



**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**  
**Facultad de Ingeniería**  
**Centro de Investigación y Estudios de Posgrado**

**Evaluación de sensores electroquímicos con nanopartículas de sulfuros metálicos para la determinación de xantato etílico de potasio**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de:

Maestra en Ingeniería de Minerales

Presenta:

Claudia Beltrán Palacios

Asesor:

Dr. Roel Cruz Gaona

Co-asesora:

Dra. María Guadalupe Sánchez Loredo

Beca financiada por el CONACYT; No. 561217

San Luis Potosí, S. L. P.

Febrero del 2019



14 de diciembre de 2018

**L.Q. CLAUDIA BELTRÁN PALACIOS  
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Roel Cruz Gaona y Ma. Guadalupe Sánchez Loredo**, Asesor y Co-asesor de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la Sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 14 de diciembre del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

**TEMARIO:**

**"Evaluación de sensores electroquímicos con nanopartículas de sulfuros metálicos para la determinación de xantato etílico de potasio"**

Resumen

Introducción.

1. Antecedentes sobre la medición de iones xantato en sistemas de flotación y evaluación de sensores electroquímicos con uso de nanopartículas.
2. Metodología para la síntesis de nanopartículas y modificación de la superficie de sensores electroquímicos con nanopartículas y polímero.
3. Descripción de técnicas electroquímicas empleadas y equipo electroquímico empleado.
4. Resultados y discusión.

Conclusiones.

Referencias.

**"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"**

**ATENTAMENTE**



**M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ**  
DIRECTOR

Cop. a. Archivo.  
\*etn

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de posgrado número 561217, la beca mixta para el intercambio en la ciudad de Buenos Aires, Argentina y la beca universitaria otorgada por el Instituto de Metalurgia para la conclusión de esta tesis.

Este trabajo de tesis fue realizado en las instalaciones del Instituto de Metalurgia (UASLP) y en el Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE) Universidad de Buenos Aires, donde agradezco al personal y a la Dra. Graciela González por las facilidades otorgadas y la disponibilidad para la realización de este trabajo durante mi estancia.

A mi asesor, el Dr. Roel Cruz Gaona por brindarme todos los apoyos necesarios durante el desarrollo de mi proyecto, por los regaños, su tiempo, consejos, paciencia, por estar a cargo de la dirección científica de mi tesis, simplemente estoy en deuda con usted y lo admiro. A mi co-asesora la Dra. María Guadalupe Sánchez Loredó por darme la oportunidad de desarrollar este proyecto en las instalaciones de su laboratorio, las facilidades otorgadas, su cooperación en este trabajo y la movilidad estudiantil que se realizó. A la M.I.M Claudia Guadalupe Elías Alfaro técnico académico del Instituto de Metalurgia. A la M.M.I:M Martha Alejandra Lomelí Pacheco técnico académico del Instituto de Metalurgia. A la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado técnico del LINAN del IPICYT.

Gracias a todos los miembros del Instituto de Metalurgia, investigadores(as), administradores, técnicos y secretarías que laboran en él, en especial a Jenny Zertuche.

Agradezco infinitamente a todos mis compañeros y ex compañeros del Instituto, aprendí muchas cosas en general y gracias por estar en mi vida, los amo. Laura Hernández; Alan Darío, Jorge Rocha, gracias por mostrarme la belleza de nunca darse por vencido aún en los días más oscuros, les agradezco por estar conmigo en todo este proceso.



## RESUMEN

La investigación desarrollada tuvo como objetivo determinar la concentración del xantato etílico de potasio (XEK) en solución por medio de la interacción de este colector con nanopartículas (nps) de sulfuros metálicos depositadas sobre un sensor electroquímico. Las técnicas utilizadas para llevar a cabo este estudio fueron la espectroscopía de UV-vis, voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Se sintetizaron nanopartículas de PbS, ZnS, CuS, Ag<sub>2</sub>S y CdS a partir de agentes precursores que contenían al catión. Por un método Bottom – Up de precipitación química controlada se llevó a cabo su síntesis usando Na<sub>2</sub>S como precipitante y polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante. Después de la síntesis se llevó a cabo su caracterización por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), y se determinó que las partículas poseían tamaños nanométricos.

Se utilizó la espectroscopía de UV-vis para seleccionar las nanopartículas sulfuradas que mostraran una interacción con el xantato etílico de potasio, siendo las nps de CdS las que fueron seleccionadas para modificar la superficie de los sensores electroquímicos.

En los estudios de voltamperometría cíclica se utilizaron los sensores electroquímicos Dropsens y Donflex, además de un electrodo de pasta de carbono (EPC). Las superficies de los electrodos fueron modificadas mediante la adhesión de las nps de CdS con polialilamina, para determinar el potencial de equilibrio en el que interactúan las nps y el XEK en solución en presencia del par redox K<sub>4</sub>[Fe(CN)]<sub>6</sub>. La mejor respuesta se obtuvo para los sensores de marca Dropsens debido a su calidad de fabricación.

Una vez obtenidos los potenciales de equilibrio, mediante espectroscopía de impedancia electroquímica se establecieron las condiciones bajo las cuales fue posible determinar indirectamente la concentración de XEK. Se determinó el efecto de cada uno de los componentes del sensor tipo Dropsens (polímero, nps y grafito), obteniéndose una mayor sensibilidad a bajas concentraciones de XEK (0 – 0.5mM), sin la presencia de nanopartículas y polímero.



## Contenido

|   |           |
|---|-----------|
| Agradecimientos .....   | I         |
| RESUMEN .....   | I         |
| Índice de figuras .....   | IV        |
| Índice de tablas .....  | VII       |
| INTRODUCCIÓN.....   | 1         |
| Justificación de la investigación .....   | 2         |
| Hipótesis .....   | 3         |
| Objetivo .....  | 3         |
| Objetivos específicos.....  | 4         |
| <b>1. Antecedentes sobre la medición de iones xantato en sistemas de flotación y evaluación de sensores electroquímicos con uso de nanopartículas .....</b> | <b>5</b>  |
| 1.1 <i>Sulfuros metálicos y su flotación con colectores xantato</i> .....   | 5         |
| 1.1.1 Origen de sulfuros y menas principales .....  | 5         |
| 1.1.2 Flotación de sulfuros con colectores xantato .....  | 5         |
| 1.1.3 Propiedades y características de los sulfuros .....   | 6         |
| 1.2 <i>Características generales de los colectores xantato</i> .....  | 8         |
| 1.2.1 Obtención de los compuestos de xantato .....  | 8         |
| 1.2.2 Tipos de xantatos en flotación .....  | 9         |
| 1.3 <i>Mecanismos de adsorción</i> .....  | 9         |
| 1.3.1 Teoría electroquímica o potencial mixto .....   | 10        |
| 1.3.2 Teoría de la adsorción química o quimisorción .....   | 11        |
| 1.3.3 Teoría de la adsorción física o fisorción .....   | 11        |
| 1.4 <i>Determinación de xantatos</i> .....  | 12        |
| 1.4.1 Métodos analíticos para la determinación de xantatos.....   | 12        |
| 1.4.2 Métodos electroquímicos para la determinación de xantatos.....  | 16        |
| 1.5 <i>Sensores Electroquímicos</i> .....   | 21        |
| 1.5.1 Sensores con nanopartículas .....   | 22        |
| 1.6 <i>Sulfuros metálicos como nanopartículas</i> .....   | 25        |
| <b>2. Metodología para la síntesis de nanopartículas y modificación de la superficie de sensores electroquímicos con nanopartículas y polímero.....</b>     | <b>30</b> |
| 2.1 <i>Materiales empleados en la síntesis de nps, modificación de electrodos y su caracterización</i> .....  | 31        |
| 2.2 <i>Procedimiento para la síntesis de nanopartículas</i> .....   | 31        |
| 2.3 <i>Caracterización de las nanopartículas de sulfuros metálicos</i> .....  | 32        |



|  |           |
|--|-----------|
| 2.4 Procedimiento de evaluación para el sistema de xantato etílico de potasio con nanopartículas de sulfuros metálicos por medio de espectroscopía UV-vis..... | 33        |
| 2.5 Adhesión y modificación de la superficie del electrodo de trabajo con polialilamina y las nanopartículas sulfuradas en los sensores serigrafados. ....     | 34        |
| <b>3. Descripción de técnicas electroquímicas empleadas y equipo electroquímico empleado .....</b>   | <b>36</b> |
| 3.1 Materiales y equipo para análisis electroquímico .....   | 36        |
| 3.2 Esquema de evaluación de interacción entre componentes del sistema de detección de XEK .....   | 37        |
| 3.3 Evaluación de los parámetros de medición por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés).....                               | 41        |
| <b>4. Resultados y discusión.....</b>  | <b>45</b> |
| 4.1 Caracterización de nanopartículas a través de la espectroscopía de UV-vis.....   | 45        |
| 4.2 Caracterización de nanopartículas por medio de la microscopía electrónica de transmisión.....  | 51        |
| 4.3 Caracterización electroquímica de los sensores.....  | 60        |
| 4.3.1 Evaluación preliminar del sistema de detección electroquímica .....  | 60        |
| 4.3.2 Estudios de detección con electrodos Dropsens .....  | 68        |
| 4.3.3 Análisis sistemático del efecto de los componentes del sistema en la EIS y proceso de detección de XEK.....  | 83        |
| <b>Conclusiones .....</b>  | <b>93</b> |
| <b>Referencias.....</b>  | <b>96</b> |



## Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1</b> Diagrama de precipitación para el ión sulfuro (Monhemius, 1977) .....   | 7  |
| <b>Figura 2</b> Estructura molecular del xantato etílico de potasio, XEK. (Carbono: negro, Hidrógeno: blanco, Oxígeno: rojo, Potasio: morado, Azufre: amarillo).....                                  | 9  |
| <b>Figura 3</b> Espectro UV-vis de las especies de xantato en solución que pueden ser detectadas antes y después de sus reacciones de oxidación y descomposición. (Modificado de Leja, 1982).....     | 16 |
| <b>Figura 4</b> Sistema de electrodos serigrafado.....  | 22 |
| <b>Figura 5</b> Dispersión de nanopartículas en solución (Guerrero y col., 2010).....   | 26 |
| <b>Figura 6</b> Métodos físicos y químicos para la preparación de nanopartículas (Koch, 2002).<br>.....   | 27 |
| <b>Figura 7</b> Representación esquemática de los diferentes agentes estabilizantes, (a) surfactante, (b) polímero, (c) ligando (Cookson, 2012).....  | 28 |
| <b>Figura 8</b> Representación esquemática de la estabilización electrostática de las partículas nanométricas (Ott y Finke., 2007).....   | 29 |
| <b>Figura 9</b> Metodología experimental general.....   | 30 |
| <b>Figura 10</b> Procedimiento para la síntesis de cada una de las nanopartículas de sulfuros metálicos.....  | 32 |
| <b>Figura 11</b> Modificación del electrodo de trabajo Dropsens, donde la alícuota debe colocarse en forma de espiral para que cubra toda la superficie. ....   | 35 |
| <b>Figura 12</b> Nanopartículas adheridas al polímero PAA sobre la superficie del electrodo....   | 35 |
| <b>Figura 13</b> Sensor electroquímico marca Donflex.....   | 36 |
| <b>Figura 14</b> Sensor electroquímico marca Dropsens, (www.dropsens.com) .....   | 37 |
| <b>Figura 15</b> Modificación del electrodo de plata con NaClO en el sensor Dropsens.....   | 37 |
| <b>Figura 16</b> Sistema de medición con conexión tipo USB para el sensor Donflex.....  | 38 |
| <b>Figura 17</b> Sistema de conexión del electrodo Dropsens (Metrohm DropSense, s. f.).....   | 39 |
| <b>Figura 18</b> Esquema de interacción del XEK con nps y su efecto en la reversibilidad del par ferro-ferri cianuro de potasio.....  | 40 |
| <b>Figura 19</b> a) Contribuciones del proceso electroquímico en la superficie del electrodo b) representación de las contribuciones del proceso electroquímico mediante un circuito equivalente..... | 43 |
| <b>Figura 20</b> Representación del espectro de impedancia mediante un diagrama de Nyquist, (González, 2013). ....  | 44 |
| <b>Figura 21</b> Análisis visual de las nanopartículas de a) CdS, b) CuS, c) Ag <sub>2</sub> S, d) ZnS y e) PbS<br>.....  | 45 |
| <b>Figura 22</b> Espectros UV-vis de nanopartículas de Ag <sub>2</sub> S obtenidos durante 4 días (a), espectro del día 1 (b), espectro reportado en literatura (c) (Aleali y col., 2011). ....       | 47 |
| <b>Figura 23</b> Espectros UV-vis de nanopartículas de CuS obtenidos durante 4 días (a), espectro del día 1 (b), espectro reportado en literatura (c) (Nath y Kalita., 2012). ....                    | 48 |



|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 24</b> Espectros UV-vis de nanopartículas de CdS obtenidos durante 4 días (a), espectro del día 1 (b), espectro reportado en literatura (c) (Mercy y col., 2013) .....   | 50 |
| <b>Figura 25</b> Nanopartículas de Ag <sub>2</sub> S observadas por microscopia electrónica de transmisión. ....   | 51 |
| <b>Figura 26</b> a) Análisis químico por EDS para Ag <sub>2</sub> S y b) distribución de tamaño de las nps de Ag <sub>2</sub> S.....   | 52 |
| <b>Figura 27</b> Nanopartículas de CuS observadas con microscopia electrónica de transmisión .....   | 53 |
| <b>Figura 28</b> a) Análisis químico por EDS para CuS y b) distribución de tamaño de las nps de CuS .....  | 54 |
| <b>Figura 29</b> Nanopartículas de CdS observadas con microscopia electrónica de transmisión .....   | 55 |
| <b>Figura 30</b> a) Análisis químico por EDS para CdS y b) distribución de tamaño de las nps de CdS .....  | 56 |
| <b>Figura 31</b> Espectro UV-vis de nanopartículas de Ag <sub>2</sub> S con y sin XEK.....   | 57 |
| <b>Figura 32</b> Espectro UV-vis de nanopartículas de CuS con y sin XEK .....  | 57 |
| <b>Figura 33</b> a) Espectro UV-vis de nanopartículas de CdS con y sin XEK xantato, b) posible señal del Cd(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .....  | 58 |
| <b>Figura 34</b> Micrografía de las nps de CdS en PAA, distribuidas sobre la superficie del electrodo Donflex modificado. Los círculos encierran algunas de estas partículas .....   | 59 |
| <b>Figura 35</b> Comparación de la señal voltamperométrica del sensor Donflex en superficie de grafito en electrolito soporte (KNO <sub>3</sub> 0.1 M) y en la solución conteniendo K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 10 mM. Barrido en dirección anódica a 50mV/s.....                | 61 |
| <b>Figura 36</b> Comparación de la señal voltamperométrica del sensor Donflex en superficie de grafito con XEK 1 mM, en electrolito soporte (KNO <sub>3</sub> 0.1 M) y en la solución conteniendo K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 10 mM. Barrido en dirección anódica a 50mV/s. .... | 62 |
| <b>Figura 37</b> Comportamiento de la señal voltamperométrica del sensor Donflex con nps de CdS con XEK 1mM, en electrolito soporte (KNO <sub>3</sub> 0.1 M) y en la solución conteniendo K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 10 mM. Barrido en dirección anódica a 50mV/s. ....         | 63 |
| <b>Figura 38</b> Diagrama de Nyquist, EIS de las nps de CdS con XEK, en electrodo Donflex, 1Hz a 10kHz.....  | 64 |
| <b>Figura 39</b> Esquema del circuito eléctrico equivalente tipo Randles utilizado para el ajuste de EIS .....   | 65 |
| <b>Figura 40</b> Curva de calibración de la R <sub>tc</sub> con respecto a la concentración de XEK adicionado para el electrodo Donflex con nps de CdS, 1Hz a 10kHz .....  | 65 |
| <b>Figura 41</b> a) Curva de calibración de la R <sub>tc</sub> con respecto a la concentración de XEK adicionado para la evaluación de reproducibilidad en diferentes electrodos Donflex con nps de CdS, b) ajuste por regresión lineal de los datos.....                                  | 66 |



|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 42</b> a) Imagen MEB de la superficie del electrodo Donflex después de la medición en $\text{KNO}_3$ 0.1M y $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10mM b) Análisis mediante EDS de las partículas en la superficie del electrodo .....  | 68 |
| <b>Figura 43</b> Respuesta voltamperométrica del sensor Dropsens sin modificar en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$ 0.1 M). Barrido en dirección anódica a 50mV/s.....  | 69 |
| <b>Figura 44</b> Comparación de la señal voltamperométrica del sensor Dropsens en superficie de grafito en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$ 0.1 M) y en la solución conteniendo $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10 mM. Barrido en dirección anódica a 50mV/s.....   | 70 |
| <b>Figura 45</b> Comportamiento de la señal voltamperométrica del sensor Dropsens en superficie de grafito en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$ 0.1 M) y en solución conteniendo distintas concentraciones de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Barrido en dirección anódica a 50mV/s. ....  | 71 |
| <b>Figura 46</b> Comportamiento de la señal voltamperométrica del sensor Dropsens en superficie de grafito en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$ 0.1 M) y en la solución conteniendo distintas concentraciones de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y 1mM de XEK. Barrido en dirección anódica a 50mV/s. ....                                 | 71 |
| <b>Figura 47</b> Comportamiento de la señal voltamperométrica del sensor Dropsens en superficie de grafito modificada con PAA en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$ 0.1 M) y en la solución conteniendo distintas concentraciones de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y 1mM de XEK. Barrido en dirección anódica a 50mV/s. ....              | 73 |
| <b>Figura 48</b> Comparación de la señal voltamperométrica del sensor Dropsens en superficie de grafito modificada con PAA en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$ 0.1 M) y en la solución conteniendo 1mM de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y 1mM de XEK. Barrido en dirección anódica a 50mV/s. ....                                       | 74 |
| <b>Figura 49</b> Comportamiento de la señal voltamperométrica del sensor Dropsens en superficie de grafito modificada con PAA y nps de CdS en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$ 0.1 M) y en la solución conteniendo distintas concentraciones de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y 1mM de XEK. Barrido en dirección anódica a 50mV/s. .... | 75 |
| <b>Figura 50</b> Comportamiento de la señal voltamperométrica del sensor Dropsens en superficie modificada con 250, 500 y 1000 $\mu\text{L}$ de Nps de CdS en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$ 0.1 M) y en la solución conteniendo 10mM de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y 1mM de XEK. Barrido en dirección anódica a 50mV/s. ....      | 76 |
| <b>Figura 51</b> a) Imagen MEN de la superficie del electrodo Dropsens después del pretratamiento en el baño electrolítico b) Análisis mediante EDS de las partículas en la superficie del electrodo Dropsens.....   | 77 |
| <b>Figura 52</b> Diagrama de Nyquist, EIS de las nps de CdS con XEK, en electrodo Dropsens, 1Hz a 10kHz .....  | 78 |
| <b>Figura 53</b> Comportamiento de la señal voltamperométrica del electrodo de pasta de carbono modificado con partículas de CdS en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$ 0.1 M) Barrido en dirección anódica a 50mV/s. ....  | 79 |



|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 54</b> Diagrama de Nyquist, EIS de Nps de CdS y PAA con XEK, en electrodo Dropsens 1Hz a 10kHz .....   | 80 |
| <b>Figura 55</b> Diagrama de Nyquist, EIS de Nps de CdS y PAA con XEK, en electrodo Dropsens 0.05Hz a 10kHz .....  | 81 |
| <b>Figura 56</b> Correlación entre la $R_{tc}$ con respecto a la concentración de XEK adicionado en el sistema con electrodos Dropsens modificados con nps de CdS y PAA .....                    | 82 |
| <b>Figura 57</b> Diagrama de Nyquist, EIS de grafito con XEK, en electrodo Dropsens, 0.05 Hz a 10 kHz .....  | 84 |
| <b>Figura 58</b> Correlación entre la $R_{tc}$ con respecto a la concentración de XEK adicionado a la solución en el sistema de grafito (electrodo Dropsens sin modificar), 0.05 Hz a 10k Hz.... | 84 |
| <b>Figura 59</b> Diagrama de Nyquist, EIS de PAA con XEK, en electrodo Dropsens, 0.05 Hz a 10 kHz .....  | 86 |
| <b>Figura 60</b> Correlación entre la $R_{tc}$ con respecto a la concentración de XEK adicionado en electrodo Dropsens con polialilamina, 0.05 Hz a 10 kHz .....                                 | 86 |
| <b>Figura 61</b> Esquematación de la adsorción específica sobre la superficie de los electrodos Dropsens modificados con PAA y nps de CdS .....  | 89 |
| <b>Figura 62</b> Esquematación de la adsorción no específica sobre la superficie de los electrodos Dropsens en superficie de solo grafito o PAA .....  | 90 |

### Índice de tablas

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 1</b> Tipos de xantato y sus aplicaciones (Reactivos Nacionales S. A., s. f.) .....  | 9  |
| <b>Tabla 2</b> Potenciales de reposo y productos de adsorción de colector xantato etílico sobre sulfuros metálicos, a concentración de xantato etílico de $6.25 \times 10^{-4}$ M y pH de 7 (Fuerstenau, 2003)..... | 10 |
| <b>Tabla 3</b> Comparación de resultados entre las técnicas mencionadas .....   | 20 |
| <b>Tabla 4</b> Variaciones de la corriente de pico oxidativo con y sin XEK, Dropsens grafito ...  | 72 |
| <b>Tabla 5</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia   | 90 |
| <b>Tabla 6</b> Sensores electroquímicos utilizados en las pruebas electroquímicas.....  | 92 |



# **EVALUACIÓN DE SENSORES ELECTROQUÍMICOS BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE SULFUROS METÁLICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE XANTATO ETÍLICO DE POTASIO**

## **INTRODUCCIÓN**

El territorio mexicano cubre 1 964 375 km<sup>2</sup>, de los cuales, el 70% (1 375 063 km<sup>2</sup>) tiene potencial para el desarrollo de proyectos mineros debido a la geología favorable (tomado de Secretaría de Economía, 2017).

En el caso de los yacimientos de sulfuros metálicos, en México las industrias mineras procesan estos minerales en plantas de beneficio donde se trituran, muelen, clasifican y concentran para ser aprovechados en procesos posteriores que permiten obtener un producto útil para la sociedad.

El proceso de concentración por flotación se basa en la interacción entre las burbujas de aire y las partículas de mineral presentes en la pulpa. La eficiencia que tienen las burbujas para atrapar en forma selectiva las partículas de mineral y luego ascender cargadas hasta la superficie, depende de múltiples fenómenos que ocurren en la pulpa, principalmente de las diferencias en las propiedades fisicoquímicas superficiales de las partículas. Mediante el uso de colectores estas diferencias se acentúan y permiten la captura preferencial de algunas partículas, que son colectadas y transportadas por las burbujas de aire (Yianatos, 2005).

Durante la concentración por flotación se hace uso generalmente de colectores con grupos xantato para obtener concentrados de sulfuros de cobre, plomo y zinc. La flotación con xantatos permite concentrar el mineral de interés, aunque este se encuentre en baja proporción (1% o menos) (Guerrero Gárate, 2010). El control de la concentración de iones xantato en el proceso de flotación de minerales, es de suma importancia, ya que estos al ser añadidos al sistema cumplen funciones que hacen posible la separación de los minerales valiosos de la ganga. La flotabilidad de un mineral depende de las características de mojabilidad que presente su superficie y ésta puede ser modificada por la adsorción de un



colector sobre la superficie mineral. Si no hubiese suficiente cantidad de colector no habría una buena recuperación de los minerales de interés, si por el contrario, existiera un exceso de iones xantato, se haría flotar en cantidades excesivas materiales indeseables o sulfuros valiosos que se espera flotar en otras etapas del proceso. Por ejemplo, en el circuito de flotación destinado a flotar el Pb se mantiene deprimido el Zn, pero un exceso de colector podría hacer flotar al Zn junto con el Pb (Astucuri, 1994).

En un sistema de flotación es importante conocer la dosificación de xantato para favorecer la selectividad en el proceso, y de esta manera establecer las condiciones que benefician la recuperación en el proceso de flotación. Actualmente no existe una forma de cuantificar los remanentes, que permita conocer exactamente que fracción de xantato se encuentra contenida en los efluentes, así como las colas y el concentrado final, en un balance de masa de este colector, por esta razón es relevante el desarrollo de métodos de detección, de bajo costo, que permitan la cuantificación de iones xantato. Dicha cuantificación, además de permitir controlar la dosificación de colector para optimizar el desempeño del proceso de flotación, podría favorecer el reúso de agua, con la certeza de no sobredosificar reactivo al conocer la concentración de colector remanente. Esto último es relevante desde el punto de vista ambiental al disminuir el uso de agua fresca. Así mismo, se han reportado trabajos en los que se ha demostrado la toxicidad de los xantatos sobre la fauna acuática en concentraciones de 0.06 a 0.6  $\mu\text{M}$ . Con el uso racional de los xantatos en el agua de proceso se puede controlar la descarga de estos hacia el ambiente (Pedre y col., 2018).

### **Justificación de la investigación**

Actualmente algunas técnicas utilizadas para determinar la concentración de xantatos en solución durante el proceso de flotación son el análisis gravimétrico, yodométrico, conductimétrico, potenciométrico, polarográfico y espectroscópico (Guerrero Gárate, 2010). Estas técnicas tienen como desventaja el tiempo de análisis y no muestran en tiempo real las concentraciones del colector.

Por otro lado, los sensores electroquímicos representan una opción para detectar compuestos orgánicos, ya que son económicos y permiten una detección relativamente rápida (Priano y col., 2008). Tashdjian y col. (2013) elaboraron sensores electroquímicos serigrafados con



grafito modificados con nanopartículas de plata metálica depositadas sobre la superficie, las cuales son fijadas con polímeros electroactivos. Estos electrodos serigrafiados han mostrado un funcionamiento adecuado y facilidad de manejo en sistemas de detección de tiourea en baños electrolíticos. Las nanopartículas son particularmente atractivas para tales propósitos, debido a sus propiedades electrónicas y a la posibilidad de funcionalizar su superficie, la manipulación de las condiciones para su síntesis permite el control de su tamaño y forma en función del tiempo.

En el presente trabajo se busca desarrollar y evaluar un sensor para xantatos basado en la modificación de un electrodo de grafito con nanopartículas de sulfuros metálicos, con el fin de adsorber iones xantato sobre ellas, para realizar la detección y una cuantificación de estos por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Se espera que los sensores electroquímicos propuestos sean aplicables a procesos industriales de flotación en un futuro.

### **Hipótesis**

La interacción entre nanopartículas de sulfuros metálicos con xantato etílico de potasio puede ser cuantificable por métodos electroquímicos y ser la base de un sensor electroquímico para el colector.

### **Objetivo**

Evaluar la interacción de nanopartículas de sulfuros metálicos con xantato etílico de potasio (XEK) como base para la determinación cuantitativa del colector con un sensor electroquímico.



### **Objetivos específicos**

- 1 Sintetizar nanopartículas de sulfuros metálicos mediante precipitación controlada, en presencia de agentes estabilizantes, para la modificación superficial de los sensores electroquímicos.
- 2 Realizar una caracterización óptica y morfológica de las nanopartículas mediante las técnicas de espectroscopía UV-vis, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.
- 3 Establecer las variables que rigen el sistema de detección de iones xantato empleando los sensores propuestos, a través de estudios electroquímicos de la interacción sulfuro – colector.



# 1. Antecedentes sobre la medición de iones xantato en sistemas de flotación y evaluación de sensores electroquímicos con uso de nanopartículas

## 1.1 Sulfuros metálicos y su flotación con colectores xantato

### 1.1.1 Origen de sulfuros y menas principales

Los sulfuros metálicos se presentan en masas lenticulares o tabulares que se conocen con el nombre de filones. Los filones se han formado por el relleno con menas minerales de una grieta o fisura preexistente. Los sulfuros primarios que se encuentran en los filones son relativamente pocos, siendo los más importantes la calcopirita, galena y esfalerita (Dana, 1960).

La calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) es el mineral de cobre más común y una de las fuentes más importantes de este metal. Está asociado con la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $\text{FeS}$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) y diversos minerales de cobre.

La galena ( $\text{PbS}$ ) es un sulfuro muy común, que se encuentra en filones asociado con la esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ), anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ), dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y fluorita ( $\text{CaF}_2$ ). La galena se asocia a menudo con minerales de plata; convirtiéndose, en estos casos, en una mena de este metal.

La esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) es la principal mena de zinc y se asocia comúnmente a galena ( $\text{PbS}$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), marcasita ( $\text{FeS}_2$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), esmitsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ]. La esfalerita es también la fuente más importante de cadmio, indio, galio y germanio (Dana, 1960).

### 1.1.2 Flotación de sulfuros con colectores xantato

La recuperación de los minerales se realiza generalmente por flotación, durante este proceso se utilizan colectores con el propósito de generar una superficie hidrofóbica a los minerales. Los colectores más utilizados para la flotación de sulfuros metálicos es el xantato.



Existen 3 métodos usados para la separación Pb-Cu-Zn, los sulfuros metálicos más comúnmente flotados (Bulatovic, 2007):

- Separación secuencial. El Pb, Cu y Zn son flotados secuencialmente para obtener concentrados separados.
- Flotación bulk Pb-Cu-Zn. Se realiza una separación en conjunto de los minerales de Pb, Cu y Zn seguida de una separación de cada mineral. Esta secuencia es raramente usada.
- Flotación bulk Pb-Cu. Se comienza con la separación Pb-Cu en un concentrado bulk, las colas resultantes permiten la flotación del Zn. Este método es el más común para tratar menas de Pb, Cu y Zn.

El método de flotación bulk Pb-Cu comienza al añadir durante la etapa de molienda NaCN para deprimir el mineral de PbS y ZnSO<sub>4</sub> para deprimir el mineral de ZnS, posteriormente durante el acondicionamiento a pH < 9 se añade xantato (ej. etílico, amílico, propílico) para permitir la recuperación de los minerales de Pb y Cu durante la flotación. A partir del concentrado bulk se separa el Pb y Cu. Si el contenido de minerales de Cu es mayor, estos minerales son deprimidos y flotado el Pb, añadiendo NaCN y ZnSO<sub>4</sub>, en caso contrario al existir mayor cantidad de minerales de Pb estos son deprimidos y se flota el Cu mediante la adición de reactivos como agentes oxidantes (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), compuestos sulfurados (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, ferrosales) o SO<sub>2</sub>; En ambos casos la adición de xantato puede o no ser necesaria dependiendo su concentración en la pulpa y la respuesta en la recuperación. Durante la flotación de Zn a pH > 9 se añade CuSO<sub>4</sub> para activar el mineral de esfalerita y permitir la interacción con el xantato, logrando su recuperación durante la flotación (Bulatovic, 2007).

### ***1.1.3 Propiedades y características de los sulfuros***

Algunas de las propiedades físicas de estos minerales son : alta densidad, durezas que varían de acuerdo con la estructura ( 1 a 7 en escala de Mohs), conductividad calorífica y eléctrica, algunos son semiconductores.

