuesta del sensor frente a diferentes concentraciones de cianuro WAD en solución acuosa.

1.1 Planteamiento y formulación del problema

El uso de cianuro en las actividades mineras y de galvanoplastia son la mayor fuente de contaminación de las aguas de ríos, el cual está provocando un gran problema a la salud de la población de las comunidades cercanas y al medio ambiente.

Los mecanismos de atenuación natural del cianuro pueden incluir: complejación (quelación), precipitación del complejo de cianuro, adsorción, oxidación a cianato, volatilización, formación de tiocianato e hidrólisis/saponificación de cianuro libre. Estos son

las vías ayudan a disminuir la reactividad del cianuro en el ambiente natural (International Cyanide Management Institute, 2024). El cianuro puede estar presente en el medio ambiente en muchas formas, incluyendo HCN, sales (NaCN o KCN) y varios complejos de cianuro ($K_2[Zn(CN)_2]$ y $K_3[Fe(CN)_6]$). Los cianuros no se adsorben ni retienen fuertemente en el suelo, por lo que permanecen más en fase acuosa formando complejos con otros contaminantes metálicos (Fe, Cu, Ni, Zn, entre otros) en aguas residuales industriales. Los complejos de Cu y Zn disociables en ácido son relativamente inestables y puede liberar cianuro libre al medio ambiente (Kuyucak & Akcil, 2013).

El contenido total de cianuro en las aguas residuales industriales generalmente varía de 0,01 a 10 mg L⁻¹. Sin embargo, algunos desechos de cianuro de plantas de galvanoplastia y metalurgia pueden contener entre 1 - 3% de cianuro. Algunas plantas de galvanoplastia tienen niveles de cianuro incluso más altos en sus aguas residuales industriales. Las concentraciones de cianuro en las aguas residuales de estas industrias son muy altas (Chen et al., 2023).

En la actualidad se ha reportado que las aguas de los ríos aledaños a las industrias mineras y galvánicas contienen alta concentración de cianuro WAD (Chen et al., 2023), superando así los Estándares de Calidad Ambiental (ECA: 80 µg L⁻¹) (Ministerio de Energía y Minas del Perú-MINEM, 2010).

Para el monitoreo de estos contaminantes de cianuro existe una gran variedad de métodos fisicoquímicos e instrumentales. Sin embargo, la gran desventaja de estos métodos de detección es que no son económicamente rentables y además presentan un tiempo de tratamiento de muestra muy extenso. En base a esto, en este trabajo de investigación se propone el desarrollo de un sensor electroquímico con respuesta de señal rápida y estable al momento de detectar el cianuro WAD. Se preparará un sensor basado en carbón vítreo (GC) modificado superficialmente con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ) para la detección del complejo de cianuro de zinc, $K_2[Zn(CN)_4]$, en medios acuosos.

Esta problemática nos ha llevado a plantearnos la siguiente pregunta de investigación: ¿De qué manera la modificación superficial del carbón vítreo con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona influye en la detección electroquímica del complejo de cianuro de zinc, $K_2[Zn(CN)_4]$, en solución acuosa cercanas a nivel ECA?

1.2 Estado del arte

El cianuro libre y el cianuro WAD son compuestos químicos altamente reactivos y muy tóxicos para la salud humana. Según los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) del Perú, los límites permitidos de cianuro WAD, cianuro libre y total en aguas superficiales, se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Estándares de calidad de ambiental para aguas superficiales

Parámetro	Unidad	Aguas superficiales: Poblacional y recreacional
Cianuro WAD	$\mu\text{g L}^{-1}$	80
Cianuro libre	$\mu\text{g L}^{-1}$	22 - 200
Cianuro total	$\mu\text{g L}^{-1}$	70

Es vital el desarrollo de sensores que puedan detectar bajas concentraciones de cianuro libre y cianuro WAD. A continuación, se menciona algunas investigaciones similares:

Saira Carhuayal en el 2023 realizó un trabajo de investigación denominado “Detección voltamétrica de onda cuadrada de Zn(II) y Cd(II) en un electrodo de pasta de grafito modificado con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona” en donde desarrollo un dispositivo basado en un electrodo de pasta de carbón usando grafito (G) modificado con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona. La superficie se caracterizó por mediante voltamperometría cíclica, espectroscopía de impedancia electroquímica y cronocoulumbimetría. El comportamiento electroanalítico y la detección se evaluaron por medio de voltamperometría de onda cuadrada y voltamperometría cíclica. El sensor demostró una excelente estabilidad, reproducibilidad, repetibilidad y selectividad en presencia de interferentes. El sensor desarrollado reflejo unos límites de detección (LOD, $0,28 \pm 0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ para Zn y $0,21 \pm 0,03 \mu\text{mol L}^{-1}$ para Cd), límites de cuantificación (LOQ, $0,95 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$ para Zn y $0,70 \pm 0,11 \mu\text{mol L}^{-1}$ para Cd) y un rango lineal de trabajo de $0,47 - 93,8 \mu\text{mol L}^{-1}$. Finalmente, el sensor fue validado mediante la técnica de absorción atómica.

Andy Cárdenas en el 2022 realizó un trabajo de investigación denominado “Sensor simple y altamente sensible de 2-hidroxi-1,4-naftoquinona/carbón vítreo para la detección electroquímica de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ en aguas residuales de la industria metalúrgica” en donde

desarrolló un sensor electroquímico basado en un electrodo de carbón vítreo (GC) modificado con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNFQ) para la detección de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}_{(\text{ac})}$ de aguas residuales galvánicas. Se caracterizó por técnicas fisicoquímicas como la espectroscopia Raman, la impedancia de la espectroscopia electroquímica y la espectroscopia UV-Visible. La detección electroquímica del ion complejo se realizó mediante el método electroquímico de voltamperometría de onda cuadrada. El sensor electroquímico GC/HNFQ presentó un amplio rango lineal de $1,28 \times 10^{-5} - 1,63 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ con un coeficiente de determinación $r^2=0,9993$ un límite de detección (LOD) de $3,31 \pm 2,21 \mu\text{mol L}^{-1}$, y un límite de cuantificación (LOQ) de $10,93 \pm 7,31 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Andy Cárdenas en el 2019 realizó un trabajo de investigación denominado "Sensor potenciométrico basado en nanopartículas de sulfuro de plata soportadas en materiales carbonosos para la detección de cianuro libre" en donde sintetizó dos sensores para detectar cianuro libre (CN^-) basados en nanopartículas de sulfuro de plata ($\text{Np-Ag}_2\text{S}$) soportadas en carbono poroso jerárquico (HPC) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Técnicas fisicoquímicas como la espectroscopia Raman, la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido se utilizaron para caracterizar los $\text{Ag}_2\text{S/HPC400}$ y $\text{Ag}_2\text{S/MWCNT}$. Estos sensores fueron evaluados frente a la detección de cianuro libre por potenciometría. Se determinó la estabilidad, reproducibilidad y linealidad de cada sensor. Se obtuvo un límite de detección de $3,34 \mu\text{g L}^{-1}$ y un el límite de cuantificación de $11,05 \mu\text{g L}^{-1}$ para el sensor $\text{Ag}_2\text{S/HPC400}$; mientras que para el sensor $\text{Ag}_2\text{S/MWCNT}$ se obtuvo un límite de detección de $23,17 \mu\text{g L}^{-1}$ y un límite de cuantificación $76,46 \mu\text{g L}^{-1}$. Los resultados muestran que la presencia de los materiales carbonosos, con una estructura jerárquica, mejora los límites de cuantificación y detección del sensor $\text{Ag}_2\text{S} / \text{HPC400}$.

Renzo Olazo Quispe en el año 2014 realizó un trabajo de investigación denominado "Micropartículas de $\text{Ag/Ag}_2\text{S}$ tipo core-shell como sensor potenciométrico para la detección de cianuro" en donde realizó la síntesis de micropartículas de plata con una película de sulfuro de plata y grafito en polvo ha permitido la creación de un sensor electroquímico que puede detectar cianuro con una alta sensibilidad. La voltamperometría cíclica, la difracción de rayos X, la fluorescencia de rayos X, la microscopía de barrido electrónico y la espectrometría de energía dispersiva de rayos X se utilizaron para caracterizar las micropartículas de plata (Ag) y el sulfuro de plata (Ag_2S). El coeficiente de selectividad del sensor se determinó mediante ensayos potenciométricos.

Andriana R. Surleva en el año 2008 realizó un trabajo de investigación denominado “Membranas selectivas de iones de cianuro para aplicaciones de inyección de flujo: Un enfoque simple para la determinación de complejos tóxicos de metal y cianuro sin separación preliminar.” En donde propone un nuevo enfoque de inyección de flujo para complejos de metal-cianuro disociable en ácido débil, que elimina la necesidad de una etapa de separación (como la difusión de gas o la pervaporación) antes de la detección. Lo novedoso de esta metodología es que se basa en el sistema altamente selectivo de detección potenciométrica de inyección de flujo que utiliza membranas selectivas de iones de calcogenuro de plata galvanizadas de capa fina de composición no trivial y morfología de superficie: Ag^{2+} y Se^{1-} .

Con base en los estudios revisados en la literatura, se desarrollará un sensor electroquímico basado en la modificación superficial de un electrodo de carbón vítreo con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona utilizando como electrolito soporte solución de buffer de fosfato (PBS) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ mediante la técnica electroquímica voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV).

En la Tabla 2 se muestran los últimos estudios sobre la detección del cianuro. Los métodos electroquímicos de detección basados en sensores presentan límites de detección adecuados, así como ventajas como: bajo costo, fácil de usar y robusto.

Tabla 2. Métodos de detección de cianuro en diversas investigaciones

Método de detección	de Autor / Año	LOD $\mu\text{g L}^{-1}$	Descripción del método
Espectrofotometría	Yiran Li (2016)	4,48	Método colorimétrico para la detección sensible y específica de cianuro utilizando nanopartículas tipo core-shell
	Bin Yu (2017)	0,22	Método doble colorimétrica y fluorescente, utilizando el compuesto azina para la detección de cianuro
Quimioluminiscencia	Archana (2016)	60	Estudio de un quimiosensor colorimétrico basado en ácido bicinchonínico para la detección de bajas concentraciones de cianuro
Fluorometría	Junjian Li (2016)	7,28	Desarrollo un sensor para la detección de cianuro por medio de UV-Vis y método fluorescente. Este sensor se basó en un sistema de pireno-benzotiazol conjugado, el cual presentó una respuesta rápida, alta selectividad y sensibilidad para aniones de cianuro.
Cromatografía de gases	Sayed (2017)	0,16	Determinación de cianuro mediante cromatografía de gases - espectrometría de masas, con una ultra sensibilidad y baja interferencia.
Métodos Amperométricos y/o Potenciométricos	Mahdi (2014)	11,18	Desarrolló de un biosensor de inhibición amperométrico para la determinación de cianuro.
	Mojtaba (2017)	2,34	Desarrolló el uso de electrodo de carbono modificado con Np-Au. La electrodeposición de las Np-Au en electrodo carbono, se utilizó para la determinación de cianuro (CN^-) en una solución a $\text{pH}=12$.
	Cárdenas (2022)	3,31	Desarrollo un electrodo de carbón vítreo modificado con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona para la detección del ion complejo $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ en aguas residuales de la industria metalúrgica.
	Carhuayal (2023)	0,28	Desarrolló un dispositivo basado en un electrodo de pasta de carbón usando grafito (G) modificado con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona. El sensor demostró una excelente estabilidad, reproducibilidad, repetibilidad y selectividad en presencia de interferentes. El sensor desarrollado reflejo excelentes límites de detección, límites de cuantificación y un rango lineal de trabajo.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos generales

- Desarrollar un sensor electroquímico basado en carbón vítreo y modificado con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, que permita detectar y cuantificar la concentración real y selectiva de cianuro WAD de zinc $K_2[Zn(CN)_4]$ en muestras de agua sintéticas y reales.

1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ y caracterizar mediante espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y difracción de rayos X (DRX).
- Caracterizar fisicoquímicamente la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ) mediante espectroscopía Raman, FTIR, UV-Vis y electroquímicamente mediante voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV).
- Preparar el electrodo GC/HNQ y caracterizar mediante espectroscopía Raman, VC, DPASV, cronocoulumbimetría e impedancia electroquímica (EIS).
- Utilizar el electrodo GC/HNQ como sensor electroquímico para la detección del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ mediante la técnica DPASV.
- Evaluar la robustez del sensor GC/HNQ en muestras de aguas sintéticas y reales: estabilidad, repetibilidad, selectividad, límite de detección, límite de cuantificación y sensibilidad frente a interferentes, utilizando las técnicas VC y DPASV.

1.4 Justificación

Una de las principales causas de contaminación en aguas, se debe a los efluentes provenientes de diversas industrias, tales como: la minería, galvanoplastia, cemento, colorantes, producción de acero, pinturas corrosivas, fabricación de textiles, anodizado de aluminio, refrigeración por agua entre otras (Tejada - Tovar et al., 2015). Dentro de la industria galvánica y minera se genera gran cantidad de contaminantes metálicos (zinc, cobre, níquel, cromo, cadmio entre otros) los cuales no son biodegradables y se acumulan en organismos vivos, provocando efectos tóxicos, cancerígenos, mutagénicos en general (León Vilela & Aramburú Rojas, 2021),(Gorokhovskiy et al., 2020). Los metales pesados se consideran un grupo peligroso de contaminantes antropogénicos y son motivo de gran preocupación porque son persistentes, potencialmente tóxicos para el medio ambiente y a la salud humana. Aunque el cobre y el zinc son elementos que se consideran trazas esenciales para el metabolismo humano, su consumo excesivo puede causar una serie de complicaciones como: mutación del ADN, anemia, reducción del crecimiento, reproducción, entre otros (Kokab et al., 2019). Por otro lado, la industria galvánica y minera, dentro de sus procesos, utiliza soluciones de

sales de cianuro debido a que estas sustancias son económicas y de fácil manipulación; sin embargo, la presencia del cianuro y sus derivados en efluentes generan grandes problemas ambientales y daños a la salud humana. Actualmente, hay una variedad de métodos que son utilizados para el monitoreo de metales tóxicos de efluentes industriales como: colorimetría selectiva (Sengan & Veerappan, 2019), tratamiento fotocatalítico (Betancourt-Buitrago et al., 2019), cromatografía iónica con detección amperométrica pulsada, quimiosensor colorimétrico (Sasaki et al., 2017), etc. Sin embargo, muchos de los métodos presentan varios inconvenientes tales como: requiere excesivo tiempo de operación, uso de instrumentos sofisticados, altos costos de inversión y manipulación, etc. (Azhari et al., 2016). Por este motivo es necesario crear estrategias que generen la confianza a la población acerca del agua que están consumiendo. En respuesta de ello, en este trabajo de investigación se plantea el diseño de un sensor electroquímico basado en carbón vítreo y modificado superficialmente con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona para la detección y cuantificación de cianuro WAD de zinc, $K_2[Zn(CN)_4]$. El empleo de carbón vítreo permite aumentar la carga del modificador para obtener límites de detección más bajo. Asimismo, el uso de la quinona representa una estrategia para la detección y cuantificación del cianuro WAD, debido a que las moléculas de quinona presentan buena capacidad redox, son fácilmente adsorbibles sobre materiales carbonosos y son buenos agentes quelantes para diversos metales. Debido a ello, el sensor electroquímico propuesto presentará gran cantidad de sitios activos, lo cual permitirá obtener buena selectividad y bajos límites de detección - cuantificación de $K_2[Zn(CN)_4]$, en medios acuosos, cercanos a los estándares de calidad ambiental (ECA). (Ministerio de Energía y Minas del Perú-MINEM, 2010)

1.5 Hipótesis

El cianuro proveniente de la industria minera y galvánica es una problemática ambiental que afecta a las poblaciones aledañas, debido a que generalmente los desechos son vertidos en ríos. Debido a esto, se hace necesario el diseño de un sensor robusto, que sea estable en medio acuoso, que permita la detección de bajos niveles de cianuro WAD en agua según lo estipulado por las normas vigentes. Asimismo, se requiere que el sensor tenga baja sensibilidad a los interferentes, y que presente estabilidad en el tiempo para poder ser utilizado durante largos periodos. En base a esta necesidad, se plantea la siguiente hipótesis:

El material carbonoso (carbón vítreo) modificado con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona permitirá obtener bajos límites de detección del zinc presente en el ion complejo $[Zn(CN)_4]^{2-}$. Esto se debe a presencia de grupos funcionales carbonílicos (C=O) y fenólicos (R-OH) dentro de la estructura de la quinona, los cuales ayudarán a su capacidad redox y a la mejora de su propiedad quelante para la formación del complejo metal – quinona.

Capítulos II. Marco teórico

2.1 Cianuro y propiedades fisicoquímicas

El cianuro es el nombre que recibe tradicionalmente el cianuro de hidrógeno o también llamado ácido cianhídrico (HCN) y sus sales como cianuro de potasio (KCN) o de sodio (NaCN), y no solo al compuesto raíz del cianuro (CN⁻), que da origen a la denominación. El cianuro de hidrógeno es un compuesto que se encuentra en natural la naturaleza como componente orgánico en plantas o semillas de frutos (Ramírez, 2010). El cianuro se encuentra en estado gaseoso, incoloro, de olor característico a almendras amargas, peso molecular de 27,03 g mol⁻¹, punto de ebullición de 27,7 °C, no combustible, miscible en agua, alcohol y soluble ligeramente en éter (Karlin, 2005). Sus sales se caracterizan por ser oxidantes fuertes, comparados con nitratos, cloratos y ácidos (Sullivan & Krieger, n.d.).

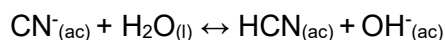
La principal característica de esta sustancia es la presencia de una unidad química formada por un carbono unida por un enlace triple al nitrógeno (-C≡N), que interacciona con la gran mayoría de compuestos orgánicos e inorgánicos (Analytical, 2008).

Existen muchos compuestos de cianuro (inorgánico y orgánico) diferentes. Dentro de los compuestos inorgánicos se incluye las sales simples de cianuro que son muy solubles en agua; por otro lado, la estabilidad de los complejos de metal-cianuro está en función del pH y su potencial redox (Cardenas-Riojas et al., 2022a).

2.2 Especies de cianuro en medio acuoso

2.2.1 Cianuro libre: CN⁻, HCN

El término "cianuro libre" se refiere a dos sustancias: HCN_(ac) y CN⁻_(ac) formada en una solución. Cuando CN⁻_(ac) se hidroliza y forma el ácido cianhídrico. Se detalla en la siguiente ecuación química:



El cianuro libre es biodisponible y aproximadamente es mil veces más tóxico para los organismos acuáticos de lo que es para los seres humanos (Overview & Analysis, 2009)

2.2.2 Compuestos de cianuro

Los compuestos de cianuro libre se dividen en dos grupos de acuerdo con su solubilidad:

Fácilmente solubles: El cianuro se enlaza a cationes de algunos elementos del grupo alcalino, alcalinotérreo y otros elementos como el mercurio: NaCN, KCN, Ca(CN)₂, Hg(CN)₂ (Ramírez, 2011) .

Relativamente insolubles: El cianuro se enlaza a algunos metales de transición: Zn(CN)₂, CuCN , Ni(CN)₂ , AgCN .

La interacción entre el enlace metal-cianuro libre, se puede clasificar de la siguiente manera de acuerdo con su fuerza de enlace:

Metal – cianuro débil: Cuando el enlace metal - cianuro es débil a condiciones de pH no tan bajos ($4,5 < \text{pH} < 6$), estos se disocian fácilmente del metal: $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ (Ramírez, 2011).

Metal – cianuro moderadamente fuerte: Debido a que el enlace metal-cianuro es moderadamente fuerte las condiciones de pH son bajos ($2 < \text{pH} < 4$), para poder disociar al cianuro del metal: $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^-$ (Ramírez, 2011).

Metal – cianuro fuerte: Los complejos de metal - cianuro fuertes son compuestos que requieren condiciones fuertemente ácidas ($\text{pH} < 2$) para disociar este enlace metal - CN y liberar así el cianuro (Ramírez, 2011). Ejemplos de complejos de cianuro de metal fuertes incluyen son: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (Overview & Analysis, 2009). Las condiciones ácidas fuertes utilizadas para disociar estos complejos disocian fácilmente todas las otras especies de cianuro presentes en una muestra (Overview & Analysis, 2009).

2.3 Fuentes de cianuro

El cianuro tiene un papel en el ciclo vital de algunos seres vivos: humanos, animales, pero principalmente dentro de este grupo están las plantas, hongos y bacterias, ya que estos producen o degradan este anión (Karlsson, 2004)

La cantidad de plantas que los producen son muchas, como la cebada, el trigo ,etc (Jones, 1998). Sin embargo, a pesar de tener concentraciones relativamente bajas de cianuro pueden llegar a ser tóxicas en la biosfera (Jones, 1998). La inadecuada manipulación o digestión de plantas cianogénicas pueden llegar a concentraciones de miles de partes por millón (Lockwood, n.d.). Por ello, existe un potencial peligro debido al consumo de vegetales cianogénicos que pueden causar muerte en animales y envenenamiento al hombre (Nelson, 2006).

Muchas especies de bacterias producen cianuro como metabolito secundario, la producción de este metabolito es una característica única de ciertas bacterias que habitan en una amplia gama de hábitats que van desde el cuerpo humano hasta la rizosfera (parte del

suelo muy cercana a raíces vivas) (Zdor, 2015). El ser humano produce cianuro como productos secundarios a partir de la degradación de materiales manufacturados o procesos industriales; como en la industria minera y galvánica (Karlsson, 2004), combustión de motores de automóviles (Karlsson, 2004), el humo del tabaco (Borgerding & Klus, 2005).

2.4 Síntesis y uso industrial del cianuro

La producción de cianuro creció en el siglo XXI, tal es el caso, que en 2001 la producción de cianuro de hidrógeno fue de 2,6 millones de toneladas (Borgerding & Klus, 2005). En la Tabla 3, se presenta los diferentes procesos de síntesis para la obtención de cianuro de hidrógeno. La producción de cianuro de hidrógeno se realiza por diferentes métodos predominando el método de Andrussov (PESCE, 1815). A continuación, se presenta la reacción de obtención del cianuro:

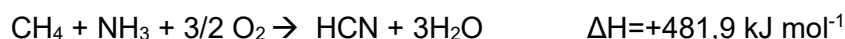
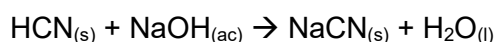


Tabla 3. Proceso de síntesis de cianuro de hidrógeno. (PESCE, 1815)

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

Por motivos de seguridad y fácil transporte, el cianuro suele transportarse en forma de sal, como el cianuro de sodio (Strobel, 2006). Los métodos para sintetizar el cianuro de sodio son una variación de Andrussov y Blausaure-Metano-Amoniaco, en donde los productos reaccionan con una solución de hidróxido de sodio (Rubo et al., 2006):



El cianuro de sodio y otros compuestos de cianuro son usados extensamente en la fabricación de diversos materiales, como adhesivos (tiocianato de amonio), estabilizador de cemento (cianuro de calcio), proceso de electroplatinado (cianuro de sodio, propionitrilo, cianuro-metal: zinc, plata, cobre, níquel, bario), retardante de fuego (ferrocianuro de potasio), en la minería utilizado como un agente de flotación para la separación de cobre y plomo/zinc (ferrocianuros), aceite aditivo para lubricantes, usado como agente antiglutinante para

derretir la nieve en las carreteras (ferrocianuro de potasio), en la síntesis de fibras sintéticas y plásticas (Paschka et al., 2014).

