



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

**Sensores electroquímicos basados en materiales avanzados
para la cuantificación de sustancias usadas en el
procesamiento de minerales**

TESIS

Que para obtener el grado de:

Doctor en Ingeniería de Minerales

Presenta:

Javier Ernesto Vilasó Cadre

Asesor:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Co-asesor:

Dr. Roel Cruz Gaona



San Luis Potosí, S. L. P.

marzo de 2026



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

**Sensores electroquímicos basados en materiales avanzados
para la cuantificación de sustancias usadas en el
procesamiento de minerales**

TESIS

Que para obtener el grado de:
Doctor en Ingeniería de Minerales

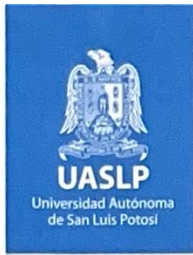
Presenta:
Javier Ernesto Vilasó Cadre

Asesor:
Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Co-asesor:
Dr. Roel Cruz Gaona

SINODALES:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez	_____
Dr. Roel Cruz Gaona	_____
Dr. Pandiyan Thangarasu	_____
Dr. Martín Reyes Pérez	_____
Dr. Antonio Aragón Piña	_____
Dr. Israel Rodríguez Torres	_____
Dr. Roberto Briones Gallardo	_____



22 de enero de 2026

**M.C. JAVIER ERNESTO VILASÓ CADRE
P R E S E N T E**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Iván Alejandro Reyes Domínguez y Roel Cruz Gaona**, Asesor y Coasesor de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Doctor en Ingeniería de Minerales**. Me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 22 de enero del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

“Sensores electroquímicos basados en materiales avanzados para la determinación de sustancias usadas en el procesamiento de minerales”

Introducción.

1. Antecedentes sobre sustancias usadas en el procesamiento de minerales, métodos de cuantificación, técnicas electroquímicas, nanomateriales electrocatalíticos y sensores electroquímicos.
2. Materiales y métodos para la obtención de nanomateriales y la construcción y validación de los sensores electroquímicos.
3. Sensor electroquímico para la cuantificación de xantato basado en nanopartículas de TiO_2 obtenidas mediante el método sol-gel.
4. Sensor electroquímico para la cuantificación de ditiofosfato basado en nanopartículas de TiO_2 obtenidas por un método verde.
5. Sensor electroquímico para la cuantificación de ditiocarbamato basado en una estructura metalorgánica de titanio.
6. Sensor electroquímico para la cuantificación de cianuro basado en nanobarras de CuO

Conclusiones.

Referencias.

“MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO”

A T E N T A M E N T E


DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN

DIRECTOR, DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN

www.uaslp.mx

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al39
fax (444) 826 2336

Ccp. Archivo

-bvlg



El que suscribe Javier Ernesto Vilasó Cadre, con domicilio en Siglo XXI #109 Colonia/fraccionamiento Las Julias C.P. 78136 Tel. 4447136476 Ciudad San Luis Potosí y en mi carácter de autor y titular de la tesis que lleva como nombre: "Sensores electroquímicos basados en materiales avanzados para la cuantificación de sustancias usadas en el procesamiento de minerales", en lo sucesivo "LA OBRA" y por ende, cedo y autorizo a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, para que lleve a cabo la divulgación, publicación, reproducción, así como la digitalización de la obra, en formato electrónico y sin fines de lucro.

La Universidad Autónoma de San Luis Potosí, se compromete a respetar en todo momento mi autoría y a otorgarme el crédito correspondiente.

San Luis Potosí, S.L.P., a 19 de marzo de 2026.

Atentamente,



FIRMA
AUTOR



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
Área de Investigación y Estudios de Posgrado

DECLARACIÓN

El presente trabajo que lleva por título:

“Sensores electroquímicos basados en materiales avanzados para la cuantificación de sustancias usadas en el procesamiento de minerales”

se realizó en el periodo marzo de 2022 a marzo de 2026 bajo la dirección del Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez y del Dr. Roel Cruz Gaona.

Originalidad

Por este medio aseguro que he realizado el trabajo reportado, y la escritura de este documento de tesis para fines académicos sin ayuda indebida de terceros y sin utilizar otros medios más que los indicados.

Las referencias e información tomadas directa o indirectamente de otras fuentes se han definido en el texto como tales y se ha dado el debido crédito a las mismas.

El autor exime a la UASLP de las opiniones vertidas en este trabajo escrito y asume la responsabilidad total del mismo.

Este trabajo no ha sido sometido como tesis o trabajo terminal a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total, exceptuando el caso cuando existe un convenio específico de doble titulación celebrado entre ambas instituciones.

Se autoriza a la UASLP para que divulgue este documento para fines académicos.

El autor del trabajo escrito, Javier Ernesto Vilasó Cadre

Agradecimientos

La conclusión de esta tesis de doctorado es el resultado de varios años de esfuerzo, los cuales comenzaron antes de iniciar el propio doctorado, pues representa la culminación de un proyecto a largo plazo en mi vida. Por ello, agradecer a todas las personas que han contribuido a este proceso es una tarea difícil; seguramente faltarán algunas, pero todos aquellos que han aportado algo, ya sea en lo profesional o en lo personal, tienen mi más sincero agradecimiento.

Primero, agradezco a Dios por la oportunidad de realizar este doctorado, concluirlo exitosamente y por todas las personas que he conocido en el camino. Agradezco a mi familia: mi mamá, mi hermana y Adrián, por estar a mi lado durante todos estos años y contribuir a mi estabilidad personal, lo que me permitió cumplir cada una de las metas profesionales que me he propuesto. A mis tíos, Camel y Rubel, muchas gracias por su apoyo.

Algunas personas han sido especialmente importantes en este proceso; agradezco a Héctor y a su familia por su apoyo durante estos años. Agradezco a mis compañeros de laboratorio, tanto a los que aún están como a los que ya no: Ilse, Alondra, Jazmín, Martín, Juanjo, Olga, Néstor, Arait, Amanda, Abel y Yuliana, por los buenos momentos que hemos compartido dentro y fuera del laboratorio.

Agradezco a Martha Franco, Rosalina Tovar y Nubia Arteaga por el apoyo técnico para que los resultados de mi trabajo salieran adelante; a todas, muchas gracias por su apoyo. También agradezco al Mtro. Alberto Torres por su apoyo. Agradezco a Jenny, Ximena, Madai, Erika, Alfredo, Juanito y Chuy por el apoyo brindado durante todos estos años en diversas actividades dentro del instituto.

Agradezco con mucho cariño a mis asesores de tesis, el Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez y el Dr. Roel Cruz Gaona. A ambos, muchas gracias por el apoyo para lograr cada una de las metas que me propuse durante el doctorado, por permitirme formar parte de su equipo y por la confianza que siempre han depositado en mi trabajo. También agradezco a los investigadores del Instituto de Metalurgia; a todos, muchas gracias por su apoyo y colaboración para avanzar en diversos resultados que hoy forman parte de esta tesis.

Agradezco a la Dra. Graziella Liana Turdean y a la Dra. Carmen Ioana Fort por su apoyo en la realización de parte de los experimentos presentados en esta tesis durante mi estancia en la Universidad “Babeş-Bolyai”, Rumanía. Agradezco a mis amigos y colaboradores, Lázaro González, Juan Hidalgo y Juan Jesús Piña, por formar un equipo de investigación tan profesional y, sobre todo, por ser grandes amigos. Agradezco al Dr. Nahúm Medellín Castillo por la colaboración en varios trabajos de investigación.

Agradezco a Alan, Antonio, Blanca, Gabriela y Brenda, quienes a través de sus proyectos de licenciatura, contribuyeron a los resultados de esta tesis.

No puede faltar el agradecimiento a la Dra. María Arada, quien durante muchos años ha sido como una madre, tanto en lo profesional como en lo personal. Muchas gracias por su apoyo y sus consejos. Agradezco a Rebe y a Beto por su apoyo y por convertirse en un soporte importante. Muchas gracias por el apoyo que me han dado en todo el proceso de conclusión de la tesis y titulación. También agradezco a Memo y a Juanito. Agradezco a Ilse, Martín, Valeria, Jazmín y Alondra por su amistad y cariño durante todos estos años, y por todos los buenos momentos que hemos disfrutado dentro y fuera del instituto.

A mis amigos de muchos años, Tony Alfonso y Rami, muchas gracias por escucharme y apoyarme en tantas situaciones durante este proceso. A Yoel, Edmundo, Yoan y Mario Juan, muchas gracias por permanecer, de una forma u otra, a lo largo de todos estos años.

A todas las personas, y también a quienes involuntariamente haya omitido, agradezco profundamente su apoyo y presencia durante los años que ha durado este doctorado.

A todos y cada uno,

Muchas gracias.

Índice

Introducción.....	1
Capítulo I: Antecedentes sobre sustancias usadas en el procesamiento de minerales, métodos de cuantificación, técnicas electroquímicas, nanomateriales electrocatalíticos y sensores electroquímicos.....	7
1.1. Flotación por espuma	7
1.2. Reactivos de flotación de minerales	8
1.2.1. Colectores	9
1.2.2. Depresores	11
1.2.3. Activadores.....	12
1.2.4. Espumantes.....	12
1.2.5. Modificadores de pH	13
1.3. Lixiviación cianurada	14
1.4. Control cuantitativo de los reactivos de flotación y lixiviación.....	14
1.5. Métodos instrumentales de análisis químico	17
1.5.1. Métodos ópticos de análisis.....	17
1.5.2. Métodos electroquímicos de análisis.....	18
1.5.2.1. Potenciometría.....	18
1.5.2.2. Voltamperometría.....	19
1.5.2.2.1. Voltamperometría de barrido lineal y voltamperometría cíclica.....	22
1.5.2.2.2. Técnicas voltamperométricas de pulsos	26
1.5.2.3. Cronoamperometría y coulombimetría.....	29
1.5.2.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	31
1.6. Métodos para cuantificar reactivos de flotación.....	32
1.6.1. Método para cuantificar xantatos	32

1.6.2.	Métodos para cuantificar ditiofosfatos	36
1.6.3.	Cuantificación de ditiocarbamatos	37
1.7.	Métodos para cuantificar cianuro	39
1.8.	Métodos de estudio de la interfase electroquímica.....	42
1.8.1.	Voltamperometría cíclica	42
1.8.2.	Cronoamperometría	46
1.8.3.	Espectroscopía de impedancia electroquímica	46
1.9.	Síntesis de materiales avanzados con propiedades electrocatalíticas.....	48
1.9.1.	Nanopartículas de óxidos metálicos	48
1.9.2.	Estructuras metalorgánicas	51
1.10.	Parámetros de desempeño de un método de análisis químico.....	54
1.10.1.	Intervalo cuantitativo.....	54
1.10.2.	Veracidad.....	55
1.10.3.	Precisión	56
1.10.4.	Límite de detección y límite de cuantificación.....	56
1.10.5.	Robustez	57
Capítulo II: Materiales y métodos para la obtención de nanomateriales y la construcción y validación de los sensores electroquímicos		58
2.1.	Metodología general	58
2.2.	Reactivos, materiales y equipos	59
2.3.	Síntesis de materiales avanzados	60
2.3.1.	Síntesis de TiO ₂ mediante el método sol-gel clásico (TiO ₂ NP)	62
2.3.2.	Síntesis verde de nanopartículas de TiO ₂ usando extracto de <i>Aloe vera</i>	62
2.3.3.	Síntesis de nanobarras de óxido de cobre (CuO NR).....	62
2.3.4.	Estructuras metalorgánicas de titanio (MOF(Ti))	62

2.3.4.1.	Síntesis de oxoclúster $[\text{Ti}_6\text{O}_6(4\text{-tbbz})_6(\text{O}^i\text{Pr})_6]$ como precursor	62
2.3.4.2.	Síntesis del MOF(Ti).....	63
2.4.	Caracterización de los nanomateriales	63
2.4.1.	Difracción de rayos X.....	63
2.4.2.	Microscopía electrónica de transmisión	63
2.5.	Preparación de los electrodos modificados	63
2.5.1.	Electrodo de pasta de carbono modificada.....	64
2.5.2.	Electrodo de carbón vítreo modificado	64
2.6.	Optimización de los electrodos modificados y de la técnica electroanalítica	65
2.7.	Estudio de la respuesta electroquímica.....	65
2.8.	Estudio de la interfase electroquímica.....	66
2.8.1.	Área superficial electroquímicamente activa	66
2.8.2.	Proceso controlante.....	66
2.8.3.	Espectroscopía de impedancia electroquímica	66
2.8.4.	Estudio morfológico de los electrodos	67
2.9.	Parámetros de desempeño analítico.....	67
2.9.1.	Intervalo lineal.....	67
2.9.2.	Límites de detección y cuantificación	67
2.9.3.	Precisión	68
2.9.4.	Estudio de interferencias	68
2.9.5.	Veracidad.....	68
2.10.	Procesamiento de resultados y pruebas estadísticas.....	68
Capítulo III: Sensor electroquímico para la cuantificación de xantato basado en nanopartículas de TiO_2 obtenidas mediante el método sol-gel.....		69
3.1.	Caracterización de nanopartículas de TiO_2 obtenidas mediante el método sol-gel..	69

3.2.	Estudio de la respuesta electroquímica a xantato	73
3.3.	Optimización del electrodo de pasta de carbono modificado.....	75
3.4.	Caracterización de la interfase electroquímica.....	78
3.5.	Sensor electroanalítico para xantato	83
3.5.1.	Intervalo lineal y límites de detección y cuantificación	83
3.5.2.	Precisión	86
3.5.3.	Estudio de interferencias	87
3.6.	Veracidad.....	88
3.7.	Conclusiones sobre el sensor electroquímico para xantato	89
Capítulo IV: Sensor electroquímico para la cuantificación de ditiofosfato basado en nanopartículas de TiO ₂ obtenidas por un método verde.....		91
4.1.	Caracterización de las nanopartículas de TiO ₂ obtenidas mediante un método verde con extracto de <i>Aloe vera</i>	91
4.2.	Estudio de la respuesta electroquímica a ditiofosfato	94
4.3.	Caracterización de la interfase electroquímica.....	95
4.4.	Sensor electroanalítico para ditiofosfato	100
4.4.1.	Rango lineal, límite de detección y límite de cuantificación.....	100
4.4.2.	Precisión	103
4.4.3.	Veracidad.....	104
4.4.4.	Estudio de interferencias	106
4.5.	Conclusiones sobre el sensor electroquímico para ditiofosfato.....	107
Capítulo V: Sensor electroquímico para la cuantificación de ditiocarbamato basado en una estructura metalorgánica de titanio.....		108
5.1.	Caracterización de la estructura metalorgánica de titanio y la superficie del electrodo	108
5.2.	Estudio de la respuesta electroquímica y estudio de la interfase electroquímica...	113

5.3.	Sensor electroanalítico para ditiocarbamato con una sonda redox de ferro/ferricianuro	117
5.3.1.	Intervalo lineal, límite de detección y límite de cuantificación.....	117
5.3.2.	Precisión	120
5.3.4.	Veracidad.....	122
5.4.	Conclusiones sobre el sensor electroquímico para ditiocarbamato	123
Capítulo VI: Sensor electroquímico para la cuantificación de cianuro basado en nanobarras de CuO.....		125
6.1.	Caracterización del nanomaterial CuO.....	125
6.2.	Estudio de la respuesta electroquímica a cianuro	127
6.3.	Optimización del electrodo de pasta de carbono modificado.....	130
6.4.	Estudio de la interfase electroquímica.....	132
6.5.	Sensor electroanalítico para cianuro.....	137
6.5.1.	Intervalo lineal, límite de detección y límite de cuantificación.....	137
6.5.2.	Precisión	139
6.5.3.	Estudio de veracidad en una solución certificada y en muestras reales	140
6.5.4.	Estudio de interferencias	143
6.6.	Conclusiones sobre el sensor electroquímico para cianuro	144
Síntesis de los resultados y trascendencia del trabajo		145
Conclusiones.....		149
Referencias		151

Resumen

En esta tesis se desarrollaron y evaluaron sensores electroquímicos basados en materiales avanzados para la cuantificación de xantatos, ditiofosfatos, ditiocarbamatos y cianuro, sustancias empleadas como reactivos en el procesamiento de minerales. Se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 mediante los métodos sol-gel y verde con extracto de *Aloe vera*, una estructura metalorgánica de titanio con topología tipo MIL-100 y nanobarras de CuO , las cuales fueron caracterizadas estructural y morfológicamente e integradas en electrodos modificados de pasta de carbono y de carbón vítreo. La incorporación de estos materiales incrementó el área electroactiva y redujo la resistencia a la transferencia de carga, lo que favoreció los procesos electrocatalíticos de oxidación de los analitos. Los sensores desarrollados mostraron procesos electroquímicos con control difusivo y mixto de adsorción-difusión. La validación analítica de los sensores mostró amplios intervalos lineales, límites de detección adecuados y bajos, así como buena estabilidad, repetibilidad y reproducibilidad. Los métodos electroanalíticos presentaron un desempeño analítico comparable o superior al de los métodos espectrofotométricos convencionales, especialmente en matrices con alto contenido de sólidos suspendidos, y demostraron su aplicabilidad en muestras reales de flotación, de lixiviación y de extractos de suelos. Este enfoque de muestras reales permitió comprobar la viabilidad de emplear los sensores validados en el control de procesos mineros y en el monitoreo ambiental de esta actividad industrial. En conjunto, los resultados evidencian que los sensores electroquímicos basados en nanopartículas y en estructuras metalorgánicas constituyen una alternativa analítica sensible, confiable y de bajo costo para el control cuantitativo de reactivos en la industria minera.

Introducción

El procesamiento de minerales es el conjunto de operaciones que se realizan con el objetivo de separar los minerales de valor del resto de los componentes de la roca tras el minado. Comprende principalmente las etapas de trituración y molienda (conminución), de clasificación de tamaños y de concentración de los minerales de interés. En las etapas de concentración se emplean diversos métodos, como la separación magnética, la separación gravimétrica y, principalmente, la flotación por espuma para la concentración de minerales del grupo de los sulfuros metálicos. Si bien la flotación también se utiliza para separar óxidos, fosfatos, silicatos, y otros tipos de minerales (Mondal et al., 2021; Pawlik, 2022).

La flotación por espuma consiste en la separación de partículas hidrofóbicas del mineral de interés mediante la formación de una espuma, debido a su adhesión a las burbujas de gas generadas en la celda de flotación. La flotación se ha utilizado para separar sulfuros, óxidos, fosfatos, silicatos, grafito, carbón mineral y muchos otros. A pesar de que muchos minerales tienen propiedades más o menos hidrofóbicas, en los procesos de flotación se utilizan reactivos que tienen como objetivo hacer más selectiva la separación y, por tanto, mejorar el rendimiento del método (Pawlik, 2022).

Los reactivos usados en la flotación de minerales se clasifican en colectores, depresores, activadores, espumantes y modificadores de pH. Los colectores se adsorben a la superficie de las partículas e incrementan su carácter hidrofóbico, lo que mejora la adhesión a las burbujas. Se agrupan en iónicos y no iónicos; dentro de cada grupo, existen varias clasificaciones según los grupos funcionales de la estructura molecular. Los más utilizados son los colectores sulfhidrilados, como los xantatos y los ditiofosfatos, debido a su uso en la flotación de minerales del grupo de los sulfuros. Los depresores hacen hidrofílica la superficie de las partículas, evitando su flotación sobre las burbujas. Los más usados son polímeros naturales, como el almidón y la carboximetilcelulosa; el cianuro también se usa como depresor de sulfuros, como la pirita. Los activadores modifican la superficie de las partículas para facilitar la adsorción de los colectores, mientras que los espumantes mejoran la distribución de las burbujas dentro de la celda y estabilizan la espuma. Los modificadores de pH, como su nombre lo indica, permiten ajustar la concentración de iones hidronio hasta valores óptimos para la flotación (Nagaraj & Ravishankar, 2007).

