

SENSOR POTENCIOMÉTRICO BASADO EN NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE PLATA SOPORTADAS EN MATERIALES CARBONOSOS PARA LA DETECCIÓN DE CIANURO LIBRE

Andy Alfredo Cárdenas-Riojas,^a Ademar Wong^{b,c}, Maria Del Pilar T. Sotomayor^{b,c}, Adolfo La Rosa-Toro^a y Angélica María Baena-Moncada^{*a}.

^aLaboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amará 210, Rímac, Lima, Perú

^bInstituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 14801-970 Araraquara – SP, Brasil

^cInstituto Nacional de Tecnologías Alternativas para Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de Micropoluentes e Radioativos, Araraquara – SP, Brasil

Recebido em 07/09/2018; aceite em 20/12/2018; publicado na web em 20/02/2019

POTENTIOMETRIC SENSOR BASED ON SILVER SULFIDE NANOPARTICLES SUPPORTED IN CARBONACEOUS MATERIAL FOR THE DETECTION OF FREE CYANIDE. Two sensors were synthesized for the detection of free cyanide (CN⁻), based on silver sulfide nanoparticles (Np-Ag₂S) supported on Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNT) and hierarchical porous carbon (HPC). The Ag₂S/HPC₄₀₀ and Ag₂S/MWCNT were characterized by physicochemical techniques such as Raman spectroscopy, X-Ray diffraction (XRD) and Scanning electron microscopy (SEM). These sensors were evaluated against the detection of free cyanide by potentiometry; the stability, reproducibility and linearity of each sensor were determined. A limit of detection of 3.34 µg L⁻¹ and a limit of quantification of 11.05 µg L⁻¹ for Ag₂S/HPC₄₀₀ sensor was obtained; while for the Ag₂S/MWCNT sensor a limit of detection and limit of quantification value of 23.17 µg L⁻¹ and 76.46 µg L⁻¹ were obtained, respectively. The results show that the presence of carbonaceous materials with a hierarchical structure improves the limits of quantification and detection of the Ag₂S/HPC₄₀₀ sensor.

Keywords: hierarchical porous carbon; sensors; free cyanide; silver sulfide; multiwall carbon nanotubes.

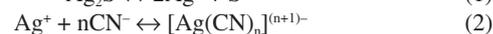
INTRODUCCIÓN

El CN⁻ es un componente tóxico para la salud humana y los seres vivos. El límite permisible de cianuro en aguas de consumo humano, según los estándares de calidad Ambiental (ECA) en Perú es de 22 µg L⁻¹.¹ Existen normas internacionales y nacionales que regulan el contenido de cianuro en el aire, el agua y otros medios. El valor máximo del cianuro en agua potable, establecido por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos es de 200 µg L⁻¹,² mientras que la Unión Europea tiene un límite aún más bajo de 50 µg L⁻¹. La concentración máxima permitida en aguas minerales es 70 µg L⁻¹, similar al límite establecido por la Organización Mundial de la Salud en el agua potable.²

Debido a la toxicidad del cianuro y la necesidad de cuantificar su concentración en cuerpos de aguas, se han desarrollado un gran número de métodos analíticos como: La espectrometría de absorción atómica,³⁻⁶ espectrofluorimetría,⁷⁻⁹ espectrofotometría de absorción molecular,¹⁰ cromatografía de gases,¹¹ y la electroforesis capilar.¹² Sin embargo, estos métodos de análisis necesitan equipos sofisticados aumentando los costos y tiempo de análisis. Los métodos electroquímicos se perfilan como una buena estrategia para la detección de cianuro en bajas concentraciones. Dentro de los métodos electroquímicos se destaca los que emplean electrodos selectivos de iones (EIS).¹³ Sin embargo, su aplicación se ve limitada debido a que la sensibilidad se ve afectada por los interferentes aniónicos como haluros, sulfuros, y iones metálicos que se acomplejan con el cianuro como: Cd, Ag, Cu, Zn, Ni y Hg, además de su baja sensibilidad, comparada con los sensores amperométricos.¹⁴

Algunos electrodos de iones selectivos emplean sulfuro de plata, en este caso el ion plata reacciona con el ion cianuro para formar el complejo [Ag(CN)₂]⁻, liberando iones sulfuro. Su respuesta resulta

en una pendiente teórica presentando un valor de 59 mV/dec.¹³⁻¹⁵ Las ecuaciones 1 y 2 entre el sulfuro de plata y los iones cianuro se muestran a continuación:¹⁶



Para lograr las características deseadas en un sensor (bajos límites de detección, selectivos, estables, etc.) se emplean materiales activos nanoparticulados, los cuales deben ser soportados en materiales de carbón con la finalidad de lograr una alta dispersión. El soporte debe tener una buena conductividad eléctrica, un área superficial accesible y a su vez favorecer la difusión de reactivos y productos.¹⁷ Yari en 2011 investigó iones Ag (I) soportadas en nanotubos de carbono de pared múltiple, como sensor selectivo de iones para la determinación de cianuro libre en solución acuosa. El sensor presentó un rango lineal muy amplio (0,1 - 21,0 nmol L⁻¹ de cianuro), con un límite de detección de 13,0 nmol L⁻¹, y un tiempo de respuesta menor a 2 min.¹⁸ Adicionalmente, se han desarrollado sensores potenciométricos para la detección de cianuro, basados en micropartículas de Ag/Ag₂S tipo *core-shell* formando un compuesto con grafito. El electrodo presentó una sensibilidad de 90,1 mV/dec y un límite de detección de 0,021 mg L⁻¹, siendo un buen indicador para detectar cianuro en aguas.¹⁹