En la minería, según el trabajo de investigación desarrollado por Korte y colaboradores, el uso del cianuro es usado principalmente en el proceso de extracción de oro, llamado lixiviación con cianuro. Este proceso se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

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

2.5 Efecto toxicológico del cianuro en la salud humana

Los humanos están expuestos diariamente al cianuro y sus derivados, pero principalmente los trabajadores de la industria, como: mineros, bomberos, obreros de fábricas metalúrgicas. La agencia de protección ambiental (EPA) clasifica la exposición en dosis de referencia por vía oral (mg por kg-día) y concentración de referencia por inhalación (mg por m^3), para distintos tiempos de exposición (Medina Seminario, 2003).

Es muy limitada la información acerca de la adsorción del cianuro por vía oral en humanos, los primeros estudios se hicieron con los cuerpos de personas que se suicidaron tomando una dosis de 10 mg CN^- por kilogramo de persona (Case, 1948). El HCN es muy tóxico, por ello existen estudios adsorción del cianuro por inhalación en humanos, exponiendo a sujetos de pruebas a una concentración de 10 mg por m^3 y por minuto, los sujetos de prueba murieron horas después (Medina Seminario, 2003). Los trabajadores que tienen una exposición crónica baja por inhalación al cianuro presentan una alteración de la función tiroidea y síntomas del sistema nervioso central (dolor de cabeza, náuseas, vómitos) (Case, 1948).

Una exposición alta de personas que fueron contaminadas (inhalación o vía oral) o intentaron suicidarse presentaron los siguientes síntomas: vómitos, náuseas, debilidad, confusión, letargo, movimientos débiles y atáxicos, aumento de las frecuencias respiratorias

y cardíacas que progresan hasta un coma con depresión respiratoria hasta alcanzar la muerte; un estudio propone que la causa principalmente de muerte es la depresión del sistema nervioso debido a la inhibición del citocromo oxidasa y la inhibición celular (Way, 1984).

2.6 Sensores

Los sensores son dispositivos que convierten información de tipo física o química en una señal que pueda ser procesada para que facilite información de interés de una manera más rápida y práctica sin necesidad de análisis muy riguroso (Cano, 2009).

Las partes de un sensor se clasifican en:

Receptor: identifica un evento físico o químico.

Transductor: Transforma un evento en una señal.

Comunicador: transmite la señal a un sistema de detección.

Los sensores están divididos en dos categorías según el tipo de información que se puede transferir:

Físicos: pueden detectar cambios en los parámetros físicos.

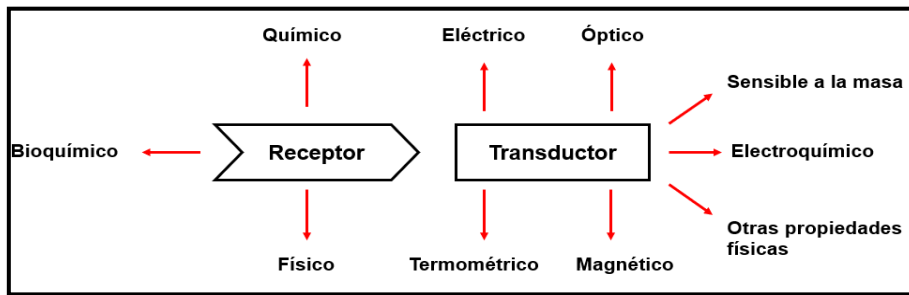
Químicos: Observan cambios en el pH, la concentración, la composición y otros factores

A continuación, se describirá el estudio realizado sobre sensores químicos que detectan el cianuro.

2.6.1 Sensor químico

Un sensor químico es un dispositivo capaz de enviar la información química de una muestra en una señal analítica útil (Cano, 2009). Los sensores químicos están constituidos de dos componentes básicos: de un receptor y un transductor, como se señala en la Figura 1 (Hulanicki et al., 1991). El receptor reconoce selectivamente la información química de la muestra, y la convierte de tal forma que pueda ser reconocida por el transductor. El transductor la convierte de una señal primaria a una señal secundaria, permitiendo así que se puede procesar de una manera simple, generalmente eléctrica u óptica. (Cano, 2009)

Figura 1. Tipos de sensores según el receptor y transductor.



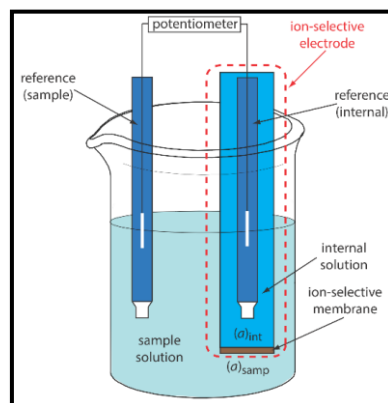
2.6.2 Sensores electroquímicos

Los dispositivos electroquímicos transforman la interacción electroquímica entre el analito y el electrodo en una señal eléctrica. En condiciones de corriente cero, estos efectos pueden ser estimulados eléctricamente o pueden dar lugar a una interacción espontánea. Se pueden distinguir los siguientes subgrupos:

Sensores voltamperométricos: incluyen dispositivos voltamperométricos que miden la corriente en modo de corriente continua o alterna. Este subgrupo puede incluir sensores basados en electrodos modificados, electrodos químicamente activos o electrodos químicamente inertes. Los sensores galvánicos, también conocidos como sensores con y sin fuente de corriente externa, están incluidos en este grupo.

Sensores potenciométricos: Son aquellos sensores en donde el potencial del electrodo indicador (electrodo selectivo de iones, el electrodo redox, el electrodo de metal / óxido de metal) se mide frente a un electrodo de referencia (Lockwood, n.d.), tal como se señala en la Figura 2.

Figura 2. Diseño experimental para una medición potenciométrica.



Debido a sus grandes ventajas, especialmente su alta sensibilidad, que permite detectar concentraciones muy pequeñas en el rango de 1×10^{-8} a 1×10^{-10} mol L⁻¹, los métodos electroquímicos de voltamperometría y potenciometría están experimentando un gran

desarrollo. Al mismo tiempo, la mayor desventaja de este método electroquímico es que no tiene selectividad de amplitud.

2.7 Características de un sensor

El sensor debe ser robusto para que no se vea afectado por pequeñas variaciones en los parámetros del método. El sensor debe cumplir con los parámetros fundamentales, que son los siguientes:

La sensibilidad es una medida de la capacidad de un analito para distinguir pequeñas variaciones en la concentración. La reproducibilidad y la pendiente de la curva de calibrado limitan la sensibilidad. La curva de calibración con la mayor pendiente será más sensible al comparar dos métodos con igual precisión.

La selectividad de un método nos indica el grado de ausencia de interferencias con otras especies que están contenidas en la muestra.

La respuesta a mediano o largo plazo debe ser la misma.

La curva de regresión lineal guarda una relación lineal entre la señal analítica (y) y la concentración (x). El objetivo es obtener la mejor línea recta a partir de las mediciones obtenidas (y), que muestran errores positivos y negativos, por lo que se considera la suma de los cuadrados de los desechos para reducir el error. Para encontrar la línea recta deseada, se utiliza este principio. Tomando en cuenta el centro de la recta (\bar{x}, \bar{y}) , se puede demostrar que la recta de mínimos cuadrados viene dada por las siguientes condiciones:

El límite de detección (Limit of Detection, LOD) es la cantidad más pequeña de analito del que se puede decir, con un nivel de confianza dado, que está presente en la muestra, se obtiene por la siguiente ecuación representada por la siguiente ecuación:

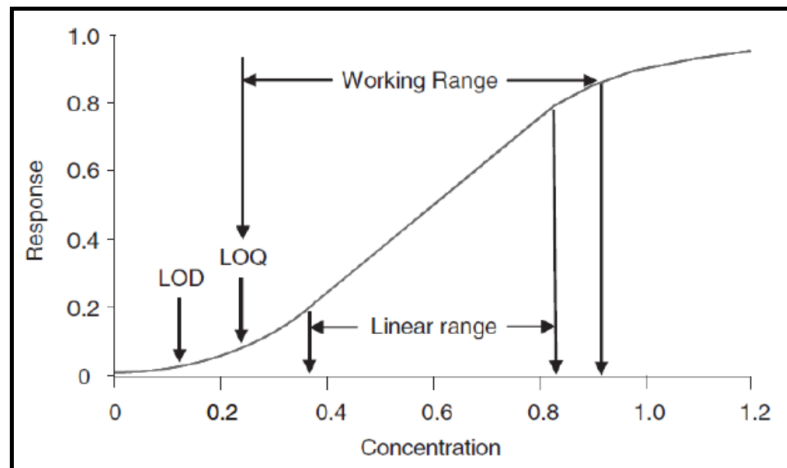
$$LOD = \frac{3,3S_{x/y}}{b_1}$$

El límite de cuantificación (Limit of Quantification, LOQ) es la cantidad más pequeña de analito que se puede cuantificar con un nivel de confianza dado. En general, el valor del LOQ casi siempre está dado por la siguiente ecuación:

$$LOQ = \frac{10 S_{x/y}}{b_1}$$

La Figura 3 presenta el límite de detección y el límite de cuantificación para una curva de regresión lineal, así como también el rango lineal.

Figura 3. Curva de calibración para determinar la sensibilidad un sensor.



2.8 Carbón vítreo

Los materiales carbonosos como el grafeno, nanotubos de carbono, carbón activado y el carbón vítreo, han ganado una atención considerable en la investigación científica debido a sus propiedades físicas, químicas y electroquímicas. Estos materiales presentan una alta conductividad eléctrica, una superficie específica elevada, y propiedades mecánicas robustas que los hacen ideales para aplicaciones en almacenamiento de energía, sensores, y dispositivos electrónicos. El carbón vítreo, ha demostrado ser extremadamente útiles en aplicaciones que van desde la detección de moléculas orgánicas e inorgánicas hasta la catálisis y almacenamiento de energía. Un aspecto clave del carbón vítreo es su estructura desordenada, la cual permite una alta densidad de defectos superficiales que pueden ser funcionalizados para mejorar su sensibilidad y selectividad en diversas aplicaciones electroquímicas (Pumera, 2009), (Venkateswara Raju et al., 2023). Estas características hacen del carbón vítreo un material versátil y eficaz en el desarrollo de sensores electroquímicos avanzados y dispositivos de energía (McCreery, 2008).

Las fuerzas que están presentes en la adsorción de carbono dependerán del tipo de carbono, su química superficial y la estructura del adsorbato, entre otros factores. Las interacciones entre la superficie y el adsorbato que participan en la adsorción son interacciones dipolo-dipolo, dipolos inducidos, efectos hidrófobos, interacciones electrostáticas y el enlace covalente, todos los cuales dependen de la historia y preparación del material de carbono. Los materiales de carbono grafitico son usados como adsorbentes ya que poseen una gran superficie microscópica y varios grupos funcionales que contienen oxígeno (Cano, 2009).

Los dipolos inducidos fuertes son producidos por la polarización del grafito, así como dipolos permanentes asociados con grupos funcionales que apoyan la interacción dipolo-

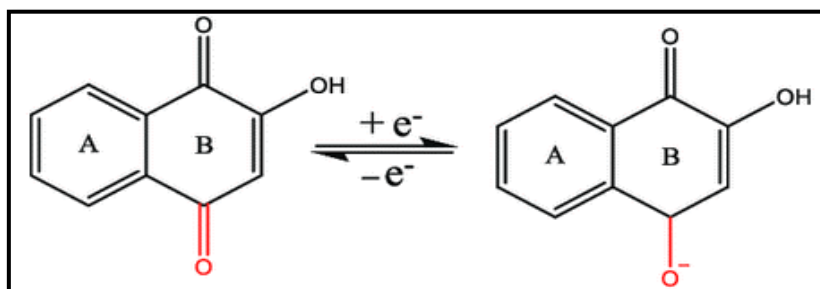
dipolo con adsorbatos. La habilidad del carbono para formar enlaces covalentes fuertes con una variedad de materiales ha sido ampliamente utilizada para la modificación superficial. La magnitud de cada una de estas interacciones depende de la forma alotrópica del carbono, la exposición de planos basales y la distribución de óxidos de la superficie.

Electrodo de carbón vítreo: El electrodo de carbón vítreo es un material muy empleado en los estudios electroquímicos. Este material es una variante de grafito que se produce por calor al tratar varios polímeros. Al calentar el polímero bajo presión en una atmósfera inerte entre 1000 - 3000 °C, los heteroátomos se evaporan hasta obtener restos de carbono, sin romper los enlaces C - C de la cadena principal del polímero. El carbono formado tiene planos grafiticos de tamaño limitado y la estructura se presenta como cintas entrelazadas al azar de planos grafiticos (Bauer et al., 2016). Esta aleatoriedad resulta en una incertidumbre sobre su microestructura detallada, sin embargo, la estructura sugerida son átomos de carbono sp^2 . El electrodo de carbón vítreo es usado, debido a sus propiedades mecánicas y eléctricas, impermeabilidad con gases, permeabilidad, químicamente inerte a la mayoría de los reactivos y sus sobrepotenciales de oxidación y reducción en agua son muy altos, es decir, tiene una ventana electroquímica muy alta (Bauer et al., 2016). Es compatible con la mayoría de los solventes comunes, porosidad extremadamente baja, y muestra un rendimiento aparentemente reproducible. También es resistente a la corrosión ácida. El electrodo de carbón vítreo tiene propiedades isotrópicas y no requieren una orientación particular en el electrodo.

2.9 Quinonas

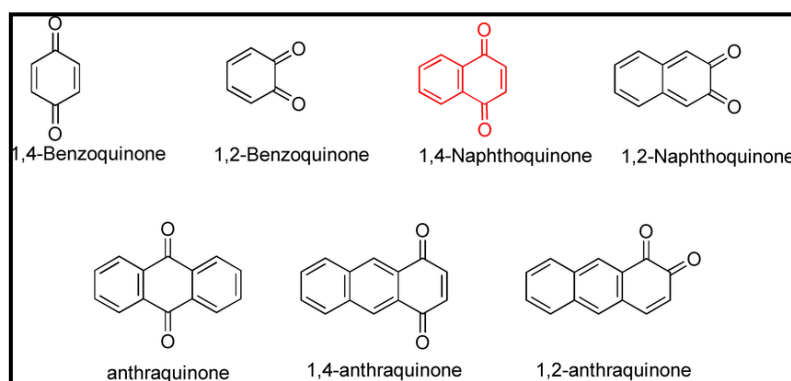
Las quinonas son pigmentos naturales importantes que se distribuyen en la naturaleza y tienen diversas actividades fisiológicas como compuestos antimicrobianos y anticancerígenos. Las quinonas son compuestos oxigenados que por sus características son di cetonas insaturadas, producto de la oxidación de los fenoles, que se encuentran en los seres vivos y son responsables de los colores en numerosos vegetales. De acuerdo con el sistema aromático que adquieren cuando se reducen se clasifican en: benzoquinonas, naftoquinonas, antraquinonas y fenantraquinonas (Koyama, 2012). Estas moléculas se forman como resultado de la oxidación de varios fenoles o *o* y *p*, y están en equilibrio redox. La 2-hidroxi-1,4-naftoquinona tiene un mecanismo redox que se muestra en la Figura 4.

Figura 4. Mecanismo redox de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona.



A continuación, en la Figura 5 se observa algunas estructuras importantes y sus derivados:

Figura 5. Quinonas, naftoquinonas, antraquinonas y sus derivados.



2.10 Adsorción de quinonas sobre carbón vítreo

Las quinonas se adsorben en la superficie carbón vítreo por medio de interacciones entre los anillos aromáticos. Esta interacción se realiza débilmente si el carbón vítreo no se activa electroquímicamente (Shi & Shiu, 2004a). El tratamiento electroquímico, principalmente en soluciones ácidas, genera grupos funcionales en la superficie del carbón vítreo que interactúan con las moléculas en la superficie (Allred & McCreery, 1992a).

Generalmente los cationes aromáticos y especies neutras no muestran adsorción en superficies de carbón vítreo sin tratar, pero si se adsorben en carbono vítreo activado electroquímicamente. Las fuerzas que interactúan de manera natural para la adsorción de quinonas deben estar relacionados con las fuerzas electrostáticas, la adsorción ocurre debido a las interacciones de partes aromáticas de las quinonas y los electrones $\pi\pi$ (electrones no-enlazantes) de grupos funcionales de la superficie del carbón vítreo (Allred & McCreery, 1992b). Los compuestos: 1,4-naftoquinona; riboflavina; nitrobenzeno; la hidroquinona y antraquinona-2-sulfonato se adsorben fuertemente en un electrodo de carbono vítreo previamente tratado electroquímicamente en soluciones ácidas o neutras (Shi & Shiu, 2004b).

2.11 Técnicas electroquímicas

2.11.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (IES)

La espectroscopía de impedancia electroquímica (IES) es una técnica no destructiva que permite la caracterización de las propiedades de los materiales, además de ser una técnica muy sensible a ligeros cambios presentados en el sistema electroquímico.

Esta técnica se hace uso de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable (corriente alterna) el cual se aplica al material al analizar y se registra la señal de respuesta (corriente) en una celda electroquímica. La IES se define como el cociente del potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. (Sánchez G. Juanita, 2023)

Para la mayoría de los materiales y sistemas electroquímicos la IES varía con la frecuencia del potencial aplicado, de tal manera que se relaciona con las propiedades de dichos materiales. Esto es producto de la estructura física que exhibe el material, a los procesos electroquímicos que se lleven a cabo. Por las razones antes mencionadas, si se realiza una medida de impedancia en un rango de frecuencias, es posible vincular los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. Se puede conseguir la impedancia de transferencia electroquímica del material a analizar (Z) con base en las medidas de desfase y amplitud de la respuesta (Sánchez G. Juanita, 2023).

La corriente resultante nos muestra la misma frecuencia que el potencial aplicado, pero de diferente magnitud y fase (ver Ecuación)

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \varphi)}$$

donde: E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad, ω es la frecuencia y φ es el desfase.

De manera que la impedancia se expresa en función de una magnitud Z_0 y un desfase φ . Se puede representar la impedancia en coordenadas cartesianas, así como también en coordenadas polares. De la parte real Z' se puede inferir la conductancia (G) y de la parte imaginaria (Z'') la capacitancia (C). Mediante las expresiones que se muestran a continuación, es posible observar el vínculo entre la forma polar y la forma cartesiana (Macdonald & Johnson, 2018).

$$Z = a \cdot \cos(\Phi) + b \cdot \text{sen}(\Phi)i = Z' + Z'' \cdot i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2}$$

$$\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right)$$

Gráficamente los resultados obtenidos, a partir de IES se pueden ajustar y representar de la siguiente forma:

Diagrama de Nyquist: Se representa en forma polar, la parte imaginaria (-Z''), frente a la parte real (Z'). Este es el diagrama más utilizado y se obtiene la información de ellos según la forma que adoptan los espectros.

Diagrama de Bode: Están representados por el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (φ). A partir de estos diagramas se obtiene información enfocada en el comportamiento en base a la frecuencia.

2.11.2 Cronocoulombimetría

La cronocoulombimetría es una técnica electroquímica que se utiliza para medir la cantidad de carga eléctrica que se transfiere en una reacción electroquímica en función del tiempo. Esta técnica proporciona información valiosa sobre la cinética de las reacciones redox, la difusión de especies electroactivas y la caracterización de materiales electroquímicos. La Cronocoulombimetría se basa en la aplicación de un potencial constante a un electrodo sumergido en una solución electrolítica y la medición de la carga transferida en función del tiempo. La ecuación básica que describe este proceso es la Ley de Faraday, que relaciona la cantidad de carga (Q) con la cantidad de materia (n) involucrada en la reacción redox:

$$Q = n \cdot F \cdot N$$

donde: Q es la carga transferida, n es el número de moles de electrones, F es la constante de Faraday (96485 C/mol) y N es el número de moles de la especie electroactiva

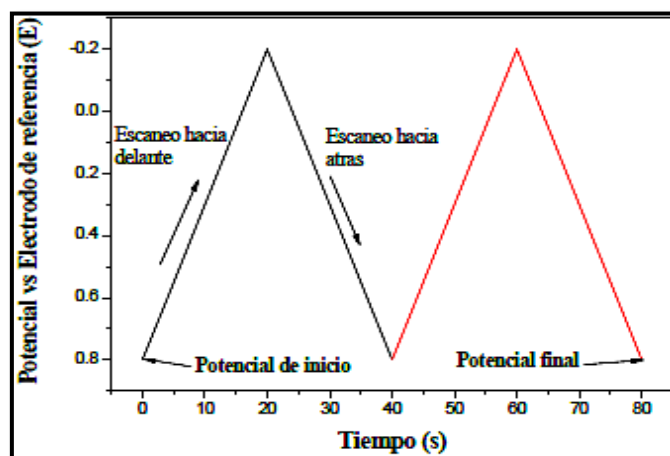
2.11.3 Voltamperometría cíclica (VC)

La voltamperometría cíclica es uno de los estudios electroquímicos más versátil comparada con otras técnicas electroanalíticas para el estudio de especies electroactivas (Offer, 2009). Su uso se extendió del campo de la electroquímica a química inorgánica, química orgánica y bioinorgánica (Park et al., 2016). Esta técnica generalmente es la primera prueba por realizarse en un estudio electroquímico debido a la efectividad de poder observar

rápidamente el comportamiento redox de la especie electroactiva en un amplio rango potencial (Elgrishi et al., 2018).

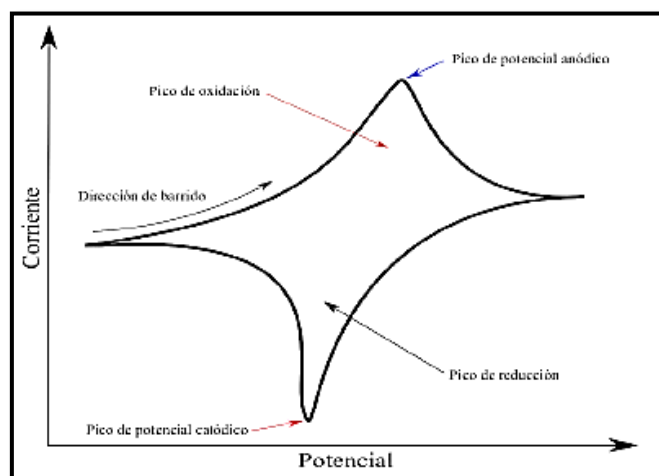
La voltamperometría cíclica consiste en ciclar el potencial de un electrodo, que está inmerso en una solución sin agitar, y midiendo una corriente eléctrica (Balbuena, 2016). El potencial del electrodo de trabajo es controlado frente a un electrodo de referencia (Balbuena, 2016). El potencial de control que se lleva a través de estos electrodos puede asemejarse una señal de excitación. Esta señal es un escaneo de potencial lineal con una forma de onda triangular como se muestra en la Figura 6 (Balbuena, 2016). Esta señal triangular de excitación potencial barre el potencial del electrodo entre dos valores, llamado ventana de potencial de barrido (Balbuena, 2016).