Los reactivos de flotación son parte de los parámetros de control en las plantas de procesamiento de minerales, tanto por razones de eficiencia como por el impacto ambiental que generan. Por ejemplo, los colectores iónicos suelen reducir el rendimiento de la flotación cuando se dosifican en exceso, debido a la formación de bicapas de colectores sobre la superficie mineral. En estas estructuras, las cabezas hidrofílicas quedan expuestas hacia la solución, lo que vuelve hidrofílica la superficie de las partículas (Patra et al., 2019). La reutilización de las aguas en circuitos de flotación también es uno de los motivos principales por los que los reactivos de flotación deben mantenerse bajo monitoreo cuantitativo en las

plantas de procesamiento de minerales (Muzinda & Schreithofer, 2018). Por otro lado, y no menos importante, están los efectos toxicológicos, tanto ambientales como sobre la salud humana, causados por los reactivos empleados en el procesamiento de minerales. Por ejemplo, los reactivos tipo sulfhidrilo, como los xantatos, ditiofosfatos y ditiocarbamatos, han sido relacionados con afectaciones del sistema inmunológico, alteraciones reproductivas e incluso con el desarrollo de tumores. Por eso, estas sustancias deben mantenerse bajo monitoreo analítico en los entornos donde se realiza actividad minera para evitar la contaminación y la exposición de la fauna y la flora, así como de los seres humanos.

Por otro lado, otra etapa de relevancia industrial y ambiental es la lixiviación, utilizada principalmente para la recuperación de metales preciosos y de base a partir de minerales oxidados o de baja ley, siendo la lixiviación cianurada el método más empleado para la extracción de oro y plata. En este proceso, el cianuro forma complejos solubles con los metales de interés, permitiendo su posterior recuperación mediante técnicas como adsorción en carbón activado, cementación o electrodeposición (Deschênes et al., 2005; J. Han et al., 2024). No obstante, el uso de cianuro implica riesgos significativos debido a su toxicidad y persistencia, por lo que su dosificación, consumo y degradación deben ser estrictamente controlados a lo largo del circuito metalúrgico, lo que incluye soluciones ricas, efluentes y aguas recirculadas. En este contexto, el control analítico del cianuro, tanto libre como complejo y total, resulta crítico, no sólo para optimizar la eficiencia metalúrgica del proceso de lixiviación, sino también para garantizar el cumplimiento de las normativas ambientales y minimizar los impactos sobre los ecosistemas y la salud humana.

Prácticamente, para todos los tipos de reactivos de flotación y lixiviación existen métodos analíticos instrumentales dado que son los más rápidos y versátiles. Entre los más utilizados se encuentra la espectrofotometría de absorción molecular, la cromatografía, la electroforesis capilar, y algunos tan modernos como la cromatografía de líquidos de alta eficacia con detección mediante espectrometría de masas de triple cuadrupolo con fuente de plasma acoplado inductivamente (Al-Alam et al., 2017; Jones & Woodcock, 1973; Malik & Faubel, 2000; Suvela, Genevrais, et al., 2022). Sin embargo, la mayoría de los métodos mencionados no resultan rentables para el análisis de rutina de reactivos del procesamiento de minerales, debido a su costo elevado. Entre los anteriores, el método más común para analizar colectores es la espectrofotometría de absorción molecular; sin embargo, presenta importantes limitaciones para muestras de procesamiento de minerales. Por ejemplo, la cuantificación es afectada por los sólidos en suspensión y se presentan importantes efectos de matriz (Muzinda & Schreithofer, 2018). En el caso del cianuro, se suelen usar sensores potenciométricos comerciales, que son caros, tienen vida útil limitada y requieren reemplazos frecuentes. También es muy utilizada la volumetría con nitrato de plata como agente titulante, pero este método presenta desventajas relacionadas con la presencia de sólidos y la coloración de la muestra.

Los métodos electroanalíticos suelen ser una buena opción cuando se requieren métodos instrumentales de rutina de bajo costo y con buen desempeño analítico. Entre las primeras opciones siempre están los electrodos selectivos potenciométricos. Sin embargo, este tipo de transductores electroquímicos, aunque se han investigado, no han sido ampliamente utilizados para la mayoría de los reactivos de flotación y, en el caso del cianuro, se han utilizado los disponibles comercialmente, que, como se mencionó, tienen un costo elevado. El uso limitado de los electrodos selectivos de menor costo, como los de construcción propia, se debe posiblemente a que estos se basan en membranas selectivas y, aunque tienen excelentes límites de detección y cuantificación, así como un amplio intervalo lineal, para construir las membranas se requieren reactivos especiales; además, muchas veces los tiempos de estabilidad de la respuesta de un sensor de membrana son solo de algunas semanas. La polarografía ha sido ampliamente investigada, pero la toxicidad del mercurio hace que el uso de esta técnica no sea una alternativa dentro de la química analítica moderna (Cabrera et al., 2001; P. Hidalgo & Gutz, 2001; S. Sun & Holzmann, 1957).

Existen escasos trabajos sobre el uso de electrodos sólidos para la determinación electroanalítica de reactivos de flotación (Pedre et al., 2018). Actualmente, los materiales catalíticos, como las nanopartículas de óxidos y las estructuras metalorgánicas, abren la posibilidad de desarrollar sensores electroquímicos competitivos para la determinación de iones y moléculas, tanto orgánicas como inorgánicas. El uso de nanopartículas aporta ventajas debido a una mayor área electroactiva, mayor sensibilidad y estabilidad, así como tiempos de respuesta más rápidos. En el procesamiento de minerales, existen escasos antecedentes sobre la introducción de este tipo de sensores, que constituyen una alternativa prometedora.

Los nanomateriales de titanio y de cobre pueden presentar efectos superficiales adsorptivos y catalíticos que permiten la detección electroquímica de sustancias de tipo sulfhidrilo y del ion cianuro mediante métodos dinámicos como la voltamperometría, la cronoamperometría y la coulombimetría, con la sensibilidad suficiente para establecer métodos electroanalíticos que permiten cuantificar estas sustancias a concentraciones comunes en el procesamiento de minerales, en aguas residuales y en ecosistemas. La detección se basa en la capacidad de estas moléculas para interactuar física y químicamente con la interfase a través de sitios electroquímicamente activos, lo que permite la transferencia de carga y, por tanto, la detección instrumental, incrementada por efectos electrocatalíticos.

El propósito de esta tesis es desarrollar una investigación orientada al diseño, construcción, caracterización y validación analítica de sensores electroquímicos basados en nanomateriales para la cuantificación de sustancias empleadas como reactivos de flotación y lixiviación. Para ello, se sintetizaron nanopartículas de dióxido de titanio, de óxido de cobre (II) y una estructura metalorgánica de titanio. Estos nanomateriales se caracterizaron y se utilizaron como modificadores de electrodos de pasta de carbono y de carbón vítreo. Esta investigación amplía el conocimiento existente sobre el desempeño de este tipo de sensores en su aplicación

a muestras reales de procesamiento de minerales, considerando aspectos como el tipo y las características del nanomaterial, el tipo de electrodo, la técnica electroquímica, la estabilidad en el tiempo, así como la presencia de sustancias potencialmente interferentes.

Problema científico

El efecto que tienen los reactivos de flotación y lixiviación sobre la eficiencia de los procesos y su impacto ambiental obliga al control cuantitativo mediante métodos químicos de bajo costo, con alta sensibilidad y buena exactitud para la determinación en un amplio intervalo lineal que incluya bajas concentraciones. Por ello, se requiere un método económico y confiable para el control rutinario de estos reactivos.

Hipótesis

Las nanopartículas y estructuras metalorgánicas con propiedades avanzadas pueden utilizarse para la construcción de sensores electroquímicos que permiten cuantificar, con alta sensibilidad y exactitud, en un amplio intervalo lineal, los reactivos de flotación y de lixiviación.

Justificación

La industria minero-metalúrgica comprende un conjunto de actividades que van desde los estudios de yacimientos, la extracción y el procesamiento de minerales hasta la producción de metales y aleaciones. El área de procesamiento de minerales es fundamental y se ocupa de las etapas que conducen a la separación y concentración de los minerales de interés. La flotación es el método de concentración más utilizado y se considera una etapa fisicoquímica. En la flotación se usan reactivos que mejoran la selectividad de la separación, el control cuantitativo de estos es esencial para garantizar condiciones óptimas del proceso, además de las implicaciones ambientales que tienen estas sustancias cuando son vertidas en las aguas y los suelos. Por otro lado, la lixiviación es un proceso hidrometalúrgico utilizado para la extracción de metales preciosos como oro y plata, en el que se emplea cianuro de sodio como agente complejante, lo que tiene un fuerte impacto ambiental y en la salud humana.

Actualmente, los métodos más usados para el control cuantitativo de estos reactivos son la espectrofotometría UV-visible y los sensores potenciométricos comerciales, los últimos, específicamente para el cianuro. Sin embargo, la espectrofotometría presenta algunos inconvenientes relacionados con el efecto de matriz, mientras que los sensores potenciométricos tienen un costo elevado y una vida útil limitada. Estas limitaciones evidencian la necesidad de explorar alternativas más económicas, más confiables y con mejor desempeño analítico. Los sensores electroquímicos basados en materiales avanzados, como las nanopartículas y las estructuras metalorgánicas, son actualmente una opción viable para la cuantificación analítica de numerosas especies químicas. Las nanopartículas de dióxido de titanio son particularmente atractivas porque existe una amplia variedad de métodos de síntesis que hacen fácil y de bajo costo la obtención del material. Los óxidos precipitables como el CuO son también una opción viable porque se obtienen de manera sencilla, y en particular este óxido es atractivo porque ha sido empleado para la detección de cianuro de hidrógeno, lo cual es un antecedente en la aplicación para especies de cianuro. Por otro lado, las estructuras metalorgánicas de titanio no han sido reportadas en la construcción de sensores

electroquímicos, lo cual es una oportunidad para el aporte científico en este tema. Algo muy importante, es que estos tipos de sensores electroquímicos no se han aplicado a ninguno de los reactivos de flotación (xantatos, ditiofosfatos y ditiocarbamatos) ni al cianuro en muestras mineras, lo que justifica investigar el desarrollo de estos sensores para su utilización como alternativa más económica y analíticamente confiable en el procesamiento de minerales.

Objetivo general

Desarrollar y validar sensores electroquímicos basados en nanopartículas y estructuras metalorgánicas para cuantificar, con alto desempeño analítico, reactivos empleados en el procesamiento de minerales.

Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de dióxido de titanio, nanopartículas de óxido de cobre (II) y una estructura metalorgánica de titanio.
- Caracterizar la estructura cristalina mediante difracción de rayos X, así como la morfología y tamaño de los materiales sintetizados, mediante microscopía electrónica y microscopía de fuerza atómica.
- Desarrollar electrodos de pasta de carbono y de carbón vítreo modificados con los materiales sintetizados para la detección electroquímica de xantatos, ditiofosfatos, ditiocarbamatos y cianuro.
- Evaluar y comparar el desempeño electroquímico de los electrodos modificados frente a electrodos sin modificación química mediante técnicas voltamperométricas.
- Optimizar las condiciones de detección mediante diseño de experimentos de superficie de respuesta o la metodología de un factor a la vez.
- Estudiar la interfase electroquímica de los electrodos modificados mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica para determinar área electroquímica activa, procesos controlantes y parámetros eléctricos.
- Caracterizar la superficie de los electrodos modificados mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X.
- Determinar los parámetros de desempeño analítico de los sensores desarrollados (intervalo lineal, límites de detección y cuantificación, precisión, veracidad e interferencias).

Capítulo I: Antecedentes sobre sustancias usadas en el procesamiento de minerales, métodos de cuantificación, técnicas electroquímicas, nanomateriales electrocatalíticos y sensores electroquímicos

1.1. Flotación por espuma

La flotación por espuma es un método fisicoquímico de separación y concentración de sólidos que se basa en la diferencia de hidrofobicidad entre partículas, lo cual permite que unas puedan adsorberse preferentemente sobre la superficie de las burbujas de un gas y queden separadas en forma de una espuma en la superficie de la celda de flotación (Pawlik, 2022). Si bien este método es ampliamente conocido por su uso en el procesamiento de minerales, también ha sido utilizado en el tratamiento de aguas, donde se consigue la separación de sólidos, así como en el tratamiento de suelos y lodos (Huang et al., 2021; Kyzas & Matis, 2018).

En la flotación por espuma se utilizan reactivos con el objetivo es incrementar la diferencia de hidrofobicidad entre los minerales de interés y la ganga, lo que conduce a un incremento en el grado de los concentrados. En el procesamiento de minerales, se conoce por grado o ley a la concentración del mineral de interés, mientras que la recuperación es la cantidad total de material separado. El grado y la recuperación son inversamente proporcionales: a mayor recuperación, menor grado; y viceversa. Esta relación juega un papel importante para entender el funcionamiento moderno de la flotación durante el procesamiento de minerales, ya que el método se opera en circuitos, donde existen etapas encaminadas a lograr una alta recuperación en los concentrados y otras etapas de los circuitos de flotación están enfocadas en aumentar el grado. En todo este conjunto de etapas tecnológicas, se introducen esquemas de reactivos de flotación que dependen tanto de las características del mineral separado como de las de la ganga. La flotación es el método de separación y concentración más utilizado en la industria minera. Ha sido utilizado en la separación de sulfuros, óxidos y carbón mineral (Mendez et al., 2009; Pawlik, 2022).

La Figura 1 muestra el esquema de una celda de flotación moderna. Las más comunes cuentan con un rotor que agita la pulpa. El gas, que generalmente es aire, pero también puede ser nitrógeno, dióxido de carbono u oxígeno, dependiendo de las particularidades del proceso y de los minerales, es inyectado desde el propio rotor hasta el fondo, donde la agitación provoca la formación de burbujas. Esta parte inferior de la celda se conoce como la zona de agitación. En la parte media de la celda, conocida como zona de mineralización, se produce la adsorción de las partículas hidrofóbicas a las burbujas de aire. Las burbujas mineralizadas se mueven hacia la superficie donde forman una espuma, por lo que esta parte de la celda se llama zona de espuma. El concentrado en forma de espuma suele llamarse cabeza de

flotación. La espuma que contiene las partículas de interés se separa de la superficie mediante arrastre mecánico. Existen diversos diseños de celdas de flotación, pero en general, el fundamento fisicoquímico es el mismo: la adsorción de partículas hidrofóbicas a burbujas gaseosas (Gorain et al., 2000; Pawlik, 2022).

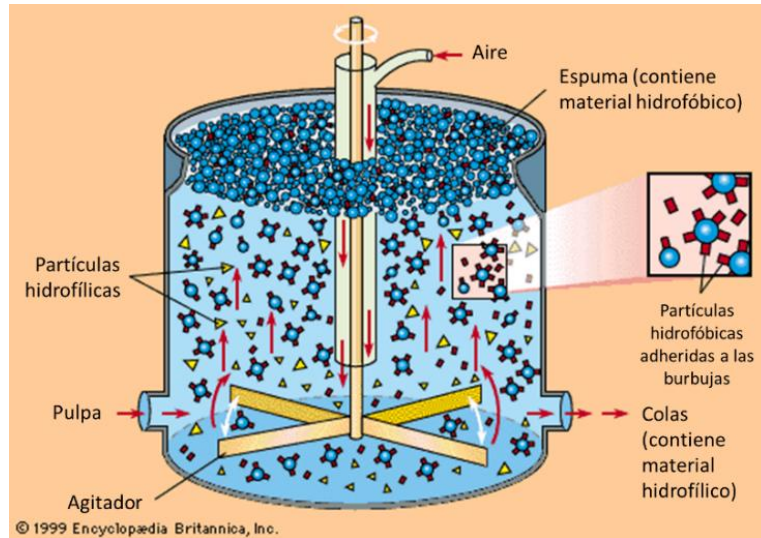


Figura 1. Esquema de una celda de flotación por espuma (*Encyclopedia Britannica | Britannica, 1999*).

1.2. Reactivos de flotación de minerales

En el procesamiento de minerales moderno, generalmente se busca una flotación selectiva. Un proceso de separación ideal sería aquel en donde todo el mineral de interés quede concentrado al 100%, pero en la práctica esto es imposible. Sin embargo, gran parte de los esfuerzos de investigación y perfeccionamiento tecnológico de la flotación por espuma han estado dirigidos a hacer más selectivo el método, y para ello se han introducido reactivos de flotación. Se puede afirmar que el objetivo de los reactivos en un proceso de flotación es hacer más selectivo el proceso, mejorando las características superficiales del mineral y del medio de flotación para garantizar, en la medida de lo posible, que solo las partículas de interés se adsorban sobre las burbujas de gas (Pawlik, 2022; Xie et al., 2021).

Si bien las tres clasificaciones generales de los reactivos de flotación son: colectores, modificadores y espumantes, en la práctica suelen agruparse en: colectores, depresores, activadores y modificadores de pH. Dentro de estos grupos existen muchos reactivos cuyo uso dependerá de los minerales procesados y de las características de la ganga (Nagaraj & Ravishankar, 2007).

1.2.1. Colectores

Los colectores tienen la función de hacer hidrofóbica la superficie de las partículas minerales para la flotación sobre las burbujas de gas. Para esto, se adsorben a la superficie de las partículas y forman una capa molecular hidrofóbica que evita las interacciones con las moléculas de agua del medio de flotación. La naturaleza de la adsorción dependerá de la estructura molecular del colector y de las características químicas y físicas de la superficie del mineral. La capa hidrofóbica del colector sobre la partícula mineral hace que esta se adsorba con mayor estabilidad a las burbujas de gas, lo que provoca la flotación en forma de espuma. Existen varios tipos de colectores que se pueden agrupar por su carácter iónico y características estructurales (Nagaraj & Ravishankar, 2007), lo cual se detalla en la Figura 2.

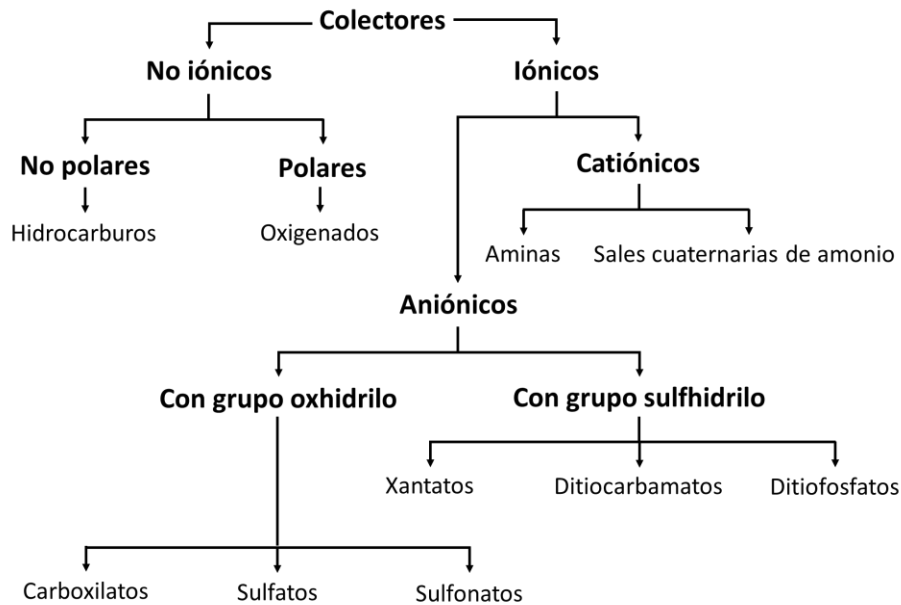


Figura 2. Esquema de los tipos de reactivos colectores usados en la flotación de minerales.

La Figura 3 muestra la estructura molecular general de los distintos colectores. Los colectores no iónicos se usan principalmente para la flotación de materiales hidrofóbicos como carbón mineral, talco, molibdenita y grafito. Tradicionalmente, los colectores no iónicos han sido no polares, empleándose hidrocarburos de alto peso molecular, como el n-dodecano, o mezclas de estos, como el queroseno, el diésel o el petróleo. Los colectores no iónicos polares son moléculas no dissociables en agua que contienen átomos de oxígeno en su estructura molecular. Fueron introducidos a partir de investigaciones recientes en la búsqueda de mejores colectores para flotar carbones con oxidación superficial, como los de bajo rango, que no flotan eficientemente con los reactivos hidrofóbicos tradicionales. Las estructuras moleculares de tipo éter y algunos alcoholes sustituidos han sido las más reportadas (Vilasó-Cadre et al., 2021).