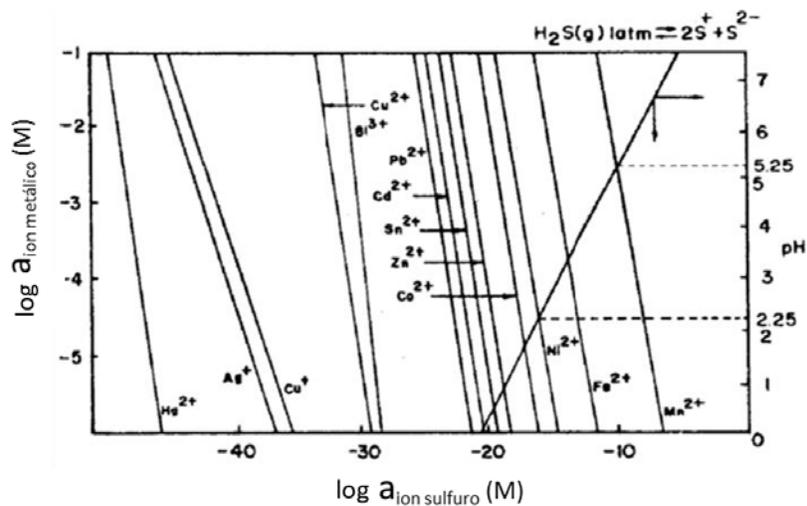


Está característica como semiconductor permite que los sulfuros metálicos sean considerados en estudios electroquímicos (Vaughan, 2018).

Por lo que respecta a sus características químicas, podemos realizar las consideraciones siguientes:

Los sulfuros de metales pesados suelen tener un producto de solubilidad muy bajo, por lo cual son muy poco solubles. Como regla general, se puede decir que, cuanto más noble sea un metal, más estables e insolubles serán los sulfuros que forme.

Teniendo en cuenta el diagrama de precipitación de especies de sulfuro en solución acuosa, que se muestra en la figura 1, se puede extraer la conclusión siguiente: Cuanto mayor sea el producto de solubilidad de un sulfuro, mayor será el pH en el que empieza a existir como especie precipitada (Monhemius, 1977).



**Figura 1** Diagrama de precipitación para el ión sulfuro (Monhemius, 1977)



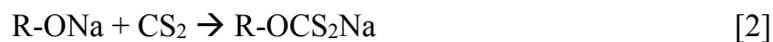
### ***1.2 Características generales de los colectores xantato.***

Un colector es un reactivo que es añadido durante el proceso de flotación con la finalidad de que éste imparta la hidrofobicidad superficial requerida a las partículas minerales que se desea flotar. Durante la flotación de sulfuros metálicos se utilizan colectores sulfhídricos, siendo el más empleado el colector xantato (Aplan y Chander, 1988) ya que estos brindan una elevada capacidad de flotación, además de ser económicos.

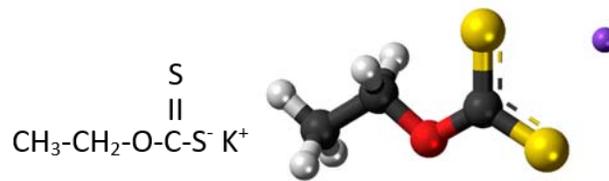
El primero en producir xantatos fue Zeise en 1822, y fueron aplicados en flotación en 1924 (Bulatovic, 2007). Su nombre deriva de la palabra griega xantos que significa amarillo, color que es característico de los compuestos de xantato. En solución, la descomposición de los xantatos se incrementa a medida que disminuye el pH, siendo esta una de sus principales desventajas (Bulatovic, 2007).

#### ***1.2.1 Obtención de los compuestos de xantato***

El método de obtención de los compuestos de xantato consiste en la disolución de un hidróxido alcalino (NaOH) en el alcohol apropiado, seguido de la adición del disulfuro de carbono al alcoholato metálico. Debido a las reacciones altamente exotérmicas, la temperatura de la mezcla debe ser mantenida tan baja como sea posible para evitar la descomposición del xantato producido (~80–100°C) (Efrima y Pradhan, 2003). Las reacciones son las siguientes (Ec. 1 y 2):



En consecuencia, el xantato tiene la fórmula química general R-OCS<sub>2</sub>-M donde M = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> y R= es el grupo alquílico que puede ser variado para controlar su potencia y selectividad (figura 2).



**Figura 2** Estructura molecular del xantato etílico de potasio, XEK. (Carbono: negro, Hidrógeno: blanco, Oxígeno: rojo, Potasio: morado, Azufre: amarillo).

### 1.2.2 Tipos de xantatos en flotación

Entre los colectores del tipo tio-compuestos sobresalen los siguientes tipos de xantatos (tabla 1), por ser de uso muy generalizado en la flotación de sulfuros, no son empleados en circuitos muy ácidos porque tienden a descomponerse:

**Tabla 1** Tipos de xantato y sus aplicaciones (Reactivos Nacionales S. A., s. f.).

| Tipo                                 | Usos   |
|--------------------------------------|--|
| <b>Xantato etílico de potasio</b>    | Es el reactivo de mayor selectividad por su corta cadena carbonada. Usado en menas complejas de Ag/Pb o Zn.  |
| <b>Xantato isopropílico de sodio</b> | Ampliamente usado por su cadena ramificada corta favorece fuerza y selectividad.   |
| <b>Xantato isobutílico de sodio</b>  | Colector ampliamente usado para flotar sulfuros de Pb, Ag y Zn, también es usado en los circuitos de flotación de Cu con buenos resultados metalúrgicos. Puede sustituir en algunos casos al xantato amílico de potasio. |
| <b>Xantato sec-butílico de sodio</b> | Colector de acción similar al xantato isobutílico de sodio, usado en circuitos de Pb o Zn.   |
| <b>Xantato amílico de potasio</b>    | El menos selectivo, usado generalmente en circuitos de acción rápida y sobre todo en el tratamiento de minerales de Zn.  |

### 1.3 Mecanismos de adsorción

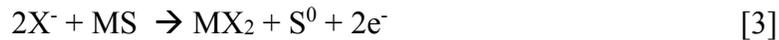
Los mecanismos de adsorción de los colectores xantato sobre minerales sulfurados en medios acuosos pueden ser del tipo de intercambio iónico, así como por interacción hidrofóbica en



una superficie cargada. Existen tres teorías sobre la interacción de minerales sulfurosos con colectores que explican la flotabilidad de estos minerales (Aplan y Chander., 1988) las cuales se explican a continuación:

### 1.3.1 Teoría electroquímica o potencial mixto

La interacción entre el mineral y el colector se lleva a cabo debido a procesos electroquímicos simultáneos. En este proceso en la superficie del mineral ocurre una reacción anódica (Ec.3) que transfiere electrones del colector al mineral impartándole hidrofobicidad. Estos electrones son retornados a la solución por una reacción catódica (Ec.4) que corresponde a la reducción del oxígeno.



Los potenciales de reposo de varios minerales sulfurosos se han establecido bajo condiciones de flotación mostrados en la tabla 2.

**Tabla 2** Potenciales de reposo y productos de adsorción de colector xantato etílico sobre sulfuros metálicos, a concentración de xantato etílico de  $6.25 \times 10^{-4}$  M y pH de 7 (Fuerstenau, 2003).

| Mineral                                     | Potencial de reposo (V) | Producto         |
|---|-------------------------|------------------|
| Pirita (FeS <sub>2</sub> )                  | 0.22                    | Dixantógeno      |
| Arsenopirita (FeAsS)                        | 0.22                    | Dixantógeno      |
| Pirrotita (FeS)                             | 0.21                    | Dixantógeno      |
| Calcopirita (CuFeS <sub>2</sub> )           | 0.14                    | Dixantógeno      |
| Bornita (Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> ) | 0.06                    | Xantato metálico |
| Galena (PbS)                                | 0.06                    | Xantato metálico |

La formación del dixantógeno ocurre en un potencial de Nernst  $\geq 0.13$  V. Cuando el potencial de reposo es anódico y mayor que el potencial de Nernst ocurre la oxidación del xantato a dixantógeno. Cuando el potencial de reposo es catódico y menor que el potencial de



xantógeno/dixantógeno, no ocurre la oxidación del xantato y solo se forma el xantato metálico.

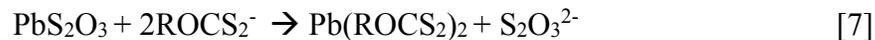
### ***1.3.2 Teoría de la adsorción química o quimisorción***

La quimiadsorción o las reacciones químicas responsables de la hidrofobicidad y flotabilidad de los minerales sulfurosos con xantatos alquílicos, se llevan a cabo con una energía libre del sistema generalmente superior a 40 kJ/mol. La formación de una sal entre el catión metálico del sulfuro  $M^{z+}$  y el anión colector  $X^-$  es (Ec. 5):



Para el caso particular de la galena (PbS) y los colectores xantato, la adsorción química provoca la formación del xantato de plomo, la cual es una especie que imparte hidrofobicidad a la superficie de la galena y, por lo tanto, favorece su recuperación en las espumas durante la flotación.

La reacción de galena con un xantato ocurre por medio de una reacción de oxidación (Ec. 6) (Chander, 1985), operando además un mecanismo de intercambio iónico (Ec. 7). El mecanismo propuesto puede resumirse en las siguientes reacciones:



De esta forma se explica la formación de un recubrimiento superficial del mineral de galena formado por xantato de plomo, el que sería responsable de la hidrofobización de la partícula.

### ***1.3.3 Teoría de la adsorción física o fisisorción***

Las interacciones físicas implican una energía libre de interacción menor a 40 kJ/mol y ocurren a través de interacciones de Van der Waals entre las moléculas del colector y la superficie del mineral. La adsorción debida a interacciones electrostáticas o apareamiento de iones se lleva a cabo por la atracción entre los iones del colector en solución y los sitios con carga opuesta en la superficie del mineral, que no están ocupados, por los contra-iones de la solución. En el mecanismo de adsorción de los xantatos implica la formación y adsorción de dixantógeno, este se adsorbe en la superficie del mineral de forma física (Ec.8).



[8]

## 1.4 Determinación de xantatos

### 1.4.1 Métodos analíticos para la determinación de xantatos

- Yodometría: Es una valoración de oxidación – reducción que utiliza los iones yoduro y tiosulfato como reactivos. Este método aprovecha las débiles capacidades reductoras del yoduro, que se oxida con oxidantes fuertes para producir en solución yodo molecular proporcionalmente al analito (Pecoraio, 2015).

Verma y Kumar (1976) determinaron la concentración de diferentes xantatos realizando una valoración potenciométrica, que consistió en valorar xantatos y ditionocarbamatos en medio de acetonitrilo con yoduro. Por un método indirecto determinaron la concentración del xantato proporcional a la concentración de yodo formado, que fue detectado por la coloración amarilla permanente en solución. Se detectaron concentraciones en un intervalo de 10 a 40 mg/L. La aplicación de este método indirecto se ha propuesto en otros trabajos como tratamiento previo para la determinación de xantatos por gravimetría y espectroscopía de UV-vis.

- Gravimetría: Consiste en procedimientos analíticos basados en mediciones de peso. Los métodos gravimétricos se dividen en dos: de precipitación y de volatilización. En los métodos de precipitación, el precipitado obtenido se pesa en balanza analítica después de una filtración, lavado y tratamiento térmico adecuado. En los métodos de volatilización el analito se volatiliza a una temperatura, se pesa el residuo y por diferencia se determina el peso del analito (Riaño, 2007).

Linch (1951) desarrolló un método para determinar la pureza de xantatos y ditionocarbamatos en solución acuosa. Su método se basó en disolver los colectores en alcohol para valorarlos con una solución de yodo y una vez formado el precipitado se dejó cristalizar para ser pesado posteriormente. El método sólo pudo ser aplicado para ditionocarbamatos puros.



Ashworth (1980) determinó la concentración de xantato etílico a través de la precipitación química del xantato con sulfuro de níquel. La técnica consistió en hidrolizar al xantato etílico durante unos minutos y posteriormente añadir el sulfuro para la formación del precipitado, se dejó reposar durante 20 min para ser filtrado y secado, posteriormente se pesó para conocer la cantidad remanente en solución. La desventaja de este método fue el tiempo de análisis y el control de temperatura para el secado del precipitado para no descomponer la muestra.

- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés): Es la técnica más utilizada para la separación y análisis cuantitativo de compuestos orgánicos no volátiles. El sistema de HPLC consiste básicamente en un sistema de distribución del disolvente para la fase móvil, una válvula de inyección de la muestra, una columna de alta presión, un detector y un ordenador para el control del sistema. Como regla general, la mayoría de las separaciones cromatográficas se logran ajustando la polaridad del analito con la de la fase estacionaria (columnas empacadas) y usando luego una fase móvil de polaridad diferente. Si se tuvieran polaridades semejantes del analito y la fase estacionaria, los tiempos de retención aumentan haciendo un análisis lento para las muestras (Skoog y col., 1997).

Eggers y Rüssel. (1983) determinaron las concentraciones de xantato a partir de la formación de complejos con cationes metálicos, el problema que enfrentaron fue la descomposición de las muestras, ya que la fase estacionaria y la fase móvil cuentan con su propia polaridad desplazando a los ligandos del xantato, además de la volatilización de los complejos debido al efecto de la temperatura, sin embargo, probaron con fases inversas en las que la fase móvil no contenía componentes polares como el agua. Trabajaron en un intervalo de concentraciones de 0.005 – 0.01mg/L, probando en diferentes fases móviles y columnas empacadas, tomando más tiempo para establecer flujo de inyección, estructura química de la muestra y temperatura de trabajo para evitar descomposición de los complejos.

Barnes y Pohlandt-Watson (1993) desarrollaron métodos para separar las señales de diversos xantatos en solución, logrando determinar las concentraciones en un



intervalo de 0.01 a 0.1 mg/L, tuvieron que ajustar parámetros físicos y químicos de las columnas y determinar los componentes de la fase móvil para mejores resultados. Se dieron a la tarea de evitar la descomposición del xantato en solución utilizando un buffer de pH 7 en la mayoría de las soluciones preparadas. A pesar de ser una técnica eficiente para la identificación cualitativa y cuantitativa de los compuestos, hasta la fecha es una técnica que requiere de mucha calibración previa para cada análisis, tomando una considerable cantidad de tiempo establecer el flujo de la solución, las proporciones de la fase móvil, la polaridad de la columna, temperatura, y evitar la degradación del xantato.

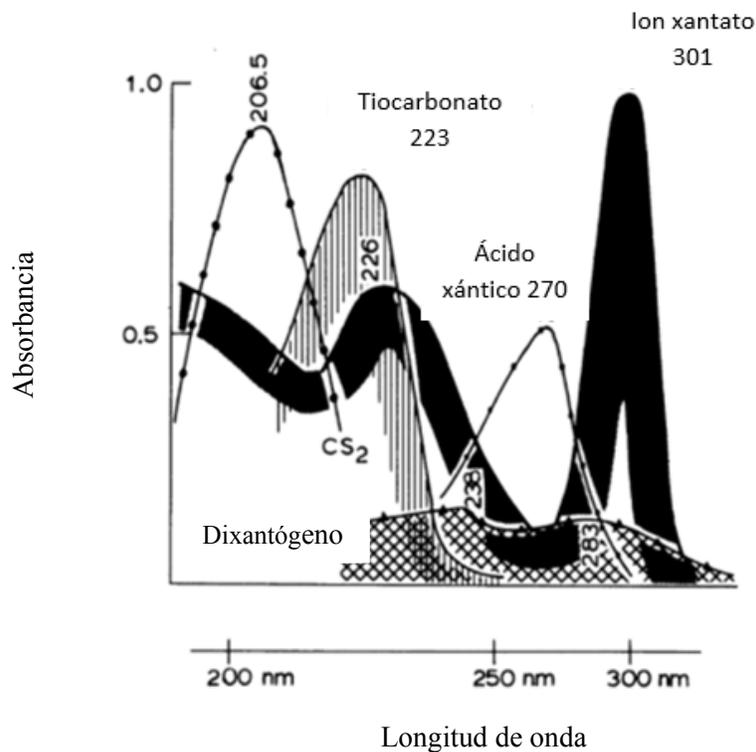
- Espectroscopía de UV-vis: En esta técnica las moléculas absorben radiación electromagnética en la región ultravioleta y visible del espectro, dando lugar a la excitación de un electrón desde un orbital molecular de baja energía a un orbital molecular vacío de alta energía. Las mediciones se basan en la ley de Lambert – Beer comúnmente utilizada en el análisis cuantitativo, ya que relaciona la absorción de la radiación con la concentración de un compuesto en disolución (Gutsche y Pasto, 1978).

Hao y col. (2008) determinaron la concentración de los xantatos etílico, butílico y amílico de grado industrial en pruebas de flotación por medio de la técnica de espectroscopía de UV-vis, utilizando un filtro con tamaño de poro de 8µm para filtrar 1.5 mL de la pulpa de la celda de flotación con ayuda de una bomba peristáltica. Las soluciones se conservaron en medios alcalinos para evitar la descomposición de los xantatos. El intervalo de concentraciones detectado fue 0.05 a 0.25 mM, la desventaja de este método fue que detectó la presencia de otros reactivos en la solución y no se pudieron eliminar las interferencias.

La técnica de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) es la más utilizada para determinar la concentración de xantatos, así como los productos de las reacciones de descomposición de los xantatos alcalinos en solución acuosa. Las especies que pueden ser identificadas y cuantificadas por análisis de UV-vis son (Leja, 1982):



- Ion xantato ( $\text{ROCS}_2^-$ ): absorbe a longitudes de onda de 301 y 226 nm, con los respectivos valores de  $\epsilon = \sim 17,500$  (para 301 nm) y 8,750 (para 226 nm)  $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$  (figura 3).
- Ácido xántico ( $\text{ROCS}_2\text{H}$ ): este compuesto absorbe a  $\sim 270$  nm; la posición de la máxima absorción y el valor del coeficiente de extinción  $\epsilon$  son afectados por los disolventes, por ejemplo, en agua, 270 nm y  $\sim 10,700$   $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$ , y en iso-octano, 268 nm y 9,772  $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$ . Debido a que el ácido xántico se descompone fácilmente formando un alcohol y  $\text{CS}_2$  que es un producto volátil, las mediciones se deben llevar a cabo en una celda óptica cerrada.
- Ion monotiocarbonato ( $\text{RO}_2\text{CS}^-$ ): absorbe a una longitud de onda de 221-223 nm con un valor de  $\epsilon = 12,200\text{—}13,300$   $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$ .
- Bisulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ): absorbe a 206.5 nm con un valor de  $\epsilon = 60,000\text{--}70,000$   $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$ .
- Dixantógeno, ( $\text{ROCS}_2$ ), es producto de oxidación del ion xantato, absorbe a dos longitudes de onda, a 283 nm con un valor de  $\epsilon = 8,600$   $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$  y a 238 nm con un valor de  $\epsilon = 17,800$   $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$ . Debido a la muy baja solubilidad del etil dixantógeno en agua ( $\sim 1.25 \times 10^{-5}$  mol/L), su determinación cuantitativa debe ser llevada a cabo solamente después de su extracción en hexano.



**Figura 3** Espectro UV-vis de las especies de xantato en solución que pueden ser detectadas antes y después de sus reacciones de oxidación y descomposición. (Modificado de Leja, 1982).

#### 1.4.2 Métodos electroquímicos para la determinación de xantatos

Dado que en este trabajo fue de interés desarrollar un método electroquímico, a continuación, se mencionan algunos trabajos realizados para el estudio de la determinación de xantatos.

- 1) Polarografía: Es un método de análisis en el que la solución a analizar se somete a electrólisis en condiciones especiales, de forma que la curva representativa de la intensidad de corriente en función del voltaje revela la composición cualitativa y cuantitativa de dicha solución. El método utiliza como electrodo de trabajo un electrodo líquido, generalmente de gotas de mercurio, cuya superficie se renueva periódicamente de acuerdo con la vida de la gota (Costa, 2005).

Sun y Holzmann (1957) establecieron que los xantatos se pueden determinar polarográficamente en celdas de flotación mediante el uso de un electrolito soporte



de cloruro de potasio/sodio y un electrodo de gota de mercurio. Los iones que podrían interferir generalmente están presentes en cantidades demasiado pequeñas como para causar interferencias. El método ha sido aplicado a algunos xantatos y es probablemente aplicable a todos los xantatos solubles en agua. El tiempo necesario para completar una determinación es de media hora.

Leppinen y Vahtila (1986) determinaron xantatos y tiofosfatos en presencia de sulfuros comúnmente encontrados en la flotación de minerales sulfurados. Estudiaron los colectores xantato de etilo, dietil fosfato y difenil ditiofosfato. El problema fue que obtuvieron diferentes picos con las distintas concentraciones de los analitos, incluso si se maneja una sola concentración, por lo que, la altura y área del pico podrían no ser dependientes de la concentración. Para determinar simultáneamente los sulfuros con los colectores, propusieron que se debe obtener un polarograma del sulfuro en condiciones normales y después ajustar el pH a 5.3 con ácido acético para remover los sulfuros en forma de  $H_2S$ . Los sulfuros pueden ser analizados en un intervalo de concentraciones de  $1 \times 10^{-6}$  a  $5 \times 10^{-4}M$  y pueden ser determinados simultáneamente con el xantato de etilo o el ditiofosfato. La desventaja de este método es que los xantatos se descomponen en condiciones ácidas, por lo que, algunos de ellos se perderán durante la remoción del sulfuro.

Ivaska y Leppinen (1986) estudiaron la adsorción del xantato etílico y el dietil ditiofosfato sobre la superficie de  $Cu_2S$ , pero tuvieron problemas al intentar calibrar e interpretar la información debido a que ocurren reacciones redox sobre la superficie del electrodo de mercurio. El método se calibró en un intervalo de concentraciones de  $10^{-7}$  a  $10^{-5} M$  para los colectores y las muestras provinieron de una planta de flotación. Ningún colector fue detectado en las muestras analizadas debido a que las muestras se analizaban un día después de ser recolectadas y el colector se degrada con el tiempo.

- 2) Electroforesis capilar: En esta técnica las muestras se separan en un tubo capilar de aproximadamente  $50 \mu m$  de diámetro y 50 cm de longitud, de sílice fundido relleno con un tampón y en el cual se aplica un elevado voltaje (10 – 30 kV). La muestra se coloca en un extremo del capilar y se sitúa un detector, normalmente un



espectrofotómetro, en el otro extremo. La separación de los componentes de la muestra se basa en la carga, tamaño e hidrofobicidad. El flujo electro-osmótico es importante debido al intenso campo eléctrico, de modo que el movimiento del tampón hacia el cátodo arrastra todas las moléculas. La electroforesis capilar en cierto modo es similar a las técnicas de HPLC (González, 2010).

Hissner y col. (1999) desarrollaron un método electroforético para la determinación de xantato etílico, isopropílico y hexílico en solución de boratos a pH 8.8, el tiempo de separación de los compuestos fue de 12 min. La detección de los compuestos se realizó con un detector acoplado de UV-vis obteniendo límites de concentración de 0.4 a 1.5 mg/L. Para mejorar los límites de detección fue necesario analizar la inyección y volumen de la muestra y las dimensiones del tubo capilar. La desventaja del método es que debe acoplarse a otra técnica para terminar el análisis, siendo HPLC y la espectroscopia de UV-vis las mejores para la obtención de resultados.

- 3) Potenciometría: Se basa en la medición de la diferencia de potencial entre un electrodo indicador y uno de referencia en una celda electroquímica y a partir de esa medición determina directa o indirectamente la concentración de los iones de la sustancia que se investiga (Osejos y col., 2018).

Cabrera y col. (2001) produjeron un electrodo de ion selectivo para xantato isopropílico. Este tipo de electrodo tiene un disco de polímero que contiene un intercambiador líquido iónico y esto sirve como una membrana entre la solución y la solución de referencia. Estas membranas presentaron un límite de detección en intervalo de concentraciones de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  M. Se utilizó un electrodo de calomel como electrodo de referencia, mientras no existan interferencias de iones cloruro, nitrato, carbonato o acetato, se puede detectar la señal del isobutil xantato y el isopropil xantato, por lo que la desventaja es que no diferencia entre xantatos de diferentes tamaños de cadena, por lo que este tipo de electrodo solo puede ser usado en procesos donde las condiciones que se manejen sean de un solo tipo de xantato.



Huang y col. (1998) desarrollaron una técnica semejante, pero con una membrana elaborada del complejo xantato isobutil-trioctildodecilamonio. El electrodo se calibró en un intervalo de concentraciones de  $10^{-1}$  a  $10^{-6}$  M. Los resultados de detección con el electrodo fueron comparados con la técnica de espectroscopía de UV-vis y se encontró un error del 2%. Concluyeron que se detecta mejor con el electrodo de membrana elaborada a partir del complejo que con el método de UV-vis debido a que las muestras analizadas por UV-vis necesitan ser filtradas y los xantatos pueden descomponerse en ese período de tiempo, con el electrodo esto no pasa debido a que la lectura es in-situ.

- 4) Voltamperometría cíclica: consiste en analizar la respuesta del sistema en estudio respecto del potencial aplicado en ausencia de agitación. La relación entre la corriente y el potencial es una función complicada, que depende del tiempo y de una variedad de parámetros fisicoquímicos, tales como la velocidad de barrido, los coeficientes de difusión de las especies involucradas, la geometría de la celda y la temperatura. Esta técnica permite información cualitativa sobre un sistema, obteniendo datos sobre la reversibilidad de la reacción, la localización de los potenciales de cada proceso y la presencia de procesos acoplados, tales como adsorción, desorción, reacciones químicas acopladas, etc. (Bard y col., 2000).

Kopanica y col. (1990) emplearon un método de inyección en flujo utilizando un electrodo de pasta de carbón modificado con sílica gel como detector y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, el intervalo de concentraciones fue de 0.6 a 60  $\mu$ M. A pesar de tener 20 determinaciones por hora, se necesita reactivar la superficie del sensor para restaurar su sensibilidad, para lo cual se requirieron tres barridos entre -0.15 a 0.9 V a una velocidad de 0.5V/s.

En la tabla 3 se muestra un breve resumen de algunas técnicas de análisis reportadas para determinar xantatos.



**Tabla 3** Comparación de resultados entre las técnicas mencionadas

| Método                      | Analito   | Preparación de muestra   | Tiempo de análisis | Sensibilidad         | Pros y Contras   | Ref                             |
|-----------------------------|---|--|--------------------|----------------------|--|---------------------------------|
| HPLC Fase normal y reversa  | Xantato   | Derivación de dixantógeno o compuesto  | 10-20 min.         | 0.005 mg/L           | Se pueden analizar varios compuestos a la vez. Derivados generan más complejos   | Eggers y Rüssel (1983)          |
| HPLC interacción de iones   | Xantato y sus productos de oxidación                                  | Se deben remover los sólidos por filtración  | 8-16 min.          | 0.01-0.1 mg/L        | Se pueden analizar varios compuestos a la vez  | Barnes y Pohlandt-Watson (1993) |
| Voltamperometría cíclica    | XEK   | Preparar los electrodos de pasta de carbón   | 15 – 60 min.       | 0.6 a 60 $\mu$ M     | Las mediciones son rápidas, pero la preparación de los electrodos de pasta toma tiempo   | Koppanica y col. (1990)         |
| Potenciometría              | Xantato isopropílico  | Elaboración de un electrodo a partir de una membrana polimérica  | instantánea        | 0.0004 - 0.0005 mg/L | Rápido mientras no exista interferencia de aniones. No presenta selectividad.  | Cabrera y col. (2001)           |
| Espectroscopía UV-vis       | Todo tipo de colectores   | Eliminación de los sólidos absorbidos por UV   | 0.5 min.           | 0.2 mg/L             | Rápido, pero da la sumatoria de la muestra en el espectro  | Hao y col. (2008)               |
| Yodometría                  | Etil, Isopropil, Isobutil xantato. Ácido xántico Dietiltionocarbamato | Preparación, estandarización de acetonitrilo y yoduro.   | 20 min – 30 min.   | 0.010-0.040 mg/L     | Mediciones simples y precisos. Descomposición del colector con ácido del medio. Descomposición de la solución de yodo.               | Verma y Kumar (1976).           |
| Gravimetría                 | Xantatos Ditionocarbamatos  | Cristalización del precipitado.  | 30min – 50min      | %                    | Puede determinar la pureza de algunos reactivos. El control de la temperatura es importante.   | Ashworth (1980).                |
| Capilaridad electroforética | Xantato etílico, isopropílico y hexílico                              | Preparación de soluciones a pH 8 para conservar los xantatos y selección del volumen de muestra a tomar. | 12 min.            | 0.4 -1.5 mg/L        | Necesita acoplarse a otras técnicas para terminar el análisis.   | Hissner y col. (1999)           |
| Polarografía                | Xantato de etilo, dietil y difenil fosfato                            | Ajuste de pH para remover los sulfuros.  | 20 min.            | 0.0004 mg/L          | Se puede descomponer el xantato durante la remoción del sulfuro y pueden ocurrir otros procesos redox sobre el electrodo de mercurio | Leppinen y Vatila (1986).       |



### *1.5 Sensores Electroquímicos*

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

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

- Físicos: Dispositivos que detectan cambios en parámetros físicos (temperatura, presión, flujo de masa, etc.)
- Químicos: Detectan cambios de pH, concentración, composición, etc. (Ristic, 1994).

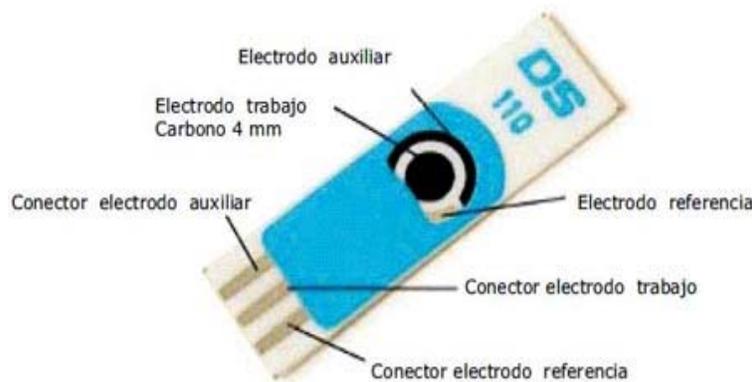
Actualmente la mayor parte de sensores utilizados para el control de procesos industriales son físicos, pero la necesidad de obtener información química ha favorecido la investigación y el desarrollo de este tipo de sensores (Graber y col., 1990).

Entre los sensores químicos, los electroquímicos, en los que el elemento transductor basa su respuesta en la medida de una propiedad eléctrica generada en un sistema electródico (potencial, corriente, relación de corriente potencial), son los más estudiados. Según la técnica electroquímica utilizada, se dividen en conductimétricos, potenciométricos y amperométricos. Este tipo de transductores se caracteriza por su robustez, su sencilla y económica fabricación, su amplio rango de linealidad y cortos tiempos de respuesta (Domínguez y col., 2007).

Para los sensores potenciométricos, un equilibrio local se establece en la interfase del sensor, donde se mide la diferencia de potencial en condiciones de circuito abierto entre un electrodo de trabajo y uno de referencia (Göpel y col., 1991). Los sensores amperométricos se basan en el uso de un potencial aplicado entre una referencia y un electrodo de trabajo, para causar la oxidación o reducción de una especie electroactiva; la corriente se mide (Thévenot y col., 2001). Por otro lado, los sensores conductimétricos están involucrados en los cambios de conductividad eléctrica de una película o de un material a granel, cuya conductividad se ve afectada por el analito presente a una serie de frecuencias (McNeil y col., 1995).