Figura 6. Barrido típico de una señal voltamperometría cíclica (VC).



Midiendo la corriente en el electrodo de trabajo durante el barrido potencial, se puede obtener un voltamperograma cíclico. Esta corriente se conoce como señal de excitación del potencial. El voltamperograma cíclico está representado en la Figura 7.

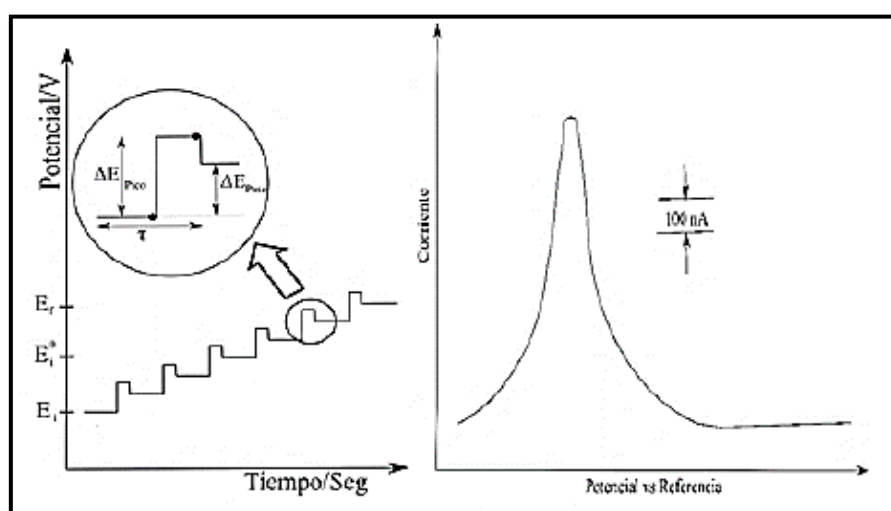
Figura 7. Esquema de una medición voltamperograma cíclico.



2.11.4 Voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV)

La voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica es una de las técnicas muy usada para medir especies inorgánicas y orgánicas a nivel trazas (Ángela Molina & Joaquín González, 2016). En esta técnica un voltaje en forma de escalera es usada y un pulso de voltaje rectangular con una amplitud invariante (ver Figura 8), es aplicado en el electrodo de trabajo (Dahmen, 1986). La señal es medida dos veces, justo antes de la aplicación del pulso y nuevamente un tiempo después (Dahmen, 1986).

Figura 8. Barrido típico de voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV).



2.11.5 Robustez del sensor

La validación de un sensor, son los requisitos que deben cumplir para asegurar la confiabilidad de los resultados obtenidos a medir una muestra real (Taylor, 1987). Los requisitos que debe cumplir un sensor son:

Linealidad: Es un parámetro que nos indica la capacidad para obtener resultados de una medición que serán proporcionales a la concentración del analito presente en la muestra (Swartz Michael, 1997). La aplicación de una regresión lineal se realiza usando las siguientes ecuaciones:

$$Y = a + Bx, \text{ entonces } a = Y - Bx$$

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

$$r = \frac{\sum_0^I (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{[\sum_0^I (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_0^I (y_i - \bar{y})^2]^{1/2}}$$

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

Límite de detección: Es la menor cantidad de analito que puede detectarse en una muestra, aunque no necesariamente cuantificarse, bajo las condiciones del experimento indicada (Swartz Michael, 1997).

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

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

donde: σ es la desviación estándar de la respuesta y m es la pendiente de la curva de la calibración para la linealidad

$$\sigma = S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}{n-2}} \qquad m = \frac{\sum_0^i (x_i - x)(y_i - y)}{\sum_0^i (x_i - x)}$$

Límite de cuantificación: Es la menor cantidad de analito en una muestra que puede determinarse con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones dadas (Swartz Michael, 1997).

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

donde: σ es la desviación estándar de la respuesta y m es la pendiente de la curva de la calibración para la linealidad

$$\sigma = S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}{n-2}} \qquad m = \frac{\sum_0^i (x_i - x)(y_i - y)}{\sum_0^i (x_i - x)}$$

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

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

Reproducibilidad. Es la proximidad de concordancia entre las mediciones sucesivas de la misma medición al variar el analista, patrón de referencia, lugar, condiciones de uso y tiempo (McPolin, 2009).

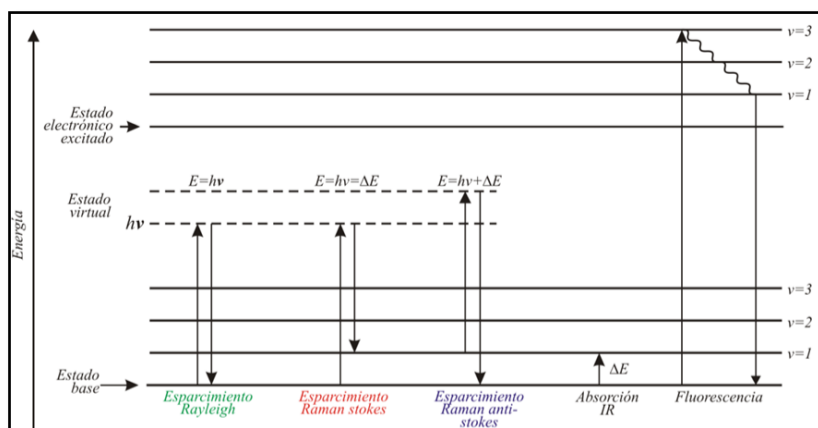
2.12 Técnicas de fisicoquímicas

Para la caracterización de los materiales elaborados se usaron diferentes técnicas fisicoquímicas, tales como:

a) Espectroscopía Raman:

La espectroscopía Raman es una técnica vibracional de caracterización química no destructiva que se fundamenta en la dispersión inelástica de radiación monocromática, habitualmente proporcionada por un láser en la región visible o infrarroja. Cuando el haz incide sobre un material, la mayoría de los fotones se dispersa elásticamente sin cambio energético (dispersión Rayleigh), mientras que una fracción muy reducida (≈ 1 de cada 10^8 fotones) experimenta un intercambio de energía con los modos vibracionales de las moléculas. Este proceso genera un desplazamiento en la frecuencia de la radiación dispersada, conocido como desplazamiento Raman, que puede presentarse en las modalidades Stokes (energía absorbida por el sistema) o anti-Stokes (energía cedida por el sistema) (Castro Ramos et al., 2013)

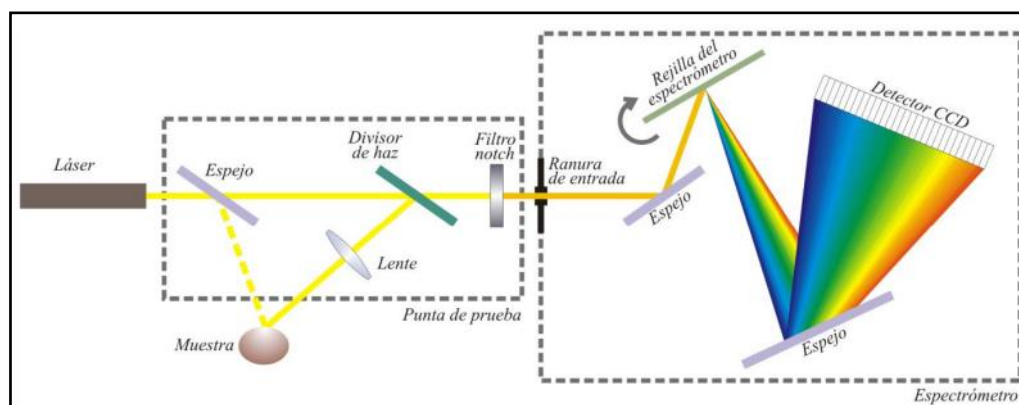
Figura 9. Saltos energéticos de un electrón. En su decaimiento se emiten tres fotones dando lugar al esparcimiento Rayleigh, anti-Stokes y Stokes (Castro Ramos et al., 2013)



El espectro Raman obtenido (intensidad frente a número de onda, cm^{-1}) constituye una huella vibracional específica que permite identificar enlaces químicos, estados de simetría molecular, grados de cristalinidad, defectos estructurales y tensiones internas en materiales. La intensidad de la señal está directamente relacionada con la polarizabilidad molecular, lo que restringe la observación a aquellas vibraciones que produzcan cambios significativos en este parámetro. Debido a que la señal Raman es naturalmente débil, los espectrómetros modernos incorporan filtros ópticos de rechazo para eliminar la radiación Rayleigh y sistemas de detección de alta sensibilidad (CCD enfriados, monocromadores de alta resolución) (Chauhan et al., 2025)

La instrumentación Raman se basa en fuentes láser (estado sólido, pulsados o continuos), sistemas ópticos de excitación y colección, y detectores de alta eficiencia. En su modalidad micro-Raman, el acoplamiento con microscopía óptica permite alcanzar resoluciones espaciales del orden de 1 μm , posibilitando el mapeo químico y estructural de superficies heterogéneas, la evaluación de tensiones en nanocompuestos y la identificación de fases en mezclas poliméricas o cerámicas. Existen además variantes especializadas como el Raman intensificado por superficies (SERS), que incrementa la sensibilidad hasta niveles de detección de trazas mediante el uso de sustratos metálicos nanoestructurados, y el Raman de punta mejorada (TERS), que combina microscopía de fuerza atómica con espectroscopía Raman para lograr resolución nanométrica.

Figura 10. Diagrama básico de la Espectroscopía Raman



Entre sus ventajas destacan: el carácter no destructivo, la mínima preparación de muestra, la capacidad de trabajar en diferentes estados de la materia y su alta selectividad molecular. No obstante, presenta limitaciones como la interferencia por fluorescencia (que puede enmascarar la señal), la baja sección eficaz de dispersión y la posibilidad de daño térmico en materiales sensibles debido a la irradiación láser. Sus aplicaciones actuales abarcan un espectro amplio: desde la caracterización de nanomateriales de carbono, óxidos metálicos y semiconductores, hasta el análisis biomédico de tejidos y fluidos, el monitoreo ambiental, la identificación de pigmentos en patrimonio cultural y la evaluación de catalizadores en condiciones in situ y operando (Sharma et al., 2025).

b) Espectroscopía infrarroja:

La espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica vibracional ampliamente utilizada en la caracterización estructural de compuestos orgánicos e inorgánicos, consiste en la absorción de radiación electromagnética en la región infrarroja del espectro. Cuando una molécula es irradiada en esta región, algunas frecuencias coinciden con las energías de vibración de los enlaces químicos, produciendo transiciones cuantizadas que se manifiestan como bandas de absorción características. A diferencia de la espectroscopía

Raman, donde las señales dependen de variaciones en la polarizabilidad, la espectroscopía IR es sensible a los cambios en el momento dipolar de los enlaces, lo que la convierte en una técnica complementaria (Gong et al., 2024).

El espectro IR resultante, que representa la transmitancia o absorbancia en función del número de onda, constituye una “huella dactilar” molecular debido a que las posiciones e intensidades de las bandas son específicas para cada grupo funcional y entorno químico. Esto permite no solo la identificación cualitativa de compuestos sino también el análisis semicuantitativo de concentraciones relativas en mezclas complejas. La región de huella digital ($1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) es especialmente valiosa para discriminar moléculas isoméricas o compuestos estructuralmente similares (Anagaw et al., 2025).

La instrumentación moderna se basa en la técnica de Transformada de Fourier (FTIR), que reemplazó a los espectrómetros dispersivos tradicionales por su mayor sensibilidad, velocidad y resolución espectral. Los equipos FTIR utilizan un interferómetro de Michelson que registra un interferograma en el dominio temporal, transformado posteriormente al dominio frecuencial mediante algoritmos matemáticos de Fourier. Adicionalmente, los avances en accesorios permiten el análisis de muestras en diversos estados: líquidos, sólidos, gases y superficies. Técnicas como la reflectancia total atenuada (ATR-IR) han simplificado el estudio directo de sólidos y películas delgadas, mientras que la IR de reflexión difusa (DRIFTS) posibilita la caracterización de materiales en polvo y catalizadores heterogéneos (Giraldo & Marin, 2025).

La espectroscopía IR se ha consolidado como una herramienta fundamental en la identificación de grupos funcionales en compuestos orgánicos, la evaluación de enlaces de hidrógeno, la determinación del grado de polimerización, la detección de contaminantes en agua y alimentos, así como en la caracterización de materiales híbridos y nanocompuestos. En biomedicina se utiliza para estudiar proteínas, lípidos y ácidos nucleicos, dado que sus modos vibracionales ofrecen información sobre la conformación secundaria y las interacciones biomoleculares. En materiales inorgánicos, se emplea en la detección de defectos cristalinos, adsorción de moléculas sobre superficies y seguimiento de procesos catalíticos en tiempo real. A pesar de su gran versatilidad, la espectroscopía IR presenta ciertas limitaciones. Entre ellas, la superposición de bandas en mezclas complejas, la sensibilidad relativamente baja frente a especies en baja concentración, y la dificultad en analizar moléculas homonucleares (O_2 , N_2 , Cl_2) que carecen de momento dipolar. Sin embargo, la integración de FTIR con técnicas de microscopía (μ -FTIR) y acoplamiento a sistemas de análisis térmico (TG-FTIR) o cromatografía (GC-FTIR) ha expandido significativamente su alcance en investigación de materiales y química aplicada (Stuart, 2005).

Figura 11. Equipo de espectroscopía FTIR



c) Espectroscopía ultravioleta visible:

La espectroscopía UV-Vis (espectrofotometría ultravioleta–visible) es una técnica óptica basada en la absorción de radiación electromagnética en los intervalos UV (aproximadamente 200–400 nm) y visible (400–800 nm), que produce transiciones electrónicas en moléculas o materiales. Estas transiciones comunes incluyen $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, así como bandas interbanda en semiconductores (Brands et al., 2025). El espectro resultante, representado como absorbancia (A) frente a longitud de onda (λ), permite evaluar la estructura electrónica, concentración de analitos y propiedades ópticas de la muestra, mediante la ley de Beer–Lambert ($A = \epsilon \cdot b \cdot c$).

Figura 12. Equipo de espectroscopía Uv-Vis



La instrumentación típica incluye fuentes de luz (deuterio para UV; halógena o tungsteno para visible), monocromadores para selección de longitud de onda, un compartimento de muestra (celdas de cuarzo recomendadas por su transparencia) y detectores como fotomultiplicadores, diodos o matrices CCD, que permiten escaneo

rápido y alta resolución. Algunos sistemas modernos emplean leds y arrays de detección, facilitando la portabilidad y adquisición casi instantánea del espectro completo (Arif et al., 2024).

La UV-Vis también se ha convertido en una herramienta indispensable para el análisis cuantitativo y cualitativo: se utiliza en cinética de reacción, control de calidad farmacéutico, análisis de ADN/ARN (ratios 260/280 nm), monitoreo de cultivos microbianos (OD600), colorantes en bebidas, aditivos alimenticios y detección de contaminantes (Althagafi et al., 2025).

En el ámbito de materiales avanzados, la técnica permite investigar nanopartículas metálicas (efecto de resonancia de plasmón superficial, LSPR), así como la cinética de hinchamiento de microgeles inteligentes o crecimiento de nanopartículas en redes poliméricas. La integración con electroquímica permite estudiar mecanismos y cinéticas en tiempo real en sistemas foto- o electrocatalíticos. Asimismo, UV-Vis ha cobrado relevancia en el control de procesos farmacéuticos en línea, donde se ha determinado experimentalmente la profundidad de penetración (~0.4 mm) y volumen efectivo de muestreo (~2 mm³) de la radiación en tabletas. Esto la posiciona como una herramienta robusta y viable para análisis de calidad durante manufactura (Ríos-Reina & Azcarate, 2022).

Finalmente, la combinación de espectroscopía UV-Vis con quimiometría avanzada (preprocesamiento, selección de bandas, calibración multivariante, análisis de huella espectral o *spectralprint*) está revolucionando su aplicación en matrices complejas, permitiendo análisis multicomponente sin separación física, mejora de precisión y exploración cualitativa de perfil global de muestras (Skoog et al., 2016).

d) Difracción de rayos X:

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización estructural basada en la interacción de radiación electromagnética de longitud de onda del orden de los angstroms (0.1–0.2 nm) con los planos cristalinos de un material (Bo et al., 2025). Cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre un sólido cristalino, los átomos que conforman la red dispersan coherentemente la radiación. Bajo condiciones específicas de ángulo y longitud de onda, los haces dispersados interfieren constructivamente, generando máximos de difracción que pueden describirse mediante la Ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

donde:

n es el orden de difracción, λ la longitud de onda incidente, d la distancia interplanar de la red cristalina, y θ el ángulo de incidencia (Bae et al., 2025).

Figura 13. Equipo de difracción de rayos X



La DRX permite determinar la estructura cristalina, el tamaño de cristalita, tensiones internas, fases presentes, parámetros de celda unitaria y grado de cristalinidad de un material. El difractograma obtenido consiste en un gráfico de intensidad de radiación dispersada vs. 2θ , cuyas posiciones y patrones de intensidades actúan como una “huella digital” única de cada fase cristalina (Yang et al., 2025). El análisis comparativo con bases de datos como la PDF (Powder Diffraction File) del ICDD permite la identificación de compuestos. Existen distintas modalidades de DRX:

- DRX de polvos: la más común, para identificar fases y calcular el tamaño de cristalita mediante la ecuación de Scherrer.
- Difracción de monocristales: utilizada para resolver estructuras tridimensionales de alta precisión.
- DRX in situ: permite estudiar procesos dinámicos como cristalización, reacciones de fase y comportamiento a alta temperatura o presión.
- Difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD): empleada en semiconductores y películas delgadas para evaluar tensiones, defectos y epitaxia.

Entre sus ventajas destacan la alta precisión estructural, la no destructividad, la capacidad de analizar materiales policristalinos y la cuantificación de fases. Sus limitaciones incluyen la imposibilidad de detectar materiales amorfos, la necesidad de muestras suficientemente cristalinas y la dificultad para distinguir fases con estructuras muy similares (Nicholas et al., 2025). En el ámbito de los nanomateriales, la DRX es clave para evaluar el grado de cristalinidad, las fases presentes en óxidos metálicos, así como el tamaño de partícula en la escala nanométrica. Su combinación con otras técnicas espectroscópicas (Raman, FTIR, UV-Vis) proporciona una visión integral de las propiedades fisicoquímicas de los materiales. (E. Pérez & Gordillo, 2009).

Capítulo III. Desarrollo del trabajo de investigación

3.1 Materiales y reactivos

Los reactivos que se utilizaron en este trabajo de investigación (síntesis del complejo de cianuro de zinc, preparación de soluciones buffer, adsorción superficial, detección electroquímica, prueba de interferentes, prueba de selectividad, caracterización fisicoquímica, caracterización electroquímica entre otros) se muestran en la Tabla 4 señalando sus respectivas marcas y características.

Tabla 4. Características y marcas de los reactivos utilizados en la investigación

Reactivo	Marca	Reactivo	Marca
2-hidroxi-1,4-naftoquinona (97%)	Sigma-Aldrich	Cd(NO ₃) ₂ (99%)	Sigma-Aldrich
CH ₃ CN (99,8%)	Merck	Ni(NO ₃) ₂ (99%)	Merck
KCN (99%)	Scharlab	Pb(NO ₃) ₂ (99%)	Sigma-Aldrich
K ₂ HPO ₄ (98%)	Sigma-Aldrich	Co(NO ₃) ₂ (99%)	Merck
KH ₂ PO ₄ (98%)	Sigma-Aldrich	Fe(NO ₃) ₂ (99%)	Sigma-Aldrich
ZnSO ₄ .7H ₂ O (98-99,9%)	Panreac	Cu(NO ₃) ₂ (99%)	Merck
H ₂ SO ₄ (96,8%)	Fermont	C ₂ H ₆ O (99%)	Fermont

Los equipos que se utilizaron en este trabajo de investigación (caracterización fisicoquímica, caracterización electroquímica, síntesis del complejo de cianuro WAD, adsorción superficial, medición de pH, prueba de interferentes, prueba de selectividad entre otros) se muestran en la Tabla 5 señalando sus respectivas características (equipo, modelo y marca).

Todos los equipos, materiales y reactivos se encuentran en el laboratorio del Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada - GIEA que está ubicado en el Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima - Perú.

Tabla 5. Equipos utilizados en el desarrollo de la investigación

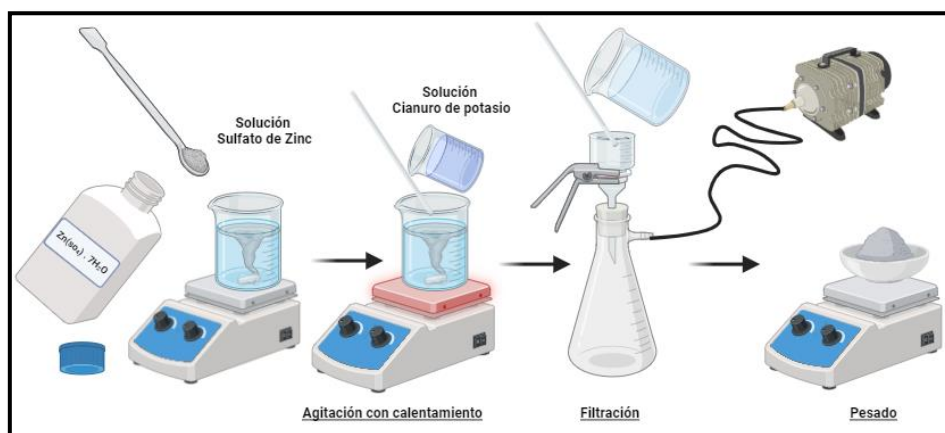
Equipo	Modelo y marca	Equipo	Modelo y marca
Balanza analítica	Ohaus	Potenciostato	Autolab 302N
Purificador de agua	Millipore Q Milli Plus	Conductímetro/pH	Gondo PL-700PV
Ultrasonido	Cole-Parmer	Difracción Rayos X	Bruker
Agitador magnético	Wisestir MSH-20D	Espectroscopio UV-Vis	Thermo Scientific Genesys
Potenciómetro	Schott gerate pH-Meter	Espectroscopio Raman	Horiba Scientific.
Potenciostato	Dropsens μ Stat400	Espectroscopio FTIR.	Shimadzu irprestige-21

3.2 Síntesis y caracterización del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$

El complejo de tetracianozincato de potasio, $K_2[Zn(CN)_4]$, fue sintetizado en dos etapas a partir de sales precursoras de sulfato de zinc heptahidratado ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) y cianuro de potasio (KCN). En la primera etapa, se preparó cianuro de zinc, $Zn(CN)_2$, a partir de una solución de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (10 g de la sal disuelta en 100 mL de agua). Sobre la solución de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, y con agitación constante, se adicionó lentamente una solución de KCN (5 g de sal disuelta en 50 mL de agua). El precipitado blanco formado de $Zn(CN)_2$, sedimentó tras una ebullición prolongada. Luego se lavó con abundante agua, se filtró y se secó a con etanol y éter etílico a una temperatura $70^\circ C$. En la segunda etapa se preparó el complejo $K_2[Zn(CN)_4]$, a partir de una solución de $Zn(CN)_2$ (3,5 g de sal en 100 mL de agua). Sobre esta solución, y con agitación constante, se añadió muy lentamente una solución de KCN (5,0 g de sal disuelta en 50 mL de agua). Luego esta mezcla formada se calentó a una temperatura de $80-90^\circ C$, obteniéndose así pequeños cristales del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$. Este compuesto cristalino de color blanco fue recrystalizado en agua, filtrado y secado a temperatura ambiente en un desecador. En la Figura 14 se presenta el proceso de la síntesis del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$. Todos los procesos de calentamiento de las soluciones que contienen cianuro fueron realizados tomando todas las medidas de seguridad y bajo campana de extracción.