En este trabajo de investigación se soportaron nanopartículas de sulfuro de plata sobre carbón poroso jerarquizado y nanotubos de carbón de pared múltiple, con la finalidad de evaluar la contribución del material y estructura del soporte frente a la detección de cianuro libre.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de carbones porosos jerarquizados

Para la síntesis de los carbones porosos jerárquicos se utilizó

*e-mail: baenaangelica@gmail.com

nanopartículas de óxido de silicio (Np-SiO₂) de 400 nm como moldes rígidos. Las Np-SiO₂ fueron impregnadas con la resina resorcinol/formaldehído (precursora de carbón). Esta resina está constituida por la mezcla de 1 gr de resorcinol, 1.6 mL de formaldehído, y 0.4 mL de carbonato de sodio 0.1 mol L⁻¹ como catalizador, con un tratamiento posterior a 100 °C que permite la formación de la resina.²⁰ El compuesto Resina-SiO₂ se carbonizó a 900 °C en atmósfera inerte durante 24 h. Finalmente el molde de Np-SiO₂ fue removido por tratamiento con ácido fluorhídrico al 10% en medio etanol/agua (1:1). Para la formación de las nanopartículas de sulfuro de Plata Np-Ag₂S se utilizó el método de coprecipitación. 200 mL de AgNO₃ 8.0 mmol L⁻¹ fueron mezclados con 250 mg del material carbonoso (HPC₄₀₀ o MWCNT), a la mezcla se añadió gota a gota 20 mL de sulfuro de amonio 4 mmol L⁻¹, a temperatura ambiente en atmósfera de N₂,¹⁹ obteniendo nanopartículas de Ag₂S (Np-Ag₂S) soportadas en los diferentes materiales carbonosos.

Caracterización fisicoquímica

La morfología y el tamaño de las Np-Ag₂S sintetizadas se caracterizó empleando Microscopía Electrónica de Barrido. El tamaño de la cristallita de las Np-Ag₂S se determinó por difracción de Rayos X, 70° > 2θ > 5°. La caracterización de los materiales carbonosos se realizó mediante Espectroscopía Raman (Horiba Scientific), con un láser de 532 nm, aplicando una potencia de 10%, complementariamente se obtuvo información del enlace Ag-S empleando espectroscopía IR en un barrido de 400 – 3000 cm⁻¹.

Preparación del electrodo de carbón vítreo modificado

2 mg de Ag₂S/HPC₄₀₀ y Ag₂S/MWCNT por separado, fueron dispersados en 500 µL de agua ultrapura y 15 µL de Nafion (5 wt.% Aldrich), se llevó a ultrasonido durante aproximadamente 30 minutos, hasta obtener una dispersión homogénea. Una alícuota de 10 µL de la tinta preparada fue depositada sobre la superficie del carbón vítreo. El electrodo preparado fue secado bajo atmósfera de nitrógeno para su posterior caracterización.

Caracterización electroquímica

Las medidas electroquímicas fueron realizadas utilizando un Potenciostato-Galvanostato Autolab (µAutolab type III, Autolab/Eco Chemie), en una celda electroquímica de tres electrodos. Se utilizó como electrodo auxiliar un alambre de platino; como electrodo de referencia se utilizó el electrodo de Ag(s)/AgCl(s)/Cl⁻ (KCl 3 mol L⁻¹) y como electrodo de trabajo el electrodo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro modificado con cada uno de los materiales preparados en el paso anterior. Las medidas voltamperométricas se realizaron utilizando como electrolito soporte KOH 0.1 mol L⁻¹, entre -0.2 y 0.6 V a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹.

Las medidas de potencial se realizaron en una celda de dos electrodos, utilizando un potenciómetro SCHOTT GERATE pH-Meter CG818. Se utilizó como electrolito soporte 0.1 mol L⁻¹ de KOH, se adicionaron alícuotas de una solución concentrada de KCN para obtener un rango de concentraciones entre 1×10⁻⁸ - 1×10⁻² mol L⁻¹ [CN⁻].

La evaluación de la selectividad del sensor para la detección de cianuro se realizó por potenciometría, utilizando como interferentes iones cloruro, carbonatos, y sulfuros, en un rango de concentración 0.01 - 10 µg L⁻¹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización de los sensores Ag₂S/HPC₄₀₀ y Ag₂S/MWCNT

El HPC₄₀₀ fue sintetizado utilizando moldes rígidos de esferas de óxido de silicio de 400 nm de diámetro. Su caracterización morfológica por SEM puede observarse en la Figura 1. El carbón obtenido presenta macroporos de aproximadamente 200 nm de diámetro como se observa en la imagen ampliada (Figura 1 B), definido por el empleo del molde rígido durante la síntesis. Se puede observar adicionalmente poros de 50 nm de diámetro, originados durante la eliminación del molde de silicio, estos poros se forman en los puntos de unión entre esfera y esfera. Adicionalmente, se observa la presencia de mesoporosidad en las paredes del carbón.