### *Sensores con nanopartículas*

Dentro de los electrodos miniaturizados se encuentran los sistemas de electrodos screen printing o electrodos serigrafiados (figura 4). Un sistema de electrodos serigrafiados es una pequeña tarjeta donde se encuentra un circuito eléctrico integrado que consiste en el arreglo de electrodos en sí, junto a contactos eléctricos para su conexión al sistema de medida. Los primeros trabajos con electrodos serigrafiados aparecieron en la década de los 90, por lo que es una tecnología relativamente moderna. En la actualidad se aplican para el análisis en ámbitos tan variados como el industrial, medioambiental, agroalimentario y farmacéutico (Martín y col., 2013).



**Figura 4** Sistema de electrodos serigrafiado

Esencialmente, el proceso de fabricación de los electrodos serigrafiados consiste en la deposición de una tinta de material conductor sobre un sustrato determinado utilizando una plantilla con la geometría deseada. A continuación, se procede con una etapa de secado y de curado a 30°C durante 30 min, por último, se recubre con un aislante para dejar libre solamente las conexiones y el área de trabajo del electrodo.

La miniaturización y las posibilidades de fabricación de sensores con carácter desechable surgidas en los últimos años se presentan como una atractiva alternativa a la utilización de electrodos convencionales. Las principales ventajas de estos dispositivos son (Domínguez y col., 2007):



- **Bajo costo:** el precio de estos dispositivos, al poder ser producidos en masa de forma automatizada, es relativamente bajo. Por esta razón, poseen un carácter desechable.
- **Flexibilidad del diseño:** el diseño del dispositivo serigrafiado puede ser personalizado, y, por lo tanto, adaptarse a las necesidades del cliente. Por otro lado, la gran variedad de materiales usados para su fabricación permite su aplicación para resolver diferentes problemas analíticos.
- **Tamaño pequeño:** son dispositivos muy pequeños, portables y que pueden ser manejados fácilmente. Estas características junto a la sencilla instrumentación necesaria para emplearlos en análisis electroquímico, permite su utilización en análisis en línea, sin tener que transportar las muestras al laboratorio. Otra ventaja relacionada con su tamaño es que se utilizan bajos volúmenes de muestra, alrededor de 50  $\mu\text{L}$  o menos, que se depositan sobre la tarjeta.
- **Posibilidad de modificaciones:** la superficie de los electrodos serigrafiados puede ser fácilmente modificada con otro tipo de sustancias para la mejora de sus propiedades o para la resolución de un problema analítico determinado.

Facilitan el trabajo experimental debido a que poseen un sistema de tres electrodos en un solo dispositivo (contraelectrodo, electrodo de referencia y electrodo de trabajo), el área del electrodo de trabajo se encuentra desde milímetros o incluso micras lo que hace que tengan mayor aplicación en áreas biológicas ya que pueden analizar “*in situ*” procesos tales como el metabolismo de la célula. Una desventaja de estos dispositivos es que, al llevar a cabo el serigrafiado (ya que cuentan con conexiones delgadas), se podrían generar errores en la precisión (Honeychurch y col., 2012).

Se tienen antecedentes bibliográficos donde se reporta el desarrollo de sensores electroquímicos serigrafiados modificados con nanopartículas para determinar compuestos orgánicos, los cuales se describen a continuación:

Beristain y col. (2009) realizaron un estudio sobre el desarrollo de electrodos de pasta de carbono modificados con nanopartículas de Fe(II)/ftalocianina (nanoFePc), así como el uso de técnicas electroanalíticas como voltamperometría de pulso diferencial y espectroscopía de



impedancia electroquímica. Dichas técnicas fueron empleadas para medir la electrodeposición de nanopartículas y establecer condiciones de trabajo de los electrodos. El interés de este estudio se debió a que las nanopartículas confieren a los electrodos propiedades como buena sensibilidad, reproducibilidad y estabilidad para determinar concentraciones de sustancias tóxicas, por lo tanto, permiten determinar la hibridación de DNA y compuestos orgánicos.

Eguílaz y col. (2011) presentaron un método para la modificación de electrodos metálicos con matrices electroconductoras tridimensionales con nanopartículas de oro, los cuales se emplearon como soportes para la inmovilización de enzimas redox y la posterior construcción de biosensores enzimáticos. Las mediciones se realizaban *in-situ*. Sobre estos sensores se estudiaron procesos controlados por difusión utilizando cuatro especies electroactivas: p-aminofenol, ferricianuro, hidroquinona y dopamina. Se compararon las diferentes propiedades de los transductores obtenidos: área electródica, sensibilidad, capacidad de la doble capa y constante de velocidad de transferencia electrónica.

Tashdjian y col. (2013) desarrollaron un sensor electroquímico serigrafiado, con el objetivo de analizar tiourea en soluciones de lixiviación de desechos de aparatos eléctricos y electrónicos, que contienen cantidades significativas de tiourea y cobre. El sensor se modificó utilizando nanopartículas de plata (nps Ag) depositadas sobre la superficie del electrodo de trabajo. Su rendimiento fue estudiado en una solución de lixiviación sintética (similar a la del proceso industrial), la alta afinidad de tiourea por la superficie de las nps de Ag se utilizó como mecanismo sensor. Las nps Ag se sintetizan y luego son suspendidas en una matriz polimérica preparada a partir de la interacción entre un polímero electroactivo (polialilamina) y un agente tensoactivo (dodecilsulfato de sodio), y esta mezcla se deposita sobre sensores electroquímicos serigrafiados de carbono. El contenido de tiourea en el electrolito se determina por medio de una curva de calibración que relaciona la concentración de tiourea con la resistencia que está ofrece a la transferencia de carga de la reacción de reducción de cobre, la cual es determinada por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Viswanath y col. (2016) establecieron un método para determinar la concentración de creatinina, elaborando un biosensor. Se modificó la superficie de un electrodo de grafeno con



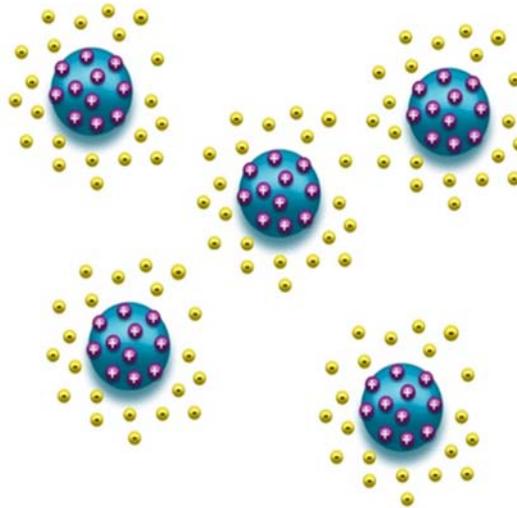
nanopartículas de plata. La corriente de pico anódica de las nanopartículas de plata disminuye cuando la concentración de creatinina aumenta. La adsorción de creatinina sobre las nanopartículas de plata se confirmó a través de diversas técnicas: espectroscopía de UV-vis, impedancia electroquímica, voltamperometría cíclica, y microscopia electrónica de transmisión y de barrido. El límite de detección para el biosensor fue de 10 pM a 120 pM y puede detectar creatinina en presencia de otras moléculas interferentes tales como glucosa, ácido ascórbico, ácido úrico y urea.

Abellán y col. (2017) desarrollaron un sensor electroquímico serigrafado, cuya superficie de trabajo fue modificada con nanopartículas de platino sobre carbono, el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl. El biosensor funciona para cuantificar glucosa en transpiración y glucosa en sangre, teniendo un límite de detección de 0 mM a 0.9 mM. La cuantificación de glucosa se determinó midiendo la reducción de  $H_2O_2$  a partir de la técnica de cronoamperometría, utilizando la enzima glucosa oxidasa inmovilizada sobre las nanopartículas de platino depositadas en el grafito. Los resultados obtenidos se compararon con un glucómetro, encontrándose pocas diferencias por lo que el biosensor es competitivo para la cuantificación continua de glucosa en transpiración.

### ***1.6 Sulfuros metálicos como nanopartículas***

Una nanopartícula tiene una dimensión menor a 100 nm, puede ser sintetizada y modificada químicamente. Actualmente las nanopartículas son un área de intensa investigación científica, debido a una amplia variedad de aplicaciones potenciales en los campos biomédicos, ópticos, y electrónicos (Feldheim y Foss., 2002). Son de gran interés científico, ya que son un puente entre las estructuras atómicas o moleculares. La preparación y el empleo de superficies electrónicas nanoestructuradas constituyen una línea de investigación de gran interés y actividad en electroanálisis. En este contexto se circunscribe la deposición o inclusión de nanopartículas metálicas en soportes de interés por sus posibles propiedades superficiales y aplicaciones prácticas. Los coloides son representativos de las nanopartículas ya que éstas necesitan ser estables en solución con el fin de evitar la agregación, las nanopartículas deben encontrarse dispersas en una solución y de forma homogénea (Guerrero y col., 2010) (figura 5).

En este estudio se ha prestado una especial atención a la síntesis de nanopartículas de sulfuros metálicos por ser aquellas que presentan un mayor potencial para su aplicación en la detección de xantatos.



**Figura 5** Dispersión de nanopartículas en solución (Guerrero y col., 2010)

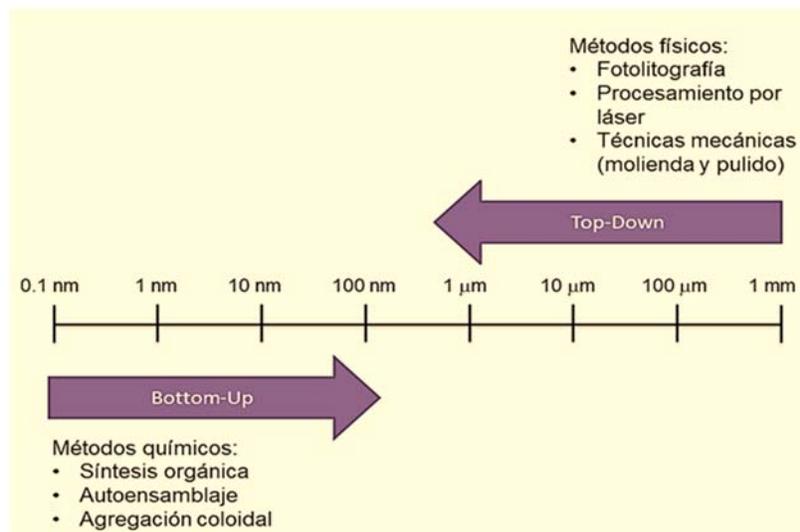
En el proceso de flotación, los sulfuros metálicos presentan una gran afinidad por el xantato, así que se optó por trabajar con nanopartículas de sulfuros metálicos. Estas nanopartículas semiconductoras son libres de producir complejos con el ion xantato al ser añadido al proceso. Los xantatos pueden existir como complejos solubles o de baja solubilidad. Se ha encontrado que los xantatos forman complejos con una relación estequiométrica 1:1 con los siguientes metales:  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ .

Eggers y Rüssel (1983) estudiaron los complejos de xantato con metales y encontraron que algunos disolventes hacen que se descompongan rápidamente los complejos, para el  $Fe^{3+}$  y  $Zn^{2+}$  la descomposición es rápida aún a bajas temperaturas, mientras que para  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  los complejos son más estables y sólo se descomponen a temperaturas altas.

Esta información es de gran utilidad ya que se cuenta con un sistema a temperatura ambiente y se garantiza que este factor no afectará a las nanopartículas semiconductoras propuestas, y será posible determinar cuáles podrían ser más convenientes para la determinación de xantatos.

La preparación de nanopartículas se puede lograr principalmente desde dos perspectivas (algunos de estos métodos se mencionan en la figura 6):

1. Top-Down: Partiendo del material volumétrico reduciendo su tamaño a escala nanométrica por medios físicos.
2. Bottom-Up: Mediante el ensamblaje de átomos o partículas por métodos químicos.



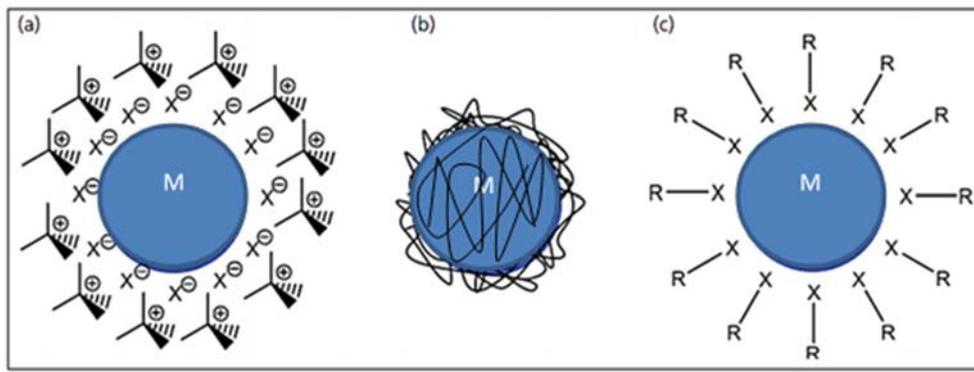
**Figura 6** Métodos físicos y químicos para la preparación de nanopartículas (Koch, 2002).

Tomando como punto de partida el enfoque Bottom-Up, el método de síntesis de nanopartículas metálicas o semiconductoras más común, consiste en la reacción de una sal metálica con un agente reductor o precipitante, respectivamente. Para este estudio, se utilizan como agentes precipitantes  $\text{Na}_2\text{S}$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Este tipo de síntesis resulta en la formación de núcleos, seguida de un crecimiento de la partícula por coalescencia.

Debido a su tamaño, las partículas nanométricas presentan una elevada área superficial con respecto al volumen, lo cual suele conducir a la aglomeración debido a fuerzas de van der Waals, con el objetivo de minimizar la energía interfacial. Para conseguir una dispersión estable, es necesario prevenir la aglomeración desde la síntesis (Cookson, 2012). Esto se

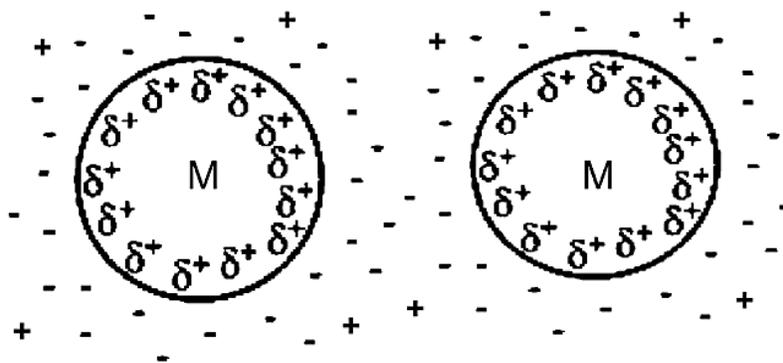
puede lograr mediante dos tipos de estabilización, que incluyen el uso de surfactantes, polímeros o ligandos (figuras 7 y 8):

1. Estabilización estérica (figura 6): Se refiere al uso de agentes, como pueden ser polímeros, que se adhieren a la superficie de las nanopartículas, disminuyendo la tensión interfacial evitando la aglomeración.
2. Estabilización electrostática (figura 7): Resulta de las interacciones entre las capas eléctricas externas de las partículas (surfactantes, ligandos).



**Figura 7** Representación esquemática de los diferentes agentes estabilizantes, (a) surfactante, (b) polímero, (c) ligando (Cookson, 2012).

Entre los agentes estabilizantes más utilizados se encuentra el alcohol polivinílico, la polivinilpirrolidona, ácidos carboxílicos, celulosa, alcanotioles, entre otros (Seoudi y col., 2011).

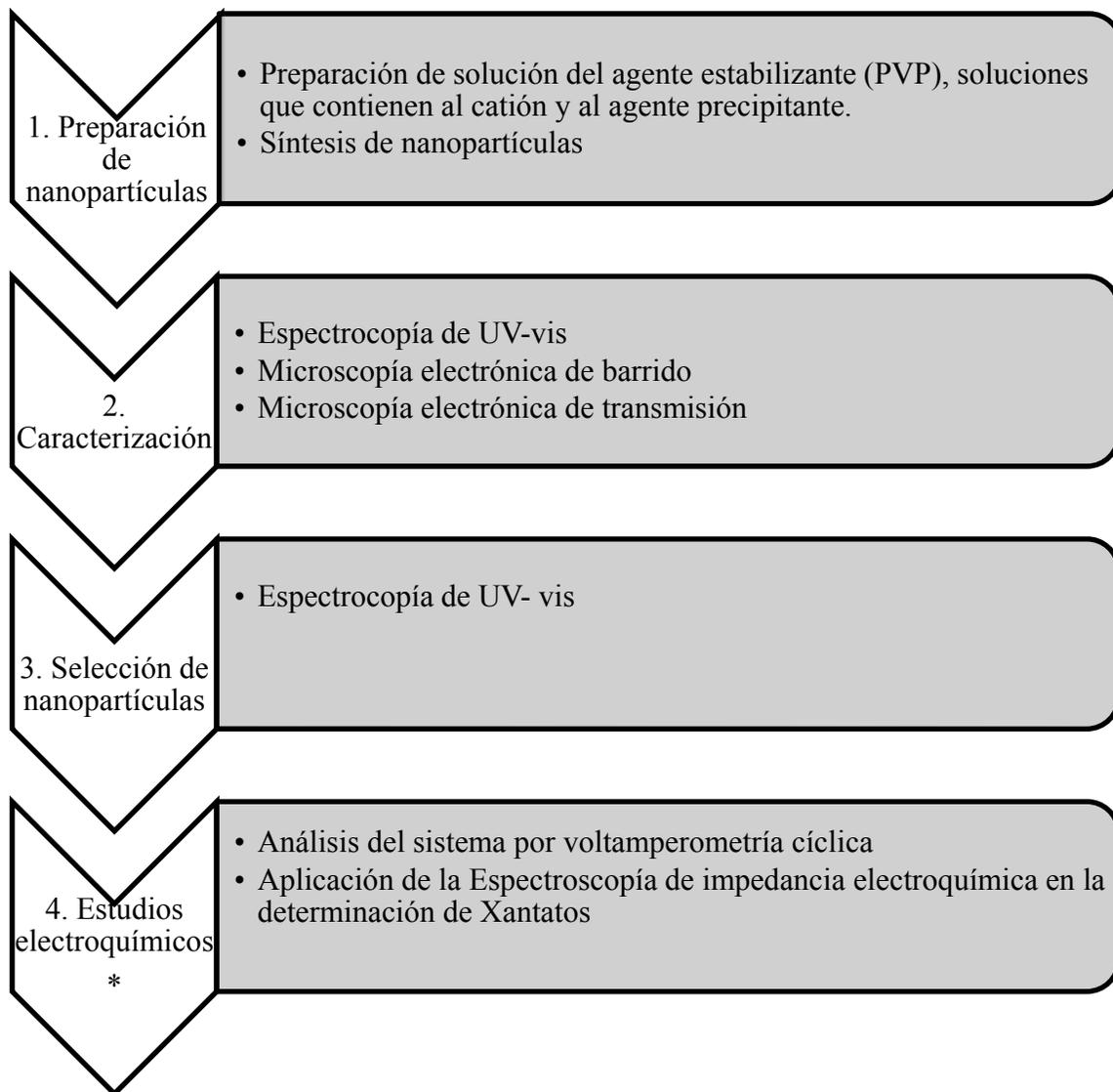


**Figura 8** Representación esquemática de la estabilización electrostática de las partículas nanométricas (Ott y Finke., 2007).



## 2. Metodología para la síntesis de nanopartículas y modificación de la superficie de sensores electroquímicos con nanopartículas y polímero.

La metodología que fue utilizada para este trabajo se presenta en el diagrama de flujo de la figura 9.



\*Esta sección se desarrolló para dos tipos de sensores según se describe en la sección 2.5

**Figura 9** Metodología experimental general



### ***2.1 Materiales empleados en la síntesis de nps, modificación de electrodos y su caracterización***

Las soluciones empleadas fueron preparadas con agua desionizada con conductividad de 18 M $\Omega$  – cm, obtenida de un desionizador Barnstead E-pure D4641.

Para la síntesis de las nanopartículas de sulfuros metálicos (PbS, ZnS, CuS, Ag<sub>2</sub>S y CdS) los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Para preparar las soluciones del agente estabilizante se utilizó polivinilpirrolidona (PVP), para la solución del agente precursor se utilizaron los reactivos Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub> y CdSO<sub>4</sub> de la marca FERMONT y la preparación de la solución de agente precipitante se realizó empleando Na<sub>2</sub>S grado reactivo.

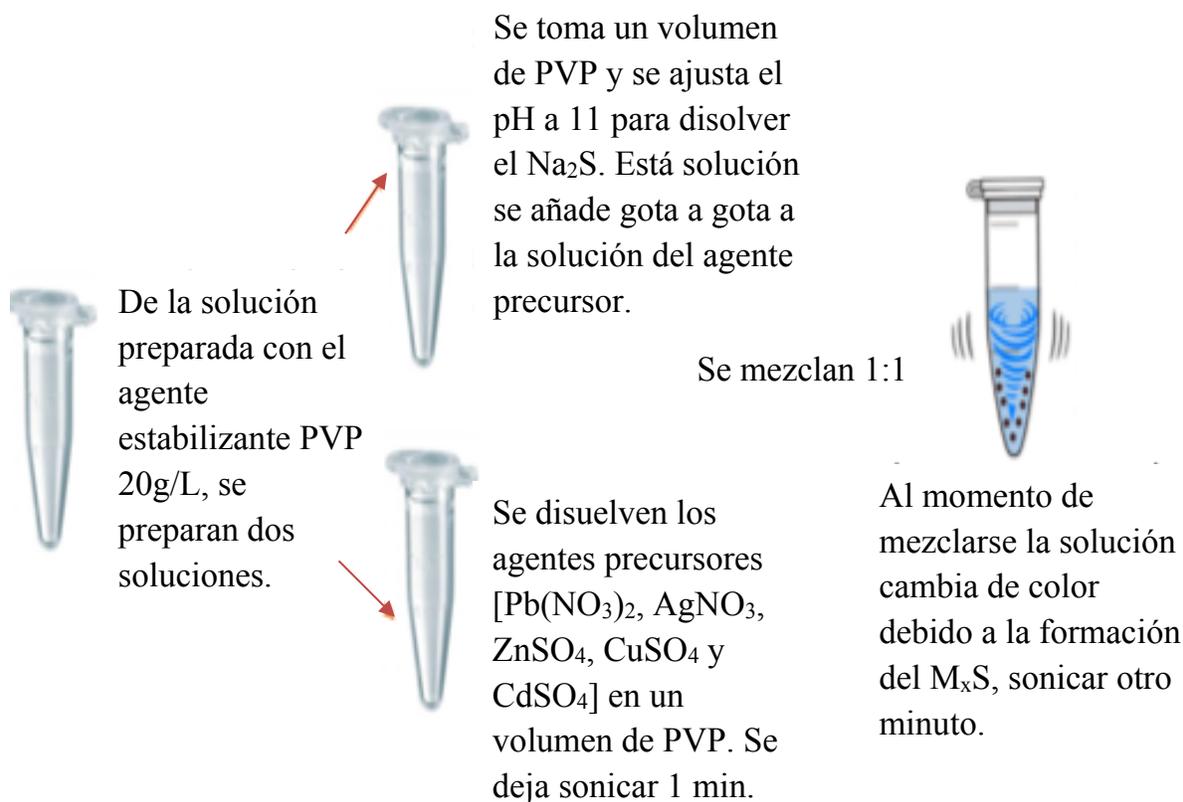
Para la preparación del polímero electroactivo polialilamina, que se utilizó para adherir las nps de los sulfuros metálicos a la superficie de los sensores, como regulador de pH se utilizó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y como agente tensoactivo dodecil sulfato de sodio (SDS).

El colector empleado fue xantato etílico de potasio (XEK)  $\geq$  90% de pureza según la hoja de seguridad y para evitar su degradación en solución se reguló el pH con NaOH.

### ***2. 2 Procedimiento para la síntesis de nanopartículas***

Para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas se comenzó con la preparación de la solución del agente estabilizante PVP a una concentración de 20g/L. Para disolver la PVP se colocó la cantidad necesaria en un vaso de precipitado y se dejó en baño ultrasónico durante 5 min, posteriormente la solución se aforó en matraz volumétrico.

A partir de esta solución se tomó un volumen de 10 mL cuyo pH fue modificado a 11 para disolver el agente precipitante Na<sub>2</sub>S y otro volumen de 10 mL se utilizó para disolver el agente precursor de cada catión (0.02 M para CdSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub> y 0.0025 M para CdSO<sub>4</sub> y Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Una vez obtenida la solución del agente precursor se sonicó durante 1 min para después agregar gota a gota el agente precipitante hasta alcanzar una proporción 1:1, con una agitación de 1 min para la obtención de las nanopartículas en forma de sulfuros metálicos (M<sub>x</sub>S) (figura 10).



**Figura 10** Procedimiento para la síntesis de cada una de las nanopartículas de sulfuros metálicos

### 2.3 Caracterización de las nanopartículas de sulfuros metálicos

La caracterización de las nanopartículas de sulfuros metálicos se realizó mediante las técnicas de espectroscopía UV-vis, microscopía electrónica de barrido (MEB) usando un Dual Beam FEI-Helios Nanolab 600 acoplado con detector de dispersión de rayos X (EDS) para microanálisis, y por microscopía electrónica de transmisión (MET) usando un microscopio JEM-1230 (120kV).

Para la caracterización se tomaron en cuenta las condiciones siguientes:

- Espectroscopía UV-vis: con una micropipeta se tomó una alícuota de  $2\mu\text{L}$  de nanopartículas sulfuradas y se diluyó en 2 mL de agua desionizada con el fin de evitar ruido en la señal del equipo, se utilizó una celda de cuarzo de sección transversal de 1 cm y 4 mL de capacidad. Se determinó la estabilidad de las nanopartículas con



respecto al tiempo (24, 48, 72 y 96 horas). Los espectros se obtuvieron en un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 700 nm.

- MET: con una micropipeta se tomó una alícuota de 10  $\mu$ L de cada una de las dispersiones de las nanopartículas sulfuradas y se colocó sobre una rejilla de cobre permitiendo el secado de la solución. Se obtuvieron las micrografías donde se midió el tamaño de las nanopartículas y llevó a cabo el microanálisis para corroborar la formación del sulfuro metálico. Se utilizó un voltaje de aceleración de 120 kV.
- MEB: Sobre la superficie de los electrodos Dropsens y Donflex se realizó microanálisis antes y después de la modificación con nanopartículas, se obtuvieron imágenes para verificar la adecuada dispersión de las nanopartículas sobre los electrodos. Se utilizó un voltaje de aceleración de 20 kV.

#### ***2.4 Procedimiento de evaluación para el sistema de xantato etílico de potasio con nanopartículas de sulfuros metálicos por medio de espectroscopía UV-vis.***

En la industria de flotación de sulfuros metálicos, los xantatos se encuentran en concentraciones cercanas a 1mM, por lo que las mediciones se realizaron en condiciones de igual concentración. Como punto de partida se realizaron diluciones de la solución de XEK 1mM para obtener los espectros de absorción de las nps sulfuradas y analizar si en esas concentraciones diluidas se presentaban interacciones entre ambos componentes.

Se preparó una solución 1mM de XEK y se agregó NaOH con la intención de regular el pH entre 11-12 para evitar la hidrólisis del xantato, después se realizaron diluciones a concentraciones que presentaron una señal definida en el equipo, es decir, los límites en los que es posible interpretar los resultados (0.5, 0.1, 0.05, 0.01 y 0.005 mM).

Con el fin de establecer qué nanopartículas de sulfuros metálicos eran las adecuadas para la determinación del XEK, se realizó un estudio por espectrofotometría de UV-vis que consistió en tomar con una micropipeta una alícuota de 2  $\mu$ L de las nanopartículas para mantenerlas dispersas en agua desionizada y se les añadió una concentración conocida de XEK (0.05 mM



con esa concentración fue suficiente para ver la interacción), con el propósito de seleccionar las nps que tendrían respuesta ante la presencia de iones xantato.

### ***2.5 Adhesión y modificación de la superficie del electrodo de trabajo con polialilamina y las nanopartículas sulfuradas en los sensores serigrafados.***

El polímero electroactivo que fijó a las nps de sulfuros metálicos sobre la superficie de grafito de los sensores Dropsens y Donflex se preparó en un tubo Eppendorf de 2 mL con 500 $\mu$ L de H<sub>2</sub>O de agua desionizada, y 500 $\mu$ L de solución del polímero polialilamina (PAA) (686 mg en 50 mL de agua, se ajustó el pH a 7 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se añadieron 5 mg de dodecil sulfato de sodio (SDS) con agitación manual hasta que se observó una mezcla homogénea).

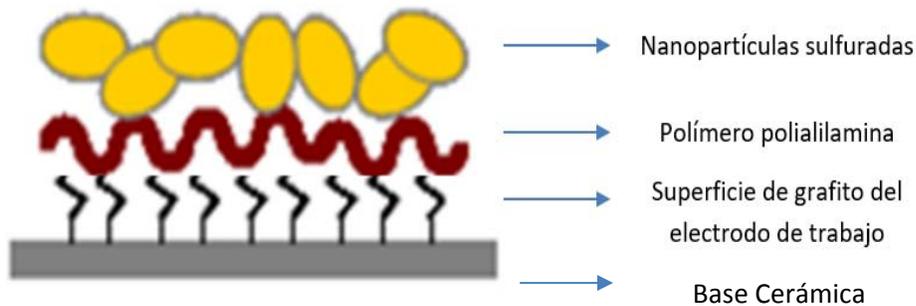
Se colocó una capa del polímero con una concentración determinada de nanopartículas sulfuradas para la modificación de la superficie del electrodo de grafito.

Para la aplicación de la mezcla del polímero con las nanopartículas sobre la superficie de los electrodos de grafito se consideraron las dimensiones de la superficie del electrodo para colocar una alícuota de la mezcla cuyo volumen ocupó toda la superficie, sin que el líquido se desplazara hacia el contra-electrodo. Debido a que la superficie del electrodo de grafito presenta una geometría circular (disco) la técnica para fijar el polímero fue en espiral, de tal forma que se cubriera toda la superficie sin dejar espacios libres, que permitieran la interferencia del sustrato de grafito (figura 11). Para el secado de la superficie de los sensores marca Dropsens y Donflex, se colocaron en estufa a 50°C durante 30 min.



**Figura 11** Modificación del electrodo de trabajo Dropsens, donde la alícuota debe colocarse en forma de espiral para que cubra toda la superficie.

La superficie modificada de los electrodos de trabajo se muestra esquematizada en la figura 12, la cual representa el orden de adhesión de PAA y nanopartículas sulfuradas.



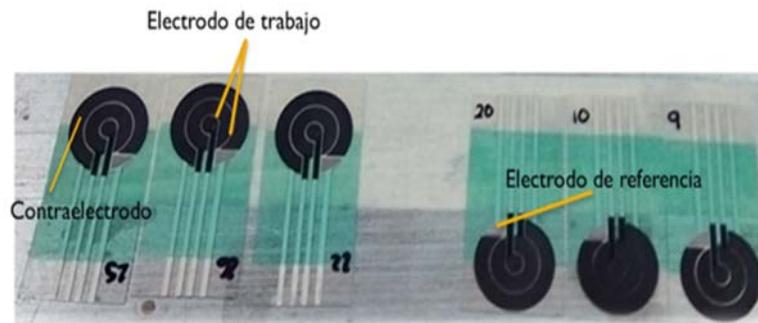
**Figura 12** Nanopartículas adheridas al polímero PAA sobre la superficie del electrodo.