Asimismo, los residuos de KCN generados en el proceso fueron almacenados y posteriormente enviados para su tratamiento adecuado.

Figura 14. Proceso de síntesis del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ (Elaboración propia).



El complejo de cianuro $K_2[Zn(CN)_4]$, fue caracterizado mediante difracción de rayos X con la finalidad de determinar su cristalinidad, los planos cristalinos y la estructura característica del complejo. Para esto, se usó un difractómetro de rayos X de marca Burker.

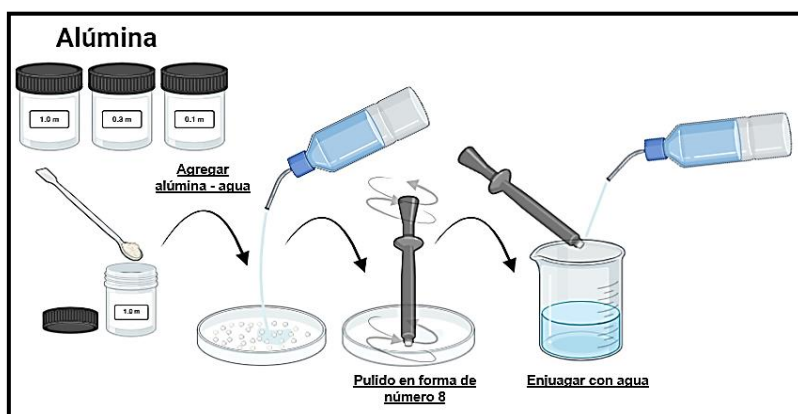
El electrodo de carbón vítreo (GC), la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona y el complejo de cianuro WAD, $K_2[Zn(CN)_4]$, se analizaron por espectroscopía Raman. Para este experimento se utilizó un equipo Horiba Scientific con una longitud láser de 532 nm y 10% de potencia. Para complementar, se efectuó un análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), utilizando un espectrofotómetro IR Perkin Elmer, lo cual permitió identificar los grupos funcionales presentes.

La espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) se realizó con el equipo Thermo Scientific Espectrofotómetro de UV-Vis GENESYS 10S. Este análisis se tuvo como finalidad determinar la interacción 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ) con el complejo de cianuro $K_2[Zn(CN)_4]$, para esto, se analizó la HNQ a una concentración de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, con la adición de la solución de $K_2[Zn(CN)_4]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en solución buffer de fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.3 Adsorción de 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ) sobre carbón vítreo (GC)

Previo al proceso de adsorción espontánea, se limpió adecuadamente la superficie del electrodo de carbón vítreo (GC) de 3 mm de diámetro. Para este proceso de limpieza se utilizó tres tamaños de partícula de alúmina (1,0; 0,30 y 0,05 μm). La superficie de GC se frotó en un paño especial para pulido conteniendo alúmina y realizando movimientos en forma de número "8", tal como se representa en la Figura 15. Luego del pulido, el electrodo de GC se enjuagó con agua ultrapura para eliminar las trazas de alúmina presentes en su superficie.

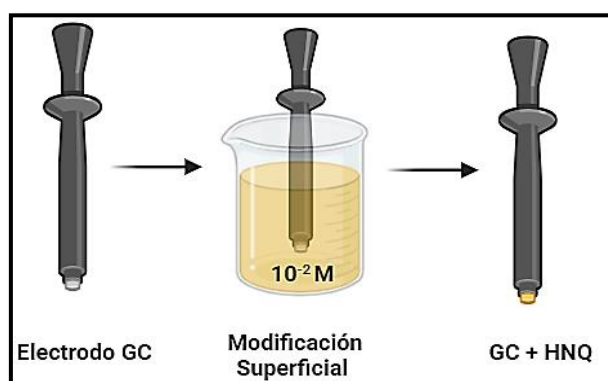
Figura 15. Proceso de limpieza del electrodo de GC (Elaboración propia).



Para la modificación de la superficie del electrodo de GC con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ), primero se preparó una solución de HNQ de 1×10^{-2} mol L⁻¹ en acetonitrilo y agua 1:1 (v/v) como solvente. Luego el electrodo de GC se sumergió sobre la solución de HNQ preparada (ver Figura 16), lográndose así obtener el electrodo GC/HNQ mediante un proceso de adsorción espontánea de la quinona sobre la superficie del GC.

Para optimizar la carga de la HNQ sobre la superficie de GC, se evaluó diferentes tiempos de adsorción (0, 1, 2, 3 y 4 h). Este proceso fue desarrollado mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC), voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV) y coulombimetría.

Figura 16. Proceso de adsorción espontánea de HNQ sobre la superficie de GC (Elaboración propia).



3.4 Caracterización de HNQ, electrodos de GC y GC/HNQ

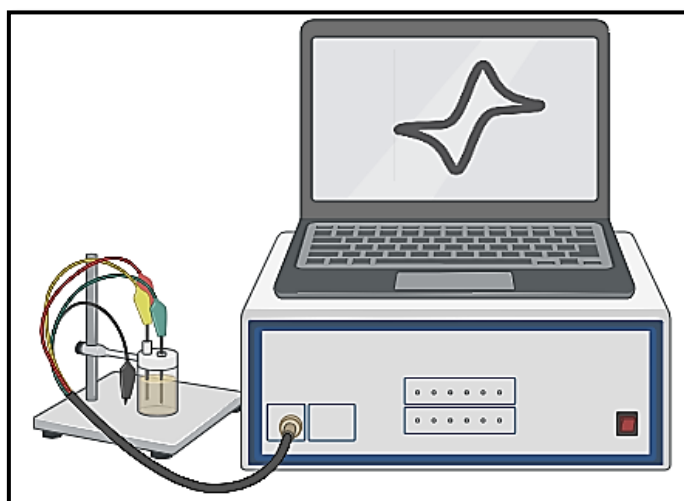
Se utilizó para la caracterización fisicoquímica de la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ), la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para la identificación de compuestos químicos. En este experimento se utilizó un espectroscopio marca SHIMADZU modelo IRPrestige-21, usando el software IRSolution. Estas mediciones se

llevaron a cabo en el Grupo de Investigación en Síntesis de Materiales Avanzados – GISMA de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. La HNQ también fue evaluado por espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis), para medir su absorbancia se usó el espectrofotómetro marca Thermo Scientific modelo Genesis10S. Las mediciones se realizaron en el Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada (GIEA) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Se utilizó para la caracterización fisicoquímica de HNQ, electrodos de GC y GC/HNQ la técnica de espectroscopía Raman. En este experimento se realizó en el equipo Horiba Scientific, aplicando una longitud láser de 532 nm y una potencia de 10%. Estas mediciones se realizaron en el Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada (GIEA) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Mediante la técnica electroquímica VC se verificó la adsorción espontánea de HNQ sobre GC utilizando como electrolito soporte una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ con una velocidad de barrido 5 mV s^{-1} en donde se determinó los estados de oxidación - reducción de HNQ, también se realizó DPASV utilizando como electrolito soporte H_2SO_4 de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ con una velocidad de barrido 5 mV s^{-1} en donde se determinó las corrientes anódicas de HNQ. Finalmente, se empleó la técnica cronocoulumbimétrica aplicando un potencial constante de $0,25 \text{ V}$ durante 1 min el cual permitió determinar la carga al extrapolar una recta de regresión lineal.

Figura 17. Sistema electroquímico (Elaboración propia).



Las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando un potenciostato Dropsens junto a un sistema electroquímico de 3 electrodos (ver Figura 12). El electrodo de trabajo GC/HNQ se configuró con un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl ($3,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$).

Se utilizó la espectroscopía de impedancia electroquímica (IES) para evaluar la resistencia de la superficie del electrodo de GC y el sensor GC/HNQ. En este experimento se utilizó como electrolito soporte $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. Los resultados electroquímicos se ajustaron al circuito equivalente del modelo de Randles buscando los siguientes valores: Resistencia electrolítica del soporte (R_s), resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), impedancia de Warburg (W) y un elemento de fase constante (CPE). La adsorción del HNQ en la superficie del GC se caracterizó por la técnica Espectroscopía Raman en donde se utilizó una longitud de onda de $\lambda = 785 \text{ nm}$ y una potencia del 10% para evaluar el electrodo de GC, HNQ y el sensor GC/HNQ.

Para la determinación de la cantidad de carga adsorbida de HNQ se realiza la extrapolación matemática de la pendiente lineal del análisis cronocoulombimétrico, no pasa por el origen a la carga de doble capa y además las reacciones que experimentan las quinonas adsorbidas en la superficie del carbón vítreo están determinadas por la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{2nFAD_O^{1/2}C_o^*t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nFA\Gamma_o \quad \dots \text{Ec. (1)}$$

Donde: n es número estequiométrico de electrones involucrados en la reacción para el electrodo, F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), A es el área electroactiva (cm^2), D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C_o^* es la concentración de las especies en la solución (mol cm^{-3}), t es el tiempo (s), Q_{dl} es la carga capacitiva y Γ_o es la concentración o exceso superficiales (mol cm^{-2}) de la molécula adsorbida en la superficie del GC debido a HNQ (Vivek et al., 2013).

También se evaluó el electrodo de GC y GC/HNQ a diferentes valores de pH (5, 6, 7 y 8) por medio de la técnica electroquímica VC y DPASV en una celda electroquímica acompañado de un sistema de tres electrodos utilizando un volumen de 15 mL de H_2SO_4 0,5 M como electrolito soporte y una ventana potencial de -0,5 a 0,6 V.

3.5 Detección y cuantificación del $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ mediante el electrodo GC/HNQ

Previo a la detección y cuantificación del complejo de cianuro WAD de zinc, se estudió la interacción entre el HNQ y $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$. Esta evaluación fue realizada mediante espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) en solución de buffer de fosfato (PBS) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH = 5.

La detección del complejo $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ utilizando el sensor GC/HNQ se realizó mediante técnicas electroquímicas. Previo a las mediciones electroquímicas se realizaron la

limpieza de materiales de vidrio utilizados. Este proceso de lavado consiste en dejar las celdas y otros materiales de vidrio durante 12 horas en una solución de permanganato de potasio KMnO_4 de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, luego se lavó con solución ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 3:1) para eliminar el KMnO_4 . Posteriormente se enjuagó y se calentó hasta la ebullición con agua ultrapura. Finalmente se dejó enfriar los materiales de vidrio a temperatura ambiente, quedando listo para su uso en las pruebas electroquímicas.

Se preparó soluciones buffer de fosfato (PBS) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a diferentes valores de pH (5, 6, 7 y 8) a partir de la mezcla de sales de hidrógeno fosfato dipotásico y fosfato de potasio dibásico empleando un potenciómetro de mesa, con agitación constante, para medir la acidez.

Se evaluó el electrodo de GC y sensor GC/HNQ frente a la detección de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ con un tiempo de adsorción espontánea de HNQ de 3 h en diferentes valores de pH (5, 6, 7 y 8) por medio de las técnicas electroquímicas de VC y DPASV. Las señales de oxidación – reducción electroquímica del ion complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, se realizaron en soluciones de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS con diferentes valores de pH. En este estudio, se usó una celda electroquímica acompañado de un sistema de tres electrodos y una ventana potencial de -1,4 a 0,6 V.

Para la optimización de la técnica electroquímica DPASV se utilizó los parámetros del pretratamiento como E_{cond} (-1,0 a 1,0 V), t_{cond} (10 a 180 s), E_{dep} (-1,0 a 1,0 V), t_{dep} (10 a 180 s), t_{equil} (10 s) y del tratamiento E_{step} (1 a 5 mV), E_{puls} (5 a 250 mV), t_{puls} (10 ms), S_{rate} (1 a 125 mV s^{-1}), n_{scans} (3) presentes en software Dropview 8400 de la técnica.

Luego que se optimizó los parámetros del pretratamiento y del tratamiento de la técnica electroquímica DPASV, se calculó el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) mediante el método de calibración externa (curva analítica) del ion complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Para ello se preparó diferentes soluciones en PBS pH=7 del complejo $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ (10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} y $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Se adicionó pequeñas alícuotas de 100 μL de cada concentración hasta completar 2 mL de cada una. Finalmente, con los datos obtenidos se modeló una curva de calibración para verificar su linealidad y obtener la ecuación de la recta.

3.6 Evaluación de la robustez del sensor GC/HNQ

La estabilidad de la señal electroquímica del HNQ se evaluó estudiando la corriente de oxido - reducción del sensor GC/HNQ, ello permitió obtener la desviación estándar relativa (RSD). El cual fue evaluado realizando de 10 repeticiones por medio de la técnica electroquímica VC usando PBS como electrolito soporte con pH=5.

También se realizó el estudio de estabilidad mediante DPASV utilizando la corriente anódica del sensor GC/HNQ. El cual fue evaluado realizando 10 repeticiones usando PBS como electrolito soporte con pH = 5, dicho estudio permitió calcular la RSD. Estos valores de desviación estándar relativa (RSD) de ambas técnicas, indicaron que el sensor es estable.

La repetibilidad del sensor electroquímico GC/HNQ se evaluó, estudiando la corriente oxido – reducción, frente a la detección del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$. En este estudio se realizó mediante la técnica electroquímica DPASV, usando PBS como electrolito soporte con pH=5 durante un periodo de 10 días permitiendo obtener la desviación estándar relativa (RSD).

La selectividad del sensor GC/HNQ se evaluó en presencia de otras especies interferentes, para esta prueba se utilizó las siguientes sales: $Cd(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_2$ y $Cu(NO_3)_2$. Para este estudio se utilizó la técnica electroquímica DPASV con los parámetros optimizados en PBS como electrolito soporte con pH=5. Se preparó soluciones de 10^{-5} mol L^{-1} para luego añadir una alícuota de cada uno de los interferentes. Todas las mediciones en cada una de las pruebas electroquímicas se realizaron por triplicado utilizando un sistema configurado con tres electrodos.

3.7 Correlación de métodos: voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV) y absorción atómica (AA)

La validación del sensor se realizó por medio de absorción atómica (AA). Se preparó a partir de un patrón de complejo de zinc, soluciones estándares (1,00; 1,25; 1,50; 1,75 y 2,00 ppm) las cuales fueron medidas por triplicado por DPASV (optimizado) y también por AA, realizando una curva de calibración para ambos métodos con la finalidad de hallar el porcentaje de recuperación y el valor del coeficiente de correlación (r^2).

3.8 Detección y cuantificación del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ en muestras reales

Para la detección del complejo en muestras reales se utilizó el agua de río Rímac ubicado en Lima – Perú. Esta muestra se diluyó unas 40 veces y luego se enriqueció con una solución de $[Zn(CN)_4]^{2-}$ en diferentes concentraciones $5,0 \times 10^{-4}$ y $1,0 \times 10^{-3}$. La evaluación electroquímica se analizó mediante DPASV y a partir de ellos se calculó los porcentajes de recuperación. Todas medidas fueron realizadas por triplicado.

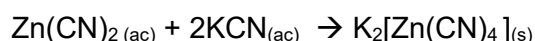
Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados

4.1 Síntesis y caracterización del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$

La síntesis de la sal de cianuro de zinc, $Zn(CN)_2$, se realiza empleando las sales de sulfato de zinc heptahidratado $Zn(SO_4) \cdot 7H_2O$ y cianuro de potasio KCN, los cuales serán disueltos en agua ultrapura. Ambas soluciones, se mezclan en agitación constante y ebullición hasta lograr concentrar la mezcla para dar lugar a la formación del precipitado, tal como se indica en la siguiente reacción:



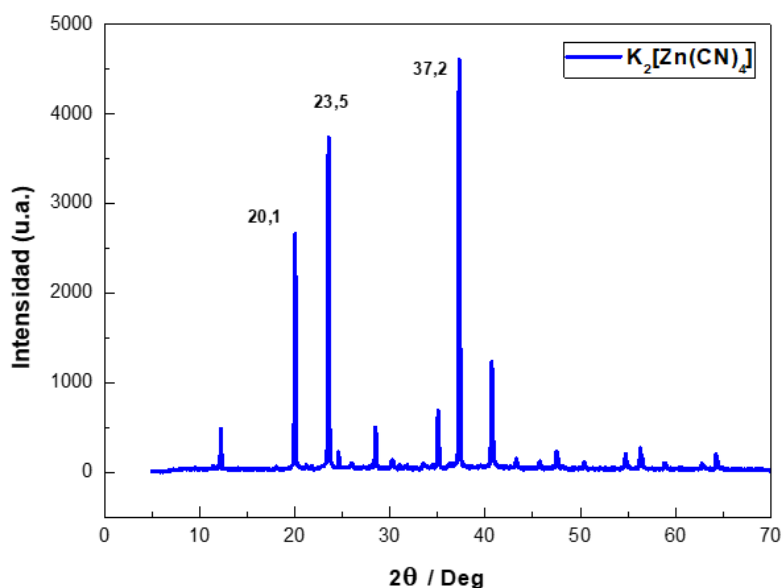
La síntesis del complejo se realizó disolviendo una cantidad equivalente de KCN en una proporción de 1:1 en masa. El medio permite estabilizar el KCN, solubilizar el $Zn(CN)_2$ para la precipitación y formación del complejo, como se da en la siguiente reacción :



El precipitado color blanco se lava con abundante agua ultrapura para eliminar el remanente de las sales. El complejo es soluble en agua, para cristalizar el complejo se concentró la solución a $80^\circ C$ hasta que el volumen se reduce a 1/4 de la inicial. La formación de los cristales del complejo se observa al bajar la temperatura (Wardell, 1982).

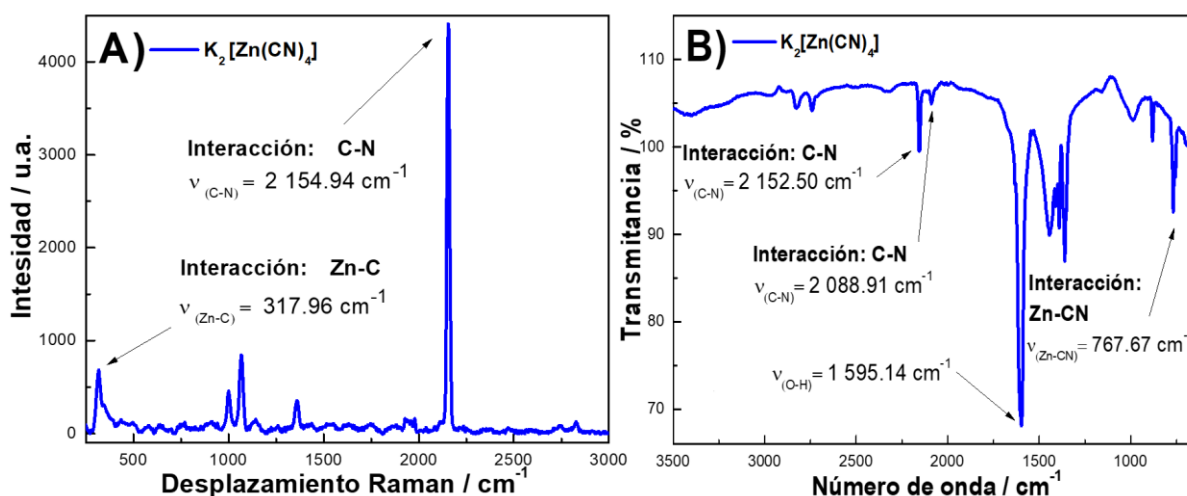
El complejo formado fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX). En la Figura 18 se presenta el difractograma para el complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ donde se muestra los picos característicos e intensos a 2θ : 20,1; 23,5 y 37,2. El complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ presenta una estructura cristalina cúbica similar al de la magnetita (Dickinson & Roscoe Dick Ins On, n.d.)

Figura 18. Difractograma del complejo de cianuro $K_2[Zn(CN)_4]$



Los cristales blancos del complejo de $K_2[Zn(CN)_4]$ fueron caracterizados mediante espectroscopía Raman y espectroscopía FTIR. Estas técnicas permiten determinar las frecuencias de vibración que presenta el enlace Zn–CN a 315 y 2 157 cm^{-1} en Raman (Kartal & Sahin, 2021) y 683, 1 683, 2 288 y 2 151 cm^{-1} en FTIR (Barrientos et al., 2011). En la Figura 19 se presenta los espectros Raman y FTIR del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ donde se observa las frecuencias de vibración de los grupos funcionales característicos del compuesto. En el espectro Raman del complejo (Figura 19A), se observa una banda de estiramiento vibracional correspondiente a la interacción del enlace C–N (2 154,94 cm^{-1}) y otra banda de estiramiento vibracional relacionado con la interacción Zn–CN (317,96 cm^{-1}). En el espectro FTIR (Figura 19B), se observa cuatro bandas de estiramiento característicos del complejo. Las bandas presentes a 2 088,91 y 2 152,50 cm^{-1} corresponde al estiramiento vibracional de la interacción C–N, la banda 767,67 cm^{-1} corresponde al estiramiento vibracional de la interacción Zn–CN. Finalmente, la banda a 1 595,15 cm^{-1} corresponde al modo vibracional del O–H del agua de hidratación presentes en el complejo.

Figura 19. Caracterización fisicoquímica del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ A) Espectro Raman $\lambda = 532\text{ nm}$ y potencia de 10 %. B) Espectro Infrarrojo con Transformada de Fourier.