El HPC₄₀₀ y los MWCNT fueron dispersados en una solución precursora de Ag⁺ (AgNO₃); luego a estas dispersiones se añadió gota a gota sulfuro de amonio como agente reductor para formar los compósitos Ag₂S/HPC₄₀₀ y Ag₂S/MWCNT respectivamente. La ecuación 3 presenta la reacción entre el nitrato de plata y el sulfuro de amonio para obtener Ag₂S.



En la Figura 1 C y D (imagen SEM con mayor magnificación) se puede apreciar el material Ag₂S/HPC₄₀₀, durante la formación de las nanopartículas en el HPC₄₀₀ ocurren fracturas y se forman nanohilos de Ag₂S.

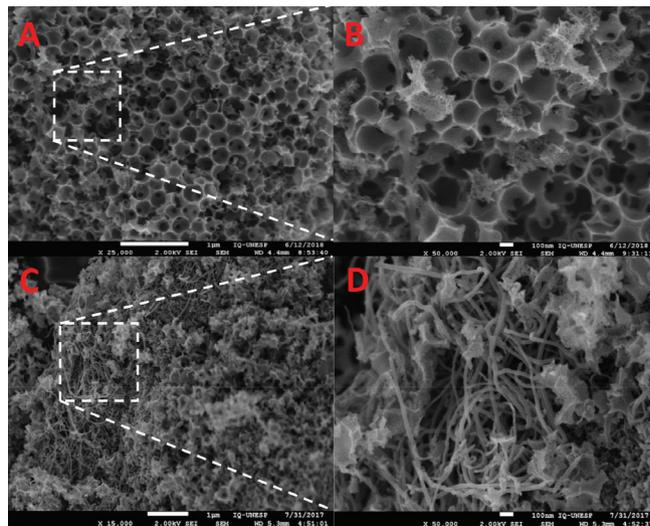


Figura 1. Imágenes SEM (A) HPC₄₀₀, (B) HPC₄₀₀ con aumento, (C) Ag₂S/HPC₄₀₀, (D) Ag₂S/HPC₄₀₀ con aumento

Los resultados de la síntesis de las nanopartículas de sulfuro de plata sobre los nanotubos de carbón se puede apreciar en la Figura 2 A y B. Las nanopartículas conservan una morfología y tamaño similar a la que se obtiene con las Np-Ag₂S sin soportar (Figura 2 C y D).

La Figura 3 muestra el difractograma de las Np-Ag₂S, Ag₂S/HPC₄₀₀ y Ag₂S/MWCNT sintetizadas por el método de coprecipitación, los picos formados coincidieron con las características de los cristales de Ag₂S indicando una estructura monoclinica.^{21,22}

La Figura 4A muestra los espectros Raman de los sensores Ag₂S/MWCNT, Ag₂S/HPC₄₀₀ y las Np-Ag₂S sin soportar. Estos espectros presentan bandas intensas en 1300 y 1600 cm⁻¹,

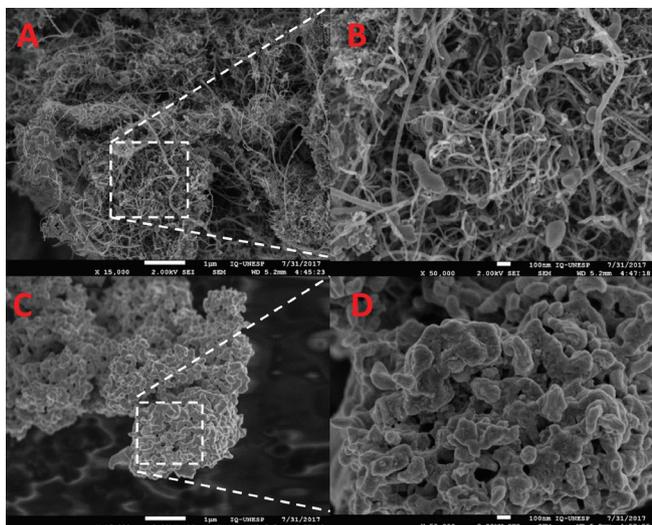


Figura 2. Imágenes SEM (A) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$, (B) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ con aumento, (C) $\text{Np-Ag}_2\text{S}$, (D) $\text{Np-Ag}_2\text{S}$ con aumento