Las aminas y las sales cuaternarias de amonio son reactivos catiónicos usados en la flotación de minerales; las sales de amonio generalmente se incluyen entre las aminas, aunque estrictamente no son lo mismo. Estos reactivos también se usan en la flotación de carbón oxidado, dado que su superficie presenta una densidad de carga negativa y puede interactuar con moléculas con carga positiva, como las aminas protonadas o las sales de amonio. Se suelen utilizar compuestos de alto peso molecular, es decir, con una cadena larga de átomos de carbono (Papini et al., 2001; X. Qiao et al., 2021).

Existen dos tipos de colectores aniónicos, los que presentan el grupo funcional oxhidrilo o hidroxilo y los que presentan el grupo sulfhidrilo o tiol (Mondal et al., 2021). Dentro del primer grupo se encuentran los ácidos carboxílicos ionizados o carboxilatos, los alquilsulfatos y los alquilsulfonatos. Los carboxilatos son las bases conjugadas de los ácidos carboxílicos; es decir, se forman por la pérdida del protón del grupo -OH del carboxilo. Los alquilsulfatos son monoésteres del ácido sulfúrico con un alcohol alifático. Los alquilsulfonatos son también monoésteres, pero derivados del ácido sulfónico y alcoholes alifáticos (Kondrat'ev, 2012; Sadowski & Smith, 1988; Zheng et al., 2018).

Los colectores aniónicos con grupo sulfhidrilo son los más utilizados para flotar sulfuros y menas de oro. Los xantatos, estructuralmente, son ésteres del ácido ditiocarbónico; se utilizan generalmente en forma de sales de sodio o de potasio. Estos reactivos son muy utilizados debido a su bajo costo y su alta eficiencia y selectividad. Son los colectores más utilizados en la flotación de sulfuros y minerales sulfurados mediante pretratamiento. Suelen ser más eficientes cuanto mayor es su peso molecular, aunque ello conlleva una pérdida de selectividad. Una de sus principales desventajas es su escasa estabilidad en disolución acuosa, ya que suelen descomponerse por la acción de la luz; además, son estables en un estrecho intervalo de pH básico. Entre los xantatos más utilizados están el isopropílico, el amílico, el butílico y el etílico de sodio o potasio (Aitio et al., 2022; Chander & Nagaraj, 2007; Mondal et al., 2021).

Los ditiofosfatos, estructuralmente, son ésteres del ácido ditiofosfórico; son conocidos como “aerofloats” debido a su nombre comercial original. Son más estables que los xantatos en medio ligeramente ácido, por lo que suelen usarse en casos en los que estos últimos no funcionan o tienen capacidad colectora limitada. Tienen aplicación principalmente en la flotación de sulfuros metálicos y de minerales del grupo del platino. Los ditiocarbamatos también han sido usados como reactivos colectores en la flotación de minerales, aunque en menor medida que los anteriores (Pienaar et al., 2019).

En general, la eficiencia y la selectividad de los reactivos colectores iónicos dependen en gran medida de variables como la dosificación y el pH del medio de flotación, por lo que cada colector tiene condiciones óptimas en las que puede utilizarse.

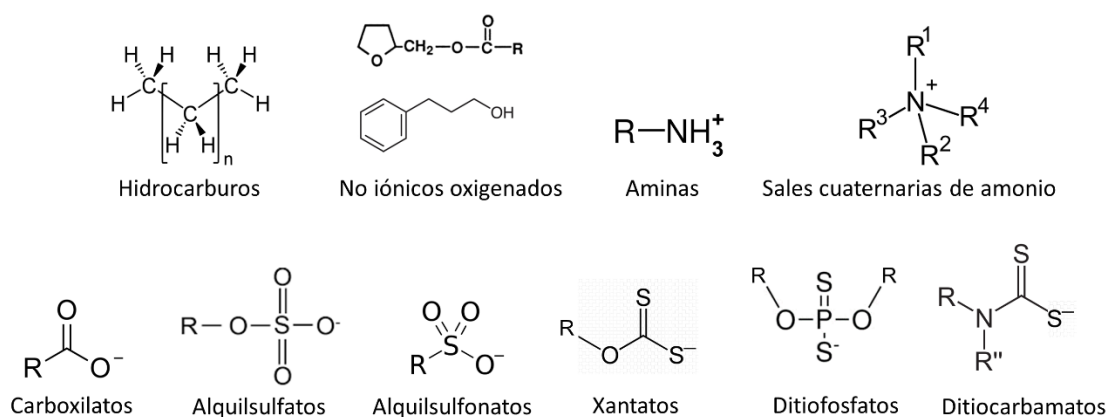


Figura 3. Estructura molecular de los principales tipos de reactivos colectores utilizados en la flotación de minerales. R representa una cadena de átomos de carbono.

1.2.2. Depresores

Los depresores tienen un efecto contrario al de los colectores; su función es hacer hidrofílica la superficie de las partículas, de modo que no floten sobre las burbujas. Se utilizan cuando existen minerales con flotabilidad similar, lo que hace más selectiva la flotación del mineral de interés.

Para la depresión en flotación se han usado sustancias tanto orgánicas como inorgánicas. Los polímeros orgánicos de alto peso molecular han sido ampliamente utilizados para deprimir sulfuros, carbonatos, silicatos, óxidos y carbón mineral (Pugh, 1989; Rath & Sahoo, 2020). El almidón y la dextrina se usan frecuentemente para deprimir pirita, uno de los sulfuros que más afecta el grado en los circuitos de flotación de sulfuros y carbón mineral (Bulatovic, 1999; Bulut et al., 2012; Ran et al., 2023; Rath & Sahoo, 2020; Valdivieso et al., 2004). También se usa para deprimir el carbón mineral y el grafito en los circuitos de sulfuros (Chimonyo et al., 2020). La carboximetilcelulosa también se utiliza ampliamente como depresor de carbón, óxidos, carbonatos y talco en la flotación de sulfuros de cobre y níquel (Pugh, 1989). Además, se ha demostrado la capacidad depresora de la galena en el procesamiento de concentrados de plomo y cobre (López-Valdivieso et al., 2017). El óxido de polietileno y la poliácridamida han sido utilizados para deprimir el carbón mineral y el grafito. Otros depresores orgánicos son el ácido tánico, el ácido cítrico, la lignina, los lignosulfonatos, la goma guar, la nigrosina, los ácidos húmicos y muchos otros (Pugh, 1989; Shrimali et al., 2018).

La depresión de minerales usando polímeros orgánicos se cree tiene fundamento en el reemplazo del área de contacto mineral/agua mediante adsorción y, probablemente, interacciones entre la capa adsorbida de depresor y las moléculas poliméricas en disolución, lo que conduce a un cambio en el estado de hidratación del depresor (Pugh, 1989).

Por otro lado, entre los depresores inorgánicos más utilizados se encuentra el cianuro, que se emplea para evitar la flotación de la pirita durante la separación de sulfuros. El cianuro produce ferrocianuro en la superficie de la pirita, también puede reducir la actividad electroquímica del mineral para prevenir la adsorción de xantatos (Y. Li et al., 2022). Se ha comprobado que el potencial de la pirita disminuye luego de la adsorción de cianuro, sin embargo, este mecanismo parece no ser suficiente para inhibir la adsorción de xantato, por lo que se plantea que los complejos superficiales $\text{Fe}(\text{CN})_n^{m-}$ ($n < 6$) tienen un efecto importante en la depresión mediante una capa de pasivación que impide la posterior adsorción del colector (Guo et al., 2016).

El silicato de sodio es usado como depresor de calcita y fluorita (Kupka et al., 2019, 2020). Además, este reactivo sirve como depresor de rodonita y de rodocrosita. Para la rodonita también se pueden utilizar el fluorosilicato de sodio y el MnCl_2 (Santos Duarte et al., 2015).

Sustancias como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se han utilizado como depresores inorgánicos de molibdenita (J. Wang et al., 2020). La lizardita, una serpentina, se ha probado como depresor de galena y pirita en sustitución de los depresores inorgánicos tóxicos como el cianuro (B. Feng et al., 2019).

1.2.3. Activadores

Los activadores tienen la función de modificar la superficie de las partículas minerales para lograr una adsorción eficaz del colector. La pirita se activa con iones Cu^{2+} en la pulpa de flotación al añadir CuSO_4 como reactivo. Estos iones se adsorben a la superficie del mineral y se produce una reacción redox con el S, que da lugar a Cu^+ y S^{2-} , mientras que el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} por la especie S, que se reduce a S^{2-} . El potencial de superficie de la pirita cambia de positivo a negativo y se aproxima al valor de potencial de la calcopirita (CuFeS_2), lo que sugiere que se forman capas de este mineral sobre las partículas de pirita. Las capas de calcopirita interactúan mejor con los xantatos y colectores hidrofóbicos, lo que mejora significativamente la flotabilidad de la pirita en condiciones alcalinas de flotación (Ejtemaei & Nguyen, 2017; Fletcher et al., 2020). El sulfuro de sodio también activa la superficie del mineral durante la flotación de sulfuros y silicatos (Cao et al., 2018; Salum et al., 1992).

1.2.4. Espumantes

Los espumantes son reactivos de flotación cuya función es estabilizar las burbujas en el seno de la pulpa mediante la reducción de la tensión superficial. Esto mejora la distribución de tamaños de burbuja, lo que favorece la formación de complejos partícula-burbuja. Las moléculas de espumante son de naturaleza anfifílica, lo que significa que presentan carga o diferencial de carga en moléculas no iónicas. Esta propiedad les permite posicionarse en la interfase de las burbujas tanto dentro de la pulpa como en la espuma. Se plantea que las moléculas anfifílicas estabilizan las burbujas de un gas en un líquido porque su

posicionamiento en la interfase concede elasticidad y porque las fuerzas repulsivas debido a la doble capa eléctrica evitan la coalescencia (Craig, 2004; Langevin, 2015; Petkova et al., 2020; Tcholakova et al., 2017).

Un buen espumante debe tener un poder colector despreciable, ser soluble en agua, producir una espuma estable y ser de bajo costo. En general, en la flotación de minerales los espumantes más usados son alcoholes, alquil aril sulfonatos, fenoles, éteres y ésteres (Khoshdast, 2011).

Entre los espumantes más utilizados en la flotación de minerales y carbón están el metil isobutil carbinol (MIBC), el 2-ethyl hexanol (4-heptanol), el 2,2,4-trimetilpentanodiol 1,3-monoisobutirato (texanol), el alcohol isoamílico, el alcohol de diacetona, el eucaliptol, éteres de poliglicol, éteres de polipropilenglicol y el aceite de pino, que es una mezcla natural de sustancias orgánicas hidroxiladas como el terpinol, el 4-metil-2-pentanol y el 2-octanol (Drzymala & Kowalczyk, 2018; Khoshdast, 2011; Melo & Laskowski, 2006).

1.2.5. Modificadores de pH

El pH tiene, en la mayoría de los casos, un efecto importante en la flotación. Los iones hidronio pueden modificar los reactivos de flotación y la superficie de los minerales. En el primer caso, puede producirse la inactivación del colector, activador, depresor o espumante por pérdida de solubilidad o por transformación química; mientras que la modificación superficial de los minerales puede eliminar o cambiar la interacción con las moléculas de agua o con los reactivos de flotación. Todos estos efectos pueden actuar de manera independiente o sinérgica, aumentando o disminuyendo la flotabilidad de los minerales. Por ello, el control del pH es extremadamente importante.

Un ejemplo de la importancia de controlar la concentración de iones hidronio en la pulpa de flotación es la depresión electroquímica de la pirita a pH superiores a 6. En medio ácido, las especies S^0 y S_n^{2-} son las principales formas del azufre en la superficie del mineral; sin embargo, cuando el pH aumenta, el azufre se oxida gradualmente hasta SO_4^{2-} , lo que introduce una importante disminución de la hidrofobicidad superficial debido a la formación de $Fe(OH)_3$, lo que se refleja en la depresión del mineral (Y. Li et al., 2022)

Los colectores iónicos se ven afectados significativamente por el pH. Los xantatos se descomponen en medio ácido mayormente, aunque medios altamente alcalinos también los afectan (Iwasaki & Cooke, 1958; Z. Sun & Forsling, 1997). En la flotación con colectores como las aminas, los ácidos grasos, los tionocarbamatos y otros próticos, se debe considerar el valor del pK_a para lograr la separación óptima. Esto se debe a que la ionización del colector se produce a valores de pH mayores o menores que el pK_a , según su carácter aniónico o catiónico. La presencia o no de carga en la molécula determina la naturaleza de las interacciones con la superficie del mineral (Fairthorne et al., 1997; Fuerstenau & Pradip, 2005).

1.3. Lixiviación cianurada

La lixiviación cianurada es uno de los procesos hidrometalúrgicos más importantes para la recuperación de metales preciosos, en particular oro y plata, a partir de minerales oxidados, sulfuros refractarios previamente tratados o materiales de baja ley. Este proceso se basa en la capacidad del ion cianuro para formar complejos solubles y estables con estos metales en medio alcalino y en presencia de un agente oxidante, generalmente oxígeno disuelto. La eficiencia de la lixiviación depende de diversos factores, entre los que destacan la mineralogía del yacimiento, el tamaño de partícula, la concentración de cianuro, el pH de la solución y la disponibilidad de oxígeno. Debido a su alta selectividad y relativa simplicidad operativa, la lixiviación cianurada se ha consolidado como el método dominante en la industria aurífera a nivel mundial (Angove & Acar, 2016; Deschênes et al., 2005; J. Han et al., 2024).

A pesar de su eficacia metalúrgica, el uso de cianuro representa uno de los principales desafíos ambientales debido a su elevada toxicidad para los organismos vivos. Por esta razón, la lixiviación cianurada requiere un estricto monitoreo del cianuro en sus diferentes formas químicas, incluyendo cianuro libre, cianuro débilmente complejo y cianuro total, tanto en soluciones de proceso como en efluentes y en aguas recirculadas. El control analítico confiable del cianuro es esencial no solo para optimizar la recuperación de metales y minimizar el consumo del reactivo, sino también para garantizar el cumplimiento de las normativas ambientales vigentes. En este contexto, el desarrollo de métodos analíticos selectivos, robustos y económicamente viables constituye un aspecto clave para una gestión responsable y sostenible de la lixiviación cianurada.

1.4. Control cuantitativo de los reactivos de flotación y lixiviación

El control de la concentración de reactivos en el procesamiento de minerales y etapas hidrometalúrgicas tiene importancia desde dos puntos de vista:

1. Controlar los parámetros operativos en el proceso.
2. Controlar el posible impacto ambiental de los efluentes.

En flotación, los colectores suelen contar con una dosificación específica para lograr la separación óptima. En el caso de los reactivos iónicos, esto se debe a la estructura molecular anfífila que permite la formación de multicapas micelares hidrofílicas sobre las partículas del mineral. Cuando se supera una concentración específica para cada sustancia tensoactiva, conocida como concentración micelar crítica (CMC), se forman micelas. Las micelas son estructuras polimoleculares que se forman como resultado de las interacciones atractivas entre las propias moléculas y las repulsivas entre las moléculas de tensoactivo y las del medio. Se plantea que las moléculas de colector pueden disponerse de diferentes maneras sobre la superficie de un mineral dependiendo de la fortaleza de la interacción molécula-

superficie (Patra et al., 2019). Sin embargo, uno de los primeros mecanismos planteados y el más generalizado es que el colector forma una monocapa adsorbida sobre la superficie, que crece gradualmente a medida que aumenta la concentración, como se muestra en la Figura 4.

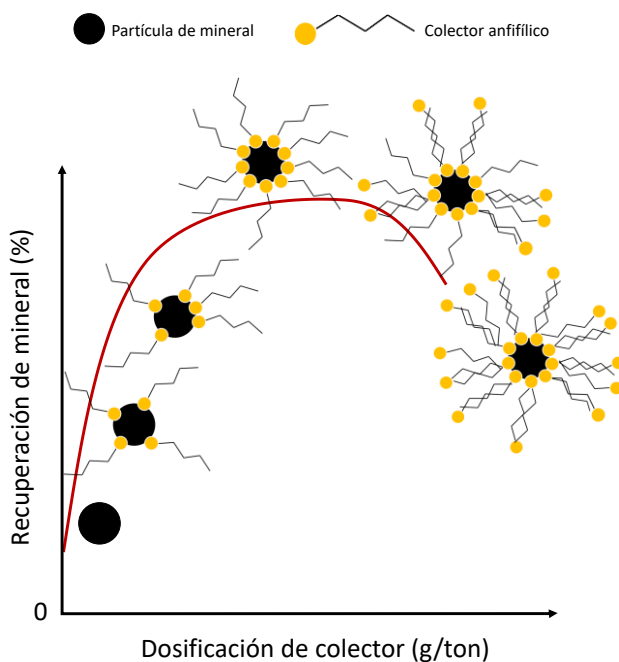


Figura 4. Efecto de la cobertura superficial y de la formación de una bicapa hidrofílica en el colector anfílico sobre la recuperación del mineral.

Cuando el colector no se ha dosificado en la pulpa, el mineral presenta baja flotabilidad debido al carácter predominantemente hidrofílico de la superficie de las partículas. A medida que se va añadiendo colector, las moléculas se adsorben sobre el mineral, lo que provoca un cambio progresivo en la hidrofobicidad y se manifiesta como un aumento gradual de la recuperación mediante flotación. Cuando la cobertura superficial es máxima, se alcanza la recuperación óptima de mineral, la cual se mantiene hasta que existe una cantidad suficiente de colector para que se formen capas micelares sobre la superficie del mineral hidrofobizado por el colector. Estas multicapas de colector vuelven a hacer hidrofílica la partícula, lo que provoca una disminución de la recuperación, que igualmente será gradual en la medida en que se dosifique más el reactivo y se adsorban más moléculas en la monocapa de colector (Patra et al., 2019).

Otro aspecto importante para establecer el control cuantitativo de los reactivos de flotación es la necesidad de procesos minero-metalúrgicos sustentables, lo que implica la reutilización del agua de planta. En la medida en que el agua reutilizada cumpla con los criterios de calidad, se logra el control y la optimización del rendimiento del proceso de flotación. Para ello, algunos autores señalan la concentración de colectores residuales como uno de los principales parámetros. El ejemplo más claro se encuentra en los xantatos. Estos colectores se degradan fácilmente, y las condiciones ambientales de temperatura y de sol en las distintas

temporadas del año ejercen un efecto muy marcado sobre la concentración de xantatos en las aguas recirculadas. Esto obliga a contar con métodos lo suficientemente sensibles y confiables para el monitoreo analítico de los xantatos, dada que su concentración no es constante, aunque se realice la flotación bajo las mismas condiciones de operación y dosificación de reactivos (Muzinda & Schreithofer, 2018).

Por otro lado, los efectos ecotoxicológicos constituyen un motivo importante para mantener un control cuantitativo de los reactivos de flotación. Los xantatos pueden tener efectos importantes sobre el ecosistema, debido no solo a su toxicidad, sino también a la de sus productos de descomposición, dada la inestabilidad de este tipo de colectores. En humanos, los xantatos pueden causar lesiones oculares graves o irritación, toxicidad aguda dérmica (como enrojecimiento, erupción, descamación, hinchazón, ampollas, etc.) y toxicidad aguda oral. Se han reportado daños en el sistema enzimático humano. Dado que los ácidos grasos tienen una estructura similar a la de los xantatos de cadena alquílica larga, su metabolismo se ve afectado por la exposición a dichos reactivos. Por otro lado, entre los productos de descomposición de xantatos más importantes se encuentran el disulfuro de carbono y los alcoholes, que son inflamables. Por todos estos efectos, se recomienda un nivel cero de exposición a xantatos para los seres humanos (Bararunyeretse et al., 2022).