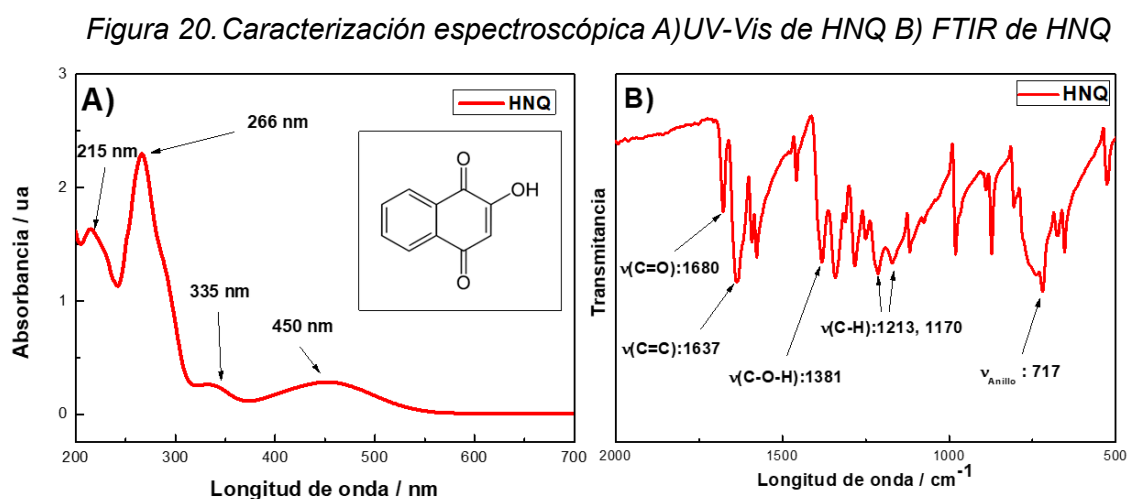
4.2 Adsorción de HNQ sobre GC y caracterización de HNQ, GC y GC/HNQ

Mediante un proceso de adsorción espontánea se realizó la modificación superficial del electrodo de carbón vítreo (GC) con moléculas de 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ).

El HNQ utilizado en esta investigación fue caracterizado mediante espectroscopía UV-Vis y FTIR. En la Figura 20A se observa el análisis UV-Vis de HNQ de concentración $1,0 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$ el cual se llevó a cabo en solución buffer de fosfato (PBS) a pH=5. El espectro de la HNQ, presenta transiciones en 215 nm, 266 nm, 335 nm que corresponde a los enlaces de hidrógeno presentes en la molécula, y a 450 nm correspondiente a la transición electrónica

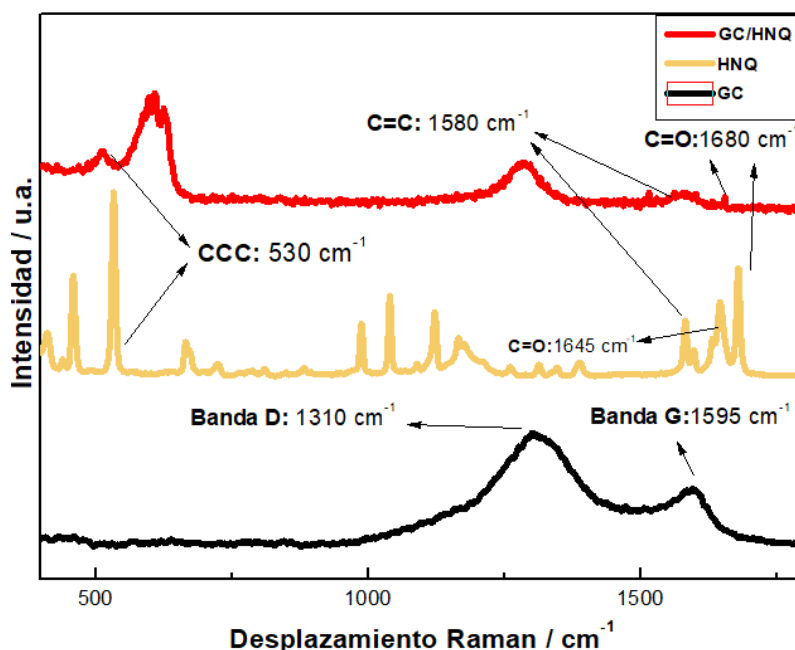
de los átomos de hidrógeno en medio acuoso (Hijji et al., 2012; Khan & Khan, 2005; Makoye et al., 2020).

En la Figura 20B muestra el espectro FTIR de la HNQ, se observa los modos vibracionales de los enlaces C=O (1680 cm^{-1}), C=C (1637 cm^{-1}), C-H (1213 y 1170 cm^{-1}) y la distorsión de los anillos aromáticos (717 cm^{-1}). (Ghosh et al., 2013; Hanif et al., 2007; Heo et al., 2011).



La adsorción de HNQ en la superficie del electrodo GC se analizó mediante espectroscopia Raman. El espectro GC presenta una intensa banda G a 1595 cm^{-1} (Figura 21) correspondiente a la hibridación sp^2 de átomos de carbono, mientras que el ancho pico que se representa como banda D a 1310 cm^{-1} , corresponde a los átomos de carbono con hibridación sp^3 , que puede estar relacionada con defectos e imperfecciones del material carbonoso (Wen et al., 2012). El espectro HNQ presenta modos de vibración a 1645 cm^{-1} y 1680 cm^{-1} que representa la vibración de enlaces carbonilo C=O. Además, se observa otro modo de vibración a 1580 cm^{-1} , correspondiente al enlace C=C perteneciente a los anillos aromáticos del HNQ adsorbido en la superficie de GC. Un se observa una banda adicional a 530 cm^{-1} debido a la presencia del anillo aromático (Heo et al., 2011). La adsorción de quinona se puede atribuir a las interacciones entre los anillos aromáticos de HNQ y el electrodo GC (S. Prinith et al., 2022).

Figura 21. Espectro Raman del electrodo de CG, HNQ y el sensor GC/HNQ.

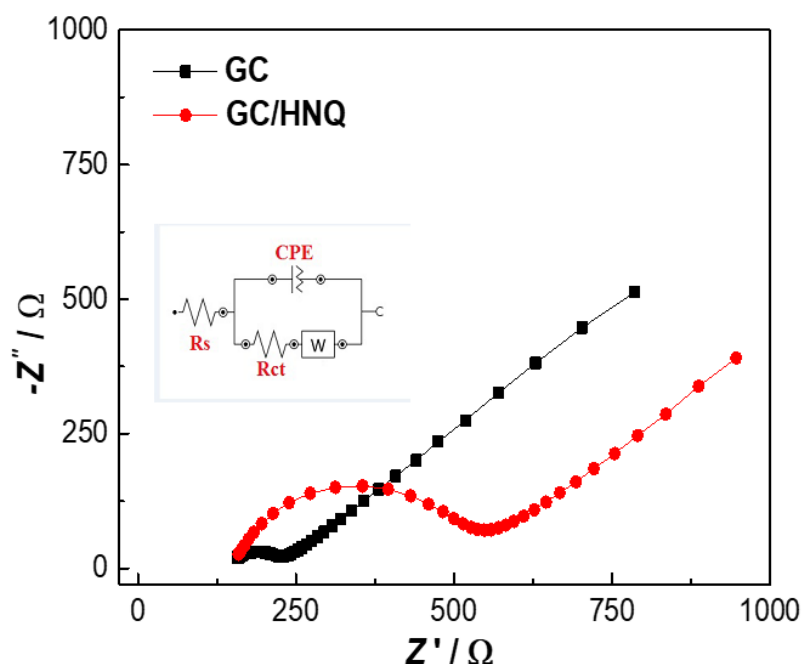


Para verificar la modificación superficial con HNQ sobre el electrodo de GC se utilizaron técnicas de caracterización como Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (IES), Voltamperometría Cíclica (VC) y Voltamperometría de Pulso Diferencial con Redisolución Anódica (DPASV), técnicas que permitirán demostrar la adsorción espontánea de la quinona sobre la superficie del GC. La técnica IES se utilizó para evaluar la resistencia de la superficie del electrodo de GC y del sensor GC/HNQ. En este estudio se observó la respuesta del sensor GC/HNQ frente a una solución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl, tal como se muestra en la Figura 22. Según el diagrama de Nyquist, el GC presenta un pequeño semicírculo el cual corresponde al proceso de transferencia de electrones y una parte lineal a frecuencia bajas asociadas a la difusión del proceso electroquímico. El sensor GC/HNQ tiene un predominante diámetro del semicírculo, lo que indica un aumento en la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}). Este comportamiento se debe al cambio de conductividad generada por las moléculas HNQ que se han adsorbido sobre la superficie del GC. Los resultados electroquímicos por el IES obtenidos para el GC y GC/HNQ fueron ajustados al circuito equivalente de Randles, para obtener los parámetros de resistencia electrolítica del soporte (R_s), resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), impedancia de Warburg (W) y un elemento de fase constante (CPE) (Cardenas-Riojas et al., 2022b, 2023), tal como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros del modelo de Randles para el GC y GC/HNQ

Elemento	GC		GC/HNQ	
	Valor	% Error	Valor	% Error
R_s (Ω)	120,48	1,25	155,8	2,11
R_{ct} (Ω)	128,85	2,09	441,05	4,57
w (Ω s ^{-1/2})	428,82	3,04	398,5	10,33
p (Ω^{-1} s ⁿ)	$6,15 \times 10^{-5}$	11,4	$1,22 \times 10^{-5}$	20,58
n	0,49	2,26	0,67	3,72

Figura 22. Análisis de IES del GC y GC/HNQ, gráfico de Nyquist utilizando $1,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en 0,1 mol L⁻¹ KCl



Observamos que, en la Tabla 6, luego de la adsorción espontánea de HNQ sobre la superficie del electrodo de GC, los valores para la Resistencia de Transferencia de Carga (R_{ct}) aumenta considerablemente de 128,85 Ω a 441,05 Ω . Este cambio en la conductividad se debe a las moléculas de HNQ adsorbidas en la superficie de GC (Cárdenas Riojas et al., 2019). Esta variación de R_{ct} nos indica que la superficie del electrodo de GC ha sufrido una modificación por parte de las moléculas de quinona que son adsorbidas formando una monocapa en la superficie del GC. (Katz et al., 1994).

Para determinar el tiempo óptimo de adsorción, se realizó un análisis cronocoulombimétrico de la adsorción espontánea de HNQ en la superficie del electrodo de GC en diferentes tiempos (0, 1, 2, 3 y 4 h).

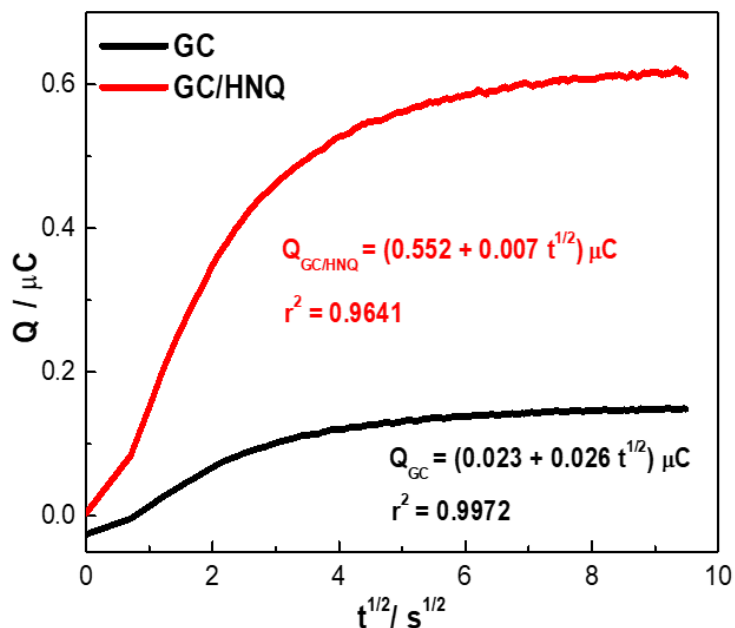
En la Tabla 7 se muestran las cargas producidas para cada uno de los tiempos de adsorción, se determina que para un tiempo de 3 h se obtiene una mayor carga, por este motivo el tiempo óptimo de adsorción de HNQ sobre el electrodo de GC es de 3 h. Según el análisis cronocoulombimétrico la extrapolación de la recta lineal no pasa por el origen debido a la carga de doble capa y a reacciones que experimentan la quinona. Utilizando el sensor GC/HNQ preparado (1×10^{-2} mol L⁻¹ HNQ y adsorción de 3 h), se obtuvo una carga de 0,552 μ C; mientras que para el GC se obtuvo una carga de 0,023 μ C. Este incremento en la carga se debe a que las moléculas de HNQ han quedado absorbidas sobre la superficie del GC.

Tabla 7. Cronocoulombimetría del sensor GC/HNQ a diferentes tiempos de adsorción

t_{adsorción} (h)	Sensor	Concentración HNQ (mol L⁻¹)	Ecuación de regresión lineal	Carga (μC)
0	GC	0	$0,023 \mu\text{C} + 0,026 t^{1/2}$	0,023
1	GC/HNQ	1×10^{-2}	$0,132 \mu\text{C} + 0,004 t^{1/2}$	0,132
2	GC/HNQ	1×10^{-2}	$0,138 \mu\text{C} + 0,004 t^{1/2}$	0,138
3	GC/HNQ	1×10^{-2}	$0,552 \mu\text{C} + 0,007 t^{1/2}$	0,552
4	GC/HNQ	1×10^{-2}	$0,475 \mu\text{C} + 0,018 t^{1/2}$	0,475

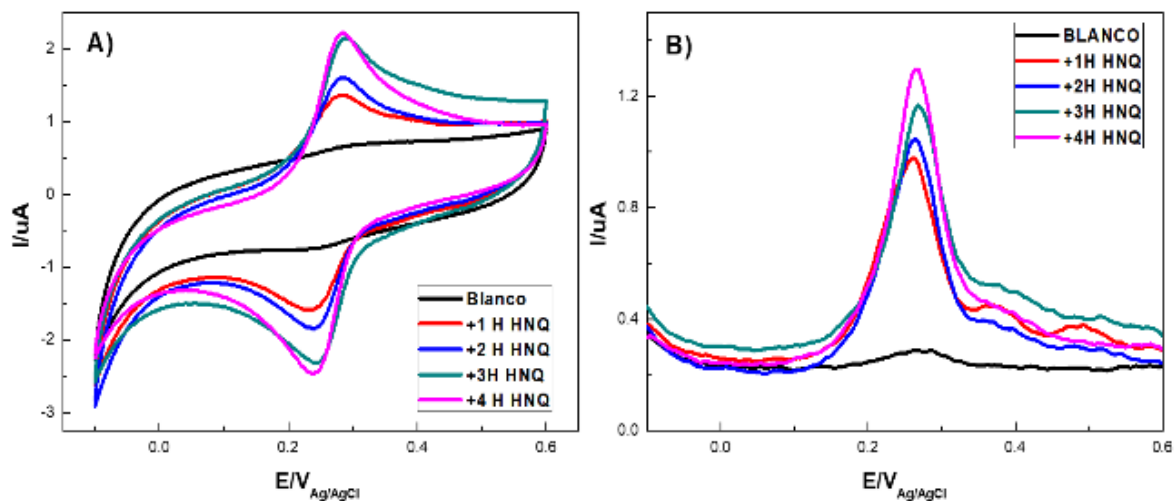
En la Figura 23 se presenta el análisis cronocoulombimétrico para la adsorción espontánea de HNQ del electrodo de GC y el sensor GC/HNQ con tiempos de adsorción de 0 y 3 horas respectivamente, con un potencial 0,264 V y $t = 90$ s en $0,5$ mol L⁻¹ H₂SO₄.

Figura 23. Análisis cronocoulombimétrico de GC y sensor GC/HNQ, gráfica cronocoulombimétrica con $t = 90$ s en $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

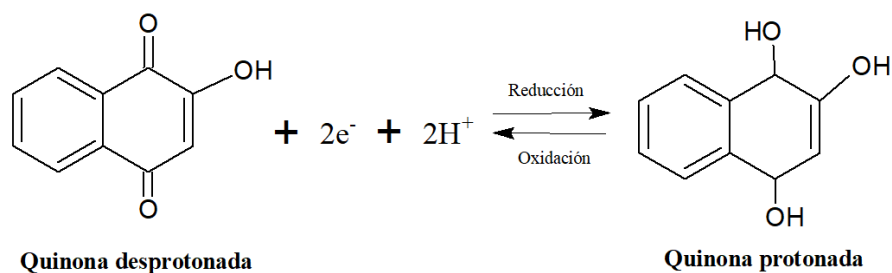


También, se caracteriza por técnicas electroquímicas como VC y DPASV para determinar los estados de oxidación-reducción del zinc. El proceso de adsorción de HNQ en la superficie de GC se evaluó a diferentes tiempos (0, 1, 2, 3 y 4 h) mediante VC y DPASV, como se muestra en la Figura 24. En este estudio, el electrodo de GC se sumergió en una solución de HNQ $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Los pulsos obtenidos a diferentes valores de tiempo muestran un comportamiento redox correspondientes a los grupos quinona ($-\text{OH}$ o $\text{C}=\text{O}$), que tienen un potencial específico debido a la estructura de la quinona (Cardenas-Riojas et al., 2021a).

Figura 24. A) VC y B) DPASV de GC y GC/HNQ en H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como electrolito soporte a diferentes tiempos de adsorción (0, 1, 2, 3 y 4 h).



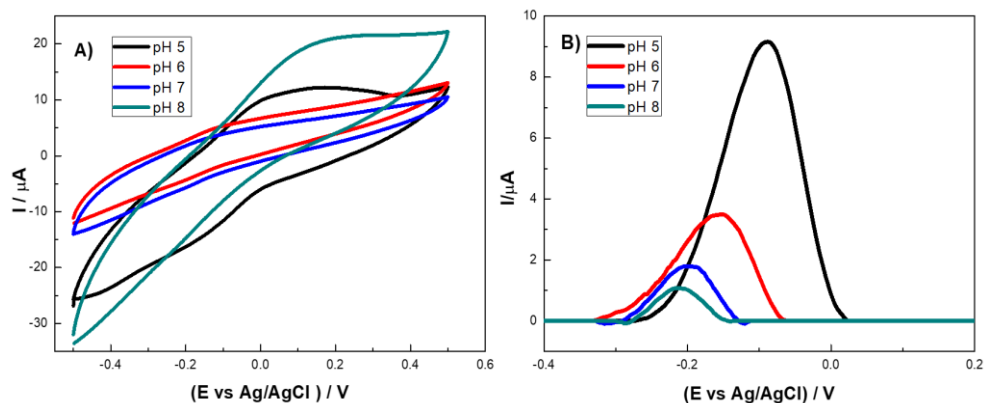
En los voltamperogramas cíclicos se observan corrientes de picos de oxidación/reducción a +0,28 y +0,23 V, respectivamente, los cuales están relacionados con el comportamiento redox reversible de HNQ debido a la presencia de los grupos hidroxilo (–OH) y carbonilo (C=O) presentes en la estructura de la quinona (J. Ahmed et al., 2024; Cardenas-Riojas et al., 2021a), tal como se muestra en la siguiente ecuación química:



Asimismo, según los voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes tiempos de adsorción, se observa que para tiempos de 3 y 4 h se obtienen las mayores señales de corrientes de pico. Esto indica que esos tiempos serían los óptimos para lograr la máxima adsorción de HNQ sobre la superficie de GC.

El proceso de adsorción de HNQ en la superficie de GC preparado bajo condiciones óptimas (1×10^{-2} mol L⁻¹ HNQ y adsorción de 3 h), se evaluó a diferentes pH (5, 6, 7 y 8) utilizando las técnicas electroquímicas CV y DPASV, tal como se muestran en la Figura 25. La CV a diferentes valores de pH (Figura 25A) muestran un comportamiento redox correspondientes a los grupos quinona (–OH o C=O), que tienen un potencial específico debido a la estructura de la quinona (Cardenas-Riojas et al., 2021b). A partir de los resultados de la técnica DPASV (Figura 25B), en los voltamperogramas del GC/HNQ, se observan una disminución de la corriente de pico de oxidación de la quinona y ligeros desplazamientos hacia potenciales más negativos conforme se incrementa el valor de pH. Estos cambios observados se deben a que el número de protones involucrados en el proceso redox de la quinona varía con la acidez del medio electrolítico (Hijji et al., 2012). La mayor señal de corriente mostrada a pH=5, se debe a la presencia de la quinona protonada el cual favorece a la cinética de transferencia de electrones sobre la superficie del electrodo GC, mientras que a pH=8 la reacción de oxidación de la quinona no protonada está favorecida termodinámicamente (Kim & Han, 2016). Considerando que el efecto de transferencia de electrones es dominante en el proceso redox de la quinona, los estudios posteriores se realizaron a pH=5.

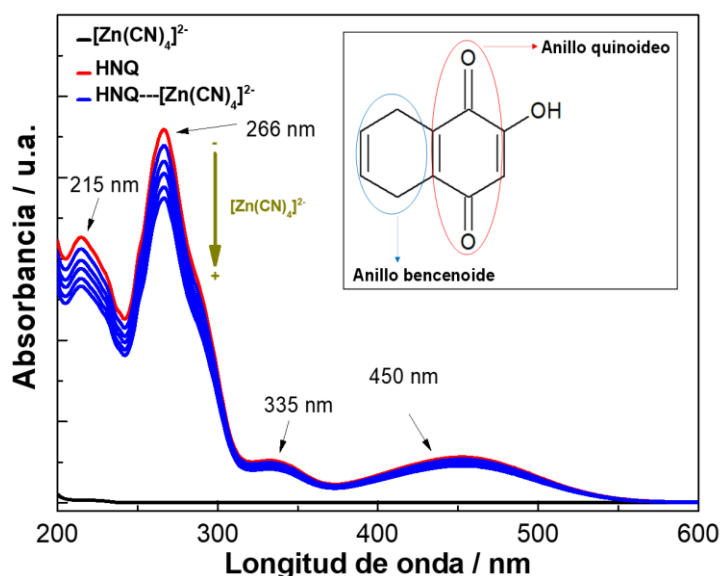
Figura 25. Evaluación electroquímica del sensor GC/HNQ a diferentes valores de pH en PBS 0,1 mol L⁻¹ (A) Voltamperograma cíclico con velocidad de barrido de 25 mV s⁻¹ (B) Voltamperograma de pulso diferencial con redisolución anódica con velocidad 5 mV s⁻¹.



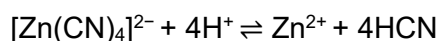
4.3 Evaluación de la interacción del complejo K₂[Zn(CN)₄] con HNQ

El estudio fisicoquímico del ion complejo [Zn(CN)₄]²⁻ y la molécula de HNQ se realizó por espectroscopía UV-visible en un sistema acuoso mixto de acetonitrilo y PBS 0.1 mol L⁻¹ a pH=5. El color anaranjado – amarillo de las soluciones acuosas de HNQ es característico de la disociación de protones en solventes próticos (Cardenas-Riojas et al., 2022c). La Figura 26 muestra el espectro de HNQ, en la cual se observan cuatro bandas de absorción correspondiente a las transiciones electrónicas de 215, 266, 335 y 450 nm. Las bandas de absorción menores a 250 nm se asignan a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro del sistema bencenoide, (Salunke-Gawali et al., 2017) mientras que las bandas de absorción cercanas a 270 y 330 nm están asociadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema quinoideo (Salunke-Gawali et al., 2017). La banda de absorción a 450 nm puede corresponder a la transferencia de carga intramolecular desde el sustituyente al núcleo de naftoquinona (A.B. Pawar et al., 2011). Las transiciones electrónicas características del espectro UV-vis originadas por las interacciones metal – quinona se observan en el rango de 200 a 300 nm. (Cardenas-Riojas et al., 2023) Este comportamiento indica la formación de complejos entre en Zn y el HNQ como ligandos bidentados. (de Souza Silva et al., 2023) Asimismo, en la Figura 26 se puede observar el decaimiento de las bandas de absorción a medida que aumentamos la concentración del complejo [Zn(CN)₄]²⁻, esto puede atribuirse a la interacción π del Zn con la interacción $\pi - \pi$ por parte del anillo de la HNQ. (Carhuayal-Alvarez et al., 2023)

Figura 26. Espectro Uv-Vis HNQ, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ y $\text{HNQ}/[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ en PBS a pH =5.