A pesar de las diferencias físicas de ambos sensores, el sistema de detección tiene el mismo objetivo, obtener una señal electroquímica debida a la interacción del XEK con las nanopartículas adheridas a la superficie que permitan la cuantificación del xantato por medio de la espectroscopía de impedancia electroquímica. Los sensores y su funcionamiento se describirán en la sección 3.1.

### 3. Descripción de técnicas electroquímicas empleadas y equipo electroquímico empleado

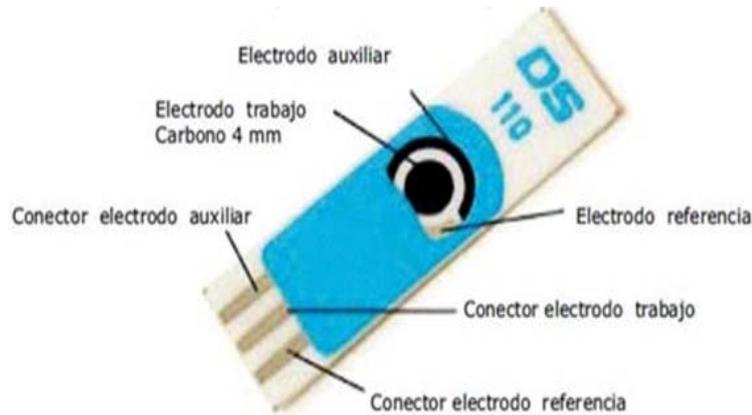
#### 3.1 Materiales y equipo para análisis electroquímico

El sistema de electrodos consistió en un arreglo de tres electrodos denominado como sensor electroquímico serigrafiado. Por causas de evaluación en su desempeño y de disponibilidad se utilizaron dos marcas de sensores electroquímicos serigrafiados: “Donflex” y “Dropsens”, construidos de material diferente, los “Donflex” cuentan con una base de acetato, el electrodo de trabajo y el contraelectrodo son de carbono mientras que el electrodo de referencia es de plata, al igual que los contactos eléctricos (figura 13).



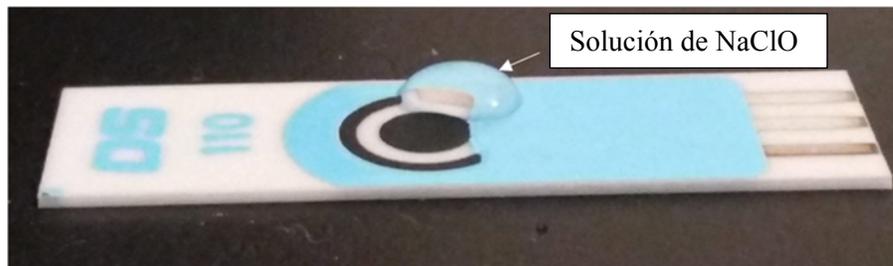
**Figura 13** Sensor electroquímico marca Donflex.

Los sensores “Dropsens” cuentan con una base de cerámica, con serigrafía de cada electrodo similar a la de los “Donflex” (figura 14).



**Figura 14** Sensor electroquímico marca Dropsens, ([www.dropsens.com](http://www.dropsens.com))

A la tintura de plata que sirve como electrodo de referencia se le colocó una gota de hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) durante 10 min y posteriormente se removió con agua desionizada, la plata se oxidó y se obtuvo  $\text{AgCl}$ , con lo que se generó un electrodo de referencia tipo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . La figura 15 presenta dicha modificación para la marca Dropsens, este mismo procedimiento se realizó para la marca Donflex.



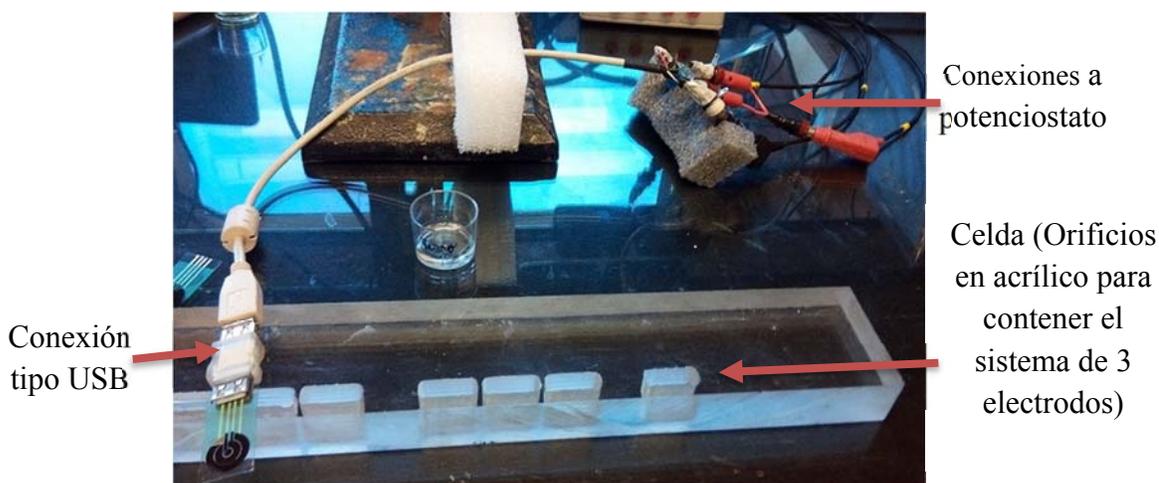
**Figura 15** Modificación del electrodo de plata con  $\text{NaClO}$  en el sensor Dropsens

### ***3.2 Esquema de evaluación de interacción entre componentes del sistema de detección de XEK***

Las condiciones experimentales se desarrollaron en el Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE, Buenos Aires), durante una estancia de colaboración con un grupo de trabajo que se especializa en la investigación del uso de sensores electroquímicos y evalúa su respuesta por medio de técnicas electroquímicas. Las condiciones de análisis establecidas en dicha estancia fueron las siguientes:

Las pruebas electroquímicas para los sensores serigrafados fueron realizadas en una placa de acrílico con orificios rectangulares diseñadas para que la profundidad de estos permitiera cubrir el área de electrodos sin afectar las conexiones eléctricas de cada sensor, pudiendo así contener 3mL de solución (Figura 16). La solución utilizada consistió en un electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$  0.1 M) conteniendo  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  como especie electroactiva.

Se consideró el tipo de conexión al potenciostato encargado de medir las señales electroquímicas. Para los sensores Donflex, se trabajó con un cable con una conexión tipo USB el cuál fue correspondiente para los electrodos del sensor, debido a que era un dispositivo relativamente nuevo no se contó con un cable comercial (figura16).



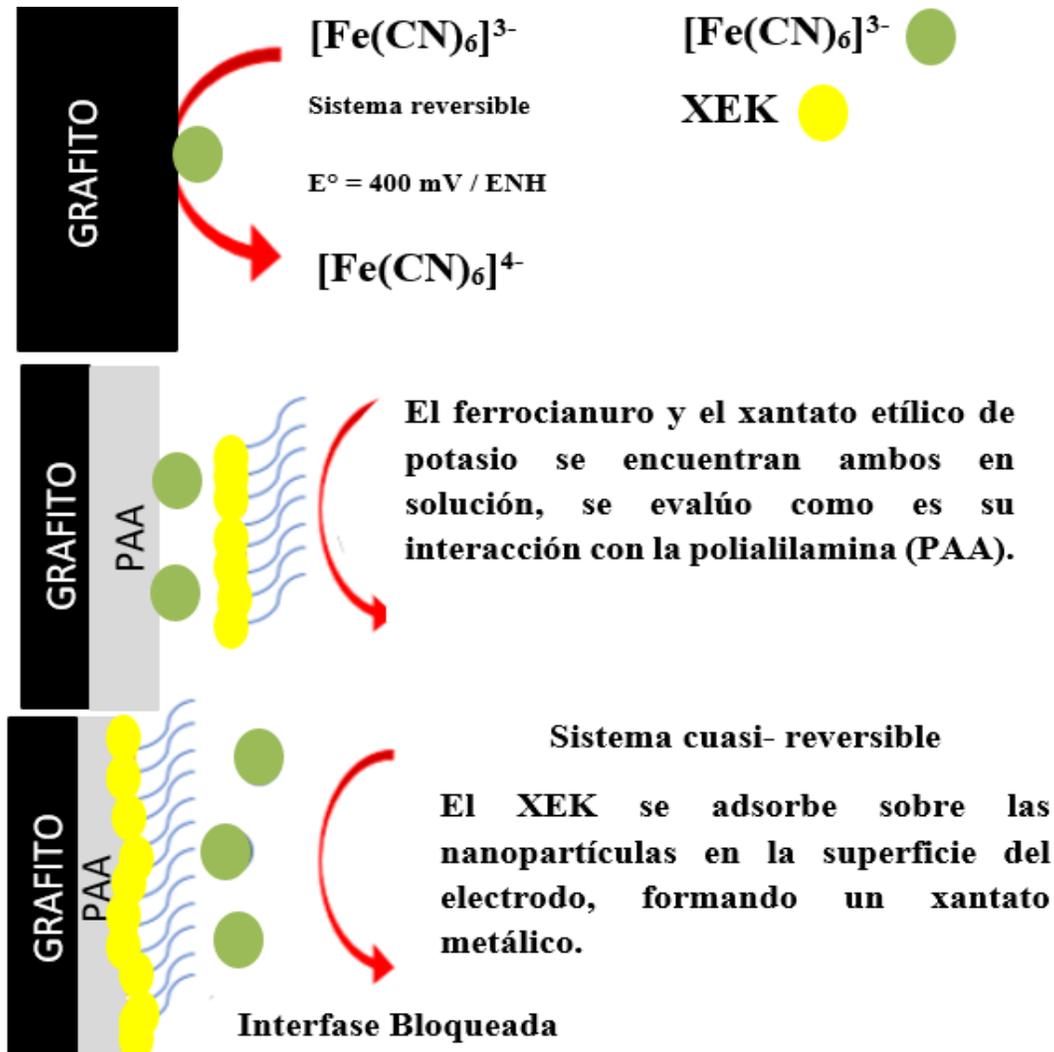
**Figura 16** Sistema de medición con conexión tipo USB para el sensor Donflex.

Para el electrodo Dropsens se utilizó un sistema de conexión específico fabricado por el mismo proveedor de los electrodos (figura 17).



**Figura 17** Sistema de conexión del electrodo Dropsens (Metrohm DropSense, s. f.)

Con el fin de establecer un esquema de análisis de la interacción entre las nanopartículas de los sulfuros metálicos con el XEK, se consideró necesario evaluar la respuesta del  $K_4[Fe(CN)_6]$  10mM en el medio electrolítico  $KNO_3$  0.1M. Dicha especie presenta una respuesta voltamperométrica reversible típica, por lo cual se le considera como un estándar electroquímico para medios acuosos. Se consideró que su respuesta puede verse influenciada por la presencia de XEK en la interfase del electrodo y el medio electrolítico. Asimismo, se consideró necesario evaluar sistemáticamente el efecto de cada uno de los componentes en la respuesta del par redox, tales como el polímero PAA y el mismo grafito. La figura 18 presenta la estrategia aplicada para la evaluación del sistema estudiado.



**Figura 18** Esquema de interacción del XEK con nps y su efecto en la reversibilidad del par ferro-ferri cianuro de potasio

Para evaluar la respuesta de los sensores bajo diferentes condiciones de potencial, se realizó un estudio por voltamperometría cíclica que permitió establecer los parámetros de análisis del sensor por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). El estudio de voltamperometría cíclica se llevó a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT30, los barridos de potencial se realizaron iniciando del potencial de corriente nula (PCN) (establecido después de 100 s a circuito abierto) en dirección anódica a 50 mV/s en una ventana de potencial de -0.6 a 0.9 V. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente (en promedio 20°C).



Posteriormente, por medio de EIS se analizó la interacción del sensor electroquímico Dropsens con el XEK, ya que se considera que las modificaciones en la superficie del electrodo logran cambiar los parámetros electroquímicos (capacitancia de la interfase y/o la resistencia a la transferencia de carga), lo cuales pueden emplearse como parámetros de detección del XEK.

Debido a que las nps montadas en los electrodos serigrafiados no presentaban una señal apreciable de oxidación - reducción, se emplearon electrodos de pasta de carbono (EPC) conteniendo partículas del sulfuro seleccionado para poder determinar el potencial en que se presentan las posibles reacciones e interacciones del sulfuro con el XEK. Los EPC son electrodos de grafito donde un material electroactivo es mezclado con un aglutinante orgánico hidrofóbico. Por lo tanto, las reacciones electroquímicas se llevan a cabo en la interfase electrodo electrolito (Ahlberg y Asbjörnsson., 1993). Además, son altamente sensibles por sus bajas corrientes residuales debido a un fenómeno de percolación entre la matriz de grafito y el material electroactivo (Nava y col., 2005).

El electrodo de pasta de carbón se obtuvo a partir de la mezcla de 0.8 g de grafito, 0.2 g de partículas sulfuradas preparadas sin estabilizante PVP, y como aglomerante no conductor se añadieron gotas de aceite de silicón. El mezclado se realizó hasta obtener una pasta firme que pudiera ser introducida dentro de una jeringa y desplazarse fácilmente dentro de ella. Como contacto eléctrico se empleó un alambre de platino sumergido en la pasta de la mezcla contenida en una jeringa. Las partículas del sulfuro metálico empleado fueron obtenidas a partir de una solución sobresaturada del ión metálico en presencia de  $\text{Na}_2\text{S}$ .

### ***3.3 Evaluación de los parámetros de medición por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés)***

El análisis por EIS se realizó en un detector de respuesta de frecuencia Princeton Applied Research ® utilizando el software PowerSine®. Se establecieron las siguientes condiciones buscando favorecer la interacción entre el XEK y las nanopartículas sulfuradas. A partir del potencial de 0.9 V determinado por el voltamperograma obtenido en el análisis de la



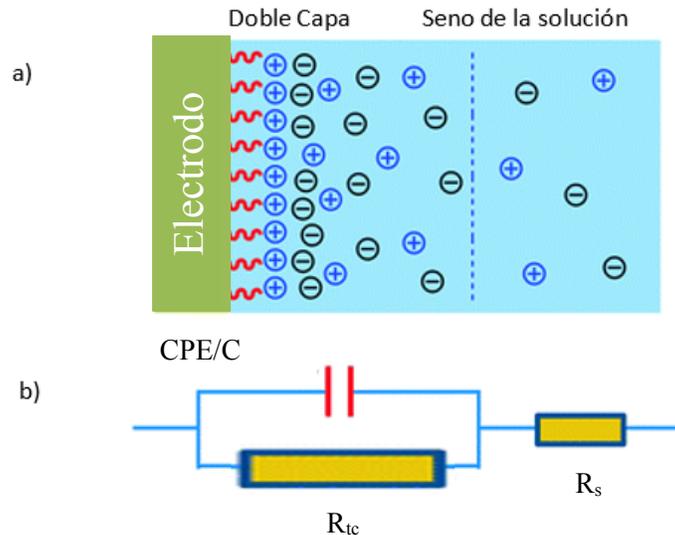
interacción entre las nanopartículas de los sulfuros metálicos con el XEK, se realizaron las pruebas de EIS. El electrolito fue una solución de  $\text{KNO}_3$  0.1 M y  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  10mM y una celda de acrílico de capacidad de 3 mL.

1. Se realizó un pretratamiento al sensor electroquímico modificado con el polímero y usando las nps seleccionadas, que consistió en aplicar un potencial de 0.9V durante un período de 100 segundos al sistema para favorecer la adsorción del XEK por oxidación del sulfuro metálico.
2. La EIS se llevó a cabo al potencial de equilibrio determinado en la voltamperometría cíclica, en un rango de frecuencia de 1Hz a 10kHz. En un solo sensor electroquímico se llevaron a cabo las mediciones para las distintas concentraciones de XEK (0 – 1mM). La consideración en este caso fue en función del incremento de XEK, la cantidad adsorbida de este incrementa.

Una vez obtenidos los resultados se desarrolló una técnica basada en el principio de adición de estándar, para obtener la concentración del xantato a partir de una curva de calibración, considerando que conforme aumenta la concentración de XEK, la resistencia a la transferencia de carga incrementa en el sistema, haciendo la suposición de que es debida a la adsorción de XEK sobre la superficie de las nanopartículas sulfuradas. Así se efectuaría la medida en una solución incógnita con contenido de XEK y dicho valor se extrapolaría en la curva de calibración obtenida.

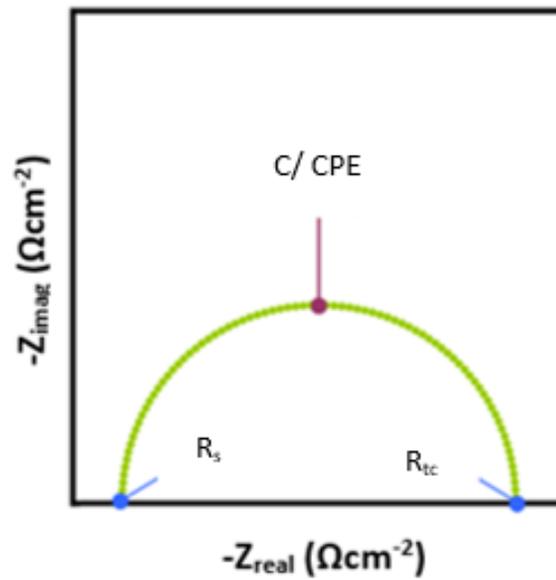
La técnica de EIS puede ser utilizada en el análisis de diversos procesos físicos y químicos que ocurren en la interfase electrodo/electrolito, y está basada en un tipo de resistencia compleja que se presenta en un flujo de corriente a través de un circuito conformado por resistores, capacitores o inductores en la interfase del electrodo (Park y Yoo, 2003). Como se observa en la figura 19 inciso a), existen contribuciones en el proceso electroquímico que se presentan durante la EIS como la doble capa sobre la superficie del electrodo que actúa como un capacitor. De acuerdo con Macdonald y Potter (1987), la EIS puede representarse mediante un circuito equivalente (figura 20), el cual contiene los elementos del sistema mencionados anteriormente. Para ajustar los datos a un circuito equivalente correspondiente al sistema interfacial en los sensores utilizados en el presente trabajo se tomaron los

parámetros obtenidos del diagrama de impedancia, que son la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ), la resistencia de la solución ( $R_s$ ) y el efecto de la doble capa en la superficie del electrodo (C).



**Figura 19** a) Contribuciones del proceso electroquímico en la superficie del electrodo b) representación de las contribuciones del proceso electroquímico mediante un circuito equivalente

La gráfica de Nyquist es la forma más usual de representar un diagrama de impedancia. Consisten en representar la parte de la impedancia imaginaria en negativo,  $-Z_{imag}$  ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ) frente a la parte real de la impedancia  $Z_{real}$  ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ). En la figura 20 se muestra un ejemplo de este tipo de representación. Del diagrama es posible obtener información útil sin necesidad de realizar ningún ajuste de los datos experimentales y determinar de forma sencilla la resistencia del electrolito,  $R_s$ , la resistencia de transferencia de carga,  $R_{tc}$ , y otros parámetros electroquímicos (González, 2013).



**Figura 20** Representación del espectro de impedancia mediante un diagrama de Nyquist, (González, 2013).

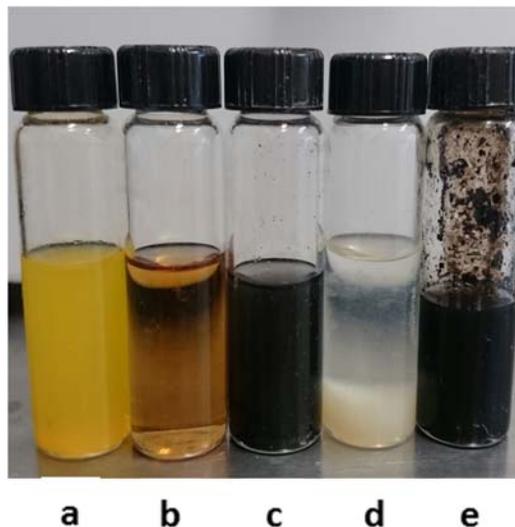
La interpretación de resultados se realizó a partir del ajuste de circuitos eléctricos equivalentes con el software Zvi®. Este método consistió en construir, mediante el uso de elementos eléctricos como condensadores, resistencias e inductancias, un circuito que ajuste su respuesta de impedancia a la obtenida del sistema experimental. Con los datos obtenidos para la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) se elaboró una curva de calibración para la determinación del XEK.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Caracterización de nanopartículas a través de la espectroscopía de UV-vis

Se prepararon las nanopartículas de los siguientes sulfuros metálicos: PbS, ZnS, CuS, Ag<sub>2</sub>S y CdS, mezclando las soluciones del agente precursor y el agente precipitante (ambas conteniendo el estabilizante PVP).

Se confirmó la estabilidad de las nanopartículas de Ag<sub>2</sub>S, CuS y CdS (figura 21, incisos a, b y c) ya que se observó homogeneidad en las soluciones, lo cual confirma que existe la dispersión y no se formaron precipitados, por otro lado, las nanopartículas de PbS después de ser sintetizadas precipitaron al instante por lo que no se consideraron una opción ya que era necesario mantener las nps en suspensión (figura 21, inciso e), también fueron descartadas las nanopartículas de ZnS (figura 21, inciso d) debido a que solo se mantuvieron suspendidas durante 2 min, además de necesitar activación previa para adsorber al xantato.



**Figura 21** Análisis visual de las nanopartículas de a) CdS, b) CuS, c) Ag<sub>2</sub>S, d) ZnS y e) PbS

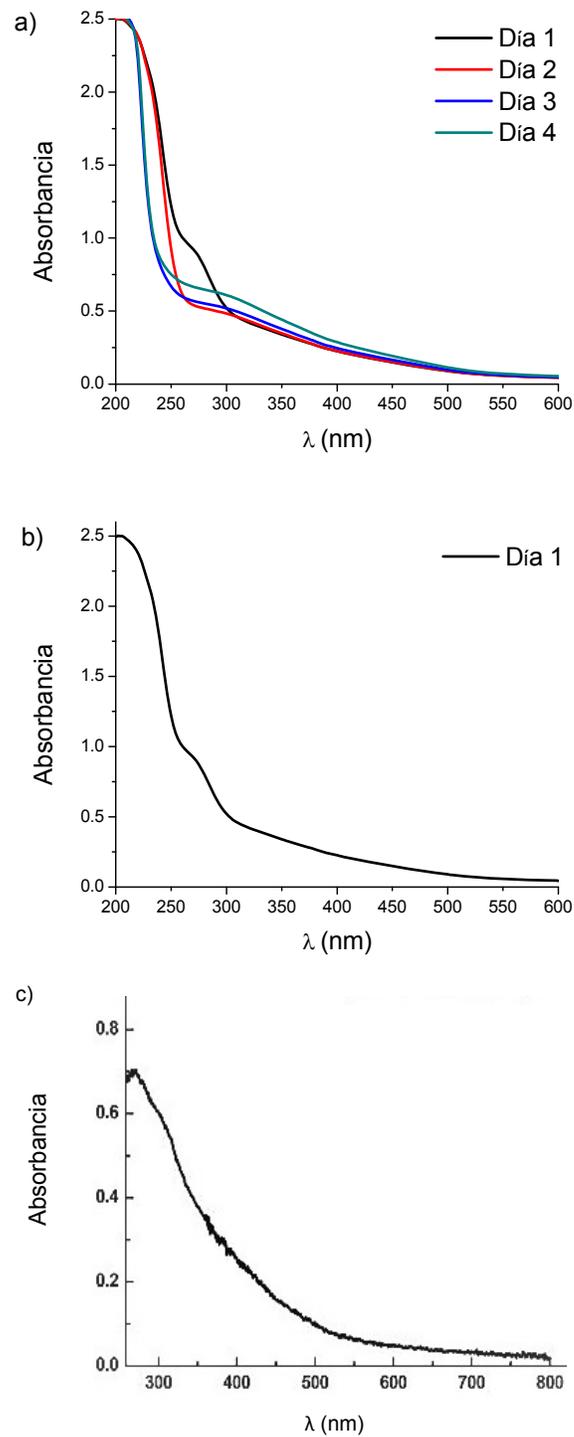
Durante el análisis de estabilidad de las dispersiones coloidales con respecto al tiempo, a través de la técnica de espectroscopía de UV-vis, se obtuvieron los espectros de las nanopartículas sulfuradas diariamente durante 4 días (cada 24 horas).



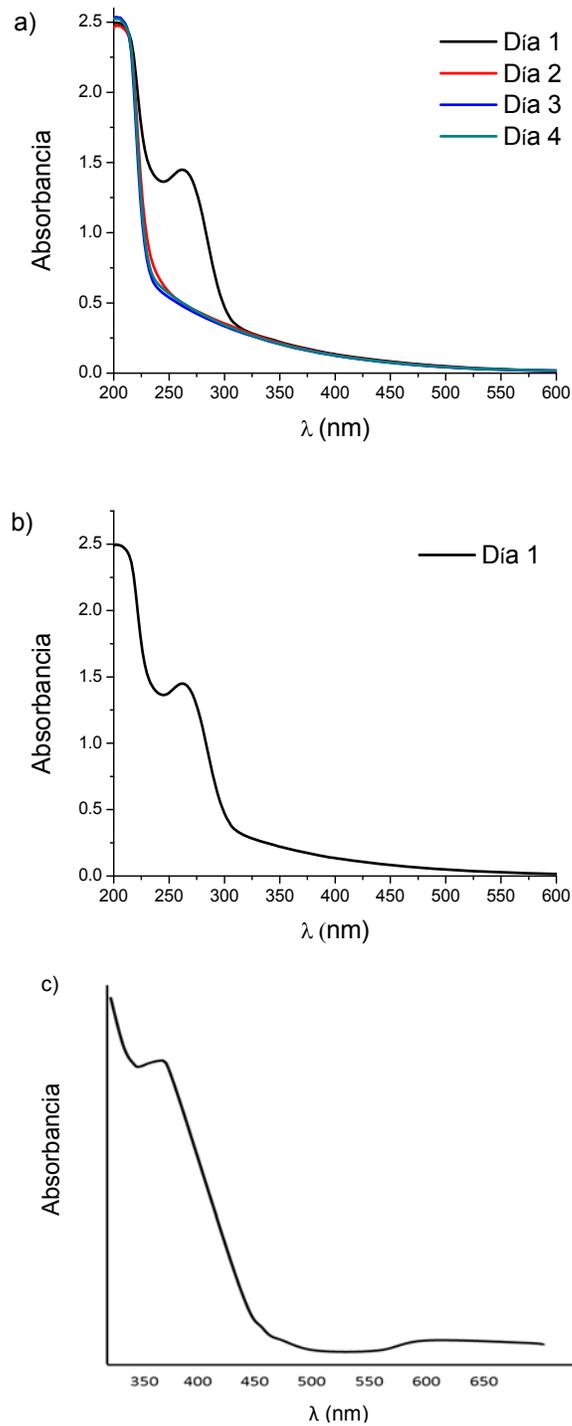
Los espectros obtenidos de las nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$  y  $\text{CdS}$  (figuras 22, 23 y 24) presentaron cambios a partir del segundo día, estos cambios se debieron posiblemente a un crecimiento de las nanopartículas o bien a la redisolución de algunas de estas. Tomando en cuenta esto se concluyó que las nanopartículas deben ser utilizadas el mismo día que se sintetizan.

Los espectros UV-vis obtenidos durante los 4 días para las nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , se presentan en la figura 22 inciso a) y b), comparándose con un espectro reportado en la literatura, figura 22 inciso c) (Aleali y col., 2011). En el espectro de las nps se observa un borde de absorción a una longitud de onda de 260 nm. Sadovnikov y col. (2016) realizaron estudios con nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{S}$  y mencionan que las nps presentan un pico de absorción en  $\sim 316\text{--}320$  nm, y asumieron que puede variar la intensidad de acuerdo con la cantidad de sulfuro de plata que se tenga en solución. Aleali y col. (2011) presentaron en su trabajo un espectro parecido pero desplazado hacia longitudes de onda mayores.

El espectro del día 1 para las nps de sulfuro de cobre, figura 23 inciso a) y b), presenta un máximo en 279 nm, comparable con la referencia bibliográfica (figura 23 inciso c), Yadav y Bajpai, 2017), autores que concluyeron que los espectros de absorción de sulfuro de cobre dependen de la fase estequiométrica. Los autores encontraron que el  $\text{CuS}$  muestra una fuerte absorción cerca de la región del IR, mientras que  $\text{Cu}_2\text{S}$  presenta una absorción débil alrededor de 450 nm y muestra desplazamiento hacia longitudes de onda mayores con respecto a  $\text{CuS}$ . La señal observada en el espectro del día 1 en 279 nm, desaparece en los espectros de los días siguientes, y los bordes de absorción se encuentran desplazados a longitudes de onda menores, indicando tamaños nanométricos. Nath y Kalita (2012) reportan que los espectros de absorción para sulfuro de cobre exhiben un pico de absorción en 364 nm y un hombro alrededor de 629 nm.



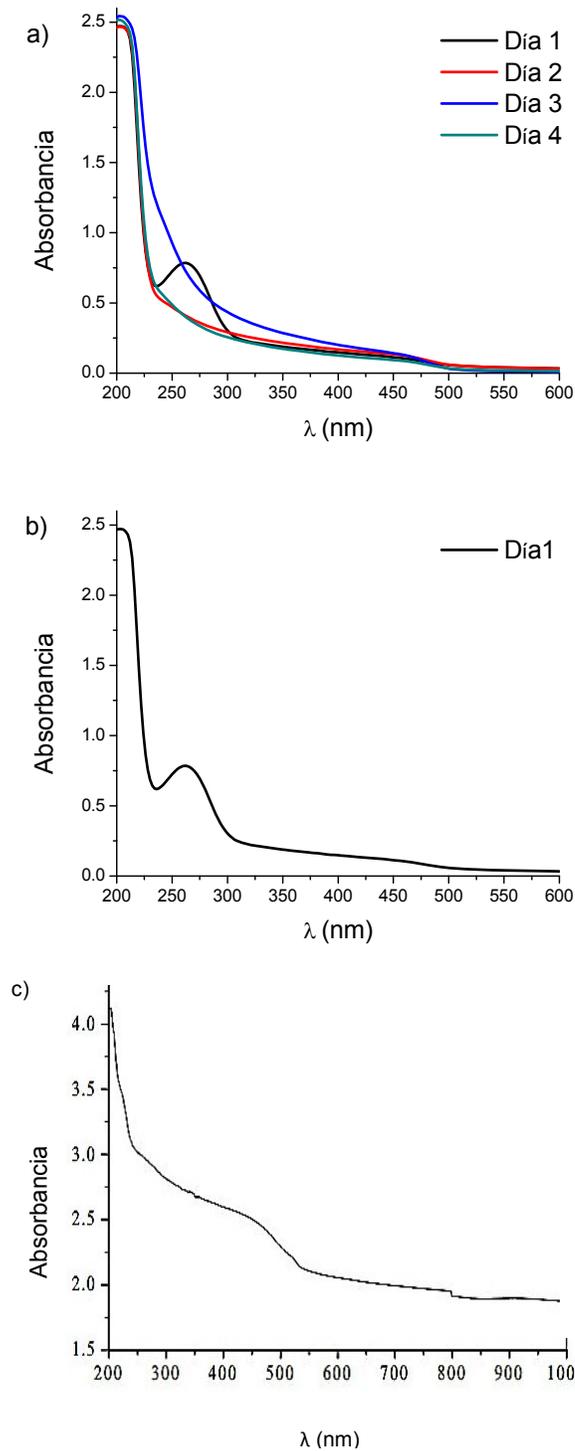
**Figura 22** Espectros UV-vis de nanopartículas de Ag<sub>2</sub>S obtenidos durante 4 días (a), espectro del día 1 (b), espectro reportado en literatura (c) (Aleali y col., 2011).