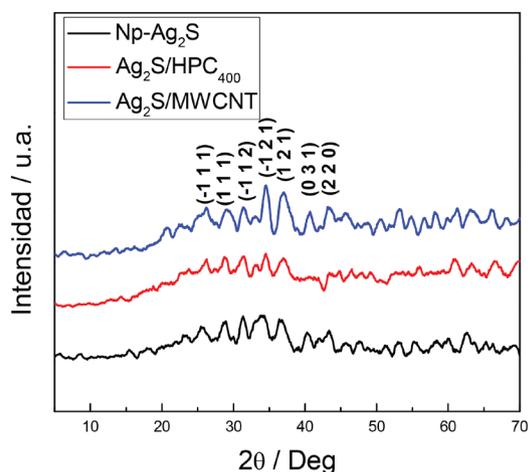


Figura 3. Difractograma para las $\text{Np-Ag}_2\text{S}$ y los sensores $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ y $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$

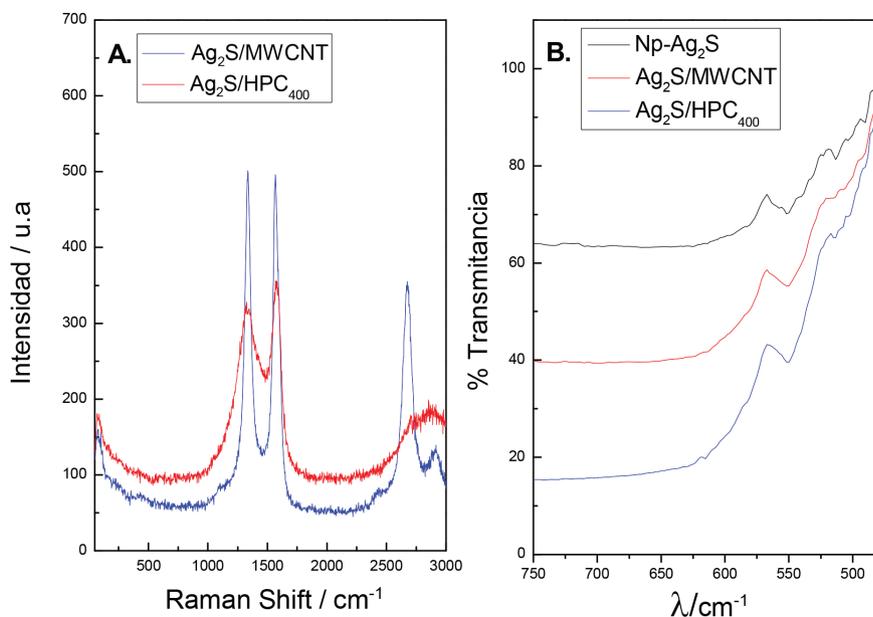


Figura 4. (A) Espectro RAMAN de los sensores sintetizados, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 10 %. (B) Espectro FT-IR para las $\text{Np-Ag}_2\text{S}$ y los sensores $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ y $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$

correspondiente a las bandas D y G, además presenta dos bandas adicionales menos intensas a 2650 cm^{-1} , denominada G' y a 2900 cm^{-1} siendo estas características de los materiales carbonosos empleados en el soporte.²³ La vibración del enlace Ag-S no se puede apreciar debido a que su señal es solapada con la banda G en 1300 cm^{-1} correspondiente al carbón. Para complementar el análisis, se analizó las muestras empleando espectroscopía IR. La Figura 4B muestra el espectro IR para los materiales obtenidos, se observa una banda débil en el rango $500 - 600\text{ cm}^{-1}$ del Ag-S.²⁴

En las voltamperometrías cíclicas para los sensores $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ y $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ usando como electrolito soporte $\text{KOH } 0.1\text{ mol L}^{-1}$ mostradas en las Figuras 1S. A y B, se observan un pico de oxidación de Ag^0 a Ag(I) a 0.31 V y un pico de reducción a 0.05 V , la corriente asociada al pico de reducción²⁵, en el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$, es mucho mayor que en el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ pudiendo estar relacionado a la mayor área superficial del material conformado con MWCNT accesible por difusión iónica.

Estudio de estabilidad

Se realizó la prueba de estabilidad de los sensores $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ y $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$, para el cual se determinó el tiempo necesario para establecer el equilibrio de reacción entre las $\text{Np-Ag}_2\text{S}$ con el ion cianuro, medido a diferentes concentraciones de cianuro libre ($1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$) $[\text{CN}^-]$. La Figura 5 A presenta los resultados obtenidos con el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ el cual establece el potencial de equilibrio en menos de 1 minuto, el valor de potencial es constante y aumenta con el incremento de concentración del ion cianuro restableciendo el equilibrio en menos de 3 minutos, mientras que el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ (Figura 5 B) alcanza el potencial de equilibrio aproximadamente a los 5 minutos, todas las medidas se realizaron por triplicado. El mayor tiempo empleado para alcanzar el potencial de equilibrio parece estar relacionado al mayor tiempo empleado en la difusión del ion cianuro al interior del electrodo conformado con MWCNT, en el caso del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$, el menor tiempo para establecer el potencial de equilibrio puede atribuirse a una dispersión más homogénea de las $\text{Np-Ag}_2\text{S}$ sobre la superficie porosa del HPC y al rápido acceso al interior de los poros del HPC confiriéndole una mejor estabilidad.