Los xantatos son potentes agentes tóxicos para la biota acuática y microorganismos (Bararunyeretse et al., 2022; Elizondo-Álvarez et al., 2021; Okibe & Johnson, 2002). Por ejemplo, tienen efecto teratógeno en embriones de rana y en otros organismos. La sensibilidad de los organismos acuáticos a los xantatos depende de diversos factores, como la estructura molecular del xantato y el tipo de organismo expuesto. Como un ejemplo, se han reportado concentraciones letales medias (LC_{50}) desde 0.01 a 0.1 mg/L y desde 0.1 a 1.0 mg/L, respectivamente, para *Daphnia magna* y *Natrapis athernoides* a las 96 horas de exposición (Bararunyeretse et al., 2022).

Por su parte, el cianuro es una de las sustancias más tóxicas empleadas en la industria minera, debido a su alta afinidad por los metales de transición presentes en enzimas clave del metabolismo celular. Su principal mecanismo de toxicidad consiste en la inhibición de la citocromo c oxidasa en la cadena respiratoria mitocondrial, lo que impide la utilización del oxígeno a nivel celular y provoca una asfixia química, aun cuando el oxígeno esté disponible en la sangre. La exposición aguda al cianuro puede causar síntomas severos como dificultad respiratoria, convulsiones, pérdida de la conciencia y, en casos extremos, la muerte, mientras que la exposición crónica a bajas concentraciones puede generar alteraciones neurológicas, cardiovasculares y tiroideas. Debido a estos riesgos, el manejo del cianuro requiere estrictos controles operativos, sistemas de contención adecuados y un monitoreo analítico continuo para prevenir impactos adversos en la salud humana y en los ecosistemas acuáticos y terrestres (Barillo, 2009; Bhattacharya & Flora, 2009; Egekeze & Oehme, 1980; Gracia & Shepherd, 2004).

Con base en los trabajos discutidos, se puede concluir que el control cuantitativo de los reactivos de flotación y de lixiviación es de gran importancia. Por esto, los métodos de cuantificación deben ser objeto de investigación y mejora continua dentro de los procesos tecnológicos de procesamiento, en aras de alcanzar menores límites de detección y cuantificación y, sobre todo, mayor confiabilidad analítica a menor costo económico. La confiabilidad analítica se consigue mediante un proceso de validación, lo cual es de extrema importancia cuando la cuantificación tiene como objetivo evaluar el cumplimiento de criterios de calidad, ya sean tecnológicos o ambientales.

1.5. Métodos instrumentales de análisis químico

Los métodos instrumentales de análisis químico se basan en transformar una propiedad fisicoquímica relacionada con la concentración del analito en una señal medible por un instrumento de medición. Por ejemplo, la emisión de luz por una sustancia puede convertirse en una corriente eléctrica al emplear un tubo fotomultiplicador como detector. También, un cambio de concentración en una celda galvánica se traduce en una variación de la diferencia de potencial medida. Existen tres grandes grupos de métodos de análisis instrumental:

1. Métodos ópticos de análisis.
2. Métodos electroquímicos de análisis o electroanalíticos.
3. Métodos cromatográficos.

1.5.1. Métodos ópticos de análisis

Los métodos ópticos se basan en la interacción de las sustancias con la radiación electromagnética. Para los analitos moleculares, casi siempre se emplean los mismos métodos espectroscópicos de estudio estructural, pero en la aplicación analítica debe existir una relación entre la concentración del analito y la señal electromagnética. Los métodos ópticos de análisis se dividen en dos grandes grupos (Skoog et al., 2017): métodos de espectroscopía molecular y de espectroscopía atómica.

En los métodos moleculares, el analito debe ser o formar parte de una molécula, mientras que en los métodos de espectroscopía atómica el analito es o se transforma en una especie atómica. Los métodos de espectroscopía molecular más usados en análisis químico son la espectroscopía de absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible del espectro y la espectroscopía de fluorescencia molecular. La espectroscopía infrarroja también se ha utilizado con fines cuantitativos, aunque ha sido menos explotada que las dos primeras (Skoog et al., 2017).

La espectroscopía de absorción molecular UV-visible se conoce como espectrofotometría UV-vis en el ámbito analítico. Términos antiguos como la colorimetría o la fotometría han quedado en desuso con los equipos actuales. Por ejemplo, la colorimetría se refería al método cuando solo podía usarse en la región visible, mientras que la fotometría se refiere a la

posibilidad instrumental de medir únicamente en una longitud de onda durante un análisis; es decir, no se puede realizar un barrido espectral, por lo que no se puede obtener un espectro de absorción de la muestra. Los espectrofotómetros tienen componentes ópticos, como los monocromadores, que permiten separar longitudes de onda de forma continua al fijar un intervalo de barrido; esto permite obtener un espectro, mientras que los fotómetros utilizan filtros, con los cuales no es posible barrer longitudes de onda. El método de espectroscopía molecular de absorción UV-visible se basa en la absorción de radiación ultravioleta o visible por una muestra debido a transiciones electrónicas entre niveles de energía. Esta absorción de radiación se registra instrumentalmente como un cambio en la intensidad de la radiación antes y después de que atraviese la muestra contenida en un recipiente que no la absorbe. La transmitancia se define como la relación entre la intensidad de radiación emergente y la intensidad incidente sobre la muestra ($T = I/I_0$). La absorbancia suele utilizarse más en la espectrofotometría UV-visible con fines analíticos; se calcula como el logaritmo negativo de la transmitancia. La ley de Lambert-Beer establece una relación matemática entre la absorbancia y la concentración que sienta las bases analíticas del método (ecuación 1) (Akash & Rehman, 2020; Skoog et al., 2017).

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde A es la absorbancia, ε es el coeficiente de absorptividad molar ($L/mol \cdot cm$), l es el ancho de la cubeta (cm) y c es la concentración molar (mol/L).

1.5.2. Métodos electroquímicos de análisis

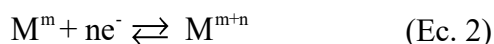
Los métodos electroquímicos de análisis se basan en la interacción de la corriente eléctrica con la materia, ya sea como fuente de perturbación de un sistema químico o como respuesta de un fenómeno fisicoquímico (Bard et al., 2022; Scholz, 2010; Skoog et al., 2017). Existen varios métodos electroquímicos que tienen aplicación analítica, pero los más utilizados son:

1. Potenciometría
2. Voltamperometría
3. Cronoamperometría
4. Coulombimetría

1.5.2.1. Potenciometría

La potenciometría se basa en medir la diferencia de potencial entre dos electrodos, uno selectivo al analito y otro de referencia (Gandhi et al., 2022; Skoog et al., 2017; Soffiantini, 2021). La determinación potenciométrica más común en los laboratorios es la medición del pH con un electrodo de vidrio.

La potenciometría tiene su base analítica en la ecuación de Nernst, la cual relaciona la diferencia de potencial de una celda galvánica con la actividad de las especies de la reacción electroquímica (ecuaciones 2 y 3) (Gandhi et al., 2022; Mabbott, 2020).



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_M^{n+m}}{a_{M^m}^m} \right) \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde M es una especie química, m es el estado de oxidación de la especie M , n es el número de electrones que gana la especie M , E es el potencial de media celda (V), E° es el potencial estándar de la semirreacción (V), R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura (K), F es la constante de Faraday (96485 C/mol) y a es la actividad de las especies (mol/L).

El electrodo indicador utilizado en una determinación potenciométrica debe ser selectivo para la especie de interés. Selectivo significa que responde a la especie y a un grupo pequeño de especies consideradas interferentes. Por este motivo, en la práctica se utiliza la ecuación de Nikolsky-Eisenman, una modificación de la ecuación de Nernst que contempla el efecto de iones o moléculas interferentes en un análisis usando un electrodo selectivo (Arada, 2020).

Los electrodos selectivos más utilizados en potenciometría son los de membrana. Estos consisten en un dispositivo transductor que incorpora una membrana orgánica selectiva para las especies de interés. Existen electrodos de membrana sólida, de membrana líquida y de membranas especiales (Arada, 2020; Mikhelson, 2013). Algunos electrodos pueden no estar basados en membranas, como los electrodos de óxido metálico para pH (Manjakkal et al., 2020). La potenciometría permite alcanzar límites de detección y cuantificación generalmente en el orden de 10^{-4} a 10^{-6} mol/L (Arada, 2020; Mikhelson, 2013).

1.5.2.2. Voltamperometría

La voltamperometría se basa en medir la corriente que circula por una celda electrolítica al imponer un programa de potenciales variables en el tiempo (Bard et al., 2022; Scholz, 2010, 2015). Generalmente se emplea una celda de tres electrodos: uno de trabajo, uno de referencia y uno auxiliar o contraelectrodo (Skoog et al., 2017). Algunas veces, para hacer independiente la corriente del área del electrodo y facilitar comparaciones, se suele usar la densidad de corriente (j) en lugar de la intensidad de corriente. La densidad de corriente es la intensidad de corriente por unidad de área del electrodo (A/cm^2), por lo que se calcula dividiendo la intensidad de corriente entre el área del electrodo (Bard et al., 2022).

El objetivo de usar tres electrodos es lograr controlar el potencial impuesto sobre el electrodo de trabajo, esto, porque cuando la celda tiene dos electrodos, ambos se polarizan, lo que

impiden controlar el potencial impuesto sobre uno de los electrodos, aun cuando la diferencia de potencial es constante (Skoog et al., 2017).

En el electrodo de trabajo ocurre la reacción electroquímica de interés; este electrodo puede ser inerte o no, pero debe ser polarizable para producir una reacción de transferencia de carga en la interfase entre el conductor electrónico y el conductor iónico. En el contraelectrodo ocurre la reacción contraria a la del electrodo de trabajo; es decir, este electrodo permite cerrar el circuito. Además, entre el electrodo de trabajo y el auxiliar se mide la corriente en la celda. El contraelectrodo debe tener un área mayor a la del electrodo de trabajo para evitar que la contrarreacción limite la velocidad del proceso de transferencia de carga en el electrodo de trabajo (Bard et al., 2022; Skoog et al., 2017). Este electrodo suele ser de un material inerte, como el platino o el carbono. El electrodo de referencia tiene la finalidad de medir el potencial impuesto en el electrodo de trabajo, y, por tanto, mantenerlo constante. El potencial del electrodo de referencia debe ser constante, lo que significa que debe ser, idealmente, un electrodo no polarizable (Elgrishi et al., 2018; Mabbott, 2020; Scholz, 2010). En la práctica, los electrodos de referencia pueden polarizarse cuando circula una corriente elevada a través de ellos. Sin embargo, en las condiciones típicas de un experimento voltamperométrico moderno, el potencial de este electrodo se mantiene constante. Los electrodos de referencia son los mismos que los descritos para la potenciometría.

Siempre debe existir en la disolución del analito un electrolito que aumente la conductividad eléctrica, de modo que, durante la electrolisis, los iones venzan la resistencia de la disolución y se registre una corriente lo suficientemente alta como para un análisis o estudio fisicoquímico. Generalmente se emplea una sal, aunque también pueden usarse ácidos y bases. Este electrolito se conoce como electrolito soporte y en teoría sus iones deben presentar similar movilidad iónica, para evitar transporte de masa indeseable por la presencia de estos iones (Elgrishi et al., 2018).

Existen varias técnicas voltamperométricas, que se diferencian principalmente por la forma del programa de potenciales en el tiempo, lo que define en gran medida la utilidad de cada una y los límites de detección (Bard et al., 2022; Carter & Osteryoung, 2006; Scholz, 2010). En general, las técnicas voltamperométricas pueden agruparse según se muestra en la Figura 5.

La polarografía fue la primera técnica voltamperométrica, inventada por Jaroslav Heyrovský en 1922 como un método para estudiar las curvas electrocapilares con mercurio. Con el tiempo, la polarografía ganó importancia como método electroanalítico, lo que le valió el Premio Nobel a su creador en 1959 (Barek & Zima, 2003). La principal característica de esta técnica es que utiliza un electrodo de gota de mercurio, que puede ser estática o goteante, pero siempre con este metal líquido. La polarografía ha sido particularmente útil para la cuantificación de metales y el estudio de complejos, en el primer caso, debido a la amplia ventana catódica de potenciales que presenta, ya que la reacción de evolución de hidrógeno gaseoso ocurre a un alto sobrepotencial. En el caso del estudio y cuantificación de complejos,

se debe a la capacidad del mercurio para formar este tipo de compuestos tanto con ligandos orgánicos como con inorgánicos (Cerdà, 2005). La formación de complejos permite la cuantificación de aniones y moléculas, y también el estudio termodinámico de los compuestos (Khan & Rai, 2013; Tantuvay, 2019).

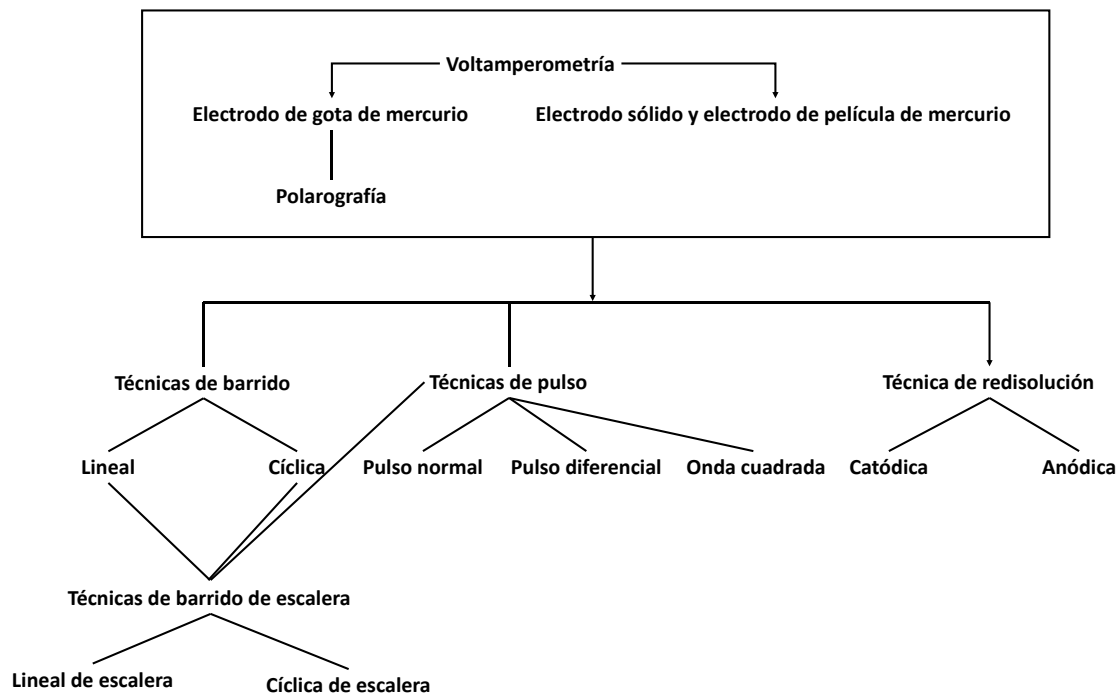


Figura 5. Clasificación de las principales técnicas voltamperométricas.

Si bien la polarografía es aún una potente técnica que posiblemente no haya podido ser reemplazada del todo, su uso se ha visto limitado por la toxicidad del mercurio, por lo que se han introducido electrodos sólidos cada vez más adecuados para el análisis voltamperométrico, así como algunas variantes del electrodo de gotas de mercurio, como los electrodos de película de este metal. Actualmente los electrodos sólidos como grafito, platino, carbón vítreo, óxidos semiconductores y otros, son los más utilizados en el análisis voltamperométrico.

La voltamperometría puede implementarse mediante diferentes programas de potenciales; estos, en general, se clasifican en programas de barrido y de pulso. Un barrido es una sucesión de potenciales en el tiempo; estos pueden ser lineales o cíclicos. Si bien el barrido cíclico es realmente una secuencia de dos barridos lineales sucesivos (Bard et al., 2022; Scholz, 2010, 2015). Estos son los métodos más utilizados tanto en estudios de caracterización de sistemas electroactivos como en su cuantificación. Sin embargo, existen los métodos de pulsos, que se basan en pulsos de potenciales y cuyo objetivo principal de manera general es discriminar la corriente capacitiva o de carga de la doble capa eléctrica, esto en la práctica se traduce en una importante disminución de la corriente de fondo en un voltamperograma, también conocida como corriente residual (Bard et al., 2022; Carter & Osteryoung, 2006; Scholz,

2010; Skoog et al., 2017). Por tanto, estas técnicas resultan más útiles en el electroanálisis. A pesar de esto, con fin cuantitativo suele usarse más la voltamperometría cíclica porque existen formas modernas de corregir la corriente residual en un voltamperograma cíclico antes de llegar a una técnica de pulso, y es que, si bien estas son muy sensibles y alcanzan excepcionales límites de detección, tienen como inconveniente que el tiempo de análisis puede ser mayor que en las técnicas de barrido, lo que se convierte en una importante limitación en muestras inestables.

Existen algunas técnicas que combinan los barridos con los pulsos en lo que suele llamarse barrido de escalera (Bard et al., 2022). Estas son escasamente usadas, pero suelen erradicar el efecto de la corriente de fondo, lo que permite alcanzar un límite de detección, pero a costa de un mayor tiempo de análisis; además, no siempre el voltamperograma de barrido de escalera resulta mejor que uno convencional.

Tanto las técnicas de barrido como las de pulso pueden emplearse en las técnicas de redisolución, que pueden ser tanto catódicas como anódicas. La redisolución, también conocida como *stripping* voltamperométrico, es de gran utilidad para el análisis cuantitativo. Consiste en imponer un potencial de reducción o de oxidación fijo durante un tiempo determinado para provocar la preconcentración del analito en el electrodo, y posteriormente aplicar un programa de potenciales para obtener el voltamperograma (Bard et al., 2022; Skoog et al., 2017). Los electrodos de película de mercurio y bismuto se han utilizado principalmente para ello. Las técnicas de *stripping* voltamperométrico han permitido alcanzar un excepcional límite de detección en el orden de 10^{-12} mol/L (Abollino et al., 2019), siendo uno de los menores niveles de concentración obtenidos mediante un método de análisis. Los voltamperogramas del *stripping* voltamperométrico tienen forma de pico (Skoog et al., 2017).

1.5.2.2.1. Voltamperometría de barrido lineal y voltamperometría cíclica

En la voltamperometría de barrido lineal se impone, sobre el electrodo de trabajo, un barrido de potencial que varía linealmente con el tiempo (Bard et al., 2022; Scholz, 2010, 2015). La Figura 6 muestra un barrido lineal y el voltamperograma de respuesta.

En un barrido lineal, los parámetros experimentales e instrumentales son el potencial de inicio, el potencial final y la velocidad de barrido. El potencial de inicio es el potencial en el que comienza el barrido; el potencial final, el en el que termina; y la velocidad de barrido, la variación del potencial con el tiempo ($\Delta E/t$) (Scholz, 2010).

La respuesta de corriente en función del potencial generalmente presenta una curva con tendencia sigmoideal y un pico de corriente. Según la convención norteamericana, las corrientes anódicas tienen signo negativo, mientras que las corrientes catódicas tienen signo positivo. Por el contrario, la convención de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), que es la más utilizada actualmente, establece que las corrientes

anódicas o de oxidación tienen signo positivo y las corrientes catódicas o de reducción tienen signo negativo (Elgrishi et al., 2018).