**Figura 23** Espectros UV-vis de nanopartículas de CuS obtenidos durante 4 días (a), espectro del día 1 (b), espectro reportado en literatura (c) (Nath y Kalita., 2012).



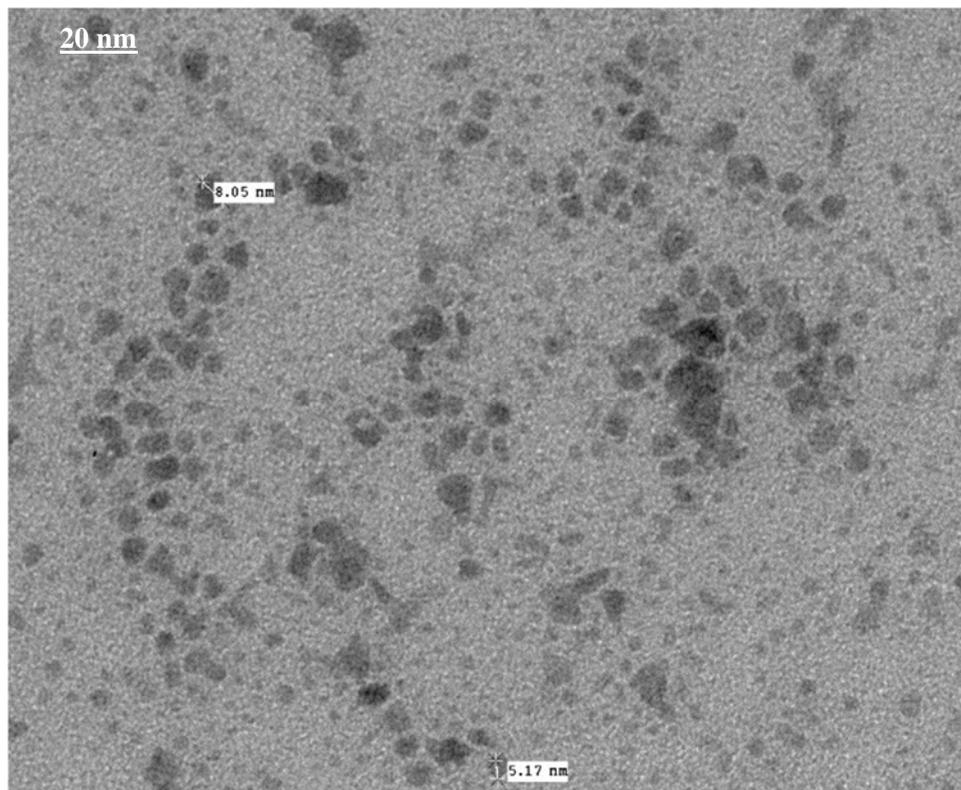
En el monitoreo de las nanopartículas de CdS del día 1 se pueden observar dos señales (figura 24 incisos a) y b), el borde se presenta en 236 nm y 420 nm, y se comparó con el reportado en la literatura (figura 24 inciso c), Mercy y col., 2013), donde se observa un borde absorción en 241 nm, desplazado hacia el azul y que puede atribuirse a efectos de cuantización de tamaño.



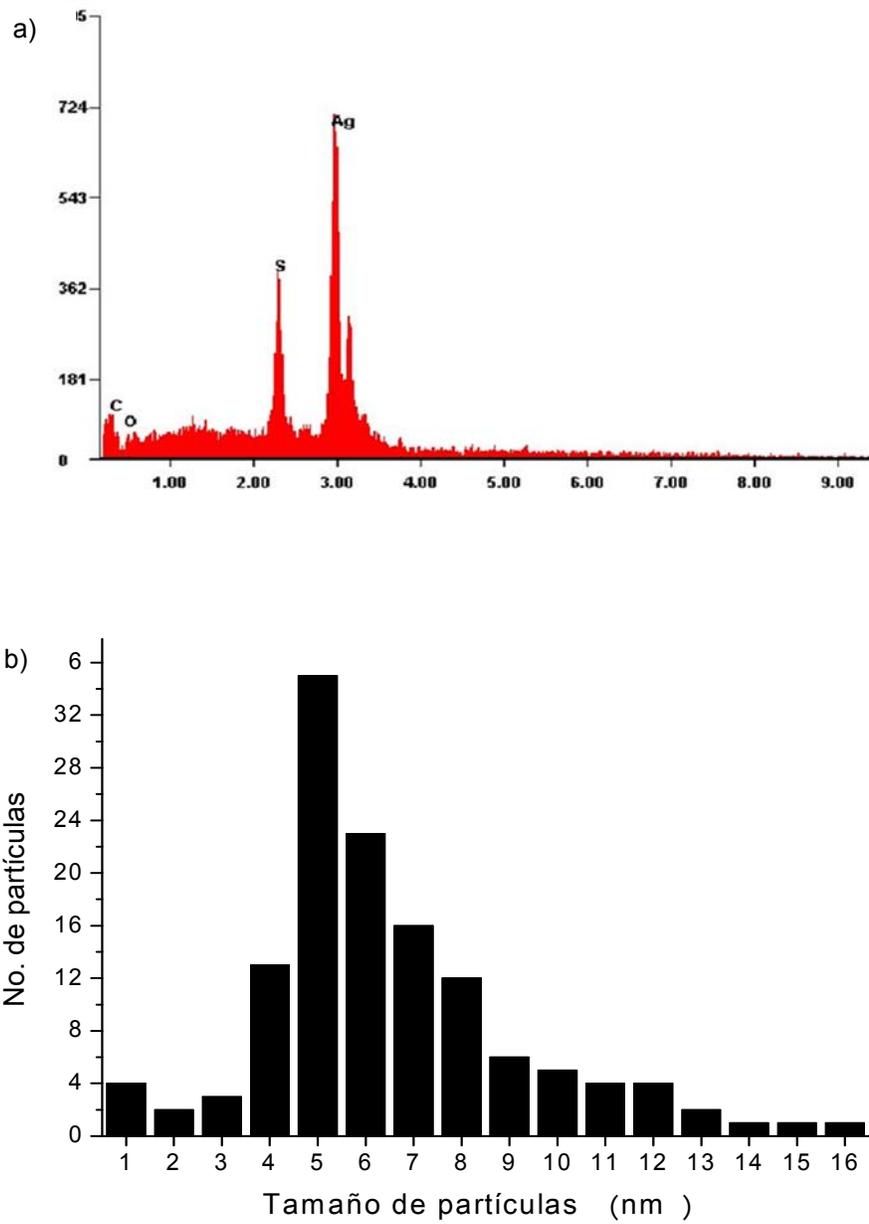
**Figura 24** Espectros UV-vis de nanopartículas de CdS obtenidos durante 4 días (a), espectro del día 1 (b), espectro reportado en literatura (c) (Mercy y col., 2013)

#### *4.2 Caracterización de nanopartículas por medio de la microscopía electrónica de transmisión*

Las micrografías de los sulfuros metálicos permitieron determinar la distribución y tamaño de las nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$  y  $\text{CdS}$  (figura 25, 27 y 29), y el microanálisis ayudó a confirmar su composición. Las nps de  $\text{Ag}_2\text{S}$  presentaron una morfología irregular cuyos tamaños se encuentran dentro de un intervalo de 1 a 16 nm (figura 25), el análisis puntual confirma la presencia de Ag y S (figura 26).

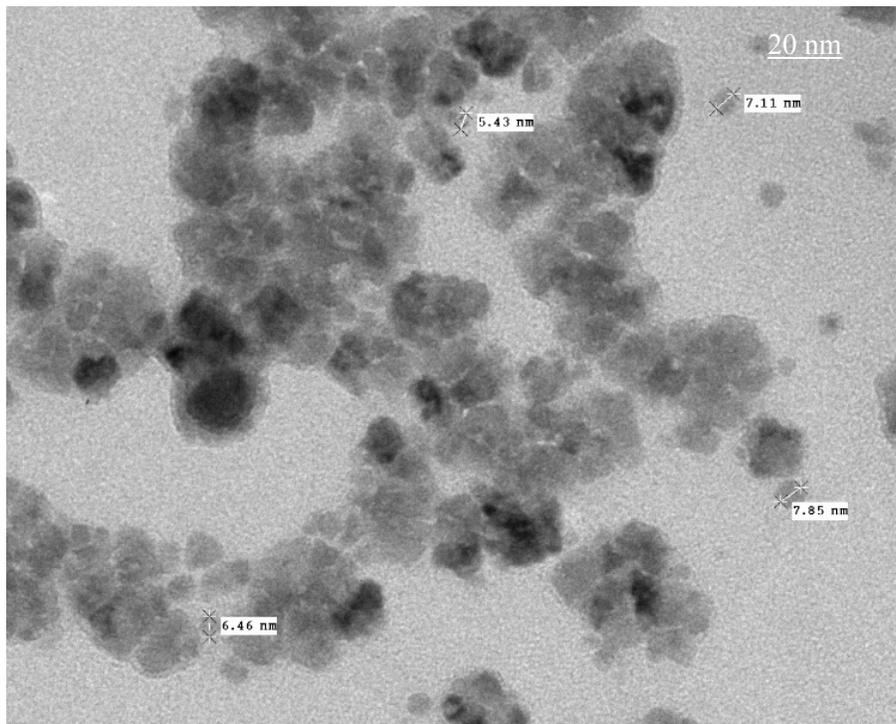


**Figura 25** Nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{S}$  observadas por microscopía electrónica de transmisión.

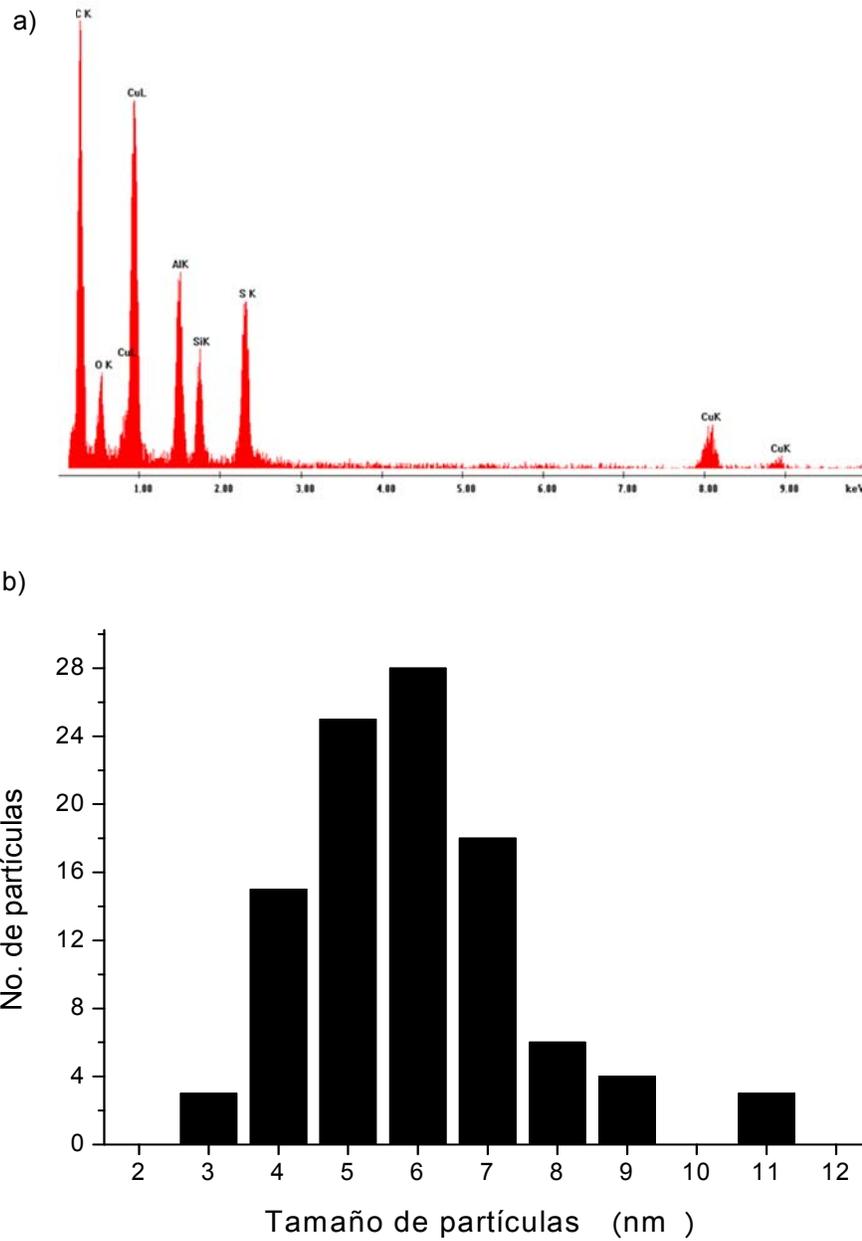


**Figura 26** a) Análisis químico por EDS para  $\text{Ag}_2\text{S}$  y b) distribución de tamaño de las nps de  $\text{Ag}_2\text{S}$

Las nps de CuS presentaron una morfología también irregular cuyos tamaños se encuentran dentro de un intervalo de 3 a 26 nm (figura 27), se aprecian más aglomeradas. El análisis puntual confirma la presencia de Cu y S (figura 28).

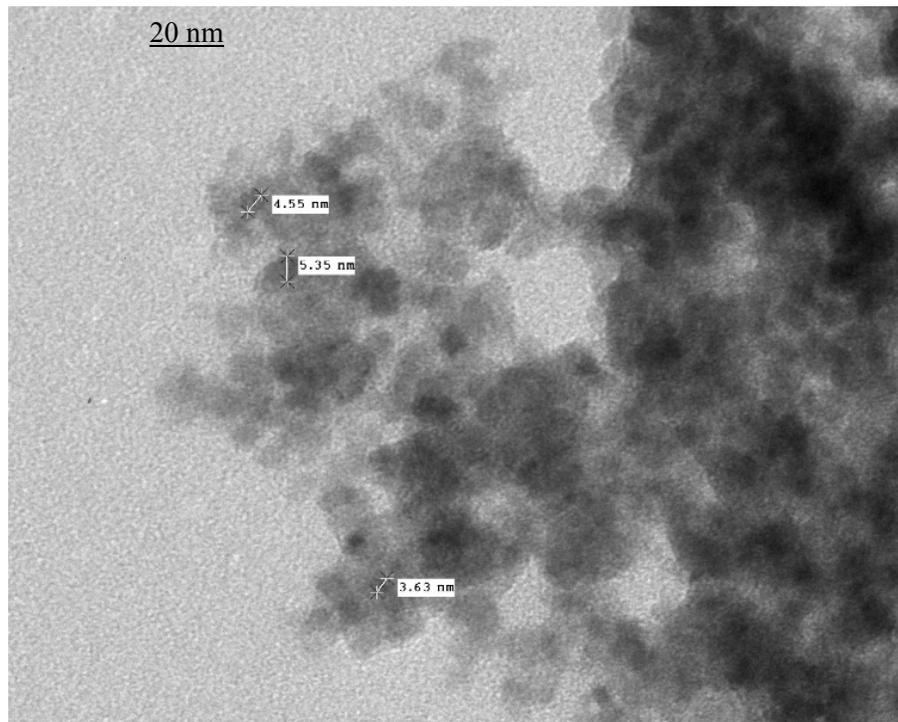


**Figura 27** Nanopartículas de CuS observadas con microscopia electrónica de transmisión

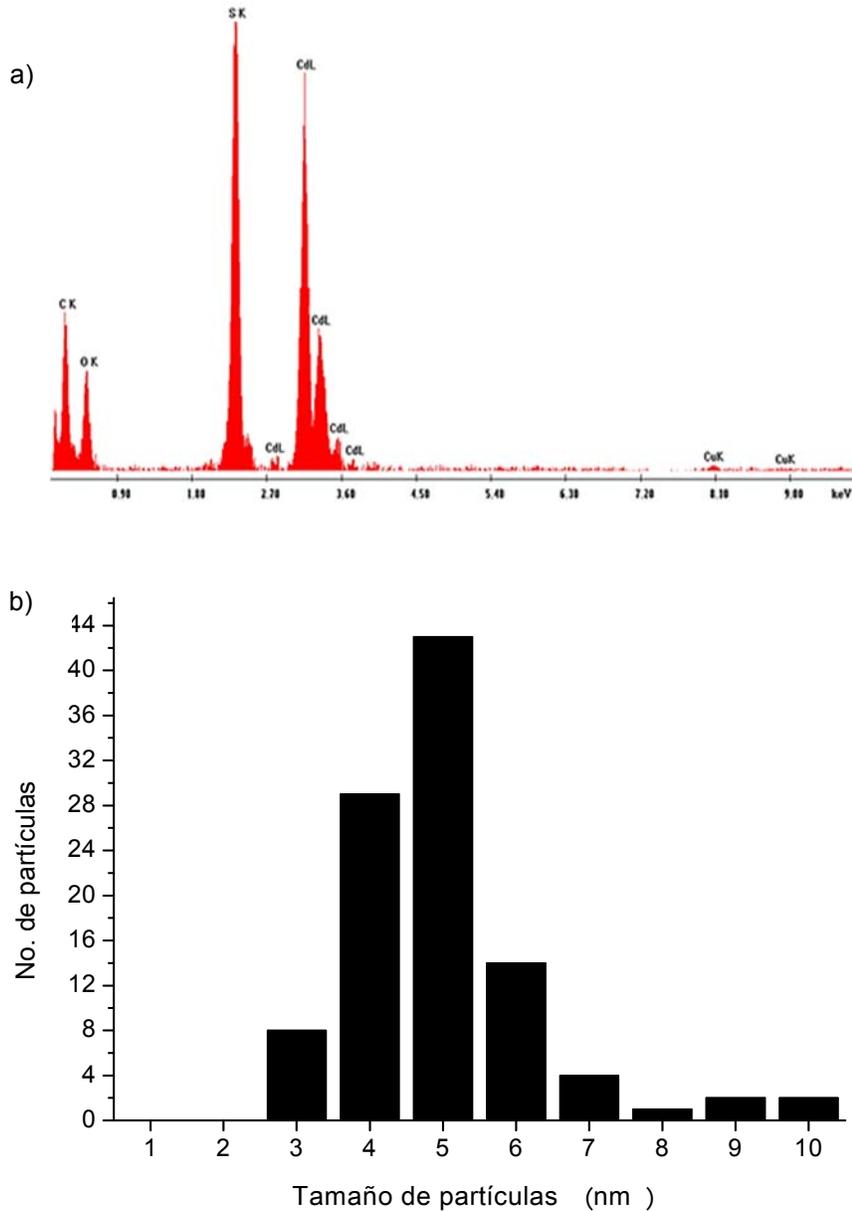


**Figura 28** a) Análisis químico por EDS para CuS y b) distribución de tamaño de las nps de CuS

Las nps de CdS presentaron una morfología casi esférica y en racimos a pesar de estar aglomeradas, los tamaños se encontraron dentro de un intervalo de 2.5 a 10 nm (figura 29), el análisis puntual confirma la presencia de Cd y S (figura 30).



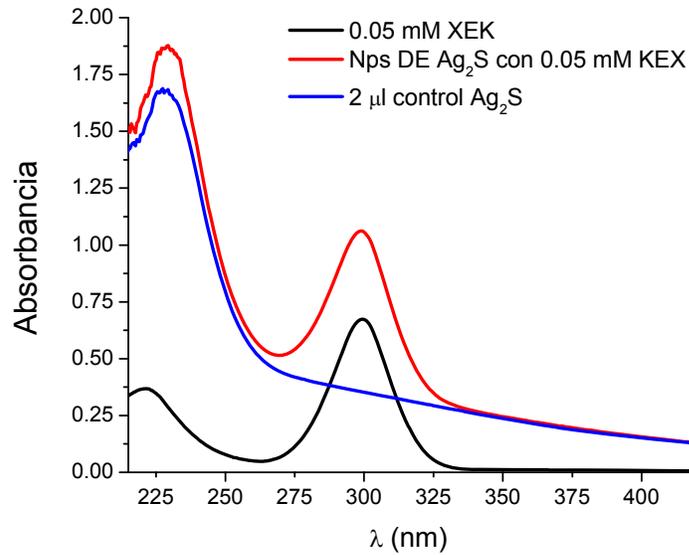
**Figura 29** Nanopartículas de CdS observadas con microscopía electrónica de transmisión



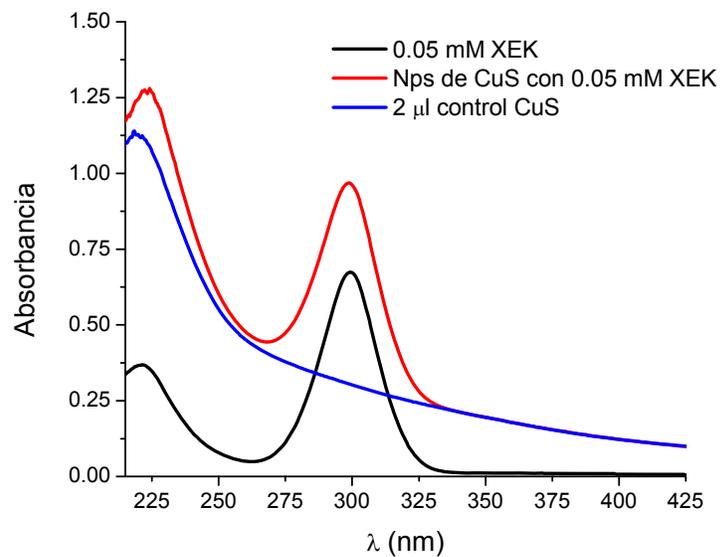
**Figura 30** a) Análisis químico por EDS para CdS y b) distribución de tamaño de las nps de CdS

Para determinar qué nanopartículas interactúan mejor con el ion xantato se colocaron soluciones de distintas concentraciones de XEK en la celda de cuarzo siendo la concentración de 0.05mM la que presentó mejor respuesta, se analizó la señal al añadir 2 $\mu$ L de nps observando que no hay una formación de complejo MS-X para las nanopartículas de Ag<sub>2</sub>S y CuS, ya que las señales del XEK no se ven modificadas (figura 31 y 32). En cambio, las

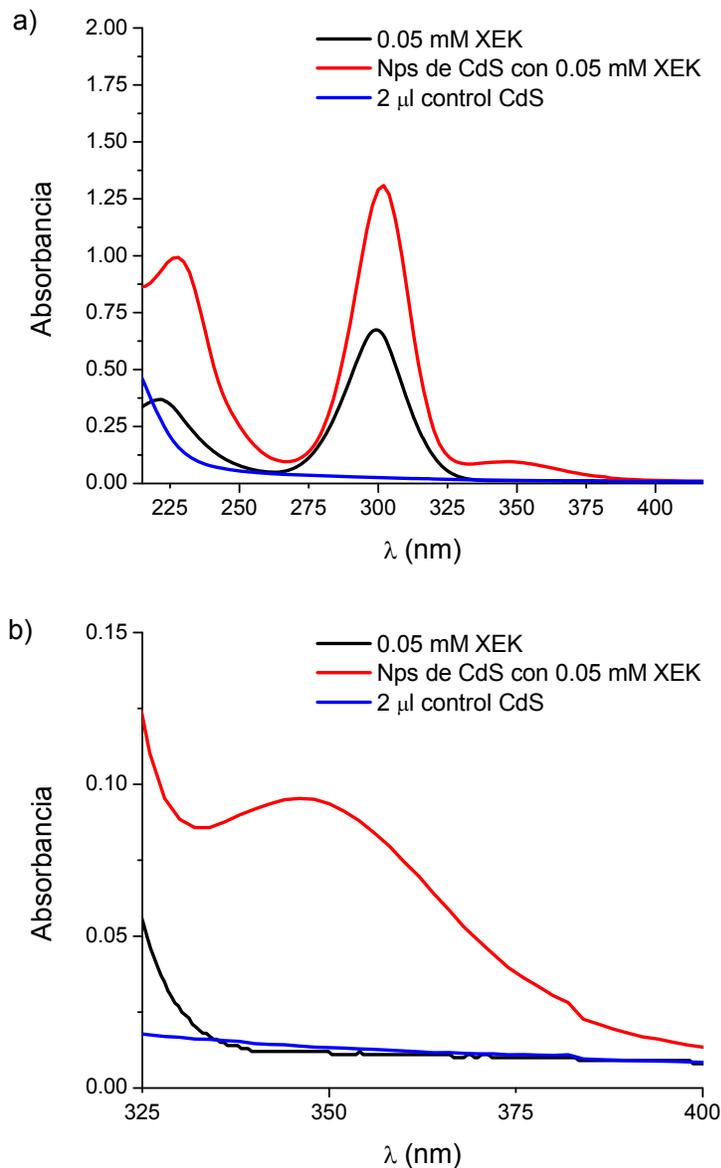
nanopartículas de CdS (figura 33, inciso a) presentaron en la longitud de onda de 350 nm un hombro que podría atribuirse a la banda del  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2$  (figura 33 inciso b)



**Figura 31** Espectro UV-vis de nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{S}$  con y sin XEK



**Figura 32** Espectro UV-vis de nanopartículas de  $\text{CuS}$  con y sin XEK

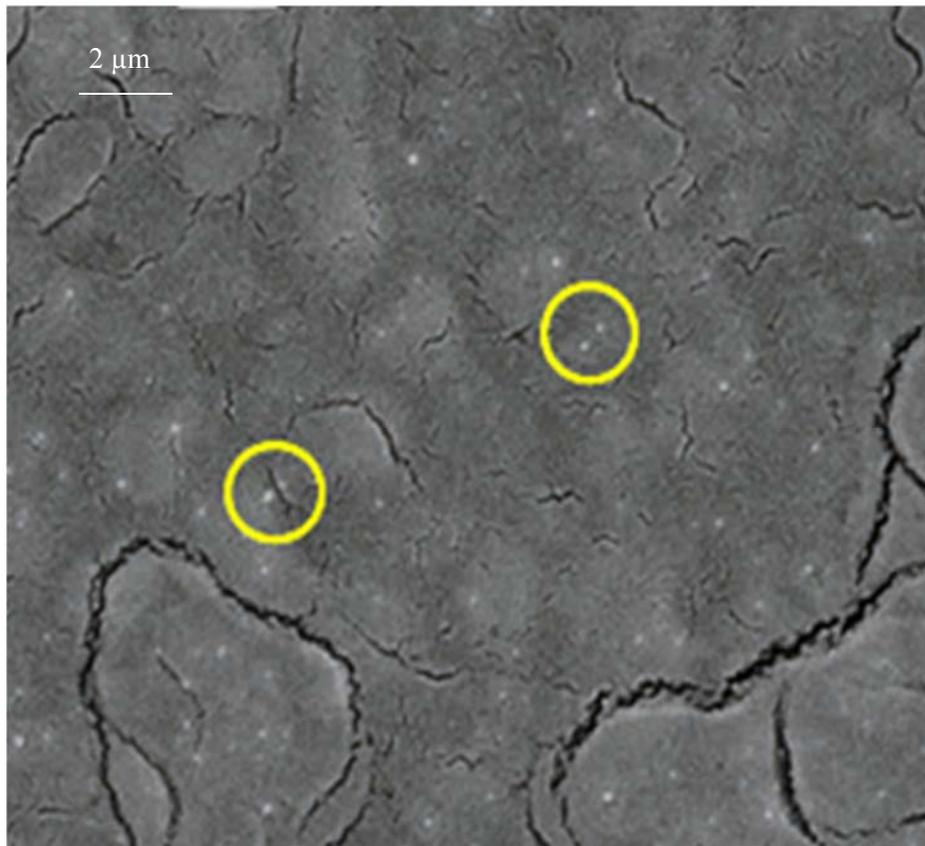


**Figura 33** a) Espectro UV-vis de nanopartículas de CdS con y sin XEK xantato, b) posible señal del  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2$

La señal observada en 350 nm pudiera corresponder a la adsorción del XEK sobre la superficie de las nanopartículas desplazando al estabilizante original. Sawant y col. (2001) reportaron que las nanopartículas de platino tienden a adsorber iones xantato desplazando al estabilizante original. Con base en lo anterior, se dedujo que la señal que se presentó en aproximadamente 350 nm muestra una interacción del XEK con las nps de CdS, puesto que esta señal no se observó en el resto de los espectros de los sulfuros de Ag y Cu. Estos

resultados sugieren que las nps de CdS son adecuadas para modificar el electrodo de grafito considerando que su interacción con el XEK podría ser aprovechada por un sensor electroquímico para determinar su concentración, además de que las nps de CdS presentan estabilidad al no agregarse en cúmulos mayores.

Se procedió a fijar las nps de CdS con la PAA sobre la superficie del electrodo, para eso fue necesario mezclar 250 $\mu$ L de nps de CdS, 750 $\mu$ L de polialilamina y SDS al 1%. Se tomó una alícuota de 8 $\mu$ L de la mezcla polimérica y las nps de CdS para adherirlas. En la micrografía de la figura 34, se muestra la superficie del electrodo modificado donde se observó la dispersión de las nps de CdS con PAA.



**Figura 34** Micrografía de las nps de CdS en PAA, distribuidas sobre la superficie del electrodo Donflex modificado. Los círculos encierran algunas de estas partículas

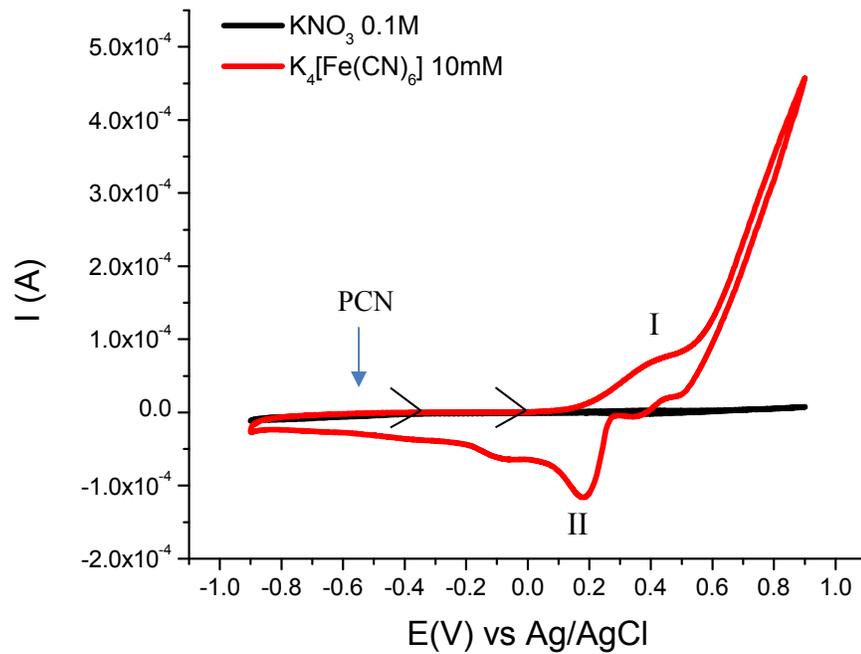


### ***4.3 Caracterización electroquímica de los sensores***

La posible interacción entre el XEK y las nps de CdS fue analizada por voltamperometría cíclica con base en el potencial de equilibrio obtenido y la desviación de la reversibilidad del sistema redox generado en una solución de  $K_4[Fe(CN)_6]$  10 mM con  $KNO_3$  0.1 M de electrolito soporte. El estudio voltamperométrico se realizó en primera instancia con electrodos Donflex, a las condiciones descritas en la metodología, sin embargo, para este caso se usó una ventana de potencial de -0.9 a 0.9 V.