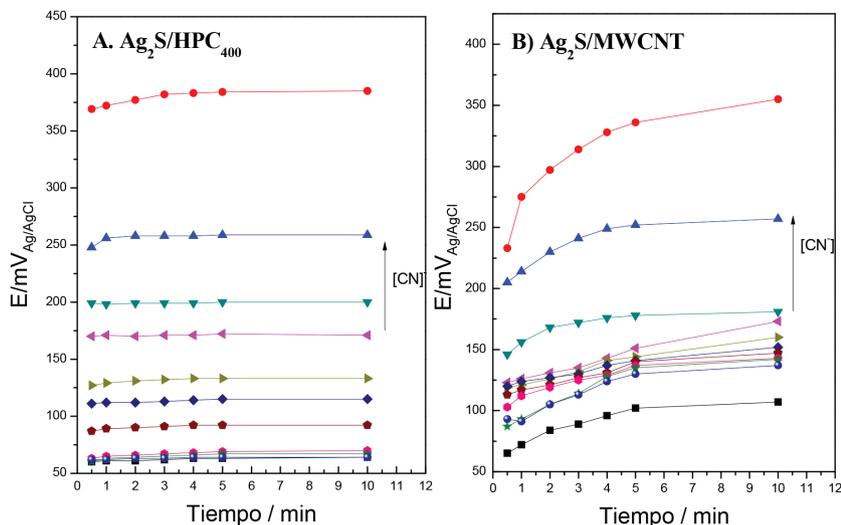


Figura 5. Pruebas de estabilidad de los sensores (A) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$, (B) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$

Prueba de reproducibilidad y linealidad de los sensores $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ y $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$

La prueba de reproducibilidad se realizó por triplicado con el objetivo de obtener un promedio de las pendientes de los sensores $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ y $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$. En la Figura 6 se observa la curva de calibración obtenida del promedio de las tres pruebas realizadas. En la Tabla 1 se puede observar que el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ presenta valores de pendiente similares para cada una de las pruebas realizadas, con un valor promedio de pendiente de -43.82 mV/dec ; el mismo comportamiento se observó para el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$, sin embargo, su valor de pendiente es menor (-17.002 mV/dec) al valor obtenido con el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$. Adicionalmente, el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ presenta un valor de pendiente similar al electrodo ISE comercial.

Según los resultados obtenidos el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ presenta linealidad en el rango de concentraciones de $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$, se obtuvo una ecuación de la recta: $E \text{ (mV)} = 385.24 - 43.82 \log [\text{CN}^-]$, con un $r^2 = 0.991$. En el caso del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ se obtuvo una ecuación $E \text{ (mV)} = 250.34 - 17.002 \log [\text{CN}^-]$ en el rango lineal entre $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$, con un $r^2 = 0.9711$.

Se calculó el límite de detección (LD) y el límite de cuantificación (LC) del sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$, en un rango de concentraciones de

Tabla 1. Valores de las pendientes de las curvas de calibración del sensor en un rango de concentraciones de cianuro $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ y en un rango de concentraciones de cianuro $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$

Sensor	$\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$	$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$
Pruebas	Valor de pendiente mV/dec	Valor de pendiente mV/dec
1	-46.748	-20.800
2	-36.664	-6.400
3	-48.592	-23.800
Promedio	-43.822	-17.002

$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [\text{CN}^-]$, mediante el método recomendado por la IUPAC.²⁶ Además, se realizaron cálculos estadísticos con el cual se obtuvo la validez del modelo de la regresión lineal del sensor, estos resultados se indican en la Tabla 2. Se obtuvo un límite de detección para el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ de $3.3 \pm 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ y un límite de cuantificación de $11.0 \pm 0.5 \mu\text{g L}^{-1}$; mientras que para el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$ se obtuvo un valor de LD y LC de $9.2 \pm 1.9 \mu\text{g L}^{-1}$ y $30.4 \pm 3.0 \mu\text{g L}^{-1}$, comparativamente más altos que los obtenidos con el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$. Se concluye que el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ presenta una mayor sensibilidad que el sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$.

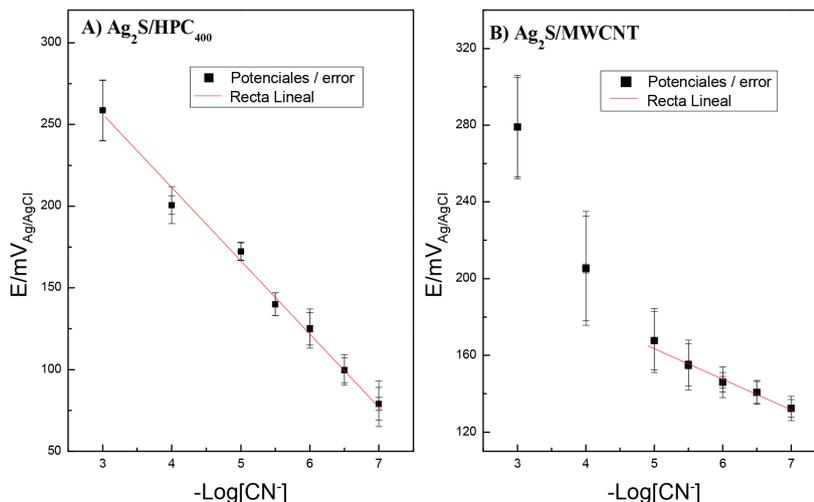


Figura 6. Curvas de calibración para la detección de cianuro libre en un rango de concentraciones de $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para (A) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ y $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para (B) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$. En $\text{KOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$