Al inicio del barrido, la corriente registrada es muy pequeña y se conoce como corriente residual. Está compuesta por corriente de ruido instrumental, la cual es casi despreciable en potenciostatos modernos, y mayoritariamente por corriente capacitiva (Bard et al., 2022). La corriente capacitiva (I_c) es la asociada a la carga de la doble capa eléctrica (Bard et al., 2022), mientras que se denomina corriente faradaica (I_f) a la que resulta de los procesos de transformación en la interfase electroquímica (Scholz, 2015). La interfase entre un conductor electrónico y un conductor iónico es, conceptualmente, lo que se conoce como electrodo. En esta interfase se da el fenómeno de la doble capa eléctrica, donde los iones se acomodan en la superficie, según algunos de los modelos más aceptados, en forma de dos capas, una capa compacta y una capa difusa que se ubica entre la primera capa y el seno de la disolución (Sung & Shin, 2020). Para que ocurra una reacción electroquímica, los iones deben moverse desde el seno, atravesando la capa de difusión, hasta ocupar un sitio en la superficie del conductor. La teoría de la doble capa describe el comportamiento capacitivo del arreglo de especies. Es decir, la doble capa se comporta como un capacitor de dos placas y existe una corriente capacitiva asociada al fenómeno (Bard et al., 2022; Scholz, 2015).

La corriente capacitiva es responsable de las principales limitaciones cuantitativas de la voltamperometría, ya que, en la práctica, constituye una corriente de fondo que determina en gran medida el límite de detección del método. Esto ocurre debido a que la corriente capacitiva no es dependiente de la concentración del analito, a diferencia de la corriente faradaica, por lo que a menor concentración la relación I_f/I_c es cada vez menor hasta que se hace imposible observar un pico de proceso faradaico (Scholz, 2015).

A medida que aumenta el potencial, la corriente comienza a crecer, ya que se produce gradualmente la electrólisis de la especie electroactiva en la interfase. Al inicio del registro, la corriente faradaica del proceso está controlada por la transferencia de carga en la interfase; es decir, la transferencia de electrones determina la velocidad del proceso electroquímico: cuanto más rápida es, mayor es la velocidad de transformación de la especie electroactiva. Sin embargo, según aumenta el potencial, la difusión va teniendo más control sobre el proceso por lo que se establece un control mixto con la velocidad de transferencia de carga, hasta que en un punto (E_p), el proceso queda limitado por la velocidad de difusión, por lo que la corriente no aumenta más y se registra un pico de corriente (I_p) (Bard et al., 2022; Elgrishi et al., 2018). En este punto, la difusión es máxima y no logra restaurar la capa de difusión cerca del electrodo, lo que impide que la especie llegue al electrodo en la escala de potencial-tiempo.

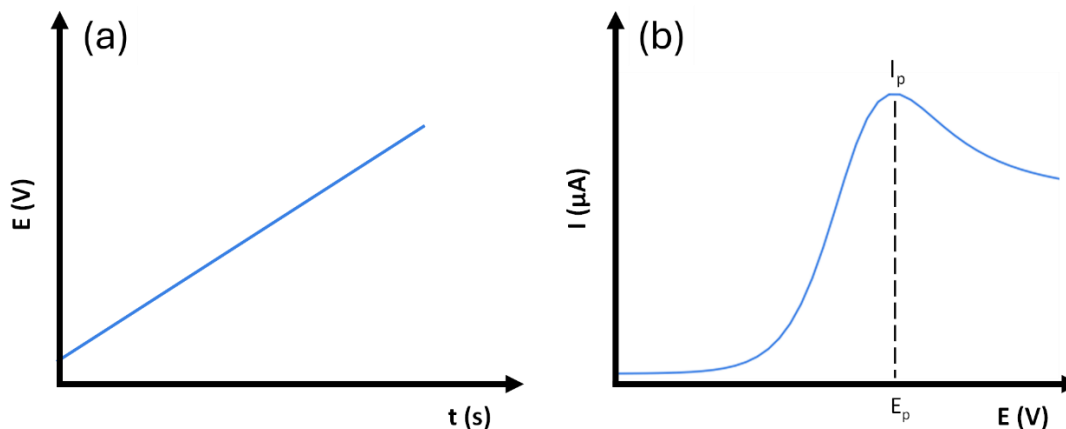


Figura 6. (a) Barrido lineal de potenciales, (b) Voltamperograma lineal de estado no estacionario.

La voltamperometría cíclica o de barrido triangular está relacionada con la lineal, esto porque la técnica cíclica consiste en dos barridos lineales sucesivos en sentido contrario, es decir un barrido directo y otro inverso o de retroceso (Bard et al., 2022; Pingarrón et al., 2020; Scholz, 2010). Esto permite registrar corrientes de transferencia de carga potenciodinámica tanto de la especie electroactiva como del producto de su transformación en el electrodo. Si bien en la actualidad ambas técnicas son prácticamente lo mismo en cuanto a parámetros instrumentales de barrido y muestreo de corriente, la realidad es que la voltamperometría cíclica estuvo pensada para utilizar mayores velocidades de barrido, y actualmente, todavía las velocidades comunes a las que se trabaja la voltamperometría lineal suelen ser un poco menor que las que se utilizan para la voltamperometría cíclica. Por ejemplo, en la voltamperometría de alta velocidad suele emplearse la técnica cíclica. La diferencia de velocidad de barrido se debe a que, por ejemplo, en ocasiones las reacciones acopladas a la transferencia de carga obligan al registro a operar a alta velocidad para alcanzar la señal voltamperométrica en el barrido inverso. La Figura 7a muestra un barrido cíclico de potenciales, mientras que el voltamperograma de respuesta se presenta en la Figura 7b.

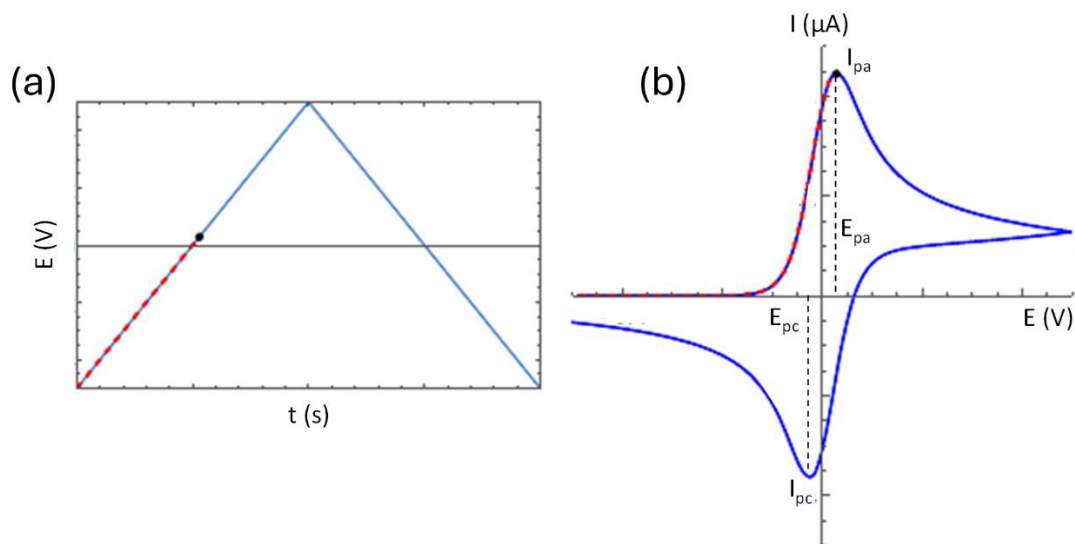


Figura 7. (a) Barrido voltamperométrico cíclico o triangular, (b) Voltamperograma cíclico.

Un aumento de potenciales, incluido el signo, se considera un barrido anódico, mientras que una disminución de potenciales se considera un barrido catódico. En el voltamperograma cíclico, para un sistema reversible, se identifican un pico anódico y un pico catódico, con sus respectivas corrientes y potenciales de pico. Cuando el sistema es irreversible, solo se identifica el pico correspondiente al barrido directo, ya sea anódico o catódico. Es decir, para un sistema no reversible, no existe un pico en el proceso inverso cuando se realiza el barrido en el mismo intervalo de potenciales que en el barrido directo. Se plantea que un sistema reversible debe presentar una diferencia de E_{pa} y E_{pc} igual a $59/n$ mV a 25 °C ($\Delta E_p = 2.3RT/nF$, donde n es el número de electrones), siendo este el principal criterio para clasificar un sistema electroactivo (Elgrishi et al., 2018; Yamada et al., 2022). Además, en los sistemas reversibles, la relación I_{pa}/I_{pc} es igual a 1, si bien no siempre se cumple estrictamente. Existen sistemas cuyas características se ubican entre un sistema reversible y uno no reversible, estos se denominan sistemas cuasi-reversibles, y se caracterizan por diferencias de potencial de pico mayores a $59/n$ mV (Yamada et al., 2022).

La corriente de pico en voltamperometría cíclica se relaciona matemáticamente con otras magnitudes fisicoquímicas mediante la ecuación de Randles-Ševčík, la cual si el sistema es reversible se expresa según la ecuación 4 (Bard et al., 2022; Pingarrón et al., 2020), mientras que, si es no reversible, se expresa según la ecuación 5 (Pingarrón et al., 2020; Yamada et al., 2022). Cuando el proceso es controlado por adsorción y no por difusión, aplica la ecuación 6. Sin embargo, desde el punto de vista analítico las tres ecuaciones son una expresión matemática que relaciona a la concentración de la especie electroactiva con la corriente de pico, tal y como se muestra en la ecuación 7, siendo este el principio de la calibración en voltamperometría lineal y cíclica.

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{Ec. 4})$$

$$i_p = 2.99 \times 10^5 n(\alpha n)^{1/2} A c D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (\text{Ec. 5})$$

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \nu \Gamma}{4RT} = \frac{n F Q \nu}{4RT} \quad (\text{Ec. 6})$$

$$i_p = k c \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde i_p es la corriente de pico (A), n es el número de electrones transferidos, A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), c es la concentración de la especie electroactiva (mol/cm^3), ν es la velocidad de barrido (V/s), α es el coeficiente de transferencia, F es la constante de Faraday (96485 C/mol), R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura (K), Γ es la cobertura superficial por adsorción (mol/cm^2) y k es una constante de proporcionalidad con la concentración que agrupa todos los términos anteriores.

Es necesario aclarar que α es un parámetro derivado del modelo cinético electroquímico de Butler-Volmer. Este establece la relación cuantitativa entre la velocidad de transferencia de carga y el sobrepotencial, en donde α es el coeficiente de transferencia de carga o factor de simetría, el cual es adimensional y es una medida de la fracción de energía en la interfase electroquímica que reduce la energía de activación del proceso de transferencia (Bard et al., 2022).

1.5.2.2.2. Técnicas voltamperométricas de pulsos

Las técnicas voltamperométricas de pulso se basan en utilizar pulsos de potencial en vez de la imposición puntual sobre la celda electroquímica (Bard et al., 2022). Las más importantes son:

1. Voltamperometría de pulso normal
2. Voltamperometría de pulso diferencial
3. Voltamperometría de onda cuadrada

Este tipo de técnicas ha tenido gran utilidad analítica porque permite discriminar la corriente capacitiva, ya que disminuye más rápido que la corriente faradaica. Por tanto, una medición de corriente en un tiempo adecuado durante un pulso de potencial supone una contribución mayormente debido a la transferencia de carga de las especies electroactivas (Pingarrón et al., 2020; Scholz, 2015). La Figura 8 muestra el comportamiento en el tiempo de la corriente capacitiva y de la corriente faradaica durante un pulso de potencial. Se observa que el muestreo de corriente al final de un pulso aporta una contribución capacitiva muy limitada. Cabe destacar que esta respuesta de corriente en el tiempo es la misma para un pulso de potencial que no forma parte de un programa de potenciales; en ese caso, se emplea otro método electroquímico, llamado cronoamperometría, que se abordará posteriormente.

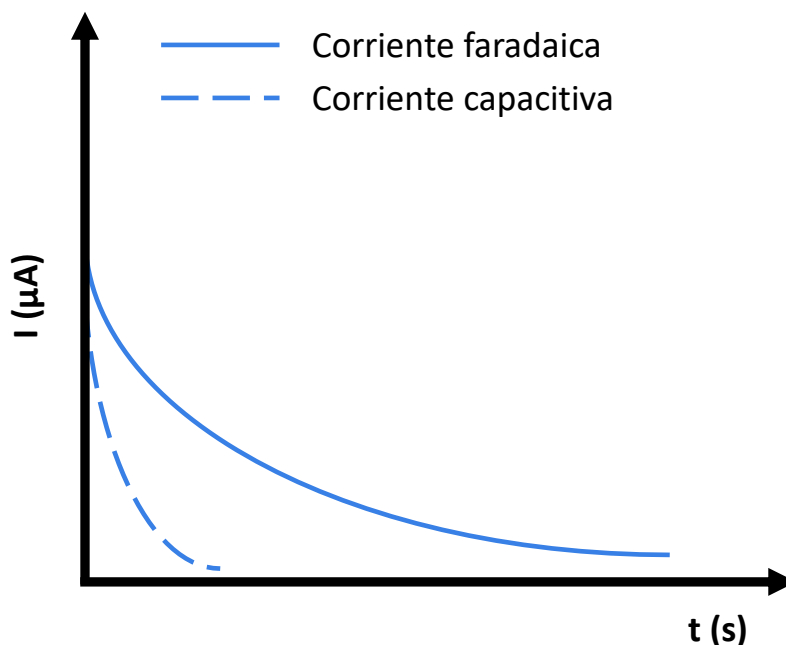


Figura 8. Corriente faradaica y capacitiva en el tiempo durante un pulso de potencial.

La Figura 9 muestra el programa de perturbación aplicado a la celda y la respuesta voltamperométrica de cada uno de los métodos de pulso mencionados. En la voltamperometría de pulso normal se impone una serie de pulsos de potencial ascendente, lo que provoca una respuesta sucesiva de corriente que finalmente se limita, lo que se observa como una meseta en el voltamperograma. La técnica de pulso normal equivale a provocar sucesivas cronoamperometrías y medir el potencial a un tiempo fijo en cada pulso, lo que conduce a un voltamperograma cuando se grafica la corriente en función del potencial de cada pulso (Bard et al., 2022). Por este motivo, esta técnica se rige por la misma ecuación fisicoquímica que se abordará posteriormente en la cronoamperometría. La voltamperometría de pulso normal no se utiliza mucho con fines analíticos, principalmente porque requiere un tiempo de análisis prolongado. Sin embargo, puede ser una importante herramienta para estudiar el sistema electroactivo.

La voltamperometría de pulso diferencial consiste en imponer pequeños pulsos continuos de potencial y muestrear la corriente antes y al final del pulso (Pingarrón et al., 2020). La técnica es diferencial porque lo que se representa en el voltamperograma es la diferencia entre las dos corrientes de cada pulso en función del potencial (Pingarrón et al., 2020). Esta técnica es muy utilizada con finalidad analítica con y sin preconcentración (Bard et al., 2022; Skoog et al., 2017).

La voltamperometría de onda cuadrada consiste en pulsos anódicos y catódicos sucesivos y ascendentes, lo que produce picos voltamperométricos tanto anódicos como catódicos; al

diferenciarlos, se obtiene un pico más intenso, que se utiliza para la determinación analítica (Bard et al., 2022; Pingarrón et al., 2020).

En las técnicas de pulso, los parámetros de barrido como el periodo de pulso, el periodo de muestreo de la corriente, la amplitud del pulso y el salto de potencial entre un pulso y otro son parámetros de importancia para la sensibilidad del método analítico (Bard et al., 2022). Por ello, suelen ser parámetros que se optimizan en cada método voltamperométrico de análisis.

Las técnicas de barrido de escalera también son de pulso, por lo que se consideran una combinación de barridos y pulsos. Se basan en medir o muestrear la corriente al final de cada pulso de potencial, antes de imponer un nuevo pulso, que, en conjunto, forma una sucesión lineal de pulsos. Es decir, la diferencia radica básicamente en que en vez de imponer un potencial y seguidamente muestrear la corriente durante un barrido lineal o cíclico, el potencial permanece impuesto durante un tiempo antes de pasar a otro potencial (Bard et al., 2022; Bott, 1997).

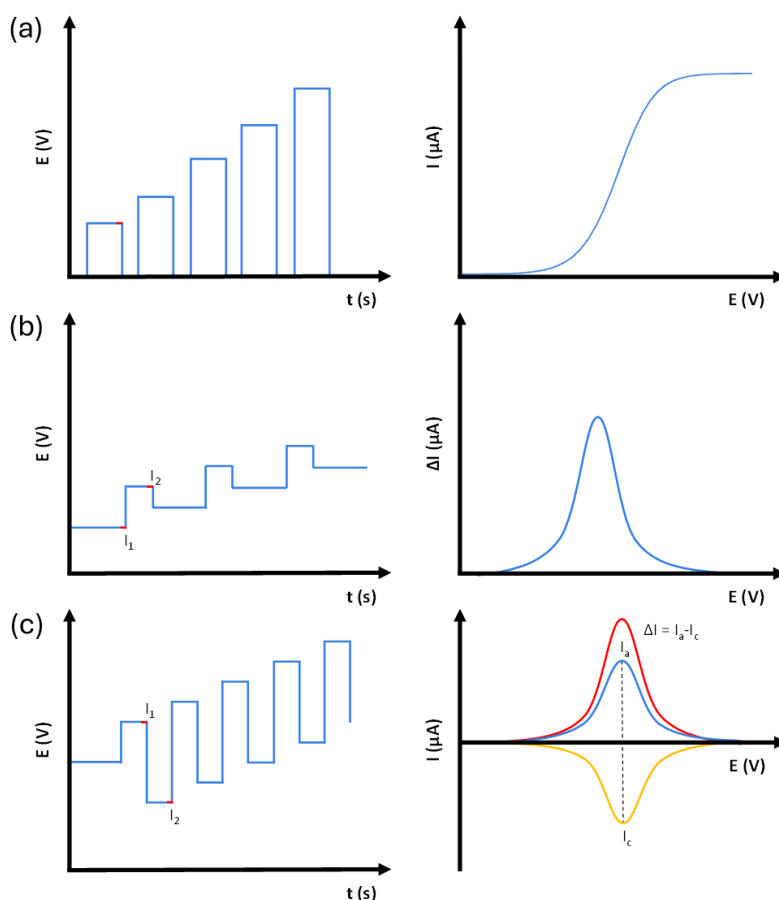


Figura 9. Técnicas voltamperométricas de pulso: (a) Voltamperometría de pulso normal, (b) Voltamperometría de pulso diferencial, (c) Voltamperometría de onda cuadrada. Las líneas rojas en los barridos indican el periodo de muestreo de la corriente.

Las técnicas de pulso permiten disminuir el efecto de la corriente capacitiva en los voltamperogramas, lo que, en la práctica, se traduce en límites de detección y cuantificación más bajos para un método analítico. Sin embargo, existen formas de disminuir el efecto capacitivo en los voltamperogramas lineales y cíclicos, por ejemplo, mediante la sustracción de la señal de fondo. Esto se ha utilizado principalmente en la voltamperometría cíclica de alta velocidad. Al aumentar la velocidad de barrido, la corriente capacitiva aumenta, por lo que la contribución a la corriente medida también aumenta. Es posible procesar los voltamperogramas y sustraer todo el voltamperograma del medio, el cual tiene contribución mayormente capacitiva (Florescu & Christopher, 2005; Harris et al., 2015; Howell et al., 1986).

El procesamiento de los voltamperogramas para sustraer la corriente de fondo puede ser una alternativa a las técnicas de pulso, evitando así el tiempo de análisis que muchas veces requieren, o la optimización de los parámetros de barrido que normalmente se debe hacer en estas técnicas.

1.5.2.3. Cronoamperometría y coulombimetría

La cronoamperometría es un método esencial para comprender la voltamperometría, pero también constituye un método electroanalítico por sí solo. Consiste en aplicar un pulso de potencial y registrar la respuesta de corriente durante el tiempo que dura el pulso (Bard et al., 2022). Existe la cronoamperometría de pulso simple (Figura 10a) y la de doble pulso (Figura 10b) (Rezaei & Irannejad, 2019).