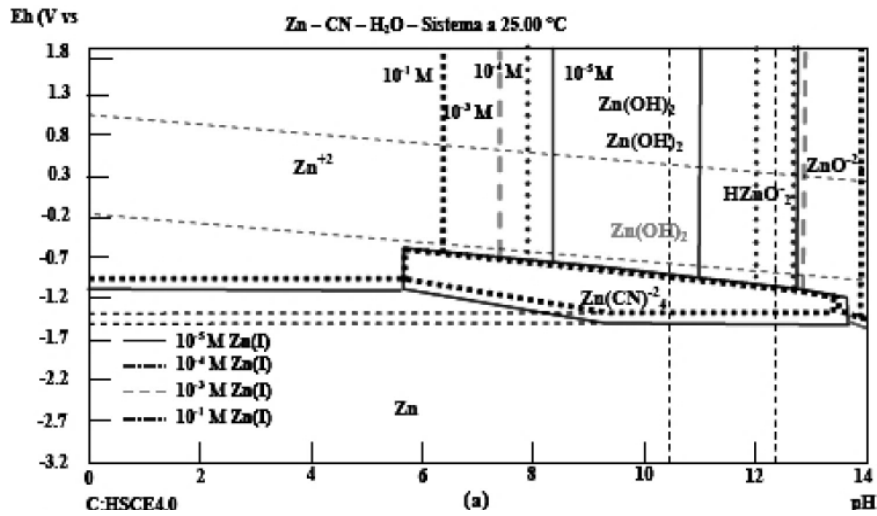


El estudio de la detección electroquímica del ion complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ se realizó utilizando el sensor GC/HNQ bajo un sistema de tres electrodos en $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS a pH=5, empleando las técnicas electroquímicas CV y DPASV. En la Figura 28 se observan los voltamperogramas cíclicos del GC, GC/HNQ en ausencia y presencia de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ del ion complejo para una ventana de potencial -1,4 V a +0,6 V y una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} . La Figura 28A muestra los potenciales de oxidación y reducción de la HNQ en ausencia del ion complejo a 0,11 V y -0,39 V, respectivamente. Tal como se discutió anteriormente, estos picos de oxido reducción se deben a la presencia de grupos funcionales presentes en el anillo quinoideo. En la Figura 28B muestra la respuesta redox del sensor GC/HNQ frente a la presencia del ion complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Respecto a los potenciales redox del HNQ, los picos de oxidación – reducción del metal (Zn^{2+}) proveniente del ion complejo se observan a potenciales más bajos cercanos a -1,0 V (potencial de oxidación = -0,96 V y potencial reducción = -1,14 V). En las condiciones mencionadas al inicio de este apartado, el complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ se disocia completamente debido a la protonación del cianuro, liberando Zn^{2+} en solución según la reacción:

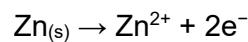


A este pH=5, el ion Zn^{2+} es la especie predominante en solución, lo que se confirma al analizar el diagrama de Pourbaix del Zn (Figura 27), donde el Zn^{2+} es estable en solución acuosa en un rango de potenciales electroquímicos y pH moderadamente ácidos.

Figura 27. Diagrama de Pourbaix para el Zn – CN – H₂O Sistema a 25°C



El voltamperograma obtenido muestra un pico de oxidación a -0.96 V, el cual puede atribuirse a la oxidación del Zn metálico a Zn²⁺, siguiendo la reacción:

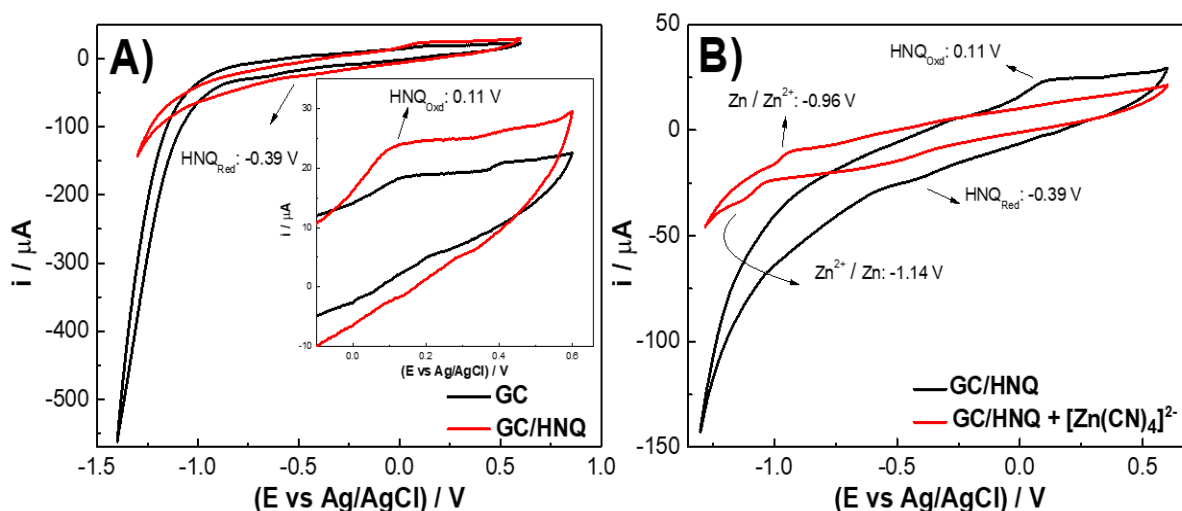


El potencial observado para este proceso es más negativo que el potencial estándar de oxidación del Zn ($E^{\circ} = -0.76 \text{ V vs. SHE}$), lo que sugiere una posible influencia del modificador HNQ en la superficie del electrodo. Este desplazamiento del potencial de oxidación puede asociarse a:

- Interacciones específicas entre los grupos funcionales de la HNQ y los iones Zn²⁺ en la superficie del electrodo, favoreciendo la formación de un complejo intermediario.
- Efectos catalíticos del modificador que disminuyen la barrera de oxidación del Zn.
- Alteración en la cinética de transferencia electrónica debido a la presencia del grupo quinona, que puede actuar como mediador redox.

Por otro lado, en los voltamperogramas cíclicos se observa que las corrientes de pico de oxidación y reducción del HNQ disminuyen en presencia del ion complejo, este comportamiento se debe a la interacción covalente que existe entre el Zn y la quinona (Cardenas-Riojas et al., 2022c). Finalmente, los cambios de potenciales y corrientes observados en los voltamperogramas cíclicos de la Figura 28 nos indica que el ion complejo es detectado por el sensor GC/HNQ.

Figura 28. Voltamperometría cíclica del sensor GC/HNQ en presencia del ion complejo $[Zn(CN)_4]^{2-}$ en PBS a pH = 5 y 25 mV s^{-1} .



Las mediciones electroquímicas del zinc provenientes del ion complejo $[Zn(CN)_4]^{2-}$ mediante DPASV, se realizaron a diferentes valores de pH (5, 6, 7 y 8) en $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS utilizando el sensor GC/HNQ (Figura 29). La Figura 29A y 29B muestran la señal de corriente de pico de oxidación del metal (Zn^{2+}) contenido en $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ del ion complejo $[Zn(CN)_4]^{2-}$ utilizando el GC y GC/HNQ, respectivamente. En ambas Figuras se observa una señal de corriente de oxidación del Zn^{2+} a $-1,14 \text{ V}$ que decrece gradualmente conforme se incrementa el valor del pH.

Históricamente, los estudios de redisolución anódica por DPASV se llevaron a cabo principalmente con electrodos recubiertos con películas de mercurio (Hg) o bismuto (Bi), debido a su alta sensibilidad, reproducibilidad y capacidad para formar amalgamas con iones metálicos, facilitando su preconcentración (Ignacio Escobar Olivos Director de Tesis & Roberto Rojas Romo Julio, 2023). En cambio, los electrodos de carbono (como el GC) mostraron una baja sensibilidad y una pobre capacidad de redisolución, ya que su superficie no favorece una adsorción eficiente de los iones metálicos.

En este contexto, la modificación de la superficie de carbono con moléculas redox activas como la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ) ha permitido superar dichas limitaciones. La HNQ mejora la adsorción del ion complejo sobre la superficie del electrodo, facilita la transferencia de carga y promueve la formación de complejos superficiales estables con $Zn(II)$, lo que incrementa notablemente la sensibilidad del método. De esta manera, la HNQ actúa como un sustituto funcional de las películas metálicas de Hg o Bi, permitiendo aplicar el método DPASV de forma eficaz sobre electrodos de carbono. Además, esta estrategia es más amigable con el medio ambiente, reproducible y presenta una respuesta analítica más estable.

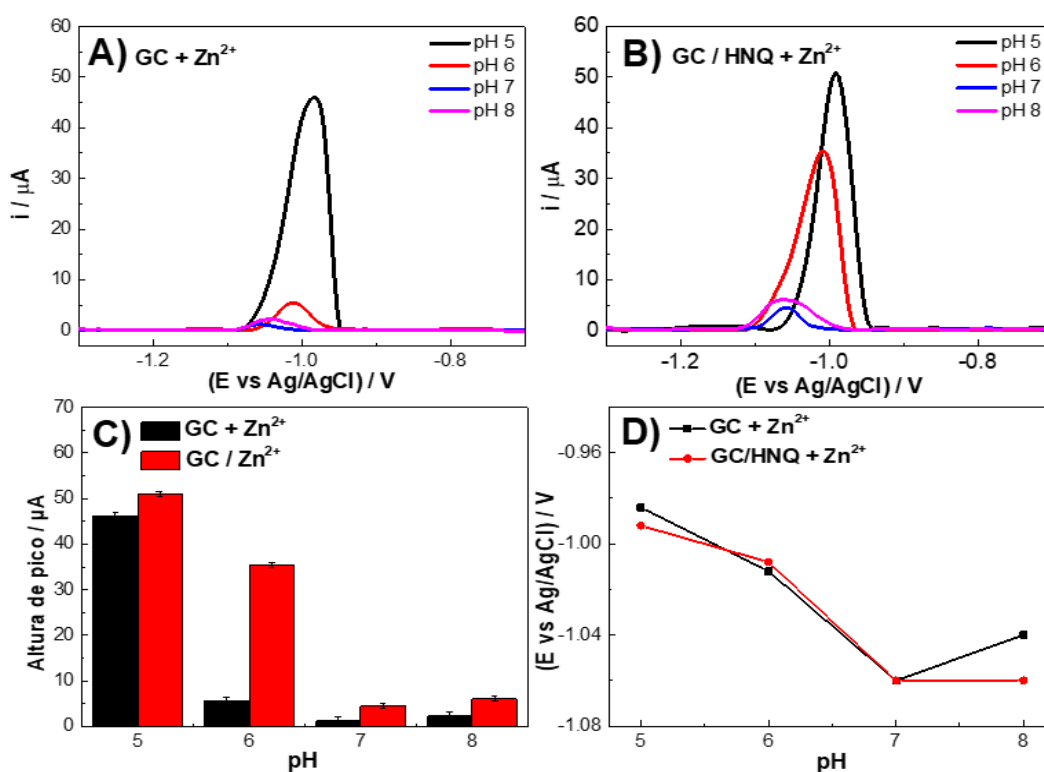
El análisis *DPASV* muestra que el GC/HNQ presenta mayor altura de corriente respecto al GC a pH = 5 (Figura 29C), registrándose una diferencia de 5,18 μA , equivalente a un incremento del 11,31 % en la señal de pico de oxidación del Zn^{2+} .

Aunque la mejora en la señal puede considerarse moderada debido a fenómenos de polarización, en una primera etapa el pH = 5 favorece la disociación completa del complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, liberando iones Zn^{2+} disponibles para la etapa de deposición. Es importante realizar una etapa de acondicionamiento químico a pH 5 durante 2 minutos para asegurar la liberación completa del Zn^{2+} antes de la medición. En la segunda etapa, durante la redisolución anódica a -1,14 V, ocurre la reducción $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}^0$, aprovechando la presencia de HNQ que genera un entorno redox favorable para que el zinc se deposite con mayor efectividad sobre la superficie del electrodo. Este aumento puede atribuirse a una mejor adsorción del ion complejo sobre la superficie modificada, debido a la presencia de HNQ que estabiliza el sistema y favorece una distribución más homogénea del átomo de zinc en la interfaz electrodo-solución. Este comportamiento indica que la modificación con HNQ potencia la eficiencia del proceso de redisolución, y dicho incremento de señal puede resultar valioso para futuras investigaciones enfocadas en la detección de otros iones metálicos o en el diseño de sensores con mayor sensibilidad.

El incremento de la señal de corriente puede atribuirse a la estabilidad del complejo Zn(II)-bis(2-hidroxi-1,4-naftoquinonato) generado en la superficie de la quinona a pH ligeramente ácidos, debido a que a pH ácidos se ve favorecido la formación de la quinona protonada (Hashem et al., n.d.).

Por otro lado, en este estudio electroquímico se evitó la disociación del ion complejo a ácido cianhídrico HCN (pH < 4) y cianuro libre (pH > 8) (J. Pérez & Higuera, 2011). Finalmente, en la Figura 29D, se observa que en presencia del ion complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ el potencial de oxidación se desplaza a valores más negativos conforme se incrementa el pH del medio electrolítico, lo cual indica que los protones afectan al proceso de oxidación de la quinona y del ion complejo (S. Ahmed et al., 2007; Leyva et al., n.d.). A partir de los análisis electroquímicos realizados, se determinó que a pH = 5 la quinona y el ion complejo son estables y presentan una mayor señal de corriente de oxidación, por lo cual este pH ha sido seleccionado como el óptimo para realizar la detección y cuantificación del $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ utilizando el sensor GC/HNQ.

Figura 29. Análisis DPASV para la detección de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ a diferentes pH. A) GC, B) GC/HNQ, C) Gráfico de barras de GC y GC/HNQ y D) Potencial de oxidación en función del pH.



4.4 Optimización de la técnica DPASV para la detección del complejo $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$

Para la optimización de la técnica electroquímica de voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV). Se evaluó, para la corriente anódica, un rango de valores de los parámetros del pretratamiento (E_{cond} t_{cond} E_{dep} t_{dep} t_{equil}) y tratamiento (E_{step} E_{puls} t_{puls} S_{rate} n_{scans}) de esta técnica, tal como se indica en la Tabla 8.

Tabla 8. Parámetros del pretratamiento y tratamiento de la técnica DPASV

Voltamperometría de Pulso Diferencial con Redisolución Anódica			
Pretratamiento	Variación	Tratamiento	Variación
E_{cond}	-1 V a 1 V	E_{step}	1 a 5 mV
t_{cond}	10 s a 180 s	E_{puls}	5 a 250 mV
E_{dep}	-1 V a 1 V	t_{puls}	10 ms
t_{dep}	10 s a 180 s	S_{rate}	1 a 125 mV/s
t_{equil}	10 s	n_{scans}	3

En la Figura 30 se presenta la optimización de los parámetros E_{pul} , S_{rate} , E_{cond} y t_{cond} de la técnica electroquímica voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV). En la Figura 31 se presenta la optimización de los parámetros E_{dep} , E_{step} , t_{dep} y comparación de GC con el sensor GC/HNQ de la técnica electroquímica voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV).

Figura 30. Optimización de E_{pul} , S_{rate} , E_{cond} y t_{cond} en la técnica DPASV.

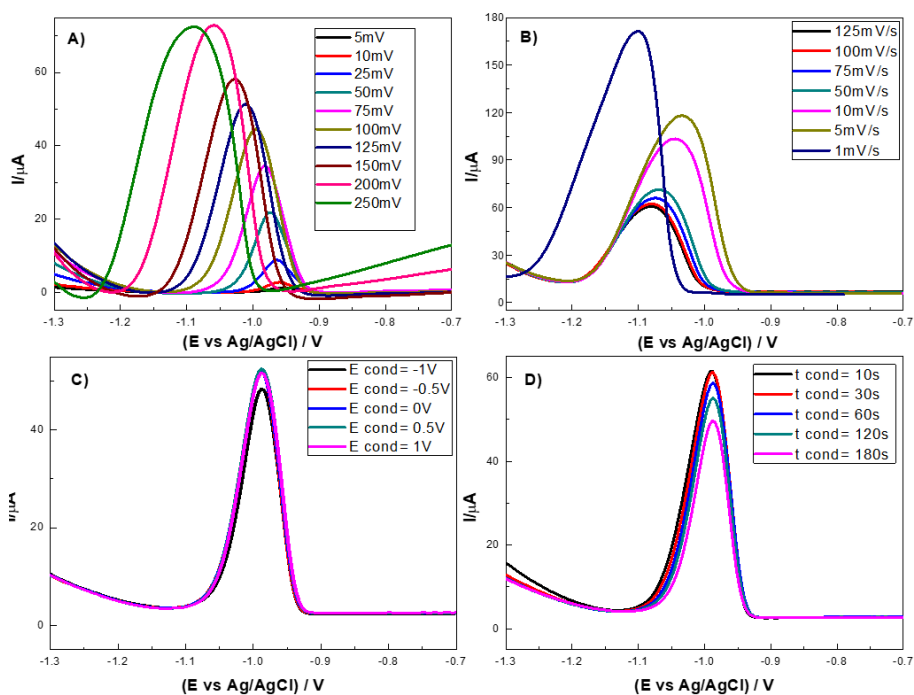
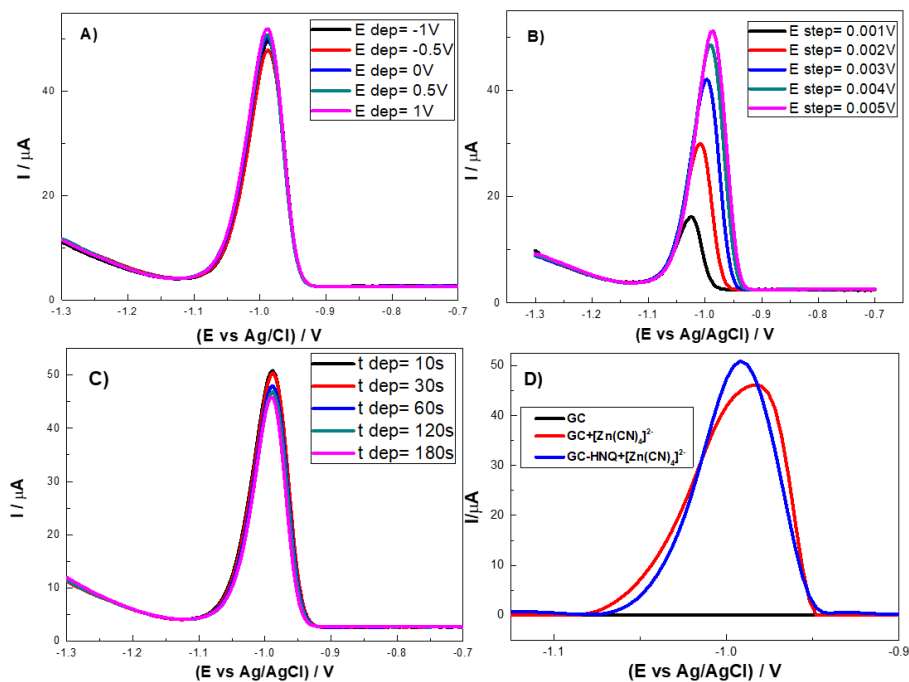


Figura 31. Optimización de E_{dep} , E_{step} , t_{dep} y comparación de GC con el sensor GC/HNQ en la DPASV.



Este análisis revela que, al variar los parámetros del pretratamiento y tratamiento, la señal de corriente anódica se ve afectada. Se determinó el máximo valor de corriente anódica y aquel que presente un escaso desplazamiento en el potencial de oxidación (-1,15 V), de cada uno de los parámetros, como el valor óptimo para la técnica electroquímica DPASV.

En la Figura 31D se realiza la comparación de los pulsos de corriente anódica para la detección del complejo con el electrodo GC y el sensor GC/HNQ. Se observa que el perfil de pulso del sensor GC/HNQ posee mayor señal de corriente anódica para la detección del zinc presente en el ion complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, esto debido a que los parámetros de la técnica DPASV fueron optimizados, quedando así demostrado que la modificación superficial del electrodo GC con HNQ tiene una mejor señal de respuesta de corriente respecto al electrodo de GC.

Finalmente, la Tabla 9 presenta los parámetros optimizados de la técnica electroquímica DPASV.

Tabla 9. Parámetros óptimos de la técnica DPASV para la detección de $K_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$

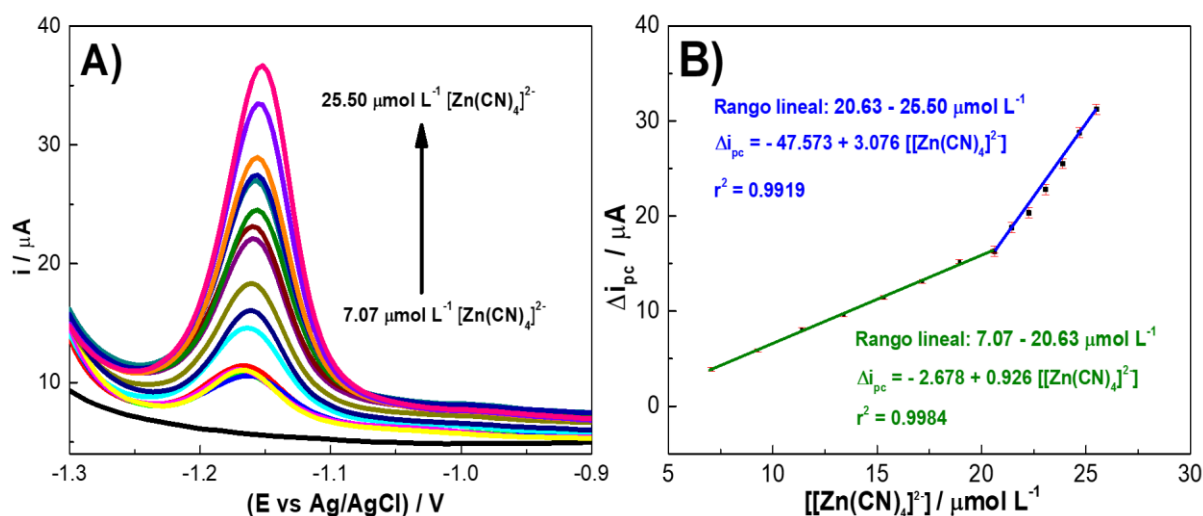
Voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV)			
Pretratamiento		Medición	
E_{cond}	-1 V	E_{step}	0,004 V
t_{cond}	10 s	E_{puls}	0,1 V
E_{dep}	1 V	t_{puls}	10 ms
t_{dep}	10 s	S_{rate}	0,005 V s ⁻¹
t_{equil}	10 s	n_{scans}	3

4.5 Detección del zinc complejo usando el sensor GC/HNQ

Mediante la técnica DPASV y utilizando el sensor GC/HNQ, se realizó la detección y cuantificación del zinc proveniente del ion complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Este proceso se desarrolló utilizando el método de calibración externa (curva analítica) del ion complejo en un rango de concentración de 7,07 $\mu\text{mol L}^{-1}$ hasta 25,50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, tal como se muestra en la Figura 32. En la Figura 32A se observa un incremento del pico de corriente de oxidación conforme se aumenta la concentración del ion complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. A partir del análisis de estos resultados, se obtuvo una curva de calibración con dos rangos lineales, tal como se muestra

en la Figura 32B. El primer rango lineal se obtuvo a bajas concentraciones de 7,07 – 20,63 $\mu\text{mol L}^{-1}$ con un ajuste de $\Delta i_{pc} = -2,678 + 0,926 [[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}]$ y coeficiente de correlación (r^2) igual a 0,9984. El segundo rango lineal fue de 20,63 – 25,50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ con un ajuste de $\Delta i_{pc} = -47,573 + 3,076 [[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}]$ y $r^2 = 0,9919$. Finalmente, a partir del primer rango lineal de la curva de calibración se obtuvo el límite de detección ($LOD = 1,30 \pm 0,30 \mu\text{mol L}^{-1}$) y el límite de cuantificación ($LOQ = 3,95 \pm 0,89 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Figura 32. A) DPASV sensor GC/HNQ en presencia del ion complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, en PBS pH 5. B) Curva de calibración en un rango de concentración de $7,07 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ hasta $2,55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



Los resultados obtenidos de esta investigación del desarrollo del sensor electroquímico GC/HNQ, se comparan con los obtenidos en otras investigaciones. La Tabla 10, presenta la comparación con otros métodos electroquímicos.