Tabla 2. Valores de los límites de detección y cuantificación calculados para los sensores $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ y $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$

Muestra	Intercepto		Pendiente		r^2	LD (ppm)	LC (ppm)
	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)			
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$	385.25	9.30	-43.82	1.71	0.991	0.0033	0.011
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$	250.34	10.11	-17.22	1.89	0.9711	0.0092	0.030

Prueba de selectividad

La evaluación de la selectividad se realizó empleando los siguientes iones interferentes: Cl^- , CO_3^{2-} y S^{2-} , se realizó el método de relación de interferente, se calculó $K_{A,B}^{\text{pot}}$ para obtener el grado de selectividad a partir de la ecuación 4 de Nikolsky-Eisenman.

$$K_{A,B}^{\text{pot}} = \frac{a_A}{(a_B)^{Z_A/Z_B}} \quad (4)$$

donde $K_{A,B}^{\text{pot}}$ es el coeficiente de selectividad potenciométrico del ion B con respecto al ion principal A; a_A es la actividad para el ion A; a_B es la actividad para el ion B; Z_A es el número de carga, es un entero con signo y magnitud correspondiente al ion principal A; Z_B es el número de carga correspondientes a la carga de ion interferente, B. El signo de este número de carga es el mismo que el del ion principal.

Si $K_{A,B}^{\text{pot}} > 1$, el ISE es selectivo al interferente más que al ion primario (CN^-).

Si $K_{A,B}^{\text{pot}} < 1$, el ISE responde selectivamente al ion primario, (CN^-), más que el ion interferente.

Las pruebas de selectividad para ambos sensores desarrollados se realizaron en un rango de concentración de 0.01 – 10 ppm del ion interferente (Cl^- , CO_3^{2-} y S^{2-}). En la Figura 7 se puede observar la disminución de la sensibilidad de ambos sensores, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ y $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$, y la disminución de su rango lineal de 1×10^{-7} - 1×10^{-3} mol L^{-1} [CN^-] a 1×10^{-6} - 1×10^{-4} mol L^{-1} [CN^-] en relación al incremento de la concentración de los diferentes interferentes; en la Tabla 3 se indican los resultados obtenidos para cada sensor.

En la Tabla 3 se presenta los valores de los coeficientes de selectividad. El sensor $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$ presenta coeficientes de selectividad menores que uno para los tres interferentes en un