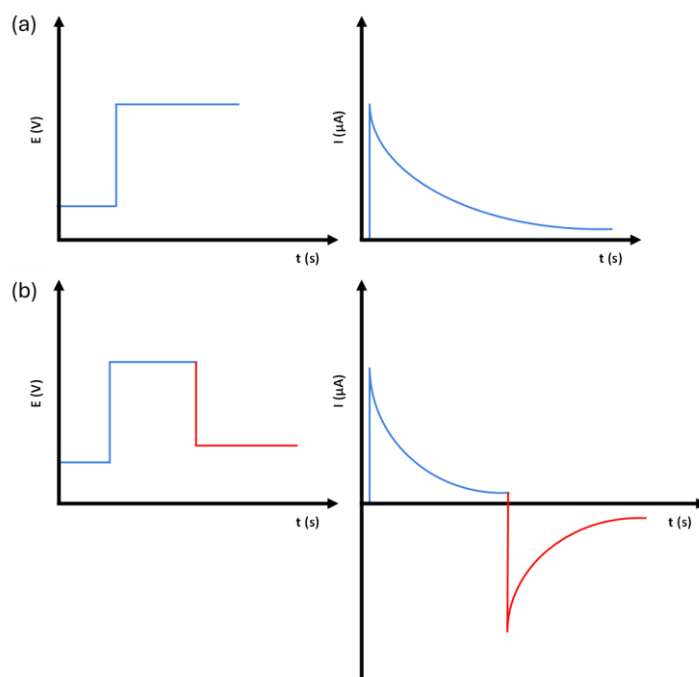


Figura 10. (a) Cronoamperometría de pulso simple, (b) Cronoamperometría de doble pulso.

En la técnica de simple pulso se aplica un solo pulso, ya sea a un potencial de oxidación o de reducción, y se registra la corriente; mientras que en la técnica de doble pulso se aplica un pulso y, luego, a un tiempo, un segundo pulso de potencial inverso para provocar el proceso electroquímico contrario. En ambos pulsos se registra la corriente durante su duración. En el pulso inverso se produce la transformación electroquímica del producto del pulso directo.

La ecuación de Cottrell (ecuación 8) relaciona la corriente con varios parámetros fisicoquímicos, entre ellos la concentración (Pingarrón et al., 2020). Esta expresión matemática sólo se cumple para procesos controlados por difusión y hace posible la calibración cronoamperométrica a un tiempo fijo para llevar a cabo el electroanálisis (Bard et al., 2022).

$$i = \frac{nFAD^{1/2}c}{(\pi t)^{1/2}} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde i es la corriente por difusión (A), n es el número de electrones transferidos en la interfase, F es la constante de Faraday (96485 C/mol), A es el área electroactiva del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), c es la concentración de la especie electroactiva (mol/cm^3), π es la constante π , y t es el tiempo.

La integración de la curva cronoamperométrica permite conocer la cantidad de carga que pasa por el electrodo durante la reacción electroquímica (Bard et al., 2022). Conociendo la carga, es posible calcular la masa transformada mediante las leyes de Faraday (Ecuación 9), por lo que, aplicando un tiempo suficiente para provocar una oxidación o reducción exhaustiva, se puede cuantificar la especie electroactiva. A este método se le llama coulombimetría a potencial controlado o potencioestática (Pingarrón et al., 2020).

$$m = \frac{QM}{nF} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde m es la masa de analito (g), Q es la carga eléctrica (C), M es la masa molar del analito, n es el número de electrones transferidos y F es la constante de Faraday (C/mol).

Existe una técnica coulombimétrica a corriente constante, o amperostática, en la que se impone una intensidad de corriente constante hasta que se transforma todo el analito. Para determinar el punto final de la reacción, se utiliza un indicador o un autoindicador cuando la especie electroactiva es coloreada. Dada la similitud con una titulación, a esta técnica se le conoce como titulación coulombimétrica (Pingarrón et al., 2020).

La cronoamperometría y la coulombimetría han sido particularmente útiles para cuantificar especies químicas mediante electrodos fotoelectrocatalíticos, tanto en condiciones hidrostáticas como en condiciones hidrodinámicas. La técnica hidrodinámica permite la calibración por adición secuencial de estándar mientras que se irradia el electrodo con una

fuentes de radiación ultravioleta o visible, según las características del electrodo (Bai & Zhou, 2014; J. Li et al., 2006; Rodríguez-Mendez et al., 2023; S. Zhang et al., 2004).

1.5.2.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés: *electrochemical impedance spectroscopy*) es un método útil para estudiar la interfase electroquímica; de hecho, junto a la voltamperometría, son las herramientas experimentales más importantes para estudios electroquímicos. Sin embargo, la EIS también tiene utilidad analítica, siendo utilizada comúnmente como método de detección en biosensores aprovechando los cambios sensibles en la resistencia a la transferencia de carga cuando ocurren interacciones fisicoquímicas en la interfase (Magar et al., 2021).

La EIS consiste en imponer un potencial de frecuencia variable a una celda electroquímica y registrar la corriente. Esta corriente alterna permite calcular la impedancia, que es la magnitud equivalente a la resistencia en circuitos de corriente alterna (Magar et al., 2021). Los potenciostatos modernos arrojan el valor de la impedancia directamente.

Los espectros de impedancia electroquímica ofrecen información sobre las características eléctricas de la interfase. Normalmente se utilizan los gráficos de Nyquist para las cuantificaciones electroanalíticas, este es una representación del componente imaginario de impedancia ($-Z_j$ o Z'') en función del componente real (Z_r o Z'). La variación de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct} , del inglés: *charge transfer resistance*) con la concentración del analito permite la calibración cuantitativa del método (L. Han et al., 2016; Sheta et al., 2020). En la Figura 11 se muestra un diagrama de Nyquist para EIS, la resistencia a la transferencia de carga es el diámetro del semicírculo de impedancia, si bien es más adecuado determinar este valor a partir del ajuste al circuito equivalente correspondiente (S. Wang et al., 2021).

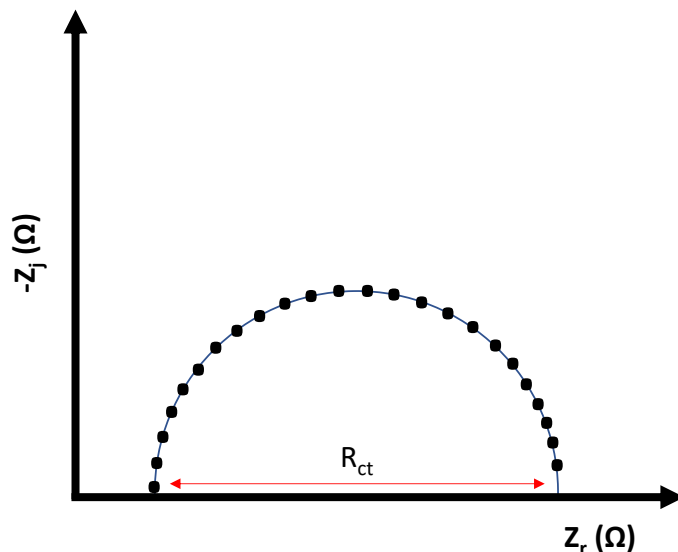


Figura 11. Ejemplo de un diagrama de Nyquist para el método de espectroscopía de impedancia electroquímica. Z_j , Z_r y R_{ct} son la parte imaginaria, la parte real y la resistencia a la transferencia de carga de la impedancia, respectivamente.

1.6. Métodos para cuantificar reactivos de flotación

1.6.1. Método para cuantificar xantatos

Los xantatos están entre los colectores más utilizados en flotación. Su cuantificación se ha realizado principalmente mediante espectrofotometría de absorción molecular UV-visible, cromatografía, electroforesis, potenciometría y polarografía. Existe un método volumétrico por titulación yodométrica para xantatos, pero su uso ha quedado desplazado por los métodos instrumentales debido a que el método volumétrico para este tipo de analitos es poco selectivo y demorado (Fontenele et al., 2007).

El método más utilizado es el espectrofotométrico de absorción molecular en la región ultravioleta del espectro electromagnético (Jones & Woodcock, 1973). Por ejemplo, uno de los xantatos más utilizados en la flotación de sulfuros es el isopropílico de sodio, que se cuantifica mediante absorción molecular a 301 nm. Este método tiene buena sensibilidad y un bajo límite de detección, que suele estar en el rango de 10^{-5} – 10^{-6} mol/L. Sin embargo, tiene importantes limitaciones (Muzinda & Schreithofer, 2018):

- Se ve afectado significativamente por la presencia de sólidos en suspensión, debido a la dispersión del haz de luz del espectrofotómetro y a la propia absorción de las partículas.
- No es un método analíticamente sensible a los productos de degradación de xantato.
- Otros xantatos pueden interferir con la señal del analito cuantificado.

El primer aspecto es el más importante, ya que la presencia de sólidos es típica en las muestras de procesamiento de minerales. Los sólidos no se eliminan fácilmente mediante filtración debido a que existen partículas muy finas que atraviesan el papel de filtro y que tienen un marcado efecto en la determinación espectrofotométrica (Muzinda & Schreithofer, 2018). Además, el proceso de filtrado puede prolongar el tiempo de tratamiento de la muestra, limitando la cantidad que puede analizarse en una jornada.

Estos aspectos limitan el desempeño analítico del método a muestras libres de sólidos o con muy bajas cantidades, como las soluciones de laboratorio. Es importante tener en cuenta que se habla en términos de confiabilidad analítica para incluir parámetros de desempeño analítico como el rango lineal, la veracidad, la precisión, los límites de detección y de cuantificación, así como la robustez del método. Esto significa que, aunque el método espectrofotométrico arroje una concentración de xantatos, no significa que el valor obtenido sea el que corresponde realmente al de la muestra con cierto nivel de confianza. Esto puede generar la percepción errónea de que un método funciona por el hecho de medir una señal analítica con la que se puede calcular un valor de concentración. Sin embargo, para un especialista analítico, la cuantificación es un proceso que confiere cierta confiabilidad estadística al valor obtenido.

Varios autores han usado la determinación espectrofotométrica para cuantificar xantatos, tanto para el análisis común por muestreo manual (Muzinda & Schreithofer, 2018) como para el análisis en tiempo real (Hao et al., 2008), además de aplicaciones de este tipo de detección para el análisis por inyección en flujo (Fontenele et al., 2007).

Hao et al. (2000) reportan un método de cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC, por sus siglas en inglés: *High-Performance Liquid Chromatography*) mediante interacción iónica, con detección espectroscópica UV, para cuantificar etil xantato y sus productos de descomposición. La ventaja de los métodos cromatográficos es que, al ser realmente métodos de separación de analitos, permiten estudiar los productos de la transformación química de las sustancias con muy bajos límites de detección. Los autores de este trabajo lograron establecer el rango lineal, el límite de detección (0.03 – 0.2 ppm) y la precisión (0.5 – 2 %) del etil xantato y de todas las especies de su descomposición. Técnicas de HPLC de última generación han sido aplicadas para la cuantificación de xantatos en agua; se ha reportado la separación mediante HPLC con posterior detección por espectrometría de masas de triple cuadrupolo con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICPMS/MS por sus siglas en inglés: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry tandem Mass Spectrometry*), técnica que se conoce como HPLC-ICPMS/MS. Suvela et al. (2022) presentaron un método mediante HPLC-ICP-MS/MS para la cuantificación de etil xantato de potasio en disolución acuosa. Se alcanzaron límites de detección de 88 µg/L para el etil xantato y de 20 µg/L para el dietil dixantógeno después de la oxidación con triyoduro. Mediante esta técnica, no hubo efecto de matriz significativo en una muestrea de colas de un proceso de flotación. Qiao et

al. (2023) también reportan la cuantificación de xantatos en agua mediante HPLC-ICPMS/MS con extracción en fase sólida.

La cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés: Gas Chromatography) también se ha utilizado para cuantificar xantatos. Li et al. (2015) mostraron la determinación de butil xantato en aguas superficiales y de bebida mediante GC *headspace* con detector de captura de electrones. La técnica *headspace* se utiliza para analizar compuestos volátiles mediante un equilibrio térmico entre la muestra y la fase gaseosa. El método analítico reportado se basaba en la descomposición del butil xantato en condiciones ácidas, lo que generaba disulfuro de carbono, que se separaba por cromatografía de gases y se detectaba mediante captura de electrones. El intervalo lineal fue de 0.7 a 100 ng/mL. El límite de detección fue de 0.3 ng/mL ($\sim 1.6 \times 10^{-9}$ mol/L), lo que supone más de dos órdenes de magnitud inferiores al límite del método espectrofotométrico UV.

En general, los métodos cromatográficos de líquidos y gases son muy sensibles y presentan excelentes parámetros analíticos; sin embargo, son caros para las determinaciones en los niveles que suele requerir el control de los procesos tecnológicos. Aun así, cuando existen las condiciones económicas para su adquisición y mantenimiento, son excelentes alternativas para cuantificar con exactitud el contenido de xantatos en muestras de interés minero y ambiental.

Por otro lado, la electroforesis también se ha utilizado para separar y cuantificar xantatos. Hissner et al. (1999) mostraron la determinación de varios reactivos de flotación mediante electroforesis capilar, entre ellos, xantatos de etil, isopropil y hexil.

También se han desarrollado electrodos potenciométricos selectivos (ESI) a iones xantato, aunque parece que su utilización no ha sido ampliamente explotada. Chan et al. (1988) reportaron la construcción de un electrodo selectivo para la cuantificación de xantatos mediante una membrana de tetraheptilamonio etil xantato con policloruro de vinilo como matriz polimérica. Como referencia interna, se utilizó un electrodo de platino platinizado y la solución interna fue etil xantato de sodio a 0.01 mol/L a pH 9. La calibración arrojó pendientes casi nernstianas de 55.3 a 58.6 mV/década para etil xantato, n-heptil xantato y ciclohexil xantato. Los límites de detección se situaron entre 1.5×10^{-5} y 7.1×10^{-5} mol/L. Ning et al. (1998) presentaron la construcción de un electrodo selectivo a butil xantato y su uso para el monitoreo en línea de este colector en la pulpa de un proceso de flotación. El electrodo se basó en una membrana selectiva con trioctildodecilamonio-butil xantato como material sensible. El intervalo lineal de respuesta fue de 10^{-6} a 10^{-1} mol/L, con un límite de detección de 3.8×10^{-7} mol/L. Cabrera et al. (2001) construyeron un electrodo selectivo a xantato isopropílico, utilizando como material sensible el trioctilmetilamonio-isopropil xantato. Los autores demostraron que la adición de dodecil alcohol mejora la respuesta del sensor, lo que se refleja en un aumento de la pendiente de 50.2 a 66.7 mV/década al aumentar la concentración de alcohol de 0 a 6 μ mol/L cuando el plastificante fue dioctil adipato (DOA),

mientras que, cuando el plastificante fue dioctil ftalato (DOF), la respuesta mejoró de 56.0 a 60.6 mV/década al aumentar la concentración de alcohol de 0 a 30 $\mu\text{mol/L}$.

Los trabajos discutidos muestran que los electrodos selectivos para la determinación potenciométrica de xantatos presentan una buena respuesta lineal y límites de detección bajos. La principal limitación de este tipo de transductores electroquímicos radica en que, en general, no existe disponibilidad comercial. Además, los electrodos no comerciales suelen tener una estabilidad de varias semanas, lo que no los hace rentables para aplicaciones de alta demanda, como las industriales.

Por último, están los métodos voltamperométricos, que han quedado desfasados en su aplicación para la cuantificación de xantatos en comparación con los métodos espectrofotométricos y cromatográficos. Esto se debe probablemente a que la mayoría de este tipo de métodos se han basado en polarografía, y con el tiempo, los electrodos de gota de mercurio han quedado en desuso debido a las ampliaciones ambientales de su utilización (Bond et al., 1976; Hidalgo & Gutz, 2001; Leppinen & Vahtila, 1986a; S. Sun & Holzmann, 1957). Hidalgo & Gutz (2001) utilizaron el método polarográfico con muestreo de corriente (TAST) con un electrodo de gota colgante de mercurio para cuantificar etil xantato en el intervalo lineal de 1×10^{-5} a 8×10^{-5} mol/L. La polarografía con muestreo de corriente o polarografía TAST toma la medición de corriente justo antes de caer la gota de mercurio, lo que elimina el ruido observado en los polarogramas clásicos y también disminuye el efecto de la corriente capacitiva, por lo que mejora la detección del analito (Skoog et al., 2017). Con el método polarográfico, el límite de detección de xantatos estuvo en el orden de 10^{-5} mol/L (Leppinen & Vahtila, 1986; S. Sun & Holzmann, 1957). Usando *stripping* polarográfico catódico el límite alcanzado llegó al orden de 10^{-8} mol/L (Ivaska & Leppinen, 1986).

Existen pocos trabajos publicados sobre el uso de electrodos sólidos para cuantificar xantatos. Pedre et al. (2018) presentaron un sensor desechable para cuantificar etil xantato en muestras de flotación mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. El sensor se basa en un electrodo impreso comercial de grafito que contiene el arreglo de electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Como electrodo de pseudoreferencia, se utilizó una superficie de plata tratada con hipoclorito de sodio en medio básico y en agua. El electrodo de trabajo se modificó con una dispersión de polialilamina al 0.26% y SDS al 1% a pH 7. El sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ se utilizó como sonda redox en el rango de frecuencias de 1 Hz a 10 kHz. Los resultados de EIS se ajustaron a un circuito equivalente de Randles modificado para obtener la resistencia a la transferencia de carga, utilizada como respuesta analítica tanto para la calibración como para la muestra. El límite de detección del método fue de 15 $\mu\text{mol/L}$ con un rango lineal hasta 75 $\mu\text{mol/L}$ y un coeficiente de determinación de calibración de 0.9882. El sensor presentó algunas desviaciones significativas en las mediciones en comparación con el método espectrofotométrico UV.

Los materiales catalíticos, como los óxidos metálicos semiconductores y las estructuras metalorgánicas, marcan un nuevo camino para retomar los métodos voltamperométricos con bajos límites de detección, ya que la respuesta de corriente se magnifica al emplear sensores que incorporan dichos compuestos.

1.6.2. Métodos para cuantificar ditiofosfatos

Los métodos para cuantificar ditiofosfatos han sido tradicionalmente muy similares a los utilizados para xantatos, pero con algunas limitaciones adicionales. Entre los métodos más antiguos están la yodometría y la espectrofotometría de absorción molecular en el UV (Leppinen & Vahtila, 1986). En el caso del primer método la determinación se lleva a cabo a 227 nm, pero tiene limitaciones debido a que en los medios de flotación existen especies interferentes como sulfuro, tiosulfato y disulfuro de carbono; además, el xantato, el disulfuro de carbono y el monotiocarbonato interfieren en las bandas espectrales de sulfuro y tiosulfato, lo que impide correcciones y el uso de bandas secundarias (Leppinen & Vahtila, 1986; Pienaar et al., 2019). La extracción con solventes y la cuantificación espectrofotométrica posterior se han empleado a partir de la formación de un complejo con plomo, soluble en cloroformo. El límite de detección alcanzado fue de 0.4 mg/L (Jones & Woodcock, 1986). En general los compuestos de coordinación de ditiofosfatos con metales han sido muy utilizados para la cuantificación espectrofotométrica de estos colectores, sin embargo, estos métodos suelen tener problemas debido a efectos de inestabilidad de los complejos (Jones & Woodcock, 1986). La cuantificación espectrofotométrica de los ditiofosfatos no ha experimentado cambios significativos desde su introducción, por lo que no existen fuentes bibliográficas recientes al respecto. En general, se puede afirmar que la principal desventaja de este método radica en los efectos de matriz.