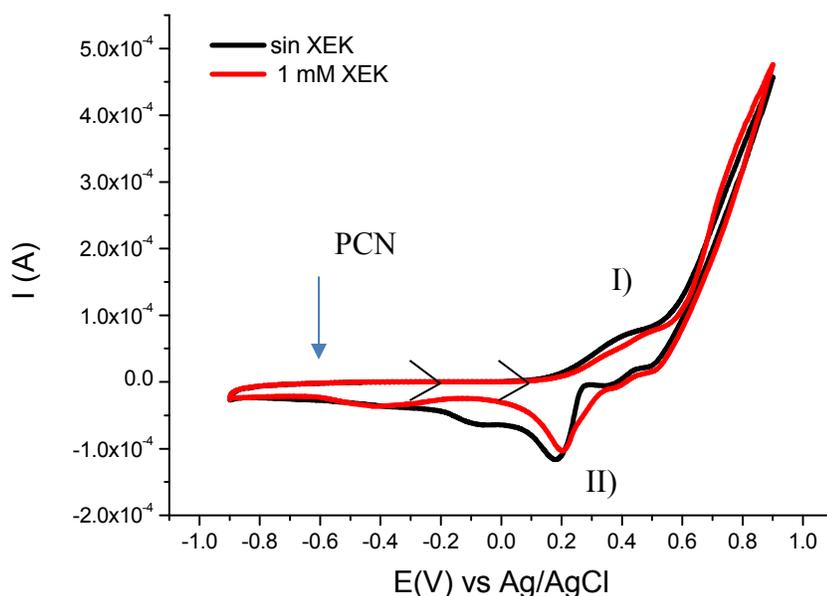
#### ***4.3.1 Evaluación preliminar del sistema de detección electroquímica***

Para la evaluación del sistema electroquímico se desarrolló un análisis para cada uno de los componentes del sensor, es decir el electrodo de grafito sin modificar, y después de ser modificado con polímero y la mezcla de polímero con nps de CdS. De tal forma la respuesta voltamperométrica del sensor sin modificar en una solución de  $KNO_3$  0.1 M se definió como control y se presenta en la figura 35. Se observó que los procesos asociados al grafito son de baja corriente, y no interfieren con la señal del par redox generado en presencia de  $K_4[Fe(CN)_6]$  10 mM, tal como se observa en la comparación de los voltamperogramas presentados en la figura 35. Cabe señalar que el sistema que contiene  $K_4[Fe(CN)_6]$  presenta varios procesos electroquímicos, entre estos se destacan los picos correspondientes al par redox  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  (figura 35) I), uno de oxidación en  $\sim 0.35$  V y otro de reducción II) en  $\sim 0.2$  V. Así mismo se observó un muro de corriente en los potenciales más altos, el cual podría estar asociado con la oxidación de agua del medio. Para los procesos adicionales observados no fue posible determinar su naturaleza con la información obtenida hasta este punto, para ello fue necesario realizar una caracterización adicional del sistema la cual se describe más adelante.



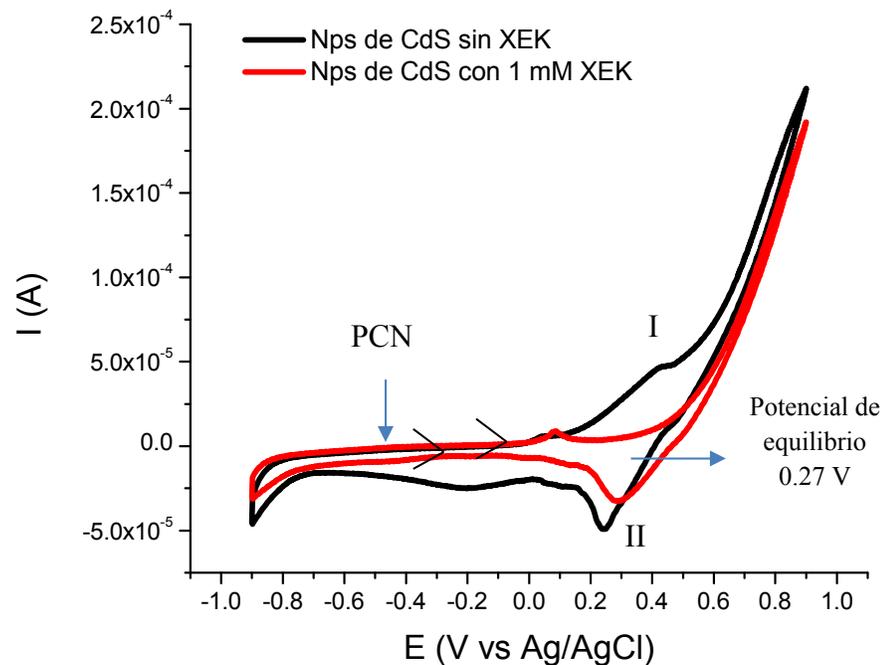
**Figura 35** Comparación de la señal voltamperométrica del sensor Donflex en superficie de grafito en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$  0.1 M) y en la solución conteniendo  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  10 mM. Barrido en dirección anódica a 50mV/s.

La evaluación del efecto de XEK en el comportamiento del par redox se analizó en el electrodo de grafito sin modificar utilizando una solución de  $\text{KNO}_3$  0.1M y  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  10mM en presencia de 1mM XEK. En la figura 36 se observa que al estar presente el XEK los picos asociados a la oxidación (I) y reducción (II) del par  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  sufren un ligero desplazamiento hacia potenciales más positivos. El pico I se desplazó de 0.42 V a 0.5 V, mientras que el II de 0.189 V a 0.204 V respectivamente, lo cual podría indicar un bloqueo de la interfase por adhesión del XEK en el grafito.



**Figura 36** Comparación de la señal voltamperométrica del sensor Donflex en superficie de grafito con XEK 1 mM, en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$  0.1 M) y en la solución conteniendo  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  10 mM. Barrido en dirección anódica a 50mV/s.

Finalmente se evaluó el comportamiento del sistema al depositar sobre la superficie del electrodo de grafito una capa de nps de CdS suspendidas en PAA, el voltamperograma obtenido para este electrodo en presencia y ausencia del XEK se presenta en la figura 37. A partir de esta figura se determinó que para el sistema con nps de CdS, los picos de oxidación y reducción del par  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  disminuyen en corriente a una tercera parte, con respecto al electrodo de grafito sin modificar, y un potencial de equilibrio en  $\sim 0.27\text{V}$  puede ser determinado. Por otra parte, al agregar el XEK el pico de oxidación del  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  desaparece casi por completo.



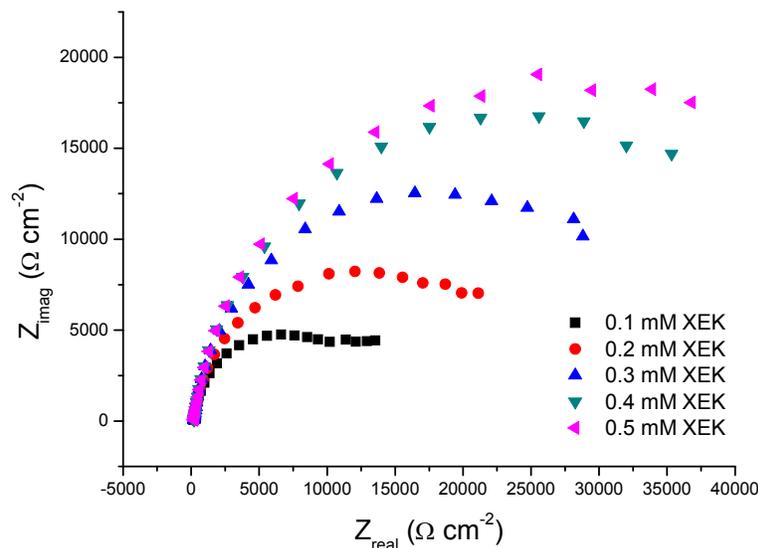
**Figura 37** Comportamiento de la señal voltamperométrica del sensor Donflex con nps de CdS con XEK 1mM, en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$  0.1 M) y en la solución conteniendo  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  10 mM. Barrido en dirección anódica a 50mV/s.

Una vez que se estableció la región de potencial donde se presume se presenta la interacción entre el XEK y las nps, en  $\sim 0.27$  V, debido al cambio en la reversibilidad del proceso redox de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , se procedió a realizar una prueba preliminar del funcionamiento del sensor en la determinación del contenido de XEK. Para ello se utilizó la técnica de EIS utilizando el método de adición de estándar en un mismo electrodo, con el fin de obtener una curva de calibración para la determinación XEK en una solución.

Para estas pruebas se estableció un pretratamiento oxidativo para favorecer la interacción entre el XEK y las nanopartículas sulfuradas, aplicando un potencial de 0.9V durante 100 segundos. Estas condiciones se determinaron a partir del potencial máximo aplicado en el análisis voltamperométrico, con el fin de asegurar la oxidación de las nps. Como potencial aplicado en la EIS se empleó el potencial de equilibrio entre la oxidación y la reducción de

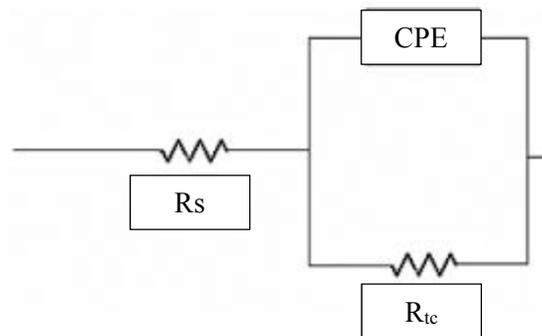
las especies de hierro de la figura 37 (0.27V), en un intervalo de frecuencia de 1Hz a 10kHz. Los datos obtenidos se analizaron con el software Zvi®.

Bajo estas condiciones se analizaron soluciones con distintas concentraciones de XEK adicionadas a una solución que contenía  $K_4[Fe(CN)_6]$  10 mM y  $KNO_3$  0.1 M. En la figura 38 se muestran los espectros de impedancia electroquímica para un sensor Donflex modificado con nps de CdS en la forma de diagrama de Nyquist.

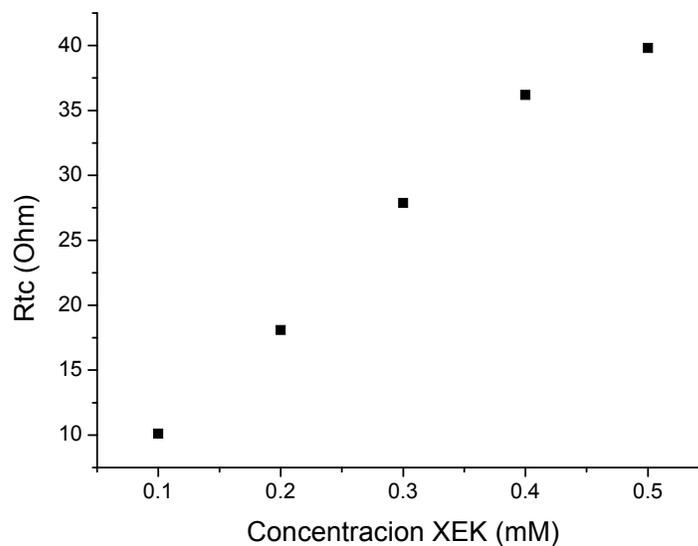


**Figura 38** Diagrama de Nyquist, EIS de las nps de CdS con XEK, en electrodo Donflex, 1Hz a 10kHz

Los espectros obtenidos se analizaron ajustando los datos a un circuito eléctrico equivalente tipo Randels (figura 39), el cual consiste en una resistencia asociada al electrolito  $R_s$  en serie con la combinación en paralelo de la capacitancia de doble capa  $C_{dl}$  y la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) de una reacción faradaica. De dicho ajuste se obtuvieron los valores de la  $R_{tc}$ , lo cual permitió elaborar una curva de calibración de este parámetro en función de la concentración de XEK adicionado, considerando que el valor de dicha resistencia está condicionado al bloqueo de la interfase por XEK, que limita la reacción del  $K_4[Fe(CN)_6]$  (figura 40).

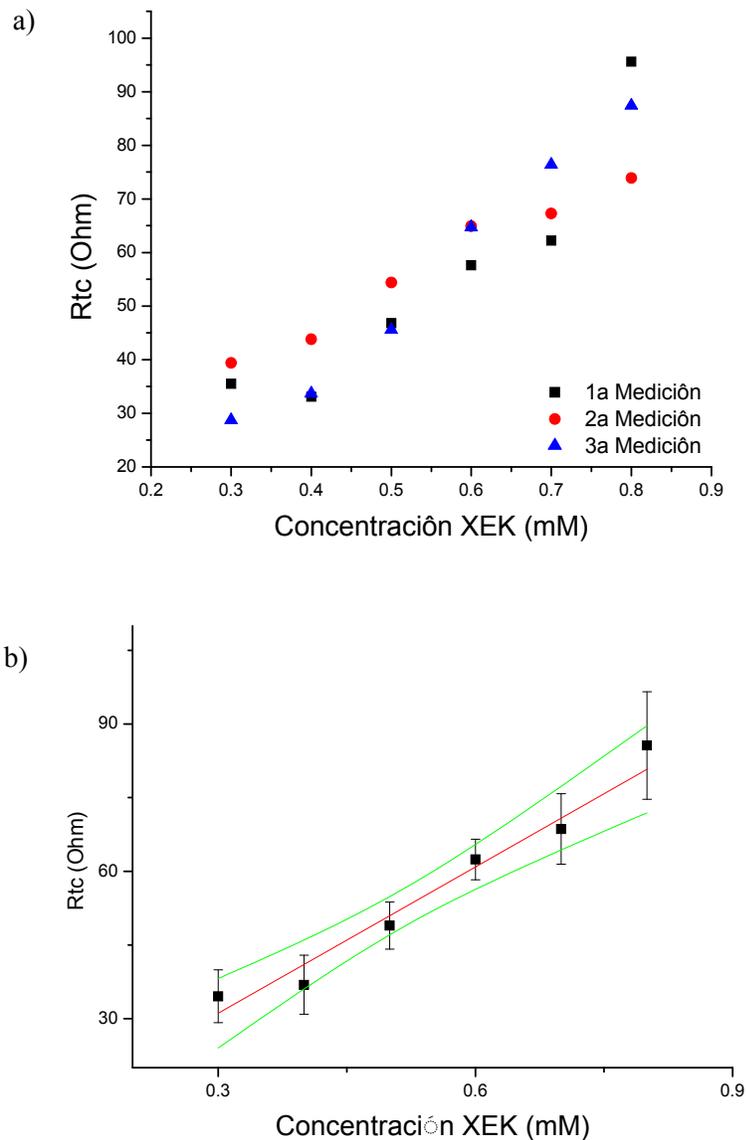


**Figura 39** Esquema del circuito eléctrico equivalente tipo Randles utilizado para el ajuste de EIS



**Figura 40** Curva de calibración de la  $R_{tc}$  con respecto a la concentración de XEK adicionado para el electrodo Donflex con nps de CdS, 1Hz a 10kHz

La curva de calibración de  $R_{tc}$  presentó linealidad directa con el incremento de la concentración de XEK adicionado. Con el fin de analizar las curvas y su reproducibilidad se realizó la prueba por triplicado utilizando un nuevo electrodo en cada caso, en un intervalo de concentración de XEK en solución de 0.3 a 0.8mM, los datos de  $R_{tc}$  obtenidos entre las diferentes pruebas presenta un cierto grado de dispersión, sin embargo, conservaron la linealidad en su respuesta, pudiéndose establecer una curva de calibración (figura 41).



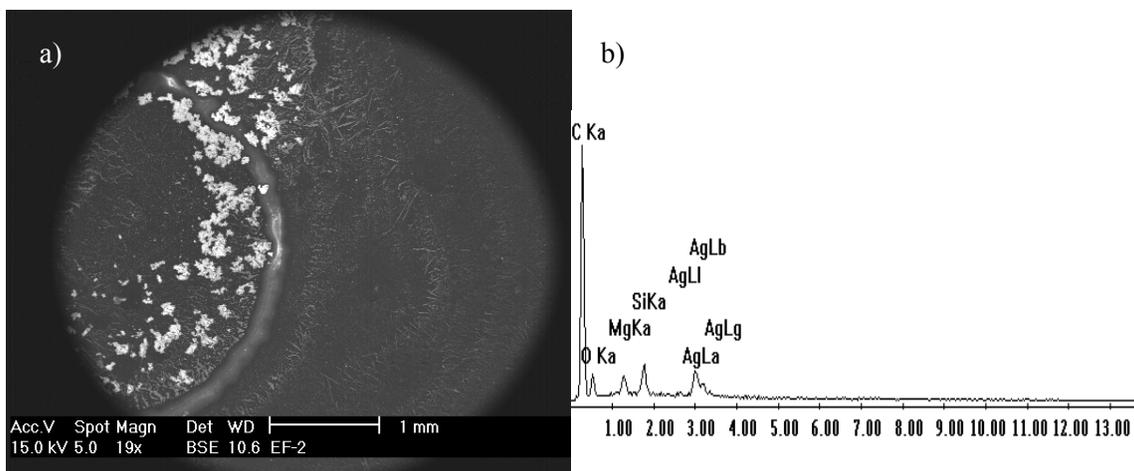
**Figura 41** a) Curva de calibración de la  $R_{tc}$  con respecto a la concentración de XEK adicionado para la evaluación de reproducibilidad en diferentes electrodos Donflex con nps de CdS, b) ajuste por regresión lineal de los datos.

Esta curva de calibración se utilizó para determinar experimentalmente la concentración de una solución conocida de 0.3mM de XEK por medio de la interpolación de la  $R_{tc}$  determinada por EIS. A partir de este análisis se determinó una concentración de 0.313mM, lo que representa un error relativo de -4.3%.



Con el fin de optimizar el sistema de análisis se consideró necesario evaluar el desempeño individual de los diferentes componentes involucrados en el proceso de interacción entre XEK y nps, y su efecto en el proceso redox del  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Para ello se propuso un análisis sistemático por medio de voltamperometría cíclica. Sin embargo, debido a que el lote inicial de electrodos Donflex se agotó fue necesario manufacturar un lote nuevo. Desafortunadamente, los electrodos Donflex del nuevo lote presentaron una señal con un alto grado de irreproducibilidad, haciendo difícil el análisis del efecto de los diferentes parámetros por medio de comparación de las respuestas voltamperométricas. Para establecer la posible razón de dicha irreproducibilidad los electrodos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB) después de su uso en el análisis electroquímico, observándose la formación de una especie sólida adicional al grafito en la superficie de los electrodos. Dicha especie fue analizada por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplada al MEB determinándose que estaba compuesta por plata elemental (figura 42). Con base en los componentes del sistema se estableció que dicha especie proviene de una exposición no deseada de la base conductora del sistema de 3 electrodos, la cual se oxida, difunde y se reduce en los componentes del sistema que se polarizan negativamente durante el barrido voltamperométrico. A partir de este hallazgo pudo ser explicada la naturaleza de los procesos adicionales a la oxidación y reducción del par  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  observados en el voltamperograma de la figura 35.

Con base en lo anterior se concluyó que los electrodos Donflex, con este tipo de problema, imposibilitan el análisis y el establecimiento de una metodología para determinar la concentración de XEK a partir de la interacción con las nps de CdS, ya que la detección lograda en el sistema constituido por dichos electrodos podría estar relacionada con la interacción entre XEK y plata. Lo anterior a pesar de ser un hallazgo interesante que amerita investigación a fondo, no es el objetivo del presente trabajo, por lo que la evaluación del sistema se continuó con el empleo de los electrodos comerciales Dropsens, los cuales no presentaban exposición de la plata en los electrodos de trabajo y auxiliar del sistema.



**Figura 42** a) Imagen MEB de la superficie del electrodo Donflex después de la medición en  $\text{KNO}_3$  0.1M y  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  10mM b) Análisis mediante EDS de las partículas en la superficie del electrodo

#### 4.3.2 Estudios de detección con electrodos Dropsens

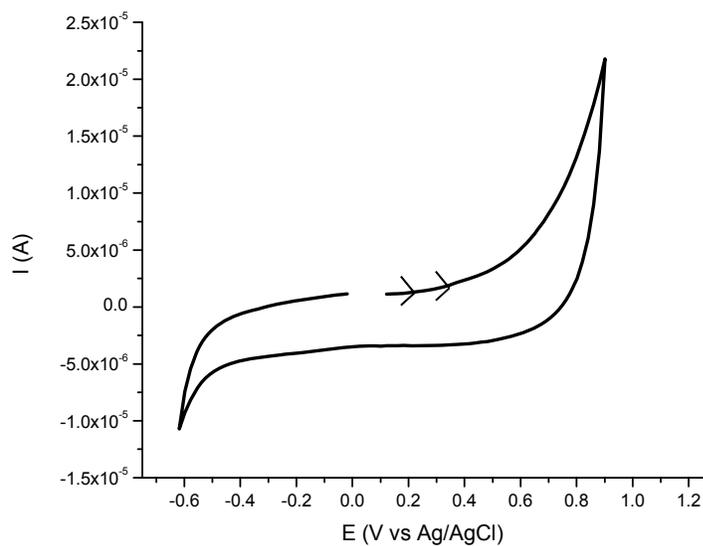
El análisis del sistema de detección con los electrodos serigrafiados Dropsens, se realizó nuevamente desde la caracterización del comportamiento de los diferentes componentes del sistema de análisis, la cual se presenta a continuación. Para esto, se obtuvo el voltamperograma del electrodo Dropsens en  $\text{KNO}_3$  0.1M (control o blanco), en una ventana de potencial entre -0.6 y 0.9V, intervalo en el cual no se observa algún proceso electroquímico que pudiera interferir con el análisis de las especies electroactivas (figura 43).

La respuesta voltamperométrica del electrodo Dropsens en una solución con  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  10mM y  $\text{KNO}_3$  0.1M presentó una respuesta muy cercana a la típica para este sistema en condiciones de reversibilidad, cuyo pico anódico (pa) se encontró en un potencial de pico de 0.35V, mientras que el pico catódico (pc) se presentó a un potencial de pico de -0.02V (figura 44).

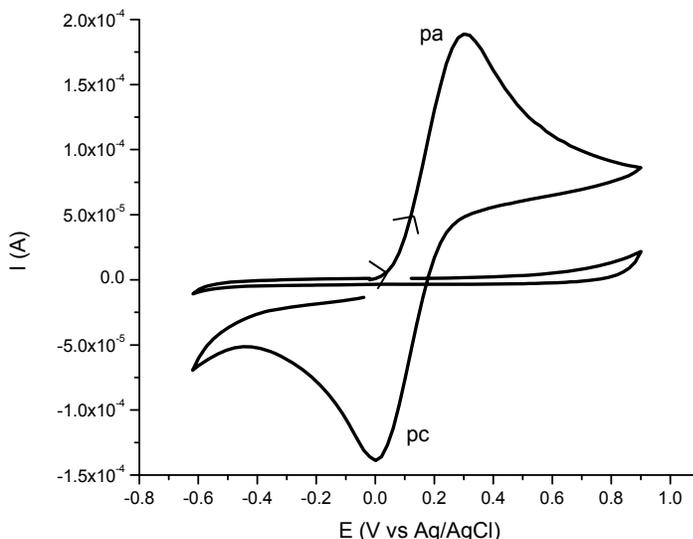
No obstante, la separación entre picos del sistema no corresponde a la teóricamente establecida para un sistema reversible (0.059V), por lo que se consideró que el par redox presenta un comportamiento cuasi-reversible, adecuado para el sistema de detección del



XEK. Cabe señalar que al comparar esta señal con la respuesta del control (blanco), se observó que efectivamente el efecto del electrolito puede considerarse despreciable. Por otra parte, la enorme diferencia con respecto a los electrodos Donflex cuya respuesta además del par redox presenta señales asociadas a la interacción de la plata expuesta, indica que los electrodos Dropsens podrían ser más adecuados para desarrollar el sistema de detección propuesto en el presente trabajo.



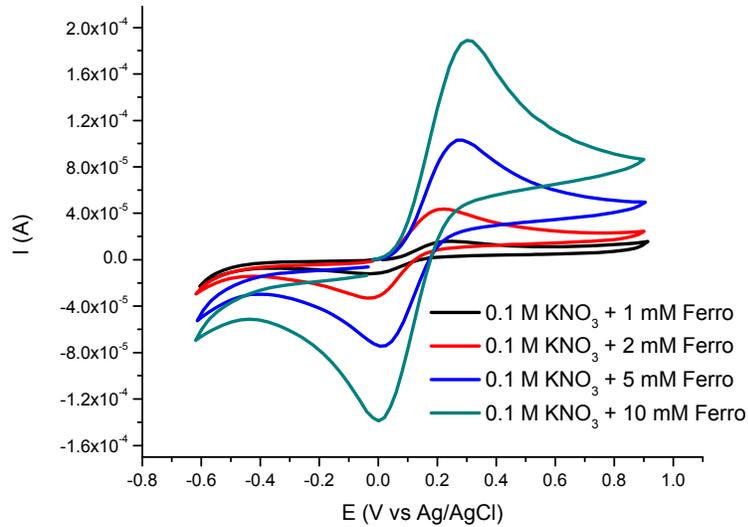
**Figura 43** Respuesta voltamperométrica del sensor Dropsens sin modificar en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$  0.1 M). Barrido en dirección anódica a 50mV/s.



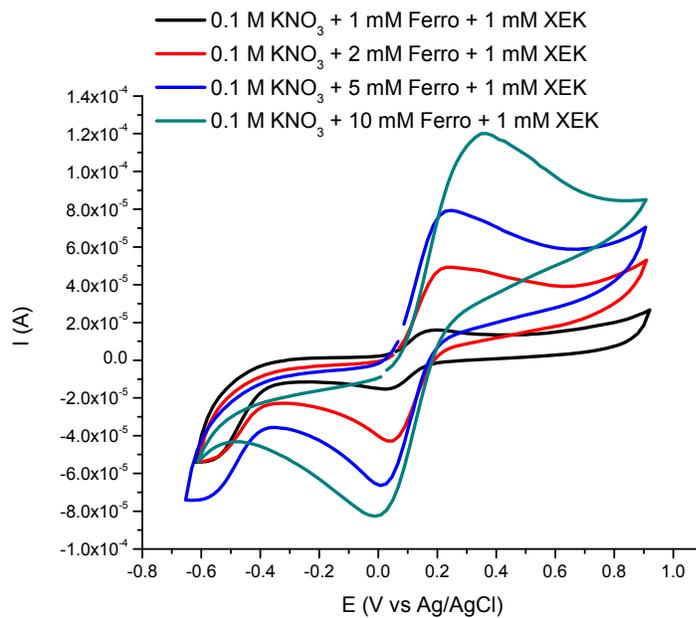
**Figura 44** Comparación de la señal voltamperométrica del sensor Dropsens en superficie de grafito en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$  0.1 M) y en la solución conteniendo  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  10 mM. Barrido en dirección anódica a 50mV/s.

Con el fin de analizar el efecto de la concentración del  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en el comportamiento del sistema se obtuvieron curvas a diferentes concentraciones (figura 45), observándose que la corriente de pico de oxidación disminuye al disminuir la concentración. Dicha correspondencia se evaluó aplicando la ecuación de Randles-Sevik para un sistema reversible, obteniéndose un coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) de 0.995, lo que en combinación con los datos de la figura 44 corrobora la cuasi-reversibilidad del sistema.

Posteriormente, se evaluó el efecto de la adición del XEK (1 mM) en la respuesta voltamperométrica del electrodo de grafito en soluciones de diferente concentración del  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (figura 46).



**Figura 45** Comportamiento de la señal voltamperométrica del sensor Dropsens en superficie de grafito en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$  0.1 M) y en solución conteniendo distintas concentraciones de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Barrido en dirección anódica a 50mV/s.



**Figura 46** Comportamiento de la señal voltamperométrica del sensor Dropsens en superficie de grafito en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$  0.1 M) y en la solución conteniendo distintas concentraciones de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y 1mM de XEK. Barrido en dirección anódica a 50mV/s.



Se observó que en presencia de XEK la relación entre corriente de pico y la concentración de  $K_4[Fe(CN)_6]$  presenta un comportamiento ascendente, sin embargo, esta es diferente a lo registrado en ausencia de xantato, siendo el coeficiente de correlación lineal con la ecuación de Randles-Sevik no adecuado para establecer un comportamiento cuasi-reversible del sistema en presencia de XEK (Tabla 4). Por otra parte, se observó que los voltamperogramas, no presentaron un comportamiento típico de control por difusión una vez alcanzada la corriente máxima del proceso, a diferencia de la forma en como disminuye la corriente en ausencia de XEK. Adicionalmente, a potenciales mayores al potencial de pico anódico, se observa una inflexión en la curva, señalando la presencia de un segundo proceso de oxidación posiblemente asociado a la oxidación del XEK, lo cual podría ser la causa de que se pierda la reversibilidad del sistema. Finalmente, durante el barrido inverso se observa un pico de reducción que inicia en  $\sim -0.4$  V, el cual parece estar asociado a la reducción del producto de oxidación de xantato descrito anteriormente.