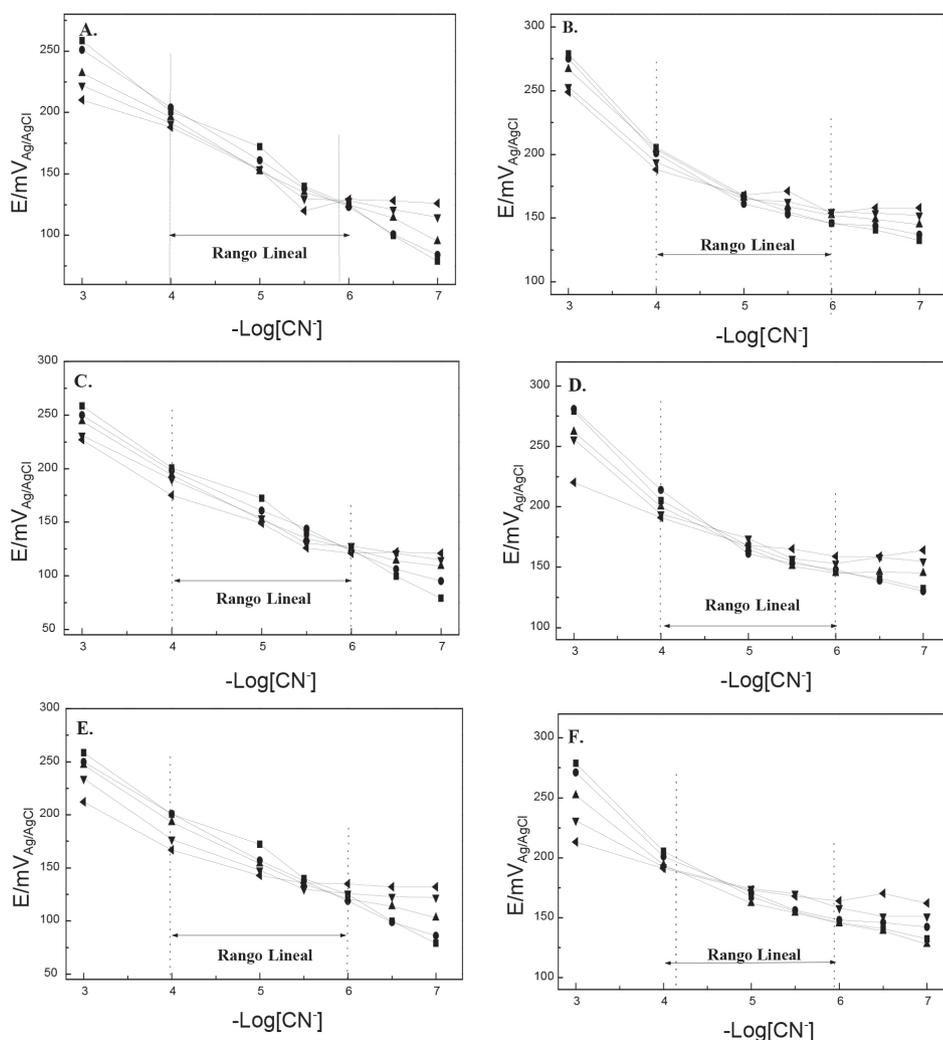


Figura 7. Pruebas de selectividad por potencimetría para los sensores desarrollados en presencia de diferentes concentraciones de interferentes: ■ 0 ppm, ● 0.01 ppm, ▲ 0.1 ppm, ▼ 1 ppm, ◀ 10 ppm. Interferente Cl^- : (A) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$; (B) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$; Interferente CO_3^{2-} : (C) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$; (D) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$; Interferente S^{2-} : (E) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{HPC}_{400}$; (F) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MWCNT}$. En electrolito soporte KOH 0.1 mol L^{-1}

Tabla 3. Resultados del estudio de selectividad para los sensores Ag₂S/HPC₄₀₀ y Ag₂S/MWCNT, en un rango de concentración lineal de -Log[CN⁻] 4 a 6

Ag ₂ S/HPC ₄₀₀		Interferente cloruro			Interferente carbonato			Interferente sulfuro				
Concentración (ppm)	mV/dec	r ²	Variación de pendiente %	K _{CN,Cl⁻} ^{pot}	mV/dec	r ²	Variación de pendiente %	K _{CN,CO₃²⁻} ^{pot}	mV/dec	r ²	Variación de pendiente %	K _{CN,S²⁻} ^{pot}
0	-39.04	0.959	-	-	-39.04	0.959	-	-	-39.04	0.959	-	-
0.01	-41.25	0.999	5.66	0.863	-37.14	0.998	4.86	2.208x10 ⁻³	-41.08	0.997	5.22	2.748x10 ⁻³
0.1	-36.34	0.967	6.91	0.611	-35.31	0.971	9.55	2.436x10 ⁻³	-36.51	0.994	6.48	2.410x10 ⁻³
1	-33.54	0.932	14.08	0.525	-33.02	0.932	15.42	2.290x10 ⁻³	-26.80	0.956	31.35	1.642x10 ⁻³
10	-33.25	0.811	14.83	0.417	-28.51	0.956	26.97	1.562x10 ⁻³	-16.74	0.875	57.12	1.018x10 ⁻³
Ag ₂ S/MWCNT		Interferente cloruro			Interferente carbonato			Interferente sulfuro				
Concentración (ppm)	mV/dec	r ²	Variación de pendiente %	K _{CN,Cl⁻} ^{pot}	mV/dec	r ²	Variación de pendiente %	K _{CN,CO₃²⁻} ^{pot}	mV/dec	r ²	Variación de pendiente %	K _{CN,S²⁻} ^{pot}
0	-30.20	0.964	-	-	-30.20	0.964	-	-	-30.20	0.963	-	-
0.01	-27.94	0.910	7.48	0.749	-33.82	0.848	11.98	3.305x10 ⁻³	-27.20	0.982	9.93	3.211x10 ⁻³
0.1	-26.34	0.908	12.78	3.890x10 ⁶	-28.40	0.953	5.96	2.975	-24.62	0.958	18.47	7.773x10 ¹
1	-19.25	0.894	36.25	8.319x10 ⁹	-21.60	0.959	28.47	30.747	-16.34	0.973	45.89	7.473x10 ³
10	-15.39	0.826	49.10	1.595x10 ¹¹	-15.94	0.916	47.21	7.746x10 ²	-13.71	0.949	54.60	7.482x10 ³

rango de concentración de 0.01 - 10 ppm. Para el caso del sensor Ag₂S/MWCNT se encontró que solo es selectivo a bajas concentraciones de los tres interferentes (0.01 ppm).

En la Tabla 4 se compara al electrodo Ag₂S/HPC₄₀₀ con otros sensores para la detección de cianuro libre, los límites de detección y de cuantificación obtenidos son mas bajos^{19,27,28} que los obtenidos en este trabajo; sin embargo, están dentro de los límites establecidos por los estándares de calidad ambiental en Perú de 22 µg L⁻¹.

Tabla 4. Sensores potenciométricos para la detección de cianuro reportados en la literatura

Analito	Electrodo	Límites de detección (µg L ⁻¹)	Límites de cuantificación (µg L ⁻¹)	Referencia
Cianuro	Au/C	2.34	7.72	27
	GE/sol-gel/Np-Ag	0.364	1.20	28
	Ag/MWCNT	0.36	1.18	19
	Ag ₂ S/HPC ₄₀₀	3.34	11.05	Este trabajo

CONCLUSIONES

Se desarrollaron dos sensores potenciométricos basados en nanopartículas de Ag₂S soportadas en carbones porosos jerarquizados y nanotubos de carbón de pared múltiple. Los materiales obtenidos Ag₂S/HPC₄₀₀ y Ag₂S/MWCNT fueron evaluados en la detección de cianuro libre. Se obtuvo un límite de detección para el sensor Ag₂S/HPC₄₀₀ de 3.34 µg L⁻¹ y un límite de cuantificación de 11.05 µg L⁻¹; mientras que para el sensor Ag₂S/MWCNT se obtuvo un valor de LD y LC de 23.17 µg L⁻¹ y 76.46 µg L⁻¹, respectivamente. El sensor Ag₂S/HPC₄₀₀ es más sensible y selectivo que el Ag₂S/MWCNT. Estas diferencias se pueden deber a las características del soporte, el carbón poroso jerarquizado permite una mejor difusión del electrolito y mejor acceso a los sitios activos. La evaluación con los diferentes iones interferentes en el sensor Ag₂S/HPC₄₀₀ indican que la sensibilidad al ion cianuro se ve afectada en el siguiente orden: Cl⁻ > S²⁻ > CO₃²⁻.

El sensor Ag₂S/HPC₄₀₀ presenta potenciales aplicaciones para ser

empleado como sensor electroquímico para la detección de cianuro libre en muestras de agua.

MATERIAL SUPLEMENTARIO

Algunas imágenes de los sistemas utilizados en este trabajo están disponibles en <http://quimicanova.sbg.org.br>, en forma de archivo PDF, acceso gratis.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte económico brindado por Cienciaactiva-CONCYTEC bajo el convenio FONDECYT 210-2015.

REFERENCIAS

- Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM, Ministerio del Ambiente, Perú, 2008.
- Wallschlagel, D.; *Final Report: Low-Level Speciation of Cyanide in Waters*, Research Project Database, Grantee Research Project, ORD, US EPA, 2001.
- Ma, J.; Dasgupta, P. K.; *Anal. Chim. Acta* **2010**, *673*, 117.
- Noroozifar, M.; Khorasani-Motlagh, M.; Hosseini, S. N.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, *528*, 269.
- Noroozifar, M.; Khorasani-Motlagh, M.; Hosseini, S. N.; *Chem. Anal.* **2006**, *51*, 285.
- Noroozifar, M.; Khorasani-Motlagh, M.; Zare-Dorabei, R.; *Talanta* **2007**, *72*, 1773.
- Noroozifar, M.; Khorasani-Motlagh, M.; Taheri, A.; Zare-Dorabei, R.; *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 669.
- Recalde-Ruiz, D. L.; Andrés-García, E.; Díaz-García, M. E.; *Analyst* **2008**, *125*, 2100.
- Worlinsky, J. L.; Halepas, S.; Brückner, C.; *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 3991.
- Gürkan, R.; Yılmaz, Ö. J.; *Iran. Chem. Soc.* **2013**, *10*, 631.
- Paul, B. D.; Smith, M. L.; *J. Anal. Toxicol.* **2006**, *30*, 511.
- Zhang, Q.; Maddukuri, N.; Gong, M.; *J. Chromatogr. A* **2015**, *1414*, 158.
- Han, W. S.; Lee, H. J.; Lee, J. S.; Lee, Y. H.; Hong, T. K.; *J. Anal. Chem.* **2014**, *69*, 187.

14. Randviir, E. P.; Banks, C. E.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2015**, *64*, 75.
15. Jovanović, V. M.; Sak-Bosnar, M.; Jovanović, M. S.; *Anal. Chim. Acta.* **1987**, *196*, 221
16. Xie, F.; Dreisinger, D. B.; *Hydrometallurgy* **2007**, *88*, 98.
17. Antolini, E.; *Appl. Catal., B* **2009**, *88*, 1.
18. Yari, A.; Sepahvand, R.; *Microchim. Acta* **2011**, *174*, 321.
19. Olazo-Quispe, R.; La Rosa-Toro Gómez, A.; *Revista de la Sociedad Química del Perú* **2014**, *80*, 51.
20. Baena-Moncada, A. M.; Planes, G. A.; Moreno, M. S.; Barbero, C. A.; *J. Power Sources.* **2013**, *221*, 42.
21. Martínez-Castañón, G. A.; *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 529.
22. Du, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1470.
23. Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; *Nano Letters* **2010**, *10*, 751.
24. Kim, Y.-Y.; Walsh, D.; *Nanoscale.* **2010**, *2*, 240.
25. Guo, J.; Hsu, A.; Chu, D.; Chen, R.; *J. Phys. Chem.C.* **2010**, *114*, 4324
26. Buck, R. P.; Lindner, E.; *Pure Appl. Chem.* **2009**, *66*, 2527.
27. Shamsipur, M.; Karimi, Z.; Amouzadeh-Tabrizi, M.; *Microchem. J.* **2017**, *133*, 485.
28. Taheri, A.; Noroozifar, M.; Khorasani-Motlagh, M.; *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *628*, 48.