Los métodos cromatográficos y sus variantes se han utilizado para cuantificar ditiofosfatos. Estos han sido entre los métodos con más avances en los últimos años, pues, en general, la cuantificación de ditiofosfatos no ha cambiado mucho desde su introducción. Sihvonen et al. (2014) mostraron un método de electroforesis capilar para la cuantificación de ditiofosfatos y otros colectores usados en flotación. Según los autores, la electroforesis capilar presenta importantes ventajas sobre el HPLC porque el método prescinde de contraiones para la separación, como sí ocurre en la cromatografía líquida de alta eficacia; sin embargo, su principal ventaja radica en que ofrece una mayor eficiencia de separación. El método utiliza la inyección amplificada por campo combinada con la electroforesis capilar asistida por presión. En la electroforesis capilar, la separación electroforética se realiza dentro de un tubo capilar acoplado a un detector, generalmente espectroscópico. El método propuesto por Sihvonen et al. (2014) presentó un intervalo cuantitativo para el diisobutil ditiofosfato de sodio de 0.27 a 66.6 mg/L. El límite de detección fue de 0.05 mg/L, mientras que el de cuantificación fue de 0.16 mg/L. Barnes & Pohlandt-Watson (1993) determinaron, mediante cromatografía de interacción iónica, varios reactivos de flotación del tipo sulfhidrilo, entre

ellos, ditioposfatos y ditioposfinatos. La cromatografía de gases también se ha utilizado para cuantificar ditioposfatos (Savel'eva et al., 1995; Silvério et al., 2015).

Los métodos electroquímicos no se han utilizado ampliamente para estos analitos. A diferencia de los xantatos, los electrodos selectivos potenciométricos no han sido muy investigados. Los métodos voltamperométricos tampoco presentan grandes avances desde que se reportaron algunas determinaciones mediante polarografía (Ivaska & Leppinen, 1986; Leppinen & Vahtila, 1986). Leppinen & Vahtila (1986) muestran la cuantificación de dietil ditioposfato y difenil ditioposfato mediante polarografía de diferencial de pulso con un electrodo de gota estática. Las dos curvas de calibración mostraron desviaciones de la linealidad para el dietil ditioposfato a partir de 8×10^{-5} mol/L, mientras que para el difenil ditioposfato hubo desviaciones a partir de 4×10^{-5} mol/L, lo que limita significativamente el intervalo de trabajo para una calibración tradicional. En ninguno de los dos casos el límite inferior de la curva fue menor que 10^{-5} mol/L.

Ivaska & Leppinen (1986) presentan la determinación de trazas de reactivos de flotación, entre ellos el dietil ditioposfato de sodio, mediante *stripping* polarográfico con un programa de potenciales de pulso diferencial y barrido lineal. El límite de detección del ditioposfato fue de 10^{-7} mol/L mediante la técnica de pulso diferencial. El método se intentó aplicar a un estudio de adsorción de colectores sobre calcocita, pero en el caso del ditioposfato se vio limitado, ya que la curva de calibración mediante adición de estándar no fue lineal en el intervalo de concentraciones estudiado.

1.6.3. Cuantificación de ditiocarbamatos

Los ditiocarbamatos suelen cuantificarse mediante espectrofotometría UV, si bien la yodometría puede utilizarse tras una digestión ácida previa. Sin embargo, la yodometría tiene una importante limitación por el hecho de que no permite diferenciar entre estructuras de diferentes ditiocarbamatos, además de ser un método demorado (Hulanicki & Shishkova, 1965). Estos compuestos presentan bandas de absorción entre 200 y 300 nm. El método funciona bien cuando no existe efecto de matriz; sin embargo, cuando se usan mezclas de reactivos de flotación, como suele suceder en el procesamiento de minerales, el método presenta inconvenientes, sobre todo por el efecto de otros colectores sulfhidrilados (Dey et al., 2012).

Los ditiocarbamatos tienen propiedades fungicidas, por lo que son muy utilizados con este propósito, lo que ha hecho que se desarrollen métodos cromatográficos, principalmente de HPLC y CG, para cuantificar estas sustancias (Al-Alam et al., 2017; Bigli, 1964; Chung & Wong, 2022; R. C. da Silva et al., 2022; Royer et al., 2001; Veiga-del-Baño et al., 2023; Weissmahr et al., 1998; Zhou et al., 2013). Sin embargo, estos métodos no parecen haberse utilizado ampliamente en muestras de procesamiento de minerales.

La potenciometría indirecta se ha utilizado para cuantificar ditiocarbamatos. Para ello se realiza una descomposición con ácido perclórico. Luego, se lleva a cabo la valoración potenciométrica de la muestra con una base fuerte, lo que produce curvas que reflejan varias etapas de neutralización: primero, la del ácido en exceso, y luego la de la amina protonada, producto de la descomposición ácida. Debido a que inicialmente el ditiocarbamato tiene pH básico debido a la adición de una pequeña cantidad de base para estabilizar la disolución, se pueden generar dos curvas de valoración: una correspondiente a la base añadida inicialmente y otra al ácido añadido para el tratamiento de la muestra. En la cuantificación, se utiliza el volumen de equivalencia de ambas curvas y la concentración molar tanto de ácido como de base (Hulanicki & Shishkova, 1965).

Se ha realizado polarografía y voltamperometría en electrodo de Pt para ditiocarbamatos en medio acetonitrilo y dimetilformamida, observándose un pico de oxidación muy definido (Labuda et al., 1982). Esto puede servir como base para un método cuantitativo; sin embargo, el principal inconveniente es el uso de un medio no acuoso, lo que obliga a un tratamiento extractivo de la muestra y a emplear condiciones de celda propias para estos medios.

Brand & Fleet (1968) aplicaron varias técnicas polarográficas, con electrodo estático de gota de mercurio y con electrodo goteante, para la determinación de dietil ditiocarbamato de sodio en medio acuoso básico. En el caso del *stripping* catódico se utilizaron un electrodo de gota de mercurio y un electrodo de película de mercurio sobre platino. En la polarografía de corriente directa clásica se obtuvo una respuesta de corriente de 2 a 8 ($\times 10^{-4}$) mol/L. En el caso de la polarografía de corriente alterna, la respuesta fue lineal entre 10^{-6} y 10^{-3} mol/L. La menor detección se obtuvo con el *stripping* catódico con electrodo rotatorio, alcanzando 2×10^{-8} mol/L, mientras que con electrodo estático y solución agitada, la respuesta llegó hasta 2×10^{-8} mol/L, en ambos casos con 5 minutos de preconcentración. Si bien este trabajo tiene algunos años, es un buen referente de la aplicación de diferentes técnicas al mismo analito, lo que permite visualizar la mejor forma de desarrollar un método voltamperométrico para la cuantificación de ditiocarbamatos.

Radovan & Manea (2007) muestran la cuantificación voltamperométrica y cronoamperométrica de dietil ditiocarbamato en agua mediante un electrodo de diamante dopado con boro. Como electrólito soporte, se usó sulfato de sodio a 0.1 mol/L. En el método voltamperométrico cíclico se observaron tres picos anódicos a 0.375, 1.0 y 1.375 V, todos ellos irreversibles. Esto permitió obtener tres curvas de calibración para los tres potenciales de pico en el rango lineal de 0.02 a 0.09 mmol/L, con pendientes mayores que 1.375 V. El control difusivo del proceso, demostrado mediante el registro de voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido, permitió establecer también la calibración cronoamperométrica de los tres potenciales de pico observados por voltamperometría, obteniéndose una mayor sensibilidad a 1.375 V en el intervalo lineal de 0.01 a 0.1 mmol/L. La calibración cronoamperométrica continua en solución agitada se logró entre 0.001 y 0.008 mmol/L. En la calibración cronoamperométrica hidrostática, el límite de detección fue de

0.035 mmol/L a 1.375 V y de 4 $\mu\text{mol/L}$ a 0.375 V, mientras que en la condición hidrodinámica fue de 0.3 $\mu\text{mol/L}$ a 1.375 V. El coeficiente de variación del método fue de 2.5%, lo que demuestra una buena repetibilidad.

Lucca et al. (2018) muestran el estudio electroquímico y la determinación voltamperométrica del dietil ditiocarbamato de sodio mediante un electrodo sólido de amalgama de nanopartículas de plata. Este sensor se preparó empaquetando el nanopolvo de plata en un tubo de vidrio, el cual posteriormente se dejó durante varios días en un tubo Eppendorf que contenía mercurio. Esto permite la formación de una amalgama de plata que finalmente se deja a temperatura ambiente durante varios días para obtener el electrodo sólido de amalgama. Los voltamperogramas cíclicos mostraron picos anódicos y catódicos con características de relación de corriente y de diferencia de potenciales de pico típicas de un sistema cuasi-reversible. Con base en la dependencia del potencial de pico y de la corriente de pico respecto del pH, y en antecedentes reportados sobre moléculas tipo tiol en electrodos de mercurio, se estableció un mecanismo electroquímico. Primero ocurre una etapa de protonación y ganancia de electrones, y luego la reducción en la superficie del mercurio, lo que justifica que aparezcan un pico anódico y uno catódico. El método electroanalítico de voltamperometría adsorptiva de onda cuadrada mostró un intervalo lineal de 2.83×10^{-7} a 6.89×10^{-6} mol/L. El límite de detección fue de 7.26×10^{-8} mol/L y el de cuantificación, de 2.42×10^{-7} mol/L. El método fue aplicado a una muestra de agua de río, logrando porcentajes de recuperación cercanos al 100% y coeficientes de variación entre 1.4 y 3.69%, lo que demostró la exactitud del método. Un estudio de selectividad mostró que el método responde satisfactoriamente al analito en presencia de iones inorgánicos y de otros compuestos orgánicos.

En el caso de los ditiocarbamatos, los métodos voltamperométricos han avanzado más que en los xantatos; esto posiblemente se debe al interés que hay por los primeros, ya que son muy utilizados como pesticidas, lo que obliga a disponer de métodos baratos y capaces de detectar y cuantificar a muy bajas concentraciones, como las que se suelen presentar en muestras naturales de agua.

1.7. Métodos para cuantificar cianuro

Debido a la toxicidad del cianuro, desde hace muchos años se ha mostrado interés en el monitoreo de este anión, lo que ha llevado a desarrollar numerosos métodos cuantitativos. De hecho, solamente del 2005 al 2010, existen más de 50 reportes científicos sobre métodos para cuantificar cianuro, la mayoría de ellos son de espectrofotometría UV-vis y cromatográficos, pero existen métodos de electroforesis capilar, espectrometría de absorción atómica, amperometría, espectrometría de masas y otros (Ma & Dasgupta, 2010).

La cuantificación volumétrica de cianuro en el procesamiento de minerales se realiza principalmente con nitrato de plata, utilizando como indicador la rodanina o mediante

monitoreo potenciométrico. El inconveniente de este método es que algunos iones, como el cobre y el tiosulfato, pueden interferir en la indicación colorimétrica, en la potenciométrica el efecto es menos importante (Breuer et al., 2011).

Zvinowanda et al. (2008) desarrollaron un método espectrofotométrico para cuantificar cianuro libre y cianato en muestras mineras. El desarrollo de color con cianuro se basa en la formación del anión o-dinitrofenilamina, de color azul, con máxima absorción a 560 nm. El método consiste en formar una mezcla de o-dinitrobenceno y p-nitrobenzaldehído en NaOH. La adición de cianuro provoca una reacción orgánica en etapas que da como producto el anión coloreado. Dado el transcurso de las etapas, se requiere un tiempo suficiente de 10 a 15 minutos para que se desarrolle todo el color. El método fue lineal en el intervalo de 0.01 a 80.0 mg/L, lo que equivale a un intervalo molar de 3.84×10^{-4} a 3.07 mmol/L de cianuro. El límite de detección fue de 0.05 mg/L. Los porcentajes de recuperación, como prueba de la veracidad del método, estuvieron entre el 88.1 y el 96.4% para varias muestras de diferentes orígenes mineros, como un estanque de evaporación y una presa de lodos, entre otras.

Hassan et al. (2007) presentaron la cuantificación de CN^- mediante espectrofotometría UV-vis para determinar cianuro en aguas residuales metalúrgicas. El método se basa en la reacción del cianuro con el éster heptametilado del ácido acuacianocobirínico a pH 9.5, produciendo el dicianocobester, de color violeta, con bandas de absorción en 368 y 580 nm. La cuantificación también puede realizarse siguiendo la banda del reactivo desarrollador de color que se presenta a 353 nm y que va disminuyendo su intensidad según aumenta la concentración de cianuro. El método permite cuantificar el analito en régimen estático en el intervalo lineal de 0.04 a 1.20 mg/L, con un límite de detección de 0.02 mg/L. En régimen hidrodinámico, la cuantificación es posible en el intervalo de 0.4 a 5.2 mg/L. Esto permite aplicar el método tanto en la forma tradicional como en el análisis de tipo flujo. El método es robusto frente a interferencias inorgánicas, como los iones fosfato, nitrato, nitrito, sulfato, halogenuros, sulfuro y tiocianato. Las recuperaciones en muestras estuvieron entre 97.6 y 99.2%, lo que demuestra que el método es veraz.

La cuantificación espectrofotométrica UV-vis también puede realizarse con fenolftalina, cobre(II) y EDTA como reactivos, formando fenolftaleína en medio básico, lo que permite la detección instrumental. El intervalo lineal se sitúa entre 0.01 y 3 ppm, con un límite de detección de 5 ppb. El sulfuro es un fuerte interferente en este método, formando polisulfuros y tiocianato al reaccionar con el cianuro (Cacace et al., 2007).

La cuantificación potenciométrica con EIS es muy común en los laboratorios, sin embargo, su principal inconveniente es el costo de los electrodos y sobre todo, el importante efecto de interferencias como los haluros, sulfuro y varios metales que forman complejos con el cianuro como el cadmio, plata, cinc, cobre, níquel, mercurio, y otros (Ma & Dasgupta, 2010). Abbaspour et al. (2005) determinaron cianuro mediante un electrodo selectivo potenciométrico de pasta de carbono modificada con tetra-3,4-

piridinoporfirazinatocobalto(II). La interacción del modificador con el cianuro produce una diferencia de potencial regida por la ecuación de Nernst, lo que permite cuantificar potenciométricamente. El electrodo presentó una pendiente de calibración tipo nernstiana de 60 ± 1.5 mV/década, con un intervalo lineal de 1.5×10^{-5} a 10^{-2} mol/L. El límite de detección fue 9×10^{-6} mol/L, mientras que el tiempo de respuesta fue de 5 minutos. Los iones interferentes comunes en los electrodos de membrana, como el tiocianato y los haluros, no tuvieron efecto en este sensor.

Las membranas selectivas al cianuro han sido investigadas desde hace muchos años. Su respuesta se basa en sustancias inorgánicas, como los haluros de plata o el sulfuro de plata, y también en sustancias orgánicas, como el N,N'-bis-(4-fenillazosalicilideno)-o-fenileno. Los límites de detección potenciométrica suelen estar entre los órdenes comunes para el método, de 10^{-6} a 10^{-5} mol/L (Fleet & von Storp, 1971; W. S. Han et al., 2014; Longmore & Hefter, 2006; Tóth et al., 1993).

La amperometría ha sido ampliamente utilizada para la determinación de cianuro. Esto se debe a que este método es útil para la detección en métodos de análisis en flujo (Fogg & Alonso, 1987; Kolodsick & Ramstad, 1995; Polta & Johnson, 1985). Existen varios métodos de cuantificación de cianuro mediante voltamperometría. Safavi et al. (2004) presentan un método voltamperométrico indirecto para la determinación de iones cianuro mediante el efecto del cianuro sobre la altura del pico de adsorción catódica de Cu-adenina en un electrodo de gota de mercurio. El método mostró una disminución lineal de la corriente de pico de Cu-adenina en el intervalo de cianuro de 5×10^{-8} a 8×10^{-7} mol/L, con un límite de detección de 10^{-8} mol/L. El coeficiente de variación estuvo entre 2 y 4%. La determinación de cianuro se aplicó a muestras industriales como las de galvanoplastia.

Cardoso et al. (2014) muestran el análisis de cianuro en efluentes mediante el *stripping* catódico de pulso diferencial en un electrodo de gota de mercurio. El método presentó un límite de detección de 82.85 $\mu\text{g/L}$; los análisis mediante adición de estándar se realizaron en el intervalo de 100 a 1000 mg/L.

Virbickas et al. (2021) muestran la cuantificación de cianuro mediante cronoamperometría, voltamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica con un electrodo de Pt. La cuantificación voltamperométrica se realizó a pH 10 en el intervalo lineal de 0.01 a 1 mol/L de cianuro. La cronoamperometría mostró un intervalo lineal de 2 a 50 mmol/L, con un límite inferior al obtenido mediante voltamperometría. Por último, la EIS mostró un intervalo lineal de 0.1 a 0.17 mol/L, según el cambio de resistencia a la transferencia de carga y la parte imaginaria de la impedancia a 5 Hz. Además, los espectros de impedancia permitieron identificar elementos de resistencia de adsorción, así como de capacitancia de la doble capa y de adsorción, todo ello mediante el ajuste a un circuito equivalente.

1.8. Métodos de estudio de la interfase electroquímica

Los métodos electroquímicos más comunes, en especial los que perturban la interfase, son una herramienta útil para estudiar los procesos electroquímicos en toda su extensión. Es decir, arrojan información termodinámica y cinética sobre la reacción de transferencia de carga, el transporte de masa, los efectos resistivos y capacitivos, las reacciones químicas acopladas y mucho más. Describir toda la información que se puede obtener con los diferentes métodos puede resultar complicado, ya que normalmente depende de las particularidades de cada sistema; sin embargo, se presentarán las utilidades más generales que ofrecen los métodos para estudiar la interfase electroquímica.

1.8.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es posiblemente el método por excelencia para conocer detalles termodinámicos y cinéticos, así como los mecanismos del proceso electroquímico en una celda. Dado que el barrido de potenciales se realiza en sentido directo e inverso, la primera información que ofrece el método es acerca de la reversibilidad del sistema, es decir, si la especie que se forma se transforma electroquímicamente en el barrido inverso. Esto puede describirse mediante los potenciales y las corrientes de pico. Existen tres tipos de sistemas: reversibles, cuasi-reversibles y no reversibles. Para los sistemas reversibles, existe una separación de picos anódico y catódico ($E_{pa}-E_{pc}$) de $0.059 V/n$, donde n es el número de electrones transferidos en la interfase electroquímica. Para un sistema cuasi-reversible, la diferencia suele ser mayor que $0.059/n V$. Y para los sistemas no reversibles, lo común es que no aparezca un pico de barrido reverso en la ventana de potenciales, o que se encuentren muy separados entre sí. Es importante considerar que la reversibilidad reflejada en la diferencia de potencial de pico es muy sensible a los efectos de caída óhmica, lo que significa que, para tomar esta diferencia como criterio estricto, deben garantizarse condiciones que no generen efecto óhmico o se debe realizar su compensación. Por otro lado, la relación entre corrientes de pico anódica y catódica cercana a uno es un indicador de reversibilidad (Bard et al., 2022; Scholz, 2015; Yamada et al., 2022).

Es importante destacar que el potencial es una magnitud termodinámica de un proceso electroquímico, es decir, con qué facilidad energética ocurre el proceso de transferencia de carga, mientras que la corriente es una magnitud con implicaciones cinéticas, dado que es la cantidad de carga por unidad de tiempo ($1 A = 1 C/s$). Esto permite comparar dos procesos en cuanto a energía y velocidad, considerando el potencial y la corriente de pico. Por ejemplo, en un proceso electrocatalizado, es de esperar que la corriente sea mayor con respecto a un electrodo con menor efecto catalítico, y muchas veces el potencial también suele ser menor en valor absoluto. El potencial menor indica que se requiere menos energía para provocar la transferencia de carga anódica o catódica, es decir, menos polarización del electrodo de trabajo (Bard et al., 2022).

En cuanto al mecanismo de reacción electroquímica, se pueden obtener conclusiones importantes al estudiar los voltamperogramas cíclicos. Un voltamperograma sin respuesta de barrido reverso indica un proceso irreversible, es decir, un proceso en el que no ocurre la reacción de transferencia de carga contraria, y esto puede deberse a la ocurrencia de reacciones químicas en las que participa la especie formada, lo que provoca su desaparición del medio. Esto se conoce como reacción química acoplada a la reacción electroquímica. El efecto en los voltamperogramas de una reacción química acoplada dependerá en gran medida de la constante cinética (Bard et al., 2022).