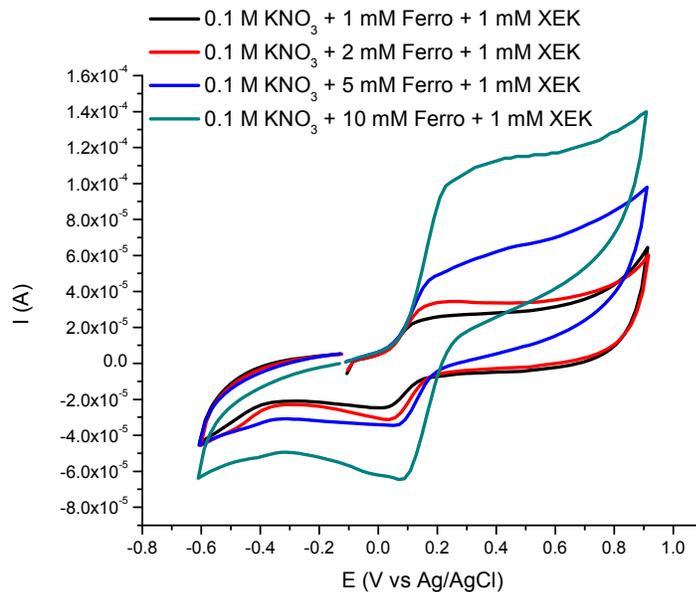
**Tabla 4** Variaciones de la corriente de pico oxidativo con y sin XEK, Dropsens grafito

| Concentración de $K_4[Fe(CN)_6]$ (mM) | Corriente de pico oxidativo con XEK | Corriente de pico oxidativo sin XEK |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1                                     | 1.59 e-5                            | 1.58e-5                             |
| 2                                     | 4.92e-5                             | 4.35e-5                             |
| 5                                     | 7.94e-5                             | 1.03e-4                             |
| 10                                    | 1.20e-4                             | 1.89e-4                             |
| Coef. de correlación ( $R^2$ )        | 0.855                               | 0.995                               |

Para evaluar el efecto que pudiera presentar la matriz polimérica utilizada para soportar las nps de CdS, se analizó la respuesta del electrodo de grafito con polialilamina (PAA) en su superficie, en presencia de XEK con las distintas concentraciones de  $K_4[Fe(CN)_6]$  (figura 47). En esta figura se observa que los voltamperogramas obtenidos pierden por completo la sección de control por difusión, y para altas concentraciones de  $K_4[Fe(CN)_6]$  se alcanza incluso a percibir un segundo proceso de oxidación, entre 0.3 y 0.5V. Este segundo proceso pudiera estar relacionado con la oxidación del XEK, o con la oxidación de  $K_4[Fe(CN)_6]$  bajo una cinética diferente al primer proceso, que se pudiera presentar por la adsorción no homogénea del XEK en zonas específicas del electrodo. No obstante, el hecho de que la

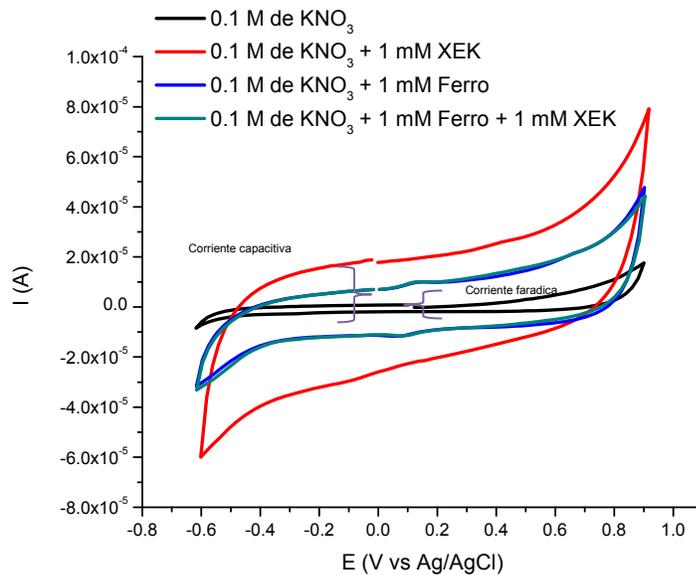


corriente no disminuya una vez que se alcanzó el control por difusión, podría también estar asociado a una mayor corriente capacitiva de la interfase debido al efecto de la presencia de la PAA.



**Figura 47** Comportamiento de la señal voltamperométrica del sensor Dropsens en superficie de grafito modificada con PAA en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$  0.1 M) y en la solución conteniendo distintas concentraciones de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y 1mM de XEK. Barrido en dirección anódica a 50mV/s.

Buscando evidenciar la contribución de la PAA en la corriente capacitiva, se realizó la comparación entre electrodos con PAA en presencia y ausencia de las especies de XEK y a una baja concentración de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , con el fin de que la corriente farádica estuviera limitada con respecto a la capacitiva (figura 48). En esta figura se puede observar la importante contribución de la PAA en la corriente capacitiva del sistema, típica de los polímeros conductores, la cual incluso es acumulativa a la corriente farádica generada por la presencia de las especies electroactivas, sin que se llegue a cubrir la contribución de la oxidación del  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en 0.23 V y del XEK en  $\sim 0.35$  V.

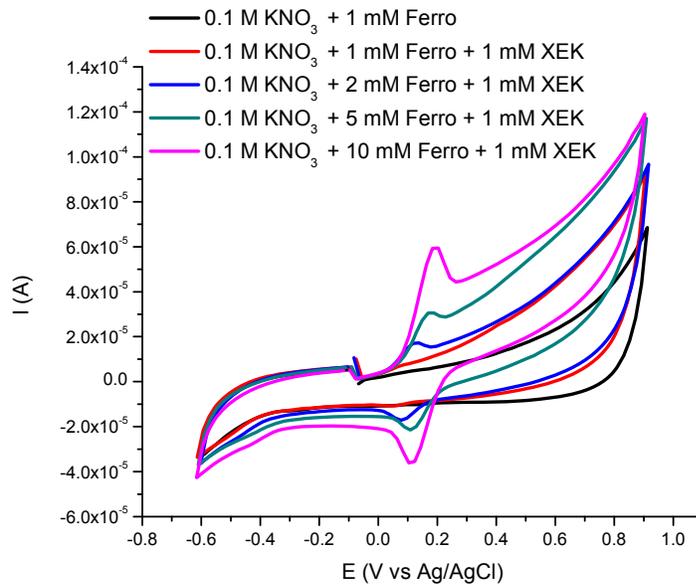


**Figura 48** Comparación de la señal voltamperométrica del sensor Dropsens en superficie de grafito modificada con PAA en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$  0.1 M) y en la solución conteniendo 1mM de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y 1mM de XEK. Barrido en dirección anódica a 50mV/s.

Si se considera que la PAA funciona como soporte de las nps, la corriente capacitiva que este genera en el electrodo de grafito debería disminuir en presencia de un semiconductor como lo son las nps, además se esperaría que dicho polímero no interfiriera en la interacción entre el XEK y las nps de CdS. Tomando en cuenta dicha consideración, se modificó la superficie de los electrodos Dropsens con la mezcla PAA – nps (CdS) y se analizó la respuesta electroquímica de las soluciones de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  con XEK 1mM (figura 49). Los voltamperogramas obtenidos presentan picos de oxidación y reducción del  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , con una separación tal que indican un comportamiento cuasi – reversible, sin embargo, la relación entre la corriente anódica y catódica de estos procesos indica que conforme incrementa el contenido de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en solución, el proceso se torna irreversible. Lo anterior podría estar relacionado con el hecho de que la limitación en el proceso de reducción por la adsorción de XEK, es más evidente a altas concentraciones de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . De la misma manera, la separación entre picos sugiere un comportamiento cuasi – reversible para los sistemas con concentraciones mayores de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . La desviación de la reversibilidad sugiere una interacción entre las especies presentes en el sistema, por lo que con el fin de

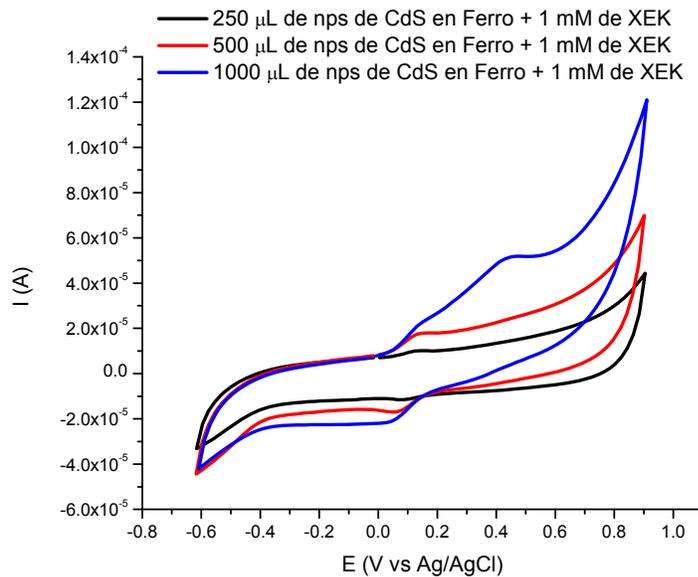


hacer más evidente dicha desviación se concluye que la concentración de 10mM podría ser la más adecuada para evaluar la interacción entre XEK y la interface, lo cual es la base del funcionamiento del sensor propuesto.



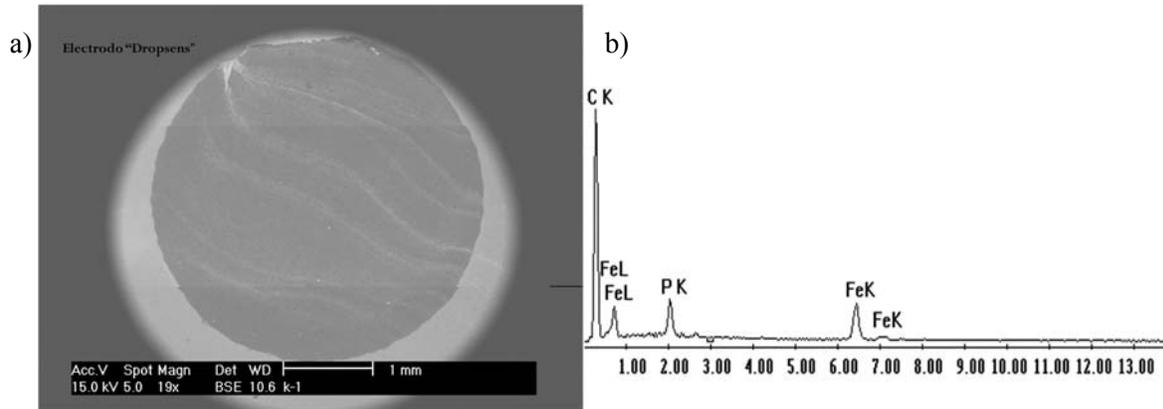
**Figura 49** Comportamiento de la señal voltamperométrica del sensor Dropsens en superficie de grafito modificada con PAA y nps de CdS en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$  0.1 M) y en la solución conteniendo distintas concentraciones de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y 1mM de XEK. Barrido en dirección anódica a 50mV/s.

Con el fin de establecer el efecto del contenido de nps de CdS en la superficie del sensor sobre el comportamiento del sistema, se varió el volumen añadido de nps depositadas sobre el electrodo (250, 500 y 1000 $\mu\text{L}$ ) y se evaluó éste en presencia de 1mM de XEK, para un sistema de 10mM de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , figura 50. Los resultados muestran que para un volumen de 1000 $\mu\text{L}$  de Nps de CdS se hace evidente el segundo proceso de oxidación asociado anteriormente a la interacción (oxidación del XEK/CdS), por lo que se considera que entre mayor sea el contenido de Nps, mayor sensibilidad pudiera presentarse en el sensor propuesto.



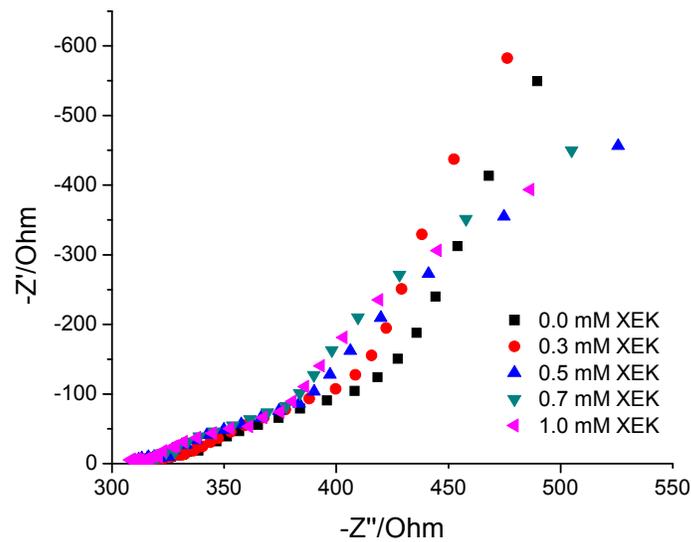
**Figura 50** Comportamiento de la señal voltamperométrica del sensor Dropsens en superficie modificada con 250, 500 y 1000  $\mu\text{L}$  de Nps de CdS en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$  0.1 M) y en la solución conteniendo 10mM de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y 1mM de XEK. Barrido en dirección anódica a 50mV/s.

Antes de proceder con el análisis por EIS, se llevó a cabo una caracterización de la superficie de los electrodos Dropsens por medio de MEB para descartar la formación de fases adicionales a las que lo constituyen, tal como fue el caso de la plata en los electrodos Donflex. Con el análisis químico puntual de las partículas, se determinó la presencia solo de sales cristalizadas a partir de la solución del electrolito ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y  $\text{KNO}_3$ ) (figura 51).



**Figura 51** a) Imagen MEB de la superficie del electrodo Dropsens después del pretratamiento en el baño electrolítico b) Análisis mediante EDS de las partículas en la superficie del electrodo Dropsens

Una vez que el análisis sistemático nos indicó la existencia de una interacción entre el sensor y el XEK que pudiera ser detectada por análisis electroquímico y considerando que no existen interferencias o defecto en el funcionamiento de los electrodos Dropsens, se llevó a cabo el análisis por medio de EIS para dichos electrodos modificados con las nps de CdS. Las pruebas de EIS se realizaron a condiciones similares a las descritas para los electrodos Donflex, con el fin de explorar una aproximación preliminar. De tal forma se aplicó un pretratamiento oxidativo en un potencial de 0.9 V durante 100 segundos y la impedancia se llevó a cabo en una señal de potencial de 0.27 V en un intervalo de frecuencia de 1 Hz a 10 kHz. Los espectros de impedancia obtenidos se presentan en la figura 52, en dónde se observa un par de procesos, uno altamente resistivo a altas frecuencias seguido por uno capacitivo a frecuencias menores. Este tipo de espectro no fue posible de ajustar a un circuito de Randles con elemento de Warburg, en el que se consideran procesos de transferencia de carga y de materia, siendo solo posible realizar el ajuste con un circuito tipo  $R_s[W_s]$ , característico de un proceso resistivo y capacitivo acoplado.



**Figura 52** Diagrama de Nyquist, EIS de las nps de CdS con XEK, en electrodo Dropsens, 1Hz a 10kHz

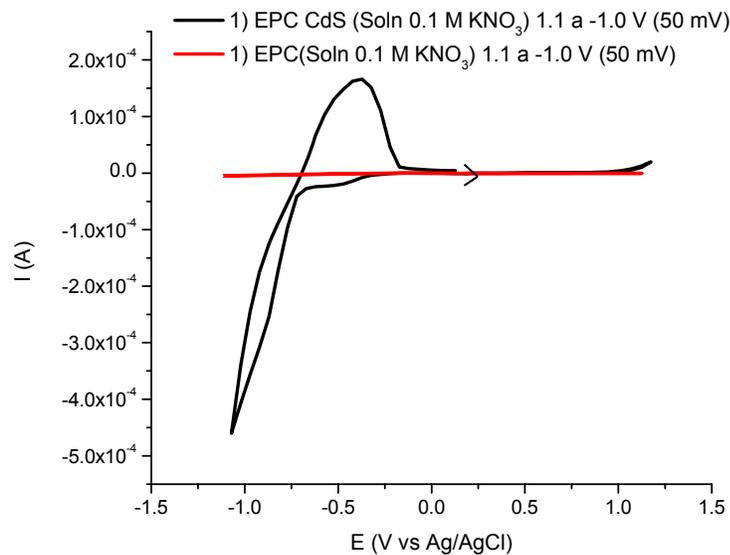
Con base en la respuesta obtenida se estableció que las condiciones que se utilizaron para la impedancia a partir del análisis con Donflex no son las adecuadas para el sistema Dropsens, lo cual era de esperarse debido a las condiciones interfaciales diferentes que confiere la presencia de plata en los Donflex. Por su parte en el sistema con electrodos Dropsens el pretratamiento oxidativo parece producir la pasivación de la superficie del electrodo, posiblemente debido a la formación de S elemental y/o a la precipitación de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  al pH 6 del sistema. Adicionalmente, a 0.9V el XEK se oxida a dixantógeno y una importante cantidad de iones ferrosos ha sido oxidada a iones férricos. Algunos de estos procesos producirían una interface altamente capacitiva, y una limitada presencia de especies para reaccionar al potencial en el que se obtiene el espectro de impedancia.

Por lo tanto, con el fin de establecer las condiciones de pretratamiento para favorecer o mejorar la interacción entre las nps de CdS y XEK, se consideró necesario realizar un estudio del comportamiento electroquímico del CdS, sin embargo, con la cantidad presente en los sensores no fue posible obtener una señal farádica correspondiente a los procesos de oxidación o reducción de las nps de CdS, debido a la importante corriente capacitiva de los



mismos. De tal manera que se decidió utilizar electrodos de pasta de carbono (EPC) modificados con CdS, para determinar en qué potenciales se presentan los procesos de óxido - reducción de las partículas de CdS, , por medio de los cuales se genere  $\text{Cd}^{2+}$  disponible en la interfase para que se presente la adsorción química del XEK.

Los voltamperogramas se obtuvieron empleado una ventana de potencial entre -1.1 a 1.1 V iniciando del potencial de corriente nula hacia la dirección anódica. La figura 52 presenta un voltamperograma típico donde puede apreciarse que el CdS no es muy susceptible a oxidarse, sin embargo, se observa un pico catódico  $\sim -0.5\text{V}$ , el cual podría estar asociado a la reducción del sulfuro metálico. En esta misma región se presenta la redisolución del  $\text{Cd}^0$  apenas depositado, por lo que se consideró aplicar como pretratamiento un potencial de  $-0.5\text{V}$  por medio del cual se esperaría favorecer el equilibrio entre  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$ .

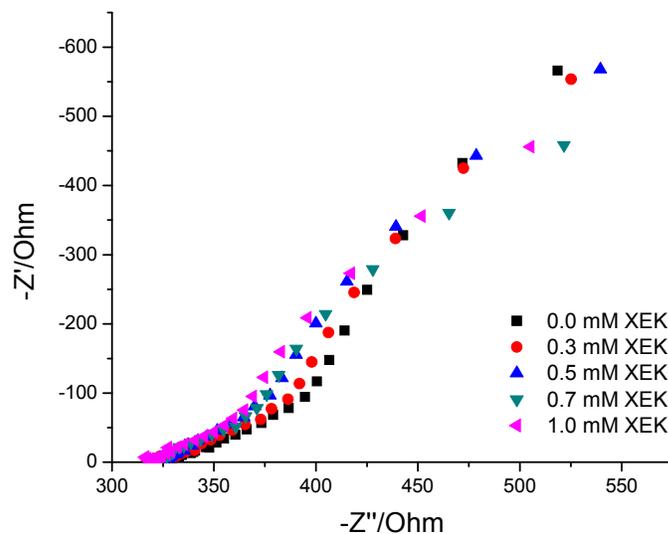


**Figura 53** Comportamiento de la señal voltamperométrica del electrodo de pasta de carbono modificado con partículas de CdS en electrolito soporte ( $\text{KNO}_3$  0.1 M) Barrido en dirección anódica a  $50\text{mV/s}$ .

Con base a lo anterior la respuesta de EIS para la superficie del electrodo Dropsens modificado con PAA y Nps de CdS se obtuvo bajo condiciones de pretratamiento reductivo a  $-0.5\text{V}$  durante 30 s. El potencial al que se llevaron a cabo las mediciones de impedancia en



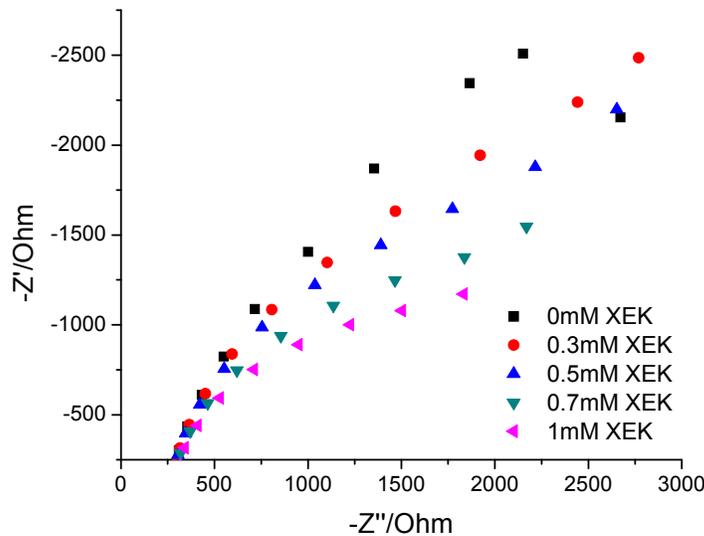
el intervalo de frecuencia de 1Hz a 10kHz, fue de 0.2 V y se determinó a partir del potencial de equilibrio, según la respuesta voltamperométrica obtenida para el sistema. En la figura 54, se presenta el diagrama de Nyquist de los espectos de impedancia obtenidos, y se pueden observar dos procesos, los cuales también únicamente pudieron ser ajustados con un circuito tipo  $R_s[Ws]$ , asociado a un bloqueo completo de la interfase, o a la ausencia de  $Nps$  posiblemente debido a la disolución de estas por reducción del CdS.



**Figura 54** Diagrama de Nyquist, EIS de Nps de CdS y PAA con XEK, en electrodo Dropsens 1Hz a 10kHz

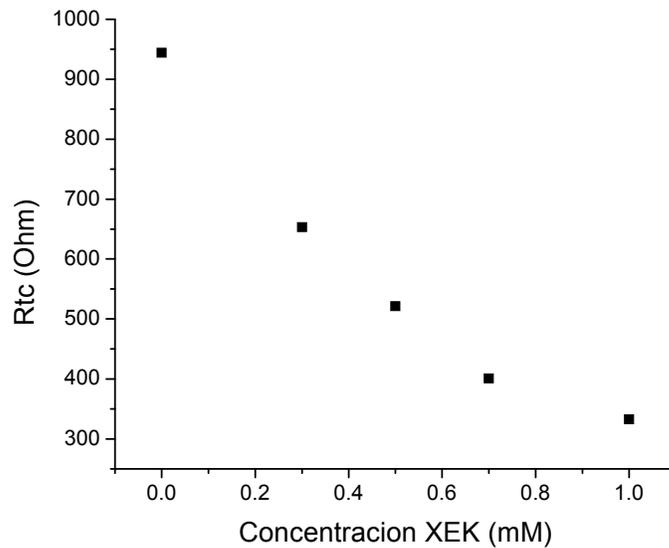
Cabe mencionar que, aunque el análisis con EPC - CdS indica que la reducción del sulfuro metálico se presenta en -0.5 V, la electroactividad pudiera ser favorecida para el caso de las nps de CdS, pudiendo ser dicho sobrepotencial alto para tal fin. Por otra parte, en la literatura se reporta que las nps de CdS pueden reducirse a distintos potenciales de acuerdo con la matriz en la que se encuentren y su estructura (Raziyeh y col., 2016), de tal manera que se realizaron pruebas a diferentes potenciales de reducción para determinar el potencial de acondicionamiento más adecuado en función de la respuesta de EIS. En este sistema a prueba

y error, se encontró que con un acondicionamiento a  $-0.04$  V se presenta un comportamiento con la forma del inicio del trazo de un semi-circulo que puede ser ajustado a un circuito de Randles, tal como lo muestran los espectros de EIS presentados en la figura 55. De hecho, con el fin de tener una mayor cantidad de datos para el ajuste, se evaluó el intervalo de frecuencias de 0.05Hz a 10 kHz.



**Figura 55** Diagrama de Nyquist, EIS de Nps de CdS y PAA con XEK, en electrodo Dropsens 0.05Hz a 10kHz

Los datos obtenidos pudieron ser ajustados con un circuito tipo Randles con un elemento de fase constante (CPE de sus siglas en inglés Constant phase element), por medio del cual se obtuvieron los valores de  $R_{tc}$  del sistema. La curva de calibración de  $R_{tc}$  con respecto a la concentración de XEK adicionado, fue construida a partir de los datos obtenidos y se presenta en la figura 56.



**Figura 56** Correlación entre la  $R_{tc}$  con respecto a la concentración de XEK adicionado en el sistema con electrodos Dropsens modificados con nps de CdS y PAA

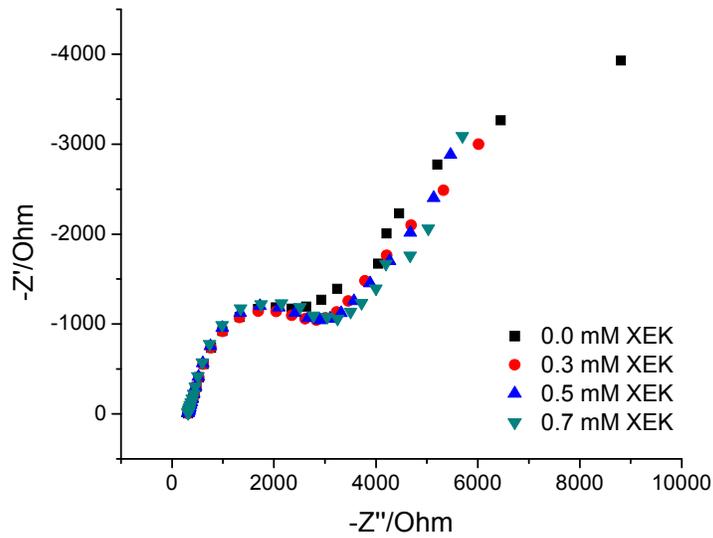
Es importante señalar que a pesar de que la respuesta de EIS mejoró con las condiciones establecidas, el comportamiento de la  $R_{tc}$  en función de la concentración de XEK es inverso al que se esperaría por un bloqueo a la reacción de  $K_4[Fe(CN)_6]$  por la adsorción de XEK en las nps, disminuyendo la  $R_{tc}$  con la concentración de XEK. A pesar de que el comportamiento observado presentó una tendencia lineal con el contenido de XEK, y pudiera sugerir su empleo como sensor una vez optimizado el sistema, es necesario determinar las interacciones que se presentan, seguramente diferentes al bloqueo por adsorción de XEK en nps de CdS, pero que favorecen el comportamiento lineal observado. Lo anterior con el fin de determinar la factibilidad de controlar dichas interacciones como parámetros de análisis. Por lo tanto, se consideró necesario evaluar sistemáticamente las respuestas de EIS de los distintos componentes del sistema y/o superficies generadas sobre el electrodo Dropsens al constituir el sensor.



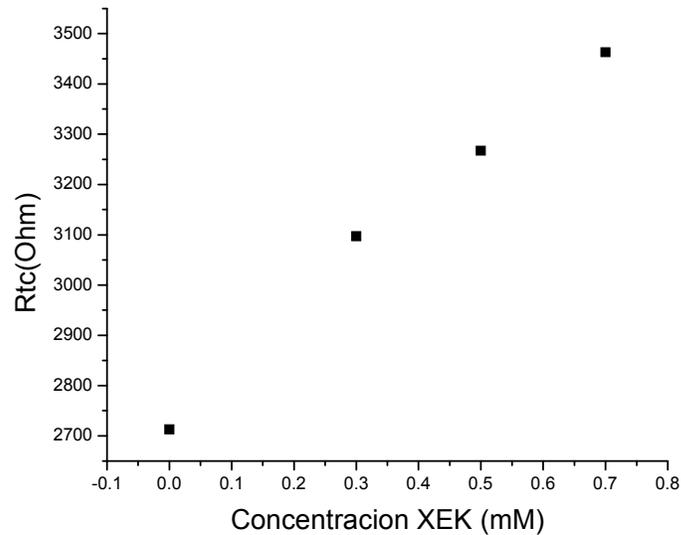
### ***4.3.3 Análisis sistemático del efecto de los componentes del sistema en la EIS y proceso de detección de XEK***

El análisis se inició con la obtención de la respuesta de EIS para el electrodo Dropsens sin modificar (grafito) en presencia de  $K_4[Fe(CN)_6]$  y XEK en el electrolito bajo las mismas condiciones de pretratamiento de  $-0.04V$  durante 30s, posteriormente se evaluó bajo el mismo procedimiento y esquema la respuesta del Dropsens modificado con PAA.

La señal que se obtuvo para la superficie del electrodo sin modificar (grafito) (figura 57) muestra dos procesos, uno de resistencia a la transferencia de carga y un segundo de difusión. Los datos de impedancia en la zona de altas frecuencias pudieron ser ajustados utilizando el circuito equivalente tipo Randles con CPE, obteniéndose la resistencia a la transferencia de carga y la impedancia real para los sistemas con diferente concentración de XEK. A partir de los datos obtenidos se construyó un gráfico de  $R_{tc}$  vs concentración de XEK (figura 58), el cual presenta una correlación lineal que indica el incremento de la resistencia a la transferencia de carga conforme se incrementa el XEK en solución. Dicha correlación sugiere una creciente limitación cinética en la oxidación del  $K_4Fe(CN)_6$  debido a la adsorción del XEK sobre grafito, la cual ha sido reportada solo por algunos autores (Wark y col., 1937; Afenya, 1982). Es posible sugerir con estos resultados que la interacción del XEK con el grafito por si sola pudiera ser aprovechada para la determinación del XEK.



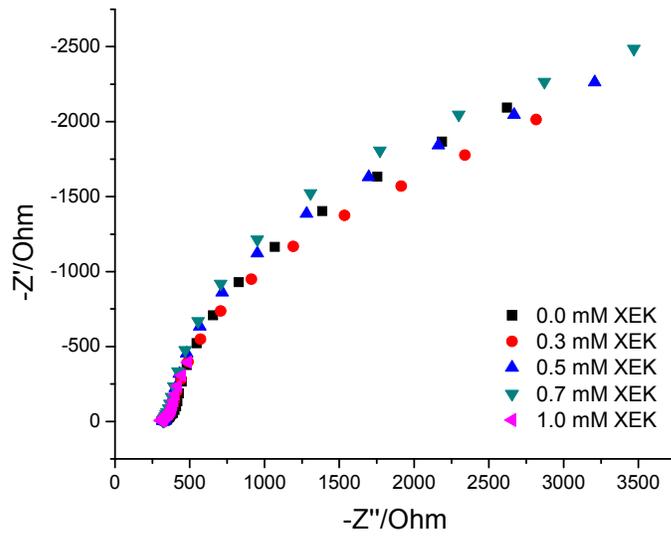
**Figura 57** Diagrama de Nyquist, EIS de grafito con XEK, en electrodo Dropsens, 0.05 Hz a 10 kHz



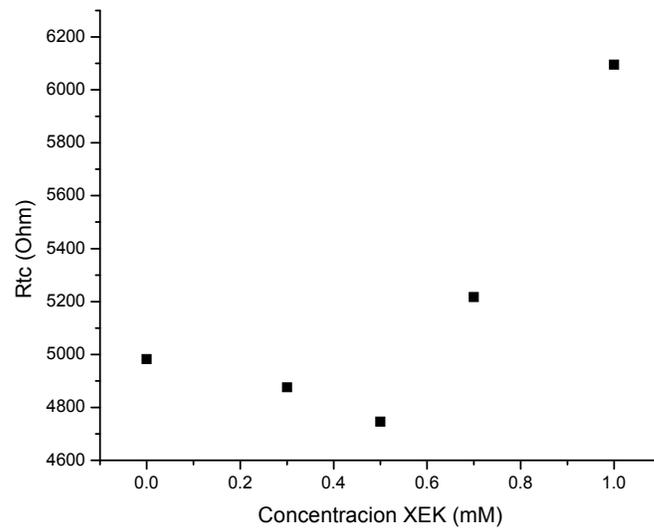
**Figura 58** Correlación entre la R<sub>tc</sub> con respecto a la concentración de XEK adicionado a la solución en el sistema de grafito (electrodo Dropsens sin modificar), 0.05 Hz a 10k Hz



La respuesta obtenida para el grafito con presencia del polímero electroactivo PAA en su superficie (figura 59) presentó un espectro en forma de semicírculo abierto, en el que parecen estar involucrados dos procesos, uno a altas frecuencias, muy corto, y un segundo a bajas frecuencias donde se describe un proceso difusivo. De la misma manera, el ajuste se realizó solo para altas frecuencias obteniéndose para bajas concentraciones una tendencia de la  $R_{tc}$  a disminuir, y posteriormente a incrementar para las concentraciones más altas de XEK (figura 60). Cabe señalar que un sistema similar fue optimizado y reportado como sensor para XEK en solución, en un trabajo reportado por Pedré y col., 2018.