Tabla 10. Comparación de técnicas voltamperométricas para la detección de Zn^{2+} y cianuro WAD

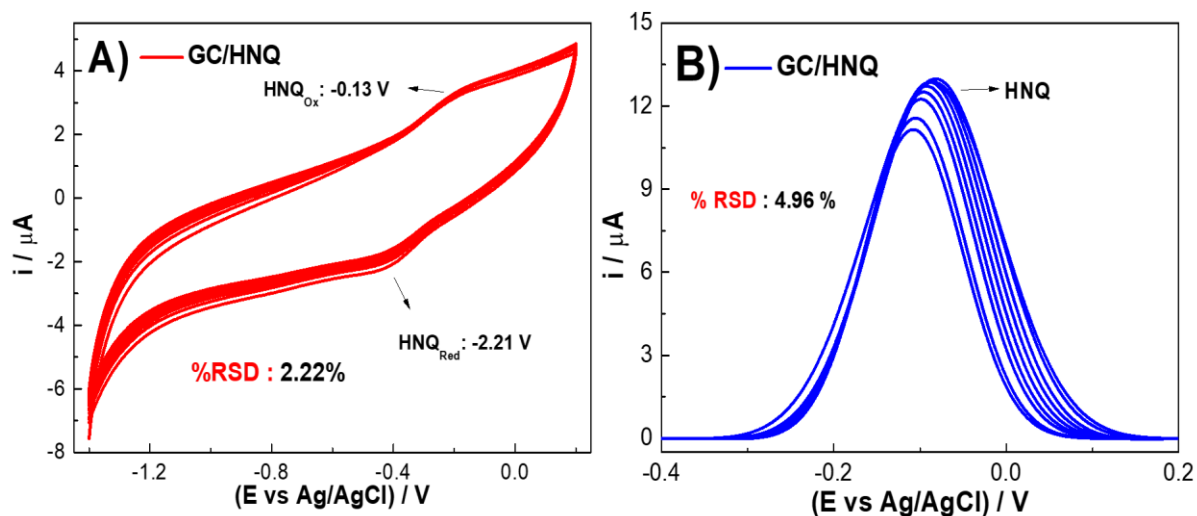
Sensor	Analito	Técnica voltamperométrica	r^2	LOD $\mu\text{mol L}^{-1}$	LOQ $\mu\text{mol L}^{-1}$	Referencia
CV/HNFQ	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	Onda cuadrada	0,9993	$3,31 \pm 2,21$	$10,93 \pm 7,31$	Cárdenas (2022)
GC/HNFQ	Zn^{2+}	Onda cuadrada	0,8826	$0,28 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,09$	Carhuayal (2023)
GC/HNQ	Zn^{2+}	Pulso diferencial con redisolución anódica	0,9984	$1,30 \pm 0,30$	$3,95 \pm 0,89$	Este trabajo

Nota: CV: carbón vítreo; HNQF: 2-hidroxi-1,4-naftoquinona

4.6 Evaluación de la robustez del sensor GC/HNQ

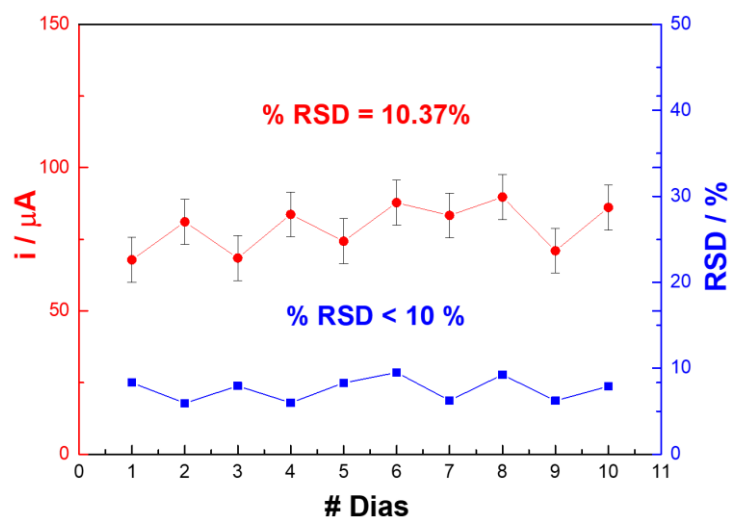
La estabilidad del sensor GC/HNQ en ausencia del ion complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ se presenta en la Figura 33. Este estudio se realizó utilizando las técnicas de CV a 25 mV s^{-1} y DPASV 5 mV s^{-1} ambos en $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS a $\text{pH}=5$. Utilizando la técnica CV, la estabilidad del sensor GC/HNQ fue evaluado durante 100 ciclos, de los cuales se graficaron los voltamperogramas cíclicos múltiples de 10, tal como se muestra en la Figura 33A. A partir de las corrientes de picos de oxidación se determinó la desviación estándar relativa ($RSD = 2,22 \%$). Asimismo, siguiendo la misma metodología indicada anteriormente para CV, se evaluó la estabilidad del sensor GC/HNQ empleando la técnica DPASV, tal como se muestra en la Figura 33B. Analizando los resultados obtenidos de las corrientes de pico de oxidación, se determinó un $RSD = 4,96 \%$. A partir de los resultados obtenidos de RSD para ambas técnicas, se observa que los valores son menores al 5%. Esto indica que el sensor GC/HNQ presenta una buena estabilidad durante los 100 ciclos analizados.

Figura 33. Evaluación de la estabilidad sensor GC/HNQ en ausencia del ion complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ en PBS a $\text{pH} = 5$ A) Técnica CV a 25 mV s^{-1} y B) Técnica DPASV a 5 mV s^{-1} .



Para evaluar la repetibilidad del sensor GC/HNQ frente a la detección del ion complejo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ en PBS a $\text{pH} = 5$, se realizaron 2 mediciones por día, durante 12 días consecutivos. A partir de los datos obtenidos en este análisis, se determinó una $\%RSD = 10,37\%$ durante los 10 primeros días, mientras que cuando se determinó el $\%RSD$ para los 12 días, las mediciones presentaron valor mayor al 15%. Finalmente, en base a los $\%RSD$ obtenidos (ver Figura 34) se puede indicar que el sensor GC/HNQ solo presenta buena repetibilidad para los 10 primeros días.

Figura 34. Análisis de repetibilidad para el sensor GC/HNQ frente a la detección del ion complejo $[Zn(CN)_4]^{2-}$ en PBS a pH = 5 durante 10 días.



La selectividad del sensor GC/HNQ se evaluó en presencia de especies interferentes, tales como: Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} y Cu^{2+} . Este estudio se realizó empleando la técnica de DPASV en PBS a pH = 5 con velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , tal como se muestra en la Figura 35. Los resultados obtenidos indicaron que no hay cambio significativo en la corriente de pico de oxidación del ion complejo $[Zn(CN)_4]^{2-}$ para concentraciones de interferentes menores a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Este comportamiento indica que el sensor GC/HNQ presenta una alta selectividad en presencia de los interferentes estudiados. (ver Tabla 11).

Figura 35. DPASV de GC/HNQ de GC/HNQ en presencia del ion complejo $[Zn(CN)_4]^{2-}$ y diferentes interferentes en PBS a pH 5 con velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

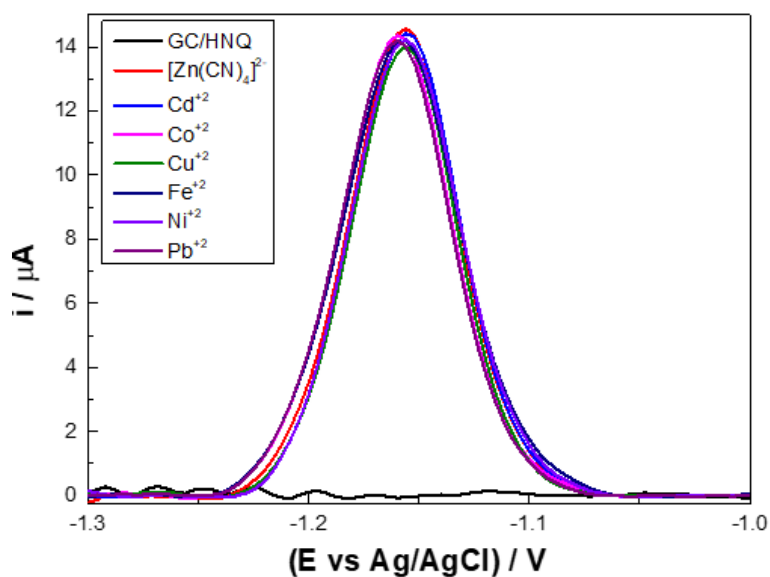


Tabla 11. Selectividad del sensor GC/HNQ en la detección del zinc proveniente del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ en presencia de interferentes

Ion interferente	Concentración mol L ⁻¹	Respuesta de cambio (%)
Cd ²⁺	1,0×10 ⁻⁵	98,91
Ni ²⁺	1,0×10 ⁻⁵	97,16
Pb ²⁺	1,0×10 ⁻⁵	98,02
Co ²⁺	1,0×10 ⁻⁵	-0,14
Fe ²⁺	1,0×10 ⁻⁵	-0,44
Cu ²⁺	1,0×10 ⁻⁵	98,54

4.7 Correlación de métodos (DPASV y AA) para la detección del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$

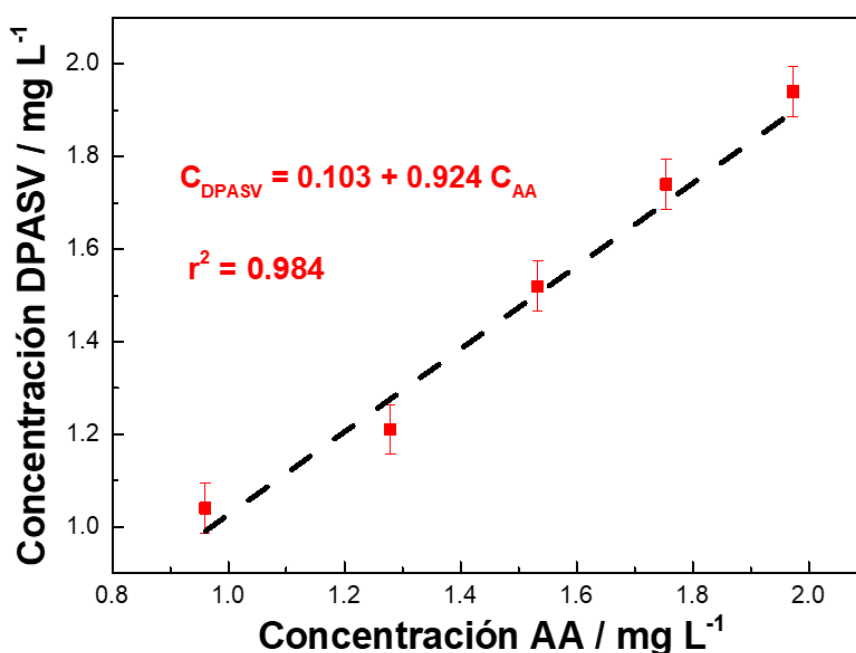
El sensor fue validado por la técnica de absorción atómica (AA) y se utilizó esta técnica para cuantificar iones Zn²⁺ tanto en condiciones sintéticas como muestras reales. En primer lugar, se construyeron curvas de calibración utilizando un estándar de Zn²⁺ aplicando AA, el cual da como resultado un rango de concentración de 1 a 2 mg L⁻¹ de los iones Zn²⁺, que también se utilizó para técnica electroquímica DPASV que están indicados en la Tabla 12. Para analizar la sensibilidad se compararon los resultados de las técnicas DPASV y AA, por lo que se obtuvo una ecuación de regresión lineal ($C_{DPASV} = 0,924 + 0,103 C_{AA}$) con un coeficiente de correlación ($r^2 = 0,984$), tal como señala la Figura 36. Estos resultados concuerdan con nuestro sensor electroquímico propuesto, por lo que sugiere que el sensor denota buena confiabilidad para la detección electroquímica (ver Tabla 12). Los valores obtenidos mostraron una adecuada recuperación, porcentajes entre 96,01 y 102,37%.

Tabla 12. Cuantificación del zinc proveniente complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ en muestras sintéticas por DPASV y AA

Concentración Zn^{2+} (mg L ⁻¹)	Voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV)		Absorción atómica (AA)	
	Concentración (mg L ⁻¹)	Recuperación (%)	Concentración (mg L ⁻¹)	Recuperación (%)
1,0	1,04	103,67	0,96	96,01
1,25	1,21	97,01	1,28	102,37
1,5	1,52	101,21	1,53	102,21
1,75	1,74	99,55	1,75	100,25
2,0	1,94	97,19	1,97	98,64

La Figura 36 representa la comparación de la técnica absorción atómica (AA) y voltamperometría de pulso diferencial (DPASV) frente a la detección del complejo de cianuro WAD de zinc, $K_2[Zn(CN)_4]$ en muestras sintéticas. El coeficiente de correlación lineal ($r^2 = 0,984$), muy cercano a la unidad, nos indica una muy buena correlación de ambas técnicas.

Figura 36. Comparación de técnicas DPASV y AA para la cuantificación zinc proveniente del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ en muestras sintéticas.



4.8 Detección del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ en muestras reales

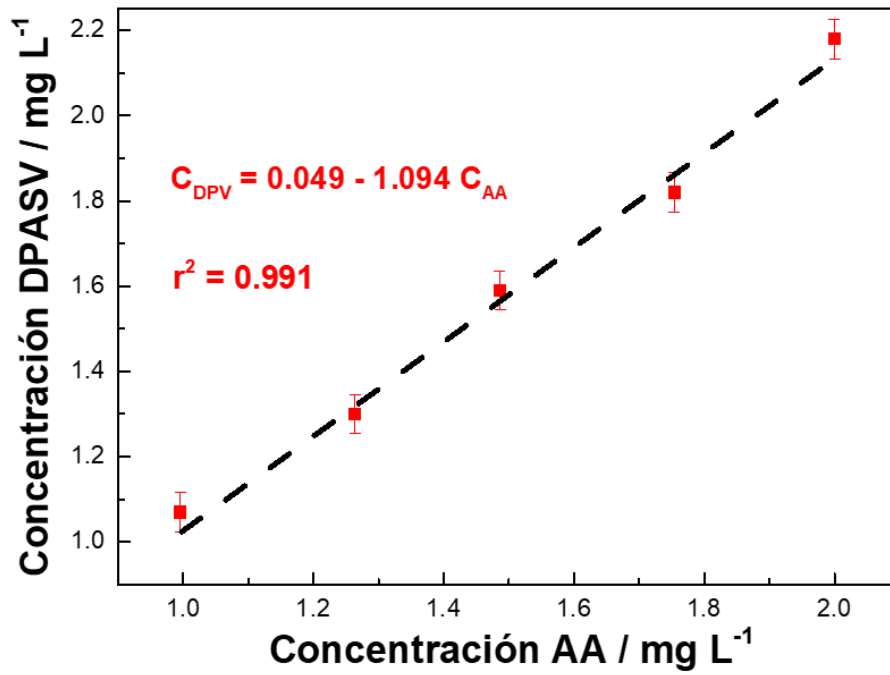
Finalmente, se recolectó muestras reales del río Rímac (Lima, Perú) las cuales fueron evaluadas por las técnicas de absorción atómica (AA) y voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV). La Tabla 13 muestran los resultados de DPASV y AA para obtener una ecuación de regresión lineal ($C_{DPASV} = 1,094 - 0,049 C_{AA}$) y un coeficiente de correlación ($r^2 = 0,991$), tal como se señala en la Figura 37. Los valores obtenidos mostraron un adecuado porcentaje recuperación entre 99,10% y 101,08%.

Tabla 13. Cuantificación del zinc proveniente del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ en muestra real por el DPASV y AA

Concentración Zn^{2+} (mg L ⁻¹)	Voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV)		Absorción atómica (AA)	
	Concentración (mg L ⁻¹)	Recuperación (%)	Concentración (mg L ⁻¹)	Recuperación (%)
1,00	1,07	106,60	0,99	99,56
1,25	1,30	103,85	1,26	101,08
1,50	1,59	106,10	1,49	99,10
1,75	1,82	103,86	1,75	100,24
2,00	2,18	108,90	2,01	100,01

La Figura 37 representa la comparación de la técnica absorción atómica (AA) y voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV) frente a la detección del zinc proveniente del complejo de cianuro WAD de zinc, $K_2[Zn(CN)_4]$ en muestras reales. El coeficiente de correlación lineal ($r^2 = 0,991$), muy cercano a la unidad, nos indica una muy buena correlación de ambas técnicas.

Figura 37. Comparación de técnicas DPASV y AA para la cuantificación del zinc proveniente complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ en muestra de agua del río Rímac.



Conclusiones

En base al trabajo desarrollado, en esta investigación se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se preparó un sensor electroquímico basado en 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ) adsorbido sobre carbón vítreo (GC). El sensor electroquímico GC/HNQ fue caracterizado por espectroscopía Raman, voltamperometría cíclica (VC), espectroscopía de impedancia electroquímica (IES) y cronocoulombimetría.
- Se optimizó el pH del buffer de fosfato como electrolito soporte para la detección zinc proveniente del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$, utilizando el sensor GC/HNQ. Este proceso de optimización fue realizado mediante VC y DPASV.
- Se realizó la optimización de los parámetros de la técnica de voltamperometría de pulso diferencial con redisolución anódica (DPASV), para la mejor detección del zinc proveniente del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$.
- El sensor GC/HNQ presentó un rango lineal de $7,07 - 25,50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($r^2 = 0,9984$), un límite de detección ($LOD = 1,30 \pm 0,30 \mu\text{mol L}^{-1}$) y un límite de cuantificación ($LOQ = 3,95 \pm 0,89 \mu\text{mol L}^{-1}$).
- El sensor GC/HNQ presentó elevada robustez en presencia de especies interferentes (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} y Cu^{2+}) en muestras acuosas sintéticas.
- El método DPASV utilizado para la detección zinc proveniente del complejo $K_2[Zn(CN)_4]$ presentó buena correlación con el método de absorción atómica (AA). Para muestras de aguas sintéticas se obtuvo un $r^2 = 0,984$, mientras que para muestra de agua de río se obtuvo un $r^2 = 0,991$.
- Finalmente, la modificación superficial del electrodo de carbón vítreo (GC) con la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ) permitió obtener un sensor electroquímico capaz de detectar y cuantificar al zinc proveniente complejo $K_2[Zn(CN)_4]$.

Recomendaciones

En base a la literatura revisada y al trabajo de investigación desarrollado se sugiere las siguientes recomendaciones:

- Es necesario añadir una etapa de precondicionamiento a pH 5 de 2 minutos antes de la etapa de acumulación para facilitar la liberación completa del Zn^{2+} antes de su detección.
- Con la finalidad de incrementar la estabilidad y sensibilidad del sensor GC/HNQ se recomienda preparar sensores de pasta carbón utilizando materiales como: carbón activado de biomasa, grafito, carbón poroso jerarquizado, nanofibras de carbón, entre otros.
- Realizar el estudio computacional para evaluar el mecanismo de interacción de la molécula de quinona (2-hidroxi-1,4-naaftoquinona) con otros complejos de cianuro WAD, tales como: $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Ag(CN)]^{2-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Cd(CN)]_4^{3-}$ y $[Zn(CN)_4]^{2-}$.
- Se recomienda incorporar en este estudio de sensores nuevas moléculas de quinonas y derivados, con la finalidad de obtener con una mayor sensibilidad y selectividad frente a la detección de cianuro WAD.
- Realizar pruebas adicionales para la detección individual y simultánea de otros complejos de cianuro WAD, tales como: $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Ag(CN)]^{2-}$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$ y $[Cd(CN)]_4^{3-}$.