A partir de lo anterior, se pueden definir varios mecanismos electroquímicos que dependen de la naturaleza de las etapas involucradas, las cuales pueden ser electroquímicas (E) y químicas (C, por su sigla en inglés: *chemical*). El mecanismo más sencillo es el EC, donde ocurre una etapa electroquímica, es decir, de transferencia de carga en la interfase, y el producto de la reacción se transforma químicamente (EC) (ecuaciones 10 y 11) (Bard et al., 2022; Mairanovsky, 1979; Testa & Reinmuth, 1961).



Donde O es la especie en su forma oxidada, R es la especie en su forma reducida, P es el producto de la reacción química acoplada, k_{EC} es la constante cinética de la reacción química acoplada.

Cuando k_{EC} es muy grande, la reacción química transcurre muy rápido, lo que impide que R pueda ser oxidada en una etapa de barrido inverso, razón por la que prácticamente no se observa pico en el voltamperograma o es de muy poca intensidad (Bard et al., 2022).

Una forma sencilla de detectar reacciones acopladas en un mecanismo EC es registrar voltamperogramas a alta velocidad de barrido y analizar la intensidad de corriente de pico del barrido indirecto. Si la velocidad de barrido logra competir lo suficiente con la velocidad de la reacción química acoplada, se podrá observar un aumento de la corriente en el barrido indirecto y una mejor definición del pico, si bien la relación entre las corrientes de pico comúnmente no llega a ser 1, como en un sistema reversible.

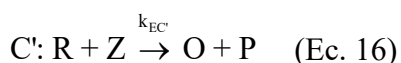
Otro mecanismo comúnmente estudiado mediante voltamperometría cíclica es el ECE. Este consta de una etapa electroquímica (E) (ecuación 12), una etapa química acoplada (C) (ecuación 13) y una segunda etapa electroquímica donde el producto de la reacción química presenta electroactividad (E) (ecuación 14) (Bard et al., 2022; Mairanovsky, 1979).





En este caso, en el barrido directo de reducción se presentan dos picos que corresponden a las dos etapas electroquímicas (E), y en el barrido inverso se registra un pico correspondiente al proceso inverso de la ecuación 14; sin embargo, dado que casi todo R se transforma irreversiblemente mediante reacción química en P, el pico inverso del proceso de la ecuación 12 no aparece o lo hace con un pico de muy poca intensidad de corriente.

Un mecanismo estudiado comúnmente mediante voltamperometría es cuando una especie en disolución reacciona con el producto de la reacción electroquímica para formar nuevamente la especie electroactiva inicial. Es decir, el producto de la reacción electroquímica (E) se forma nuevamente, pero mediante una etapa química (C') en la que interviene una especie Z (ecuaciones 15 y 16). A este tipo de mecanismo EC' se le llama catalítico porque la formación de la especie electroactiva se ve favorecida y puede detectarse fácilmente, ya que la intensidad de corriente del pico de O aumenta al incrementar la concentración de la especie Z. Los mecanismos EC' son comunes en métodos electroanalíticos en los que no se observa un pico propio de la especie cuantificada. En estos casos, la respuesta electroquímica es indirecta como resultado de que algún pico ajeno es el que aumenta su intensidad de manera directamente proporcional con la concentración de Z (Bard et al., 2022).



Si bien aquí se han mencionado los mecanismos más sencillos y algunos de los más comunes, realmente pueden ser más complejos y variados. Muchas veces existe más de una reacción química acoplada, en otras ocasiones antecede alguna reacción química a la etapa de transferencia de carga, o también pueden ocurrir dos o más reacciones de transferencia de carga y así muchas variantes pueden presentarse (Bard et al., 2022; Mairanovsky, 1979).

Por otro lado, la voltamperometría cíclica permite determinar la forma de transporte de masa que controla el proceso electroquímico. Para ello, se debe estudiar la relación entre la corriente de pico y la velocidad de barrido, según las ecuaciones de Randles-Ševčík y la ecuación de control adsorptivo. Normalmente se grafica la corriente de pico en función de diferentes velocidades de barrido; cuando existe control por difusión, se observa que la corriente depende linealmente de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, según las ecuaciones de Randles-Ševčík. En cambio, cuando el control es adsorptivo, se observa una relación lineal entre la corriente de pico y la velocidad de barrido. La linealidad se evalúa mediante el coeficiente de determinación de la regresión simple. Sin embargo, esta forma de estudio no permite detectar con seguridad el control mixto, es decir, el caso en el que el proceso depende tanto de la transferencia de masa por difusión como de la adsorción en el electrodo. Por eso, lo más recomendable es utilizar el método logarítmico, en el que se realiza la regresión lineal de la curva de logaritmo de corriente en función del logaritmo de la

velocidad de barrido. Una pendiente cercana a 0.5 indica control por difusión, cercana a 0.75 indica control mixto y cercana a 1 indica control por adsorción (Pamuk et al., 2013; Taşdemir et al., 2010).

Es importante considerar que algunas características de los voltamperogramas permiten inferir la forma de transporte de masa controlante. En los voltamperogramas por difusión, la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico depende de la velocidad de barrido; esto se debe a que, al aumentar la velocidad, aumenta el efecto de caída óhmica en la celda. En cambio, cuando existe control adsorptivo o de superficie, se suelen observar voltamperogramas de oxidación y reducción con forma de campana, simétricos; es decir, no hay mucha separación entre los potenciales de pico. Esto solo se cumple a las velocidades comúnmente usadas en voltamperometría; de hecho, aun a 400 mV/s no se observa una separación marcada de picos. Sin embargo, a velocidades muy altas, como 6 V/s, sí se produce un desplazamiento entre los potenciales de pico. Toda la teoría referente a la voltamperometría de adsorción fue desarrollada por el electroquímico francés E. Laviron mayormente en la década de 1970 (Laviron, 1972, 1974, 1979). Todo el fundamento teórico desarrollado por Laviron sobre los voltamperogramas de adsorción se aplican comúnmente para determinar mediante voltamperometría el número de electrones de la reacción de transferencia de carga, el coeficiente de transferencia y la constante de velocidad (Ahsan et al., 2023; Bagoji & Nandibewoor, 2016). Avances más recientes han introducido nuevos formalismos matemáticos para describir los procesos de adsorción (Waelder & Maldonado, 2021); sin embargo, la teoría de Laviron sigue siendo la más utilizada.

El área electroactiva de un electrodo puede determinarse mediante voltamperometría cíclica. Las formas más comunes son aplicar la ecuación de Randles–Ševčík a un sistema reversible con coeficiente de difusión conocido, como el sistema ferricianuro/ferrocianuro. Los picos de adsorción son idóneos para determinar el área electroactiva porque no existe dependencia entre la corriente de pico y el coeficiente de difusión. Normalmente se determina la carga mediante integración del pico según la ecuación 17, luego, el valor de la carga se utiliza en la ecuación 18 para calcular el área electroactiva (Doña Rodríguez et al., 2000; Trasatti & Petrii, 1991).

$$Q = \frac{1}{\nu} \int_{E_1}^{E_2} IdE \quad (\text{Ec. 17})$$

$$A = \frac{Q}{d_m q_e} \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde Q es la cantidad de carga eléctrica (C), ν es la velocidad de barrido (V/s), E_1 y E_2 son los potenciales de inicio y final del pico voltamperométrico (V), I es la intensidad de corriente del pico (A), A es el área electroactiva (cm^2), d_m es la densidad atómica superficial de la

especie adsorbida, generalmente hidrógeno y oxígeno (cm^{-2}), q_e es el valor absoluto de la carga del electrón (1.6×10^{-19} C).

Otra forma de determinar el área de un electrodo mediante voltamperometría cíclica es el método capacitivo. En este caso, se aprovecha el hecho de que la corriente capacitiva depende directamente de la velocidad de barrido, el área electroactiva y la capacitancia de la doble capa electroquímica (Sekretaryova et al., 2019).

1.8.2. Cronoamperometría

La cronoamperometría es un importante método porque forma parte de las bases de la voltamperometría, lo cual implica que en conjunto con este método permite llegar a conclusiones sobre la interfase electroquímica y los procesos involucrados. Posiblemente, la utilidad más común radica en la investigación del modo de transporte controlante y de la presencia de reacciones acopladas. La ecuación de Cottrell tiene algunos preceptos fisicoquímicos:

1. Se cumple para procesos controlados por difusión.
2. Se cumple para procesos en electrodos planos donde no existe el efecto de borde de difusión.
3. Se cumple para procesos de transferencia de carga sin reacción química acoplada.

Esto permite tener indicios sobre la forma de transporte de masa, sobre la presencia de reacciones acopladas, así como la cinética de la transferencia de carga, a partir del cumplimiento de la linealidad en un gráfico de i contra $t^{-1/2}$ (da Cruz et al., 2006; Levi et al., 2005; Liu et al., 2023). De hecho, generalmente, en los estudios electroquímicos de sensores suele incluirse este gráfico, junto con los del cumplimiento de la ecuación de Randles-Ševčík. La cinética electroquímica puede ser investigada con mayor exactitud mediante cronoamperometría cuando se utilizan técnicas menos comunes y más modernas, como los pulsos multiamplitud (Guziejewski et al., 2022).

Utilizando la ecuación de Cottrell, también es posible determinar el área electroactiva cuando se conoce el coeficiente de difusión, o, por el contrario, el coeficiente de difusión cuando se conoce el área del electrodo (Coelho et al., 2021; Denuault et al., 1991; Yap & Doane, 1982). Esto también es posible mediante cronocoulombimetría, un método relacionado con la cronoamperometría dado que la carga en cada tiempo se obtiene como el producto de la intensidad de corriente por el tiempo de electrólisis (Rezaei & Irannejad, 2019).

1.8.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La EIS es un método para estudiar la interfase electroquímica. Como ya se mencionó, consiste en imponer al electrodo de trabajo un potencial sinusoidal mediante un barrido de frecuencias, lo que genera una respuesta de corriente alterna que permite calcular la

impedancia. En la EIS no existe dependencia del tiempo, lo que implica que el sistema debe permanecer en estado estacionario. Los espectros de impedancia utilizados comúnmente en electroquímica son los de Nyquist y los de Bode. Los primeros son una representación de la parte imaginaria de la impedancia frente a la parte real. Mientras que los segundos representan la impedancia en función de la frecuencia. Los espectros de impedancia, en la interpretación más sencilla, muestran un conjunto de características distintivas que permiten identificar los procesos que ocurren en la celda; de esta forma, es posible identificar componentes resistivos, capacitivos, inductivos y otros que pueden representarse mediante un circuito equivalente. Los circuitos equivalentes son una representación que no puede entenderse en un sentido estrictamente físico, ya que en una celda ocurren fenómenos electroquímicos y no eléctricos. Un concepto importante en la EIS es la función de transferencia, que puede definirse como la relación matemática entre el potencial y la corriente del sistema de perturbación y de respuesta alterna en el espacio de Laplace. Esta función caracteriza a un sistema invariante en el tiempo y lineal (Lazanas & Prodromidis, 2023; Morales et al., 2010).

La Figura 12 muestra varios diagramas de Nyquist junto con sus respectivos circuitos equivalentes. R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga, R_{sol} es la resistencia de la disolución, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa electroquímica y Z_W es un elemento de impedancia de Warburg, asociado a la transferencia de masa, por lo que esta puede caracterizarse estudiando a detalle este elemento de circuito. El elemento capacitivo representado se asume para un electrodo perfectamente plano; sin embargo, en la práctica no es así, ya que todos los electrodos presentan rugosidad. Para un mejor ajuste a las interfases reales, se suele reemplazar el elemento C_{dl} por un elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés: *Constant Phase Element*). Este elemento permite contemplar una capacitancia promedio o efectiva que refleja la irregularidad superficial, sin embargo, también puede asociarse a procesos con control mixto difusión-adsorción, los cuales son bastante comunes (Lazanas & Prodromidis, 2023).

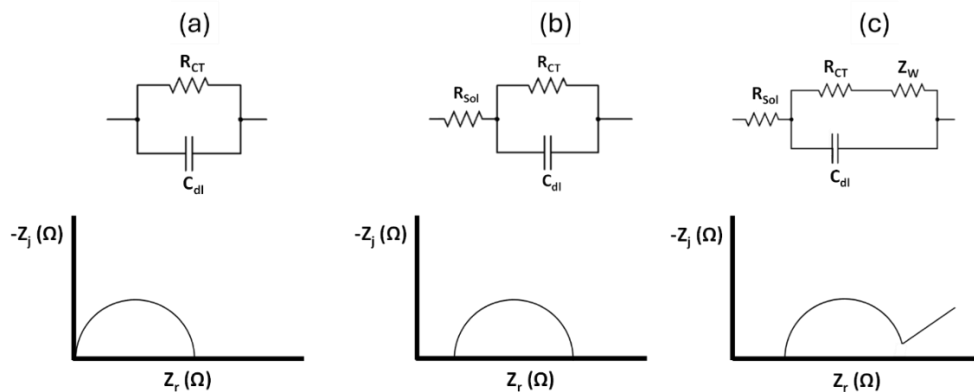


Figura 12. Diagramas de Nyquist más básicos con sus respectivos circuitos equivalentes: (a) Circuito equivalente sin resistencia de la solución, Circuito de Randles, Circuito de Randles modificado con un elemento de Warburg.

La EIS permite, además, determinar parámetros cinéticos y estudiar los mecanismos de reacción. Por ejemplo, cuando se plantean las reacciones elementales que constituyen los procesos faradaicos en la interfase electroquímica, es posible modelar las funciones de transferencia del proceso, lo que, en contraste con los espectros de impedancia experimentales, permite corroborar un mecanismo de reacción electroquímica. Los circuitos equivalentes pueden ser un indicador de algún tipo de mecanismo, por ejemplo, un mecanismo con especies adsorbidas obedeciendo la cinética de Langmuir arroja un espectro cuyo circuito equivalente es tipo RC (Harrington & Van den Driessche, 2001). El estudio de mecanismos mediante EIS puede ser un tema de investigación por sí solo dado el nivel de especialización (Harrington, 1996, 1998). En el desarrollo de sensores es común encontrar la caracterización básica de la interfase mediante EIS (Tecuapa-Flores et al., 2021; Liang et al., 2019). La caracterización con mayor detalle de un sensor electroquímico puede ser abordado por sí solo como un tema independiente dada la extensión de estos temas y su posible conjunción con métodos teóricos (Sánchez et al., 2009).

1.9. Síntesis de materiales avanzados con propiedades electrocatalíticas

Existen diversos materiales con propiedades electrocatalíticas que, por tanto, pueden utilizarse para la detección y cuantificación de sustancias empleadas como reactivos de flotación de minerales. A continuación, se mencionarán tres grupos en los que se ubican los intereses de la presente investigación.

Es importante mencionar que se define como material nanométrico aquel que tiene alguna de sus dimensiones inferiores a 100 nm. Suelen clasificarse según el número de dimensiones nanométricas que presentan, pudiendo ser cero-dimensionales, unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales. Además, estos pueden clasificarse según diferentes formas espaciales como nanopartículas (esféricas, cúbicas, piramidales, etc.), nanotubos, nanohojas, nanocapas, nanofibras, y otras (Joudeh & Linke, 2022).

Por otro lado, los métodos de síntesis de materiales nanométricos suelen clasificarse en dos maneras : *bottom-up* (de abajo a arriba) y *top-down* (de arriba a abajo). El primer caso se refiere a los métodos en los que se parte de materiales de menor tamaño para alcanzar el nanométrico, que generalmente son métodos químicos. En cambio, la segunda clasificación se refiere a los métodos que parten de materiales de mayor tamaño al nanométrico, son mayormente métodos físicos (Iqbal et al., 2012; Reverberi et al., 2016).

1.9.1. Nanopartículas de óxidos metálicos

Los óxidos metálicos han sido posiblemente los nanomateriales más estudiados. Esto se debe a que las síntesis pueden ser sencillas y contar con un buen control del tamaño de partícula. Los óxidos de la mayoría de los principales metales de transición tienen propiedades electro y fotocatalíticas, y a diferencia de las nanopartículas metálicas, su síntesis es mucho más

económica, siendo posible, incluso, usar materiales residuales como precursores (Farzana et al., 2018; Gautam et al., 2023; Rajkumar et al., 2020). Entre los óxidos con mejores propiedades catalíticas se encuentran los de titanio, rutenio, paladio, hierro, cobre, níquel, cinc, cobalto y molibdeno. Estos materiales se han usado tanto para la construcción de sensores electroquímicos como para la degradación de contaminantes (Al-Qahtani et al., 2021; Bai & Zhou, 2014; Benchettara & Benchettara, 2015; El-Shal et al., 2019; Farzana et al., 2018; Fazio et al., 2018; Mamatha et al., 2022; Narender et al., 2022; Nassar et al., 2022; Pan et al., 2020; Phul et al., 2020).

Las síntesis más utilizadas para obtener nanopartículas de óxidos metálicos son el método sol-gel, el método solvotermal, la precipitación y el método electroquímico. Sin embargo, igualmente métodos como la ablación láser pueden ser usados (Nath et al., 2010). El método sol-gel es posiblemente el más utilizado, entre otras cosas porque no requiere altas temperaturas de síntesis y, en muchos casos, la cantidad de reactivos es menor que en el otro método más utilizado, el solvotérmico. Una síntesis sol-gel consiste en hidrolizar controladamente un precursor del metal, generalmente un alcóxido, para formar un sistema coloidal denominado sol, en el que las partículas del óxido hidratado resultante tienen dimensiones nanométricas. Las partículas coloidales se polimerizan y se condensan para formar un gel. Según se va perdiendo agua debido a la temperatura a la que se realiza el proceso, el gel adquiere un aspecto más sólido, hasta el punto de que ocurre la deshidratación completa y se obtiene un sólido denominado xerogel. El xerogel es lavado y tratado térmicamente para obtener el material nanométrico según la cristalinidad y pureza deseada (Bokov et al., 2021).

Por otra parte, la síntesis solvotermal, cuando se realiza en medio acuoso, se denomina hidrotérmica: consiste en mezclar los precursores con el disolvente y calentarlos en un autoclave a una temperatura superior a la de ebullición del disolvente. Esto provoca la vaporización del líquido y un aumento de la presión en el sistema cerrado. La presión y la temperatura elevadas aumentan la reactividad, proporcionando la energía suficiente para activar la reacción que, en condiciones normales, no ocurre o está limitada. El control de la morfología, el tamaño, la fase cristalina y la agregación es posible manteniendo bajo control las variables tanto cinéticas como termodinámicas (Bahena Martínez et al., 2022).

El método sol-gel se utiliza principalmente para producir nanopartículas de óxidos metálicos; sin embargo, el método solvotermal es más versátil y permite obtener otros tipos de compuestos nanométricos, como las sales insolubles de muchos metales, que también tienen aplicaciones en sensores electroquímicos. Los sulfuros de cobre, plomo, zinc, plata, níquel y cobalto han demostrado ser útiles en la construcción de sensores para especies tanto en disolución como en fase gaseosa (Chen et al., 2021; Goel et al., 2014; Hussain et al., 2017; Jang et al., 2021; Priyanka et al., 2017; Qiana et al., 2013).

La precipitación consiste en formar un compuesto insoluble a partir de precursores solubles. Bajo condiciones controladas, el sólido formado puede alcanzar dimensiones nanométricas,

lo que se aprovecha para sintetizar nanopartículas de óxidos y sales metálicas. El uso de precursores metálicos como cloruros, acetatos, nitratos y sulfatos para la precipitación con hidróxido de sodio o potasio o ácido sulfhídrico es común en la síntesis, por ejemplo, de nanopartículas de óxidos de cobre y níquel o de sulfuro de plomo, teniendo como factores experimentales críticos condiciones de pH, temperatura de síntesis, agitación y la temperatura de calcinación (Chongad et al., 2016; Kamila & Venugopal, 2017; Meneses et al., 2007; Shirsat et al., 2019).

El método electroquímico para obtener nanopartículas