**Figura 59** Diagrama de Nyquist, EIS de PAA con XEK, en electrodo Dropsens, 0.05 Hz a 10 kHz



**Figura 60** Correlación entre la  $R_{tc}$  con respecto a la concentración de XEK adicionado en electrodo Dropsens con polialilamina, 0.05 Hz a 10 kHz



La comparación entre los resultados de EIS y de voltamperometría para los sistemas evaluados sistemáticamente (figuras 45 a 49), permiten observar que la menor corriente asociada al proceso de oxidación de la especie de hierro se obtiene para los sistemas con nps de CdS, mientras que el grafito es el sistema que presenta la mayor corriente. Bajo esta misma razón le corresponde la mayor  $R_{tc}$  (determinada por EIS) a las nps y la menor al grafito. Adicionalmente, por voltamperometría se observó un segundo pico, para el cual en su momento se consideraron diferentes posibles causas: la oxidación del XEK, la oxidación del hierro bajo dos diferentes cinéticas debido a la adsorción no-uniforme del XEK, o la corriente capacitiva generada por la adsorción del colector. Dicho segundo pico (o proceso) presentó diferente forma y evolución en función del sustrato, siendo el voltamperograma del sensor con nps de CdS muy diferente a los sistemas de grafito y de grafito con PAA. Considerando que este segundo proceso y su posible naturaleza capacitiva podría ser el responsable de las desviaciones del circuito de Randles en los espectros de EIS. Se decidió calcular también la capacitancia real a partir del CPE en función del sustrato y la concentración de XEK, con el fin de buscar una correlación de los parámetros cinéticos y los diferentes tipos de interacciones posibles en las interfases en estudio.

Un CPE es, en realidad, una expresión matemática que puede representar varios elementos eléctricos asociados a diferentes fenómenos interfaciales. De tal forma, la impedancia de un CPE ( $Z_{CPE}$ ) está dada por la ecuación:

$$Z_{CPE} = Z_0(j\omega)^{-n}$$

Cuando  $n=0$ , entonces el CPE es una resistencia real con  $R= Z_0$ . Si  $n= 1$  el CPE es un capacitor con  $C= Z_0^{-1}$ . La impedancia de Warburg (a altas frecuencias) es un caso especial y sucede cuando  $n=0.5$ . No obstante, ya que el origen físico de la depresión de los semicírculos de EIS, no es claro, el significado del parámetro “n” tampoco se ha podido definir con certeza. Una consideración práctica es que, si el valor de n es 0.8, entonces el CPE puede ser considerado como un capacitor y por lo tanto la capacitancia puede ser estimada a partir de  $Z_0$ .



Considerando que el ajuste de los datos se realizó con un circuito de Randles – CPE, se calcularon las capacitancias reales por medio de un modelo de semicírculo deprimido (un CPE en paralelo con una resistencia). La ecuación para calcular la capacitancia real es:

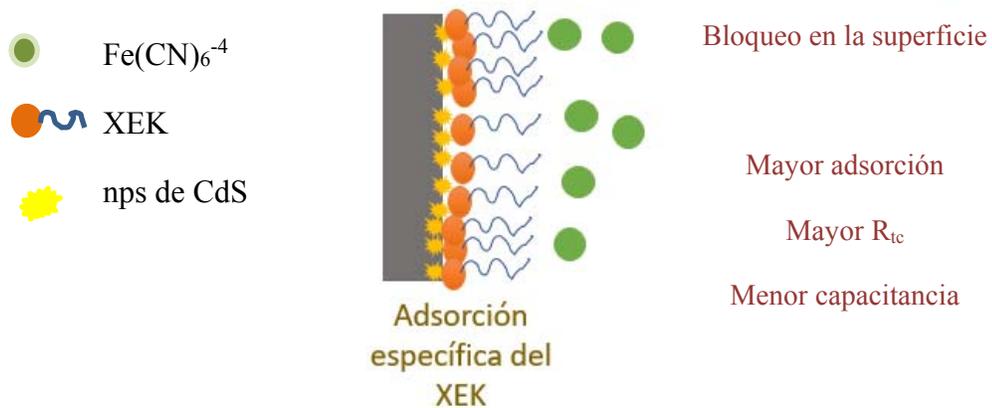
$$C = (CPE-T * R_{tc})^{(1/n)} / R_{tc}$$

donde CPE-T es admitancia  $1/|z|$  (S),  $R_{tc}$  la resistencia a la transferencia de carga final (Ohm) y n el mismo parámetro definido anteriormente.

De esta manera al conocer las capacitancias reales y la  $R_{tc}$  de cada sistema se podrá plantear la interacción que se está llevando a cabo en el sistema bajo las distintas configuraciones analizadas, de acuerdo con las posibles interacciones descritas a continuación:

#### 1) Adsorción Específica

Para el caso del sistema con las nps de CdS en la superficie del electrodo se esperaría que ocurriera una quimisorción del XEK sobre las nps, mediada por enlaces químicos en localizaciones específicas de éstas. Esto ocasionaría que la  $R_{tc}$  para la oxidación de  $K_4Fe(CN)_6$  en el sistema aumente debido al bloqueo físico que representa la adsorción de XEK sobre la superficie, sin embargo, la capacitancia es menor al disminuir el espesor de la doble capa eléctrica por la especie adsorbida (figura 61).



**Figura 61** Esquematación de la adsorción específica sobre la superficie de los electrodos Dropsens modificados con PAA y nps de CdS

## 2) Adsorción no específica

Para superficies de grafito o con PAA se espera que ocurra una fisisorción, ya que la atracción entre XEK y estos materiales se da por interacciones débiles, generalmente fuerzas de Van der Waals, lo que hace que la especie adsorbida conserve su naturaleza química, y que algunas zonas del electrodo queden sin adsorción del XEK, provocando un aumento en la capacitancia y disminución de la  $R_{tc}$  (figura 62). En la tabla 5 se muestran las capacitancias obtenidas para cada sistema.



**Figura 62** Esquematización de la adsorción no específica sobre la superficie de los electrodos Dropsens en superficie de solo grafito o PAA

**Tabla 5** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia

| Electrodo Dropsens modificado con nps de CdS y PAA |                   |                      |           |         |                                |
|--|-------------------|----------------------|-----------|---------|--------------------------------|
| Concentración XEK (mM)                             | $R_s(\text{Ohm})$ | $R_{tc}(\text{Ohm})$ | CPE-T (S) | n       | Capacitancia ( $\mu\text{F}$ ) |
| 0  | 204.1             | 9439                 | 4.41e-4   | 0.7881  | 586.36                         |
| 0.3  | 203.6             | 6533                 | 3.92e-4   | 0.78855 | 504.43                         |
| 0.5  | 206               | 5214                 | 4.2e-4    | 0.7979  | 512.25                         |
| 0.7  | 215.2             | 4008                 | 5.6e-4    | 0.8039  | 682.08                         |
| 1  | 211.3             | 3326                 | 7.2e-4    | 0.7764  | 925.88                         |
| Electrodo Dropsens sin modificar (Grafito)         |                   |                      |           |         |                                |
| Concentración XEK (mM)                             | $R_s(\text{Ohm})$ | $R_{tc}(\text{Ohm})$ | CPE-T     | n (S)   | Capacitancia ( $\mu\text{F}$ ) |
| 0  | 342               | 2713                 | 3.56e-6   | 0.9279  | 2.48                           |
| 0.3  | 318.5             | 3097                 | 3.75e-6   | 0.89    | 2.16                           |
| 0.5  | 321.5             | 3267                 | 3.6e-     | 0.89    | 2.08                           |
| 0.7  | 320               | 3463                 | 3.45e-6   | 0.89    | 2.00                           |



| Electrodo Dropsens modificado con PAA |             |                |       |       |                   |
|---------------------------------------|-------------|----------------|-------|-------|-------------------|
| Concentración XEK (mM)                | $R_s$ (Ohm) | $R_{tc}$ (Ohm) | CPE-T | n (S) | Capacitancia (uF) |
| 0                                     | 352         | 4982           | 5e-5  | 0.82  | 36.85             |
| 0.5                                   | 333.6       | 4746           | 5e-5  | 0.79  | 34.11             |
| 0.7                                   | 336         | 5217           | 4e-5  | 0.83  | 29.01             |
| 1                                     | 311.6       | 6095           | 4e-5  | 0.8   | 28.11             |

Con base en el comportamiento propuesto del sensor, además del incremento en la  $R_{tc}$  conforme se incrementa la concentración de XEK, se esperaba obtener un comportamiento decreciente del valor de capacitancia, lo cual demostraría que ocurre una adsorción específica del XEK. Sin embargo, los resultados obtenidos tanto para la  $R_{tc}$  como para la capacitancia real en el sistema con nps de CdS, más bien indican que ocurre una adsorción física, debido a que disminuye la  $R_{tc}$  y su capacitancia incrementa, infiriéndose que el XEK no está interactuando con las nps de CdS para formar el xantato de cadmio, tal como fue propuesto en este trabajo. La probable fisisorción o adsorción no específica puede ser causada por una distribución no uniforme de las nps sobre la superficie del electrodo. Otra hipótesis que podría explicar el comportamiento observado en el sensor, se basaría en el hecho de que las superficies de grafito al ser modificadas con polímeros electroactivos y dopadas con nps de CdS sujetas a tratamientos oxidativos dentro de un sistema potencialmente conductor, provocan una acumulación de cargas electrostáticas sobre la superficie del electrodo, generándose una interfase con características similares a las de un supercapacitor, en el cual la  $R_{tc}$  de las reacciones farádicas disminuye conforme se incrementa la capacitancia del sistema. Por otra parte, en el sistema de PAA donde la superficie no se encuentra dopada, la capacitancia observada es debida a que cuando el polímero conductor entra en contacto con un par redox, se crea una diferencia de potencial, la cual hace que la carga correspondiente ion del electrolito entre o salga del polímero en la forma de electrones agregados según la polarización utilizada (Frackowiak y Beguin., 2000).



Para el sistema de grafito, se presenta la quimisorción del XEK en forma uniforme, por lo que conforme aumenta la  $R_{tc}$  la capacitancia del sistema disminuye, indicando una adsorción específica sobre la superficie del electrodo.

La siguiente tabla presenta un resumen de cada sensor utilizado para la determinación de XEK en las diferentes superficies de trabajo.

**Tabla 6** Sensores electroquímicos utilizados en las pruebas electroquímicas

| Sensor electroquímico                    | Analito | Preparación de muestra  | Sensibilidad | Pros y Contras  |
|--|---------|---|--------------|---|
| Donflex modificado con nps de CdS y PAA  | XEK     | Fue necesario pulir la superficie del electrodo con alúmina $0.05\mu$ . Colocar NaClO en la tintura de plata durante 10 min para formar el electrodo de Ag/AgCl | 0.3-0.8 mM   | Son dispositivos desechables. El electrodo funciona para cuantificar el XEK, pero lo hace por una exposición de plata debida a un error de fabricación. |
| Dropsens modificado con nps de CdS y PAA | XEK     | Colocar NaClO en la tintura de plata durante 10 min para formar el electrodo de Ag/AgCl<br>No es necesario pulir el electrodo.                                  | 0.1 – 0.5 mM | Son dispositivos desechables. Su uso con nanopartículas no funciona para detectar XEK.  |
| Dropsens modificado con PAA              | XEK     | Colocar NaClO en la tintura de plata durante 10 min para formar el electrodo de Ag/AgCl<br>No es necesario pulir el electrodo.                                  | 0.1 – 0.5 mM | Son dispositivos desechables. Su uso con PAA genera capacitancia sobre la superficie del electrodo.   |



| Sensor electroquímico                         | Analito | Preparación de muestra   | Sensibilidad | Pros y Contras   |
|---|---------|--|--------------|--|
| Dropsens sin modificar, superficie de grafito | XEK     | Colocar NaClO en la tintura de plata durante 10 min para formar el electrodo de Ag/AgCl<br>No es necesario pulir el electrodo. | 0.1 – 0.5 mM | Son dispositivos desechables. Su uso funciona para detectar XEK, ya que existe adsorción de este sobre la superficie del electrodo.  |
| Electrodo de pasta de carbono                 | CdS     | Preparar las partículas de CdS para mezclar con grafito y aceite de silicón  | -            | Son dispositivos que permiten estudiar los procesos redox de un sistema. No cuentan con electrodo de referencia, ni contraelectrodo, se necesita un cable de platino para realizar la conexión |

## Conclusiones

En el presente trabajo se planteó inicialmente la síntesis de nanopartículas de sulfuros metálicos con el objetivo de evaluar su estabilidad en solución y llevar a cabo una caracterización de éstas para definir cuáles serían las adecuadas para modificar la superficie de electrodos de grafito para constituir sensores electroquímicos. Empleando la técnica de precipitación química en presencia de un agente estabilizante se realizó la síntesis de las nanopartículas, bajo condiciones que permitieran mantenerlas dispersas en solución, sin embargo, se encontró que únicamente nanopartículas de  $Ag_2S$ ,  $CuS$  y  $CdS$  cumplieron con esta característica. Por el contrario, nanopartículas de  $PbS$  y  $ZnS$  se agregaron y precipitaron después de ser sintetizadas por lo que se descartaron para estudios posteriores. La



composición y tamaño se determinó por medio de las técnicas de MET y microanálisis EDS, donde se obtuvieron nps con formas irregulares e intervalos de tamaño de 1 a 16 nm.

Por medio de espectroscopía de UV-vis se evaluó la interacción entre las nanopartículas con el XEK, encontrándose que las nanopartículas de CdS son las únicas que exhiben una interacción con el colector, lo cual fue visualizado por la aparición de un hombro a  $\geq 350$  nm en el espectro UV de las nps.

Para desarrollar el sistema de detección y cuantificación de iones xantato con base en la interacción entre las nps del sulfuro y colector XEK se llevó a cabo la modificación de sensores serigrafiados con la adhesión de nanopartículas de CdS sobre polímero electroactivo polialilamina, en la superficie de grafito del electrodo de trabajo de cada sensor. Dos marcas de sensores serigrafiados fueron usadas en este estudio, Donflex y Dropsens, la primera se descartó por problemas de fabricación y desempeño, desarrollándose el estudio con los electrodos Dropsens

Por medio del análisis electroquímico del sistema empleando voltamperometría cíclica y EIS se establecieron los efectos de cada componente, utilizando como indicador de desempeño la reacción redox del  $K_4Fe(CN)_6$ . De tal forma que se evaluó el desempeño de la superficie de grafito del electrodo sin modificar; el electrodo modificado solamente con polímero (PAA) y el sistema con nanopartículas de CdS sostenidas en la superficie de grafito con el polímero. .

A partir de dicho análisis se estableció que para el grafito se presenta una adsorción química específica del XEK la cual podría ser empleada para determinar su contenido en solución a partir del bloqueo que este ofrece a la reacción de  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

Una vez establecido el potencial de interacción entre las nps de CdS en el sensor y el XEK y su efecto en la reacción redox del  $K_4[Fe(CN)_6]$  en el sistema, se procedió a evaluar su aplicación en la cuantificación de XEK en solución. El sensor electroquímico Dropsens modificado con polímero y nps de CdS, no permitió la detección del XEK, observándose un comportamiento lineal en decrecimiento con la concentración de XEK, contrario a lo propuesto, donde aumenta proporcionalmente con la concentración.



Con base a la caracterización sistemática por EIS para los componentes del sensor, es decir el sistema con nps de CdS soportadas por PAA en la superficie de grafito, se determinó que se presenta una adsorción no específica de XEK, la cual sería resultado de la interacción del XEK con las cargas generadas en la interface por la acumulación de componentes capacitivos como el PAA dopado con nps y el grafito, los cuales conforman una estructura tipo supercapacitor cuyo proceso de carga y descarga compite con el de transferencia de carga.

Como resultado de este estudio se pudo comprender mejor la interacción entre el XEK y los diferentes componentes del sistema que constituyeron el sensor propuesto, y se evidenció el potencial que tiene del electrodo de grafito como sensor de XEK.



## Referencias

- Abellán-Llobregat, A., Jeerapan, I., Bandodkar, A., Vidal, L., Canals, A., Wang, J., & Morallon, E. (2017). A stretchable and screen-printed electrochemical sensor for glucose determination in human perspiration. *Biosensors and Bioelectronics*, 91, 885-891.
- Afenya, P. M. (1982). Adsorption of xanthate and starch on synthetic graphite. *International Journal of Mineral Processing*, 9(4), 303-319.
- Ahlberg, E., & Asbjörnsson, J. (1994). Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of sphalerite. *Hydrometallurgy*, 36(1), 19-37.
- Aleali, H., Sarkhosh, L., Karimzadeh, R., Mansour, N. (2011). Optical limiting response of Ag<sub>2</sub>S nanoparticles synthesized by laser ablation of silver target in DMSO. *Physica Status Solidi B*. 248: 680-685.
- Aplan F., Chander, S. (1988). Reagents in Mineral Technology (Eds. P. Somasundaran and B.M. Moudgil), Marcel Dekker. 10: 335-369.
- Ashworth, J. (1980). Gravimetric Determination of Mean Temperature by Xanthate Hydrolysis. *The Journal of Applied Ecology*, 17(1), 227.
- Astucuri, T. (1994). *Introducción a la Flotación de minerales*, editorial Gráficas, Lima-Perú.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R. (2000). *Electrochemical methods. Fundamentals and Applications*. Wiley and Sons Inc. pp 231- 240.
- Barnes, D. E., & Pohlandt-Watson, C. (1993). Separation and determination of the sulph-hydril flotation collectors using ion-interaction chromatography. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 345(1), 36-42.
- Beristain-Ortiz, G., Hernández-Guevara, E., Reynoso-Soto, E., Rivero-Espejel, I., & Oropeza-Guzmán, M. T. (2009). Electrochemical characterization of CPEs modified with gold nanoparticles deposited by immersion. *ECS Transactions*, 20(1), 251-258.
- Bond, A. M., Sztajer, Z., & Winter, G. (1976). Identification and determination of xanthate, dixanthogen and sulfur xanthate by fast-sweep differential pulse polarography, a.c. polarography and cyclic voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 84(1), 37-46.
- Bulatovic, S. (2007). *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores*, Ontario, Canada, Elsevier. 19-21
- Cabrera, W. J., Maldonado, E. S., & Ríos, H. E. (2001). Effect of dodecyl alcohol on the potentiometric response of an isopropyl xanthate ion-selective electrode. *Journal of colloid and interface science*, 237(1), 76-79.
- Chander, S. (1985) Oxidation/reduction effects in depression of sulfide minerals -a review. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2(1), 26-35.



- Cookson, J. (2012). The preparation of palladium nanoparticles. *Platinum Metals Review*, 56(2), 83-98.
- Costa, J. M. (2005). *Diccionario de química física*. Ediciones Díaz de Santos. Página 445.
- Dana, J. D., & Hurlbut, C. (1960). *Manual de Mineralogía*, México, Editorial Reverte S. A.
- Domínguez, O., Lomillo, M., Martínez, M. (2007). Recent developments in the field of screen – printed electrodes and their related applications. *Talanta*. 73: 202 – 219.
- Efrima, S., & Pradhan, N. (2003). Xanthates and related compounds as versatile agents in colloid science. *Comptes Rendus Chimie*, 6(8-10), 1035-1045.
- Eggers, H., Rüssel, H. (1983). Liquid chromatography of xanthate complexes. *Chromatographia* 17(9): 486–490.
- Eguílaz, M., Villalonga, R., Agüí, L., Sedeño, P., Pingarrón, J. (2011). Electrodo funcionalizado con redes de nanopartículas de oro electropolimerizadas para el diseño de biosensores enzimáticos. V Workshop NyNA Comunicaciones Orales- Flash. 25.
- Feldheim, D., Foss, C. (2002). *Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications*. CRC press. 2-8.
- Frackowiak, E., & Beguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39(6), 937-950.
- Fuerstenau, M. (2003). *Principles of Mineral Processing*. SME. Páginas 261- 262.
- Graber, N., Lüdi, H., & Widmer, H. M. (1990). The use of chemical sensors in industry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1(1-6), 239-243.
- González, C. (2013). *Desarrollo de nuevos materiales de cátodo para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) (Tesis de Maestría)*. Universidad Politécnica de Valencia, España.
- González, H. A. (2010). *Principios de bioquímica clínica y patología molecular*. Elsevier. página 26
- Göpel, W., Jones, T. A., Göpel, W., Zemel, J. N., & Seiyama, T. (1991). Historical remarks. *Sensors: Chemical and Biochemical Sensors-Part I*, 2, 29-59.
- Guerrero Garate, N. S. (2010). *Metodología de evaluación y remoción de xantatos en procesos de flotación*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.
- Guerrero, M., García, J., Tristany, M., Pons, J., Ros, J., Philippot, K., Lecante, P., Chaudret, B. (2010). Design of new N, O hybrid pyrazole derived ligands and their use as stabilizers for the synthesis of Pd nanoparticles. *Langmuir* 26(19), 15532–15540.
- Gutsche, C. D., Pasto, D. J. (1978). *Fundamentos de química orgánica*. Editorial Reverté, 140



- Hao, F., Davey, K. J., Bruckard, W. J., & Woodcock, J. T. (2008). Online analysis for xanthate in laboratory flotation pulps with a UV monitor. *International Journal of Mineral Processing*, 89(1-4), 71–75.
- Hissner, F., Daus, B., Mattusch, J., & Heinig, K. (1999). Determination of flotation reagents used in tin-mining by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 853(1-2), 497–502.
- Huang, N., Mao, A., Wang, D., Li, B., & Sun, S. (1998). On-line determination of remained xanthate concentration in pulp. *Journal of Central South University of Technology* 5: 11–13.
- Honeychurch, K. C., & Hart, J. P. (2012). The chronoamperometric and voltammetric behaviour of glutathione at screen-printed carbon micro-band electrodes modified with cobalt phthalocyanine. *Advances in Analytical Chemistry*, 2(5), 46-52.
- Ivaska, A., & Leppinen, J. (1986). Determination of trace amounts of the flotation collector's ethyl xanthate and diethyl dithiophosphate in aqueous solutions by cathodic stripping voltammetry. *Talanta*. 33(10): 801–806.
- Jones, M. H., & Woodcock, J. T. (1986). Dixanthogen determination in flotation liquors by solvent extraction and ultraviolet spectrometry. *Analytical Chemistry*, 58(3), 588-591.
- Kavita, P., Sussela, S., & Mathelane, R. (2013). Synthesis and characterization of cadmium sulfide nanoparticles. *The Inter Journal of Engineering and Science* 3: 108-110.
- Koch, C. (2002). *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potencial Applications*. North Carolina: Noyes Publications.
- Kopanic, M., Stará, V., & Trojánek, A. (1990). Determination of the flotation collector ethyl xanthate by flow-injection analysis. *Talanta*, 37(11), 1067-1070.
- Lavanya, T., & Jaya, N. V. (2011). Synthesis and Characterization of Pure CdS Nanoparticles for Optoelectronic Applications. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 70(3), 119-123.
- Leja, J. (1982). Flotation surfactants. In *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Springer, Boston, MA, 205-339.
- Leppinen, J., & Vahtila, S. (1986). Differential pulse polarographic determination of thiol flotation collectors and sulphide in waters. *Talanta*, 33(10): 795–799.
- Linch, A. L. (1951). Determination of Purity and Water Content of Xanthates and Dithiocarbamates. Use of Iodine Reagents. *Analytical Chemistry*, 23(2), 293–296.
- Macdonald, J. R., & Potter Jr, L. D. (1987). A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations. *Solid State Ionics*, 24(1), 61-79.
- Martín, D., González, M., & Costa, A. (2013). Biosensor array based on the in-situ detection of quantum dots as electrochemical label. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 182, 184-189.



- Maurice, M. J. (1956). A potentiometric determination of potassium ethyl xanthate. *Analytica Chimica Acta*, 14, 583–586
- McNeil, C., Athey, D., Ball, M., Krause, S., & Armstrong, R. (1995). Electrochemical sensors based on impedance measurement of enzyme-catalyzed polymer dissolution: theory and applications. *Analytical Chemistry*. 67, 3928–3935.
- Mercy, A., Selvaraj, R., Boaz, B., Anandhi, A., & Kanagadurai, R. (2013). Synthesis, structural and optical of cadmium sulphide nanoparticles. *Indian Journal of Pure & Applied Physics* 51(6), 448-452.
- Metrohm DropSens. (s.f). Spectroelectrochemical Instruments and Accessories. Recuperado de: <http://www.dropsens.com>
- Monhemius, A. J. (1977). Precipitation diagrams for metal-hydroxides, sulfides, arsenates and phosphates. *Transactions of the institution of mining and metallurgy section c-mineral processing and extractive metallurgy*, 86(DEC), C202-C206.
- Nath, S., & Kalita, P. (2012). Chemical synthesis of copper sulphide nanoparticles embedded in PVA matrix. *Nanoscience and Nanotechnology: An International Journal* 2(1), 8-12.
- Nava, L., & González, I. (2005). The role of the carbon paste electrodes in the electrochemical study of metallic minerals. *Química Nova*. 28(5), 901-909.
- Ott, L., Finke, R. (2007). Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: A critical review of ranking methods and putative stabilizers. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(9-10), 1075-1100.
- Park, S., & Yoo, J. (2003). Electrochemical Impedance Spectroscopy for Better Electrochemical Measurements. *American Chemical Society*, 455A-461A.
- Pasandideh, M., Omrani, A., Sadeghi, M., Samadi, A. (2016). Application of CdS quantum dots modified CPE for monitoring the process of acetaminophen preparation. *Analytical Biochemistry*, 502, 36-42
- Pecoraio, S. (2015). Operaciones previas y medidas preventivas para la toma de muestras de contaminantes atmosféricos. Editorial Elearning, S. L., 181.
- Pedre, I., Battaglini, F., & González, G. A. (2018). Disposable electrochemical sensor for rapid determination of ethyl xanthate in the mining industry. *Electroanalysis*, 30(11), 2589-2596.
- Pomianowski, A., & Leja, J. (1963). Spectrophotometric study of xanthate and dixanthogen solutions. *Canadian Journal of Chemistry*, 41(9), 2219-2230.
- Priano, G., González, G., Günther, M., & Battaglini, F. (2008). Disposable gold electrode array for simultaneous electrochemical studies. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 20(1), 91-97.



Qian, X. F., Yin, J., Feng, S., Liu, S. H., & Zhu, Z. K. (2001). Preparation and characterization of polyvinylpyrrolidone films containing silver sulfide nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 11(10), 2504-2506.

Raziyeh, A., Seyed, S., & Hossein, D. (2016). Fabrication and study of optical and electrochemical properties of CdS nanoparticles and the GO–CdS nanocomposite. *New Journal of Chemistry*, 40(4), 3528-3535.

Reactivos Nacionales S. A. (s.f). Tipos de xantatos. Recuperado de: <http://www.renasa.com.pe/xantatos.htm>

Riaño, C. N. (2007). *Fundamentos de química analítica básica. Análisis cuantitativo*. Editorial Universidad de Caldas., 119.

Ristic, L. (1994). *Sensor technology and devices*, ed. I. Artech House. Norwood.

Roy, K. (2004). Xanthates Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley. 27867-27877.

Sadovnikov, S., Kuznetsova, V., & Rempel, A. (2016). Ag<sub>2</sub>S silver sulfide nanoparticles and colloidal solutions: Synthesis and properties. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 81-91.

Sawant, P., Kovalev, E., Klug, J. T., & Efrima, S. (2001). Alkyl xanthates: new capping agents for metal colloids. Capping of platinum nanoparticles. *Langmuir*, 17(10), 2913-2917.

Secretaría de Economía. (2017). *Manual del Inversionista en el Sector Minero Mexicano*. Recuperado de: [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/385468/MANUAL\\_DEL\\_INVERSIONISTA.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/385468/MANUAL_DEL_INVERSIONISTA.pdf)

Seoudi, R., Shabaka, A., Sayed, A., & Anis, B. (2011). Effect of stabilizing agent on the morphology and optical properties of silver nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B* 44, 440-447.

Skoog, A. D., Donald, M. W., & Holler, F. J. (1997). *Fundamentos de Química Analítica*. Editorial Reverté, 714-716.

Stén, P., Parvinen, P., Miettinen, M., Luukkanen, S., Kaskiniemi, V., & Altonenm, J. (2003). On-line analysis of flotation process waters at Siilinjärvi (Finland) apatite concentrating plant. *Minerals Engineering*, 16(3), 229-236.

Sun, S. C., & Holzmann, R. T. (1957). Polarographic Determination of Xanthates in Flotation Liquors. *Analytical Chemistry*, 29(9), 1298–1300.

Tashdjian, A., Sánchez Loredó, M. G., & González, G. A. (2013). Preparation of silver nanoparticles-based sensors for the electrochemical detection of thiourea in leaching solutions of Waste Electrical and Electronic Equipment. *Electroanalysis*, 25(9), 2124-2129.

Thévenot, D., Toth, K., Durst, R., & Wilson, G. (2001). Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Biosensors and Bioelectronics*. 16, 121–131.



- Turner, A., Isao, K., & Wilson, G. (1987). *Biosensor: fundamentals and applications*, ed. O.U. Press., New York.
- Vaughan, D. J. (Ed.). (2018). *Sulfide mineralogy and geochemistry* (Vol. 61). Walter de Gruyter GmbH & Co KG. 516-517.
- Vázquez, A. J., Damborenea, J. J. (2001). *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos* (Vol. 31). Editorial CSIC-CSIC Press, 427.
- Vera, L. (2010). Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 34(131), 241-251.
- Verma, B. C., & Kumar, S. (1976). Non-aqueous redox titrations with iodine and iodine halides. Determination of xanthates and dithiocarbamates. *Microchimica Acta*, 65(2-3), 209–215.
- Vignes, A. (2011). *Extractive Metallurgy 2: Metallurgical Reaction Processes*. Wiley.
- Viswanath, K., Devasenathipathy, R., Wang, Sea-Fue., Vasantha, V. (2016). A new route for the enzymeless trace level detection of creatinine based on reduced graphene oxide/silver nanocomposite biosensor. *Electroanalysis*. 28, 1- 8.
- Walton, H. & Reyes, J. (1983). *Análisis químico e instrumental moderno*. Reverté, 113.
- Wang, J., Greene, B., & Morgan, C. (1984). Carbon paste electrodes modified with cation-exchange resin in differential pulse voltammetry. *Analytica Chimica Acta*. 158, 15-22.
- Wark, I. W., & Cox, A. B. (1937). The Physical Chemistry of Flotation. IX. The Adsorption of Xanthates by Activated Carbon and Graphite and Its Relation to the Theory of Flotation. *Journal of Physical Chemistry*, 41(5), 673-677.
- Xu, C., Zhang, Z., Ye, Q., & Liu, X. (2003). Synthesis of copper sulfide nanowhisker via sonochemical way and its characterization. *Chemistry letters*, 32(2), 198-199.
- Yadav, S., & Bajpai, P. (2017). Synthesis of copper sulfide nanoparticles: pH dependent phase stabilization. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 10, 151-158.
- Yang, H., Lee, H., Kim, Y- T., & Kwak, J. (2000). Slow and fast charge transport processes in PPY/NO<sub>3</sub> films. *Journal of The Electrochemical Society*. 147(11), 4239-4246.
- Yianatos, J. (2005). *Flotación de minerales*. Departamento de Procesos Químicos, Biotecnológicos y Ambientales, Universidad Técnica Federico Santa María, Viña del Mar, Chile, 62-87.
- Zhou, C., Bahr, A., & Schwedt, G. (1990). Separation and determination of xanthates in mixtures as dixanthogens by normal-phase HPLC on a diol-phase. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 338(8), 908–911.