Referencias bibliográficas

- A.B. Pawar, K. D., Jadhav, M. P., Wadekar, & R.G. Sarawadekar. (2011). Spectral and theoretical investigation on 2- hydroxy- 1,4,naphthoquinone (Lawsone). *Journal of Pharmacy Research*, 6, 1745–1747.
- Ahmed, J., Islam, M. N., Faisal, M., Algethami, J. S., Rahman, M. M., Maiyalagan, T., Hasnat, M. A., & Harraz, F. A. (2024). Efficient oxidation of hydrazine over electrochemically activated glassy carbon electrode surface: Kinetics and sensing performance. *Diamond and Related Materials*, 145. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111115>
- Ahmed, S., Khan, A. Y., Qureshi, R., & Subhani, M. S. (2007). Hydrogen bonding association in the electroreduced intermediates of benzoquinones and naphthoquinones. *Russian Journal of Electrochemistry*, 43(7), 811–819. <https://doi.org/10.1134/S1023193507070117>
- Allred, C. D., & McCreery, R. L. (1992a). Adsorption of Catechols on Fractured Glassy Carbon Electrode Surfaces. *Analytical Chemistry*, 64(4). <https://doi.org/10.1021/ac00028a020>
- Allred, C. D., & McCreery, R. L. (1992b). Adsorption of Catechols on Fractured Glassy Carbon Electrode Surfaces. *Analytical Chemistry*, 64(4). <https://doi.org/10.1021/ac00028a020>
- Althagafi, T. M., Tahir, M. H., Naeem, S., Alzahrani, F. M. A., & Al-Buriahi, M. S. (2025). Prediction of UV/visible absorption maxima of organic compounds in dichloromethane and database generation of organic compounds with red-shifted absorption maxima. *Organic Electronics*, 145, 107304. <https://doi.org/10.1016/J.ORGEL.2025.107304>
- Anagaw, Y. K., Bizuneh, G. K., Feleke, M. G., Limenh, L. W., Geremew, D. T., Worku, M. C., Mitku, M. L., Dessie, M. G., Mekonnen, B. A., & Ayenew, W. (2025). Application of Fourier transform infrared spectroscopy on Breast cancer diagnosis combined with multiple algorithms: A systematic review. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 53, 104579. <https://doi.org/10.1016/J.PDPDT.2025.104579>
- Analytical, O. I. (2008). *Cyanide Analysis Guide*.
- Ángela Molina, & Joaquín González. (2016). *Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis: Theory and Application*.
- Arif, M., Raza, H., & Akhter, T. (2024). UV-Vis spectroscopy in the characterization and applications of smart microgels and metal nanoparticle-decorated smart microgels: a critical review. *RSC Advances*, 14(51), 38120–38134. <https://doi.org/10.1039/D4RA07643E>
- Azhari, S., Sathishkumar, P., Ahamad, R., Ahmad, F., & Yusoff, A. R. M. (2016). Fabrication of a composite modified glassy carbon electrode: A highly selective, sensitive and rapid electrochemical sensor for silver ion detection in river water samples. *Analytical Methods*, 8(28), 5712–5721. <https://doi.org/10.1039/c6ay01336h>
- Bae, J.-G., Kim, T., Lee, J.-H., Heo, J. Y., Lee, H. J., & Lee, J. H. (2025). Unveiling structural artifacts in in situ XRD analysis: Decoupling electron/ion transport pathways to mitigate

- localized electrochemical dead zones. *Journal of Energy Chemistry*, 111, 474–484. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2025.08.004>
- Balbuena, S. (2016). *Theory and Experiment in Electrocatalysis* (Vol. 14, Issue 5).
- Barrientos, C., Redondo, P., Rayón, V. M., & Largo, A. (2011). Structure and stability of neutral cyanide complexes of copper and zinc. *Chemical Physics Letters*, 504(4–6), 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.01.073>
- Bauer, J., Schroer, A., Schwaiger, R., & Kraft, O. (2016). Approaching theoretical strength in glassy carbon nanolattices. *Nature Materials*, 15(4), 438–443. <https://doi.org/10.1038/nmat4561>
- Betancourt-Buitrago, L. A., Hernandez-Ramirez, A., Colina-Marquez, J. A., Bustillo-Lecompte, C. F., Rehmann, L., & Machuca-Martinez, F. (2019). Recent developments in the photocatalytic treatment of cyanide wastewater: An approach to remediation and recovery of metals. In *Processes* (Vol. 7, Issue 4). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/pr7040225>
- Bo, F., Wang, K., Liang, J., Zhao, T., Wang, J., He, Y., Yang, X., Zhang, J., Jiang, Y., Yong, X., Zhang, W., & Gao, X. (2025). Recent advances in the application of in situ X-ray diffraction techniques to characterize phase transitions in Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Green Carbon*, 3(1), 22–35. <https://doi.org/10.1016/J.GREENCA.2024.09.009>
- Borgerding, M., & Klus, H. (2005). Analysis of complex mixtures - Cigarette smoke. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 57(SUPPL. 1), 43–73. <https://doi.org/10.1016/j.etp.2005.05.010>
- Brands, R., Fuchs, L., Seyffer, J. M., Bajcinca, N., Bartsch, J., Peuker, U. A., Schmidt, V., & Thommes, M. (2025). Penetration depth and effective sample size characterization of UV/Vis radiation into pharmaceutical tablets. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2025.103889>
- Cano, M. (2009). *Diseño y aplicación de sensores electroquímicos basados en moléculas orgánicas conductoras*.
- Cárdenas Riojas, A. A., Wong, A., Planes, G. A., Sotomayor, M. D. P. T., La Rosa-Toro, A., & Baena-Moncada, A. M. (2019). Development of a new electrochemical sensor based on silver sulfide nanoparticles and hierarchical porous carbon modified carbon paste electrode for determination of cyanide in river water samples. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 287, 544–550. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.053>
- Cardenas-Riojas, A. A., Calderon-Zavaleta, S. L., Quiroz-Aguinaga, U., Muedas-Taípe, G., Gómez, A. L. R.-T., Ponce-Vargas, M., & Baena-Moncada, A. M. (2023). Monitoring WAD cyanide concentration in river waters with a glassy carbon electrode modified with 9,10-Phenanthroquinone. *Electroanalysis*, e202300208. <https://doi.org/10.1002/ELAN.202300208>
- Cardenas-Riojas, A. A., Calderon-Zavaleta, S. L., Quiroz-Aguinaga, U., Muedas-Taípe, G., La Rosa-Toro Gómez, A., Ponce-Vargas, M., & Baena-Moncada, A. M. (2023). Monitoring WAD cyanide concentration in river waters with a glassy carbon electrode modified with 9,10-Phenanthroquinone. *Electroanalysis*. <https://doi.org/10.1002/elan.202300208>

- Cardenas-Riojas, A. A., Cornejo-Herrera, A. F., Muedas-Taibe, G., La Rosa-Toro, A., Sotomayor, M. D. P. T., Ponce-Vargas, M., & Baena-Moncada, A. M. (2021a). Electrochemical sensor based on 1,8-dihydroxyanthraquinone adsorbed on a glassy carbon electrode for the detection of $[\text{Cu}(\text{CN})_3](\text{aq})_2^-$ in alkaline cyanide copper plating baths waste. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *880*, 114909. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114909>
- Cardenas-Riojas, A. A., Cornejo-Herrera, A. F., Muedas-Taibe, G., La Rosa-Toro, A., Sotomayor, M. D. P. T., Ponce-Vargas, M., & Baena-Moncada, A. M. (2021b). Electrochemical sensor based on 1,8-dihydroxyanthraquinone adsorbed on a glassy carbon electrode for the detection of $[\text{Cu}(\text{CN})_3](\text{aq})_2^-$ in alkaline cyanide copper plating baths waste. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *880*. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114909>
- Cardenas-Riojas, A. A., Muedas-Taibe, G., La Rosa-Toro, A., Sotomayor, M. D. P. T., Ponce-Vargas, M., & Baena-Moncada, A. M. (2022a). Simple and highly sensitive 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone/glassy carbon sensor for the electrochemical detection of $[\text{Ni}(\text{CN})_4]_2^-$ in metallurgical industry wastewater. *Journal of Applied Electrochemistry*, *52*(7), 1053–1065. <https://doi.org/10.1007/s10800-022-01691-0>
- Cardenas-Riojas, A. A., Muedas-Taibe, G., La Rosa-Toro, A., Sotomayor, M. D. P. T., Ponce-Vargas, M., & Baena-Moncada, A. M. (2022b). Simple and highly sensitive 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone/glassy carbon sensor for the electrochemical detection of $[\text{Ni}(\text{CN})_4]_2^-$ in metallurgical industry wastewater. *Journal of Applied Electrochemistry* *2022* *52*:7, *52*(7), 1053–1065. <https://doi.org/10.1007/S10800-022-01691-0>
- Cardenas-Riojas, A. A., Muedas-Taibe, G., La Rosa-Toro, A., Sotomayor, M. D. P. T., Ponce-Vargas, M., & Baena-Moncada, A. M. (2022c). Simple and highly sensitive 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone/glassy carbon sensor for the electrochemical detection of $[\text{Ni}(\text{CN})_4]_2^-$ in metallurgical industry wastewater. *Journal of Applied Electrochemistry*, *52*(7), 1053–1065. <https://doi.org/10.1007/s10800-022-01691-0>
- Carhuayal-Alvarez, S. M., Ascencio-Flores, Y. F., Quiroz-Aguinaga, U., Calderon-Zavaleta, S. L., Muedas-Taibe, G., Cardenas-Riojas, A. A., Ponce-Vargas, M., & Baena-Moncada, A. M. (2023). Square-Wave Voltammetric Detection of Zn(II) and Cd(II) with a Graphite/Carbon Paste Electrode Decorated with 2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone. *ACS ES and T Water*, *3*(8), 2604–2615. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.3c00140>
- Case, R. E. P. O. R. T. O. F. (1948). *Shortly after admission , a qualitative test on the gastric washings showed cyanide to be present in large amounts . The material , in a bottle on the pa- tient ' s person , was found to be potassium cyanide . Blood cyanide determinations revealed 20 mg.* 965–970.
- Castro Ramos, J., Villanueva Luna, A. E., & Ortiz Lima, C. M. (2013). Espectroscopia Raman y sus aplicaciones Raman spectroscopy and its applications. *Www.Sedoptica.Es Opt. Pura Apl*, *46*(1), 83. <https://doi.org/10.7149/OPA.46.1.83>
- Chauhan, S., Gupta, L., & Sharma, S. (2025). A systematic review on the analysis of trace materials via Raman spectroscopy: Advancements and forensic implications. *Forensic Science International*, *377*, 112609. <https://doi.org/10.1016/J.FORSCIINT.2025.112609>
- Chen, X., Ren, Y., Qu, G., Wang, Z., Yang, Y., & Ning, P. (2023). A review of environmental functional materials for cyanide removal by adsorption and catalysis. *Inorganic*

- Chemistry Communications*, 157, 111298.
<https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2023.111298>
- Dahmen. (1986). *ELECTROANALYSIS THEORY AND APPLICATIONS IN AQUEOUS AND NON-AQUEOUS MEDIA AND IN AUTOMATED CHEMICAL CONTROL*. 7, 1986.
- de Souza Silva, R., Azevedo Batista Coorientador, A., & Sérgio Schultz, M. (2023). *UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS “ASPECTOS ESTRUTURAIS DE COMPOSTOS DE Mn(II) COM A LAUSONA OU LAPACHOL.”*
- Dickinson, R. G., & Roscoe Dick Ins On, B. G. (n.d.). *THE CRYSTAL STRUCTURES OF COMPLEX CYANIDES OF POTASSIUM WITH ZINC, CADMIUM AND MERCURY*.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- Giraldo, J. F. R., & Marin, J. E. G. (2025). Application of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for protozoan analysis: A systematic review. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 51. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2024.104441>
- Gong, Y., Chen, X., & Wu, W. (2024). Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in sample preparation: Material characterization and mechanism investigation. *Advances in Sample Preparation*, 11, 100122. <https://doi.org/10.1016/J.SAMPRE.2024.100122>
- Gorokhovskiy, A., Vikulova, M., Escalante-Garcia, J. I., Tretyachenko, E., Burmistrov, I., Kuznetsov, D., & Yuri, D. (2020). Utilization of nickel-electroplating wastewaters in manufacturing of photocatalysts for water purification. *Process Safety and Environmental Protection*, 134, 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.11.040>
- Hashem, E. Y., Sedaira, H., & Soliman, S. A. (n.d.). Spectrophotometric study of the complexation equilibria of zinc(II) with lawsone, juglone and naphthazarin. In *Indian Journal of Chemistry* (Vol. 3).
- Heo, J. Y., Cho, C. H., Jeon, H. S., Cheong, B. S., & Cho, H. G. (2011). Enhanced Raman spectrum of lawsone on Ag surface: Vibrational analyses, frequency shifts, and molecular geometry. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 83(1), 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.08.057>
- Hijji, Y. M., Barare, B., & Zhang, Y. (2012). Lawsone (2-hydroxy-1,4-naphthoquinone) as a sensitive cyanide and acetate sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 169, 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.03.067>
- Hulanicki, A., Glab, S., & Ingman, F. (1991). Chemical sensors definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry*, 63(9), 1247–1250. <https://doi.org/10.1351/pac199163091247>
- Ignacio Escobar Olivos Director de Tesis, D., & Roberto Rojas Romo Julio, C. (2023). *“Desarrollo de una metodología electroanalítica para la determinación de Se(IV) utilizando un electrodo película de bismuto, libre de mercurio.”* <https://doi.org/10.58011/YC5J-HZ56>
- International Cyanide Management Institute. (2024). *The Cyanide Code* . <https://cyanidecode.org/>

- Jones, D. A. (1998). Why are so many food plants cyanogenic? *Phytochemistry*, 47(2), 155–162. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(97\)00425-1](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(97)00425-1)
- Karlin, K. D. (2005). Progress in inorganic chemistry. In *Progress in Inorganic Chemistry* (Vol. 51). <https://doi.org/10.1002/0471725560>
- Karlsson, H. L. (2004). Ammonia, nitrous oxide and hydrogen cyanide emissions from five passenger vehicles. *Science of the Total Environment*, 334–335(x), 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.061>
- KARTAL, Z., & SAHIN, O. (2021). Synthesis, spectroscopic, thermal, crystal structure properties, and characterization of new Hofmann-Td-type complexes with 3-aminopyridine. *Turkish Journal of Chemistry*, 45(3), 942–955. <https://doi.org/10.3906/kim-2101-32>
- Katz, E., Schlereth, D. D., & Schmidt, H.-L. (1994). Electrochemical study of pyrroloquinoline quinone covalently immobilized as a monolayer onto a cystamine-modified gold electrode. In *Journal of Electroanalytical Chemistry* (Vol. 367).
- Kim, H. J., & Han, Y. K. (2016). How can we describe the adsorption of quinones on activated carbon surfaces? *Current Applied Physics*, 16(10), 1437–1441. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.08.009>
- Kokab, T., Shah, A., Iftikhar, F. J., Nisar, J., Akhter, M. S., & Khan, S. B. (2019). Amino Acid-Fabricated Glassy Carbon Electrode for Efficient Simultaneous Sensing of Zinc(II), Cadmium(II), Copper(II), and Mercury(II) Ions. *ACS Omega*, 4(26), 22057–22068. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03189>
- Koyama, J. (2012). Anti-Infective Quinone Derivatives of Recent Patents. *Frontiers in Anti-Infective Drug Discovery*, 294–322. <https://doi.org/10.2174/978160805158811001010294>
- Kuyucak, N., & Akcil, A. (2013). Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. *Minerals Engineering*, 50–51, 13–29. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2013.05.027>
- León Vilela, E., & Aramburú Rojas, V. (2021). Aplicación de la electrocoagulación en la eliminación de los metales pesados en los efluentes galvánicos. *Revista Del Instituto de Investigación de La Facultad de Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas*, 24(48), 109–115. <https://doi.org/10.15381/iigeo.v24i48.19828>
- Leyva, E., Loredó-Carrillo, S., López, L., Escobedo-Avellaneda, E., Navarro-Tovar, G., Nava No, M., Universitaria, Z., & Luis Potosí, S. (n.d.). *Importancia química y biológica de naftoquinonas. Revisión bibliográfica Chemical and biological significance of naphthoquinones. Literature review Importància química i biològica de les naftoquinones. Revisió bibliogràfica.*
- Lockwood, D. J. (n.d.). *Nanostructure Science and Technology Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors* (Vol. 1). 2014. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0676-5>
- Macdonald, J. R., & Johnson, W. B. (2018). *Fundamentals of Impedance Spectroscopy 1.1 BACKGROUND, BASIC DEFINITIONS, AND HISTORY 1.1.1 The Importance of Interfaces.*

- McCreery, R. L. (2008). Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. In *Chemical Reviews* (Vol. 108, Issue 7). <https://doi.org/10.1021/cr068076m>
- McPolin, O. (2009). *The validation of analytical methods for pharmaceutical analysis*.
- MEDINA SEMINARIO, J. A. (2003). Universidad Nacional De Ingenieria Facultad De Ingenieria Civil. *Universidad Nacional de Ingenieria*, 1(236), 208.
- Ministerio de Energía y Minas del Perú-MINEM. (2010). Decreto Supremo N°010-2010-MINAM. In *El Peruano* (p. 4). http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2013/09/ds_010-2010-minam.pdf
- Nelson, L. (2006). Acute Cyanide Toxicity: Mechanisms and Manifestations. *Journal of Emergency Nursing*, 32(4 SUPPL.), 8–11. <https://doi.org/10.1016/j.jen.2006.05.012>
- Nicholas, C. L., Mowat, J. P. S., & Nicholas, C. P. (2025). Tutorial review on catalyst characterization and materials preparation for x-ray powder diffraction analysis. *Applied Catalysis A: General*, 692, 120093. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2024.120093>
- Offer, G. J. (2009). "PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications." *Platinum Metals Review*, 53(4), 219–220. <https://doi.org/10.1595/147106709X474361>
- Overview, A., & Analysis, C. (2009). *An Overview and Comparison of Methods for : C N*. 1–10.
- Park, J. E., Song, S., & Shin, I. S. (2016). Voltammetric investigation for electron-transfer characteristics of organic semiconductors. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(7), 5891–5899. <https://doi.org/10.20964/2016.07.14>
- Paschka, M. G., Ghosh, R. S., Dzombak, D. A., Paschka, M. G., Ghosh, R. S., & Dzombak, D. A. (2014). *All use subject to JSTOR Terms and Conditions Potential Cyanide Anticaking Effects Agents from in Road Iron Salt*. 71(6), 1235–1239.
- Pérez, E., & Gordillo, G. (2009). Physiochem1Cal Analysis of the Colombian Prehispanic Racial Mixes Through Analysis Technics Such As Ass, Os, Xrd and Afm. *Revista Visión Electronica*, 3(1), 23–30.
- Pérez, J., & Higuera, Ó. (2011). Comportamiento electroquímico del cianuro. *Revista Científica Ingeniería y Desarrollo*, 24(24), 63–76.
- PESCE, L. D. (1815). *Cyanides*. 4.
- Pumera, M. (2009). The electrochemistry of carbon nanotubes: Fundamentals and applications. *Chemistry - A European Journal*, 15(20). <https://doi.org/10.1002/chem.200900421>
- Ramírez, A. V. (2010). Cyanide toxicity. Bibliography research of its effects in animals and man. In *An Fac med* (Vol. 71, Issue 1).
- Ramírez, A. V. (2011). Toxicidad del cianuro. Investigación bibliográfica de sus efectos en animales y en el hombre. *Anales de La Facultad de Medicina*, 71(1), 43. <https://doi.org/10.15381/anales.v71i1.74>
- Ríos-Reina, R., & Azcarate, S. M. (2022). How Chemometrics Revives the UV-Vis Spectroscopy Applications as an Analytical Sensor for Spectralprint (Nontargeted)

Analysis. *Chemosensors* 2023, Vol. 11, Page 8, 11(1), 8.
<https://doi.org/10.3390/CHEMOSENSORS11010008>

- Rubo, A., Gmbh, C., & Republic, F. (2006). *Alkali Metal Cyanides*.
- S. Prinith, N., G. Manjunatha, J., A. Al-Kahtani, A., M. Tighezza, A., & Sillanpää, M. (2022). Highly Selective and Sensitive Voltammetric Method for the Detection of Catechol in Tea and Water Samples Using Poly(gibberellic acid)-Modified Carbon Paste Electrode. *ACS Omega*, 7(28), 24679–24687. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02553>
- Salunke-Gawali, S., Pereira, E., Dar, U. A., & Bhand, S. (2017). Metal complexes of hydroxynaphthoquinones: Lawsone, bis-lawsone, lapachol, plumbagin and juglone. In *Journal of Molecular Structure* (Vol. 1148, pp. 435–458). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.130>
- Sánchez G. Juanita. (2023). *SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO PARA DESARROLLO DE SENSORES* [Universidad de Guanajuato].
<http://repositorio.ugto.mx/handle/20.500.12059/10432>
- Sasaki, Y., Minamiki, T., Tokito, S., & Minami, T. (2017). A molecular self-assembled colourimetric chemosensor array for simultaneous detection of metal ions in water. *Chemical Communications*, 53(49), 6561–6564. <https://doi.org/10.1039/c7cc03218h>
- Sengan, M., & Veerappan, A. (2019). N-myristoyltaurine capped copper nanoparticles for selective colorimetric detection of Hg 2+ in wastewater and as effective chemocatalyst for organic dye degradation. *Microchemical Journal*, 148, 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.049>
- Sharma, N., Singh, A., Ratnesh, R. K., Adhana, A., Tyagi, L., & Singh, J. (2025). Insights of Surface Enhancing Raman Spectroscopy for Biomedical Application. *Methods*, 243, 16–30. <https://doi.org/10.1016/J.YMETH.2025.08.005>
- Shi, K., & Shiu, K. K. (2004a). Adsorption of some quinone derivatives at electrochemically activated glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 574(1).
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.07.027>
- Shi, K., & Shiu, K. K. (2004b). Adsorption of some quinone derivatives at electrochemically activated glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 574(1).
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.07.027>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2016). Principles of Instrumental Analysis 7th Edition. In *Pure and Applied Chemistry* (Vol. 88, Issue 3).
- Strobel, G. (2006). *Harnessing endophytes for industrial microbiology*. 240–244.
<https://doi.org/10.1016/j.mib.2006.04.001>
- Stuart, B. H. (2005). Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. In *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
- Sullivan, J. B. (John B., & Krieger, G. R. (n.d.). *Salud ambiental clínica y exposiciones tóxicas*.
- Swartz Michael. (1997). *Analytical method development and validation*.
- Taylor, J. (1987). *Quality Assurance of Chemical Measurements* (1era edito).

- Tejada - Tovar, C., Villabona - Ortiz, Á., & Garcés - Jaraba, L. (2015). Adsorption of heavy metals in waste water using biological materials. *Tecno Lógicas*, 18, 109–123.
- Venkateswara Raju, C., Hwan Cho, C., Mohana Rani, G., Manju, V., Umapathi, R., Suk Huh, Y., & Pil Park, J. (2023). Emerging insights into the use of carbon-based nanomaterials for the electrochemical detection of heavy metal ions. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 476). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214920>
- Vivek, J. P., Monsur, A., & Burgess, I. J. (2013). Differential capacity and chronocoulometry studies of a quaternary ammonium surfactant adsorbed on Au(111). *Surface and Interface Analysis*, 45(9), 1402–1409. <https://doi.org/10.1002/sia.5300>
- Wardell, J. L. (1982). Alkali Metals. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1, 43–120. <https://doi.org/10.1016/B978-008046518-0.00002-7>
- Way, J. L. (1984). *ANTAGONISM*.
- Wen, X., Zhang, D., Shi, L., Yan, T., Wang, H., & Zhang, J. (2012). Three-dimensional hierarchical porous carbon with a bimodal pore arrangement for capacitive deionization. *Journal of Materials Chemistry*, 22(45), 23835–23844. <https://doi.org/10.1039/c2jm35138b>
- Yang, Z., Cui, J., Yang, L., Lu, X., Suo, X., Cui, X., Chen, H., & Xing, H. (2025). Powder X-ray diffraction patterns based deep learning for the prediction of adsorption in metal-organic frameworks. *Separation and Purification Technology*, 372, 133390. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2025.133390>
- Zdor, R. E. (2015). Bacterial cyanogenesis: Impact on biotic interactions. *Journal of Applied Microbiology*, 118(2), 267–274. <https://doi.org/10.1111/jam.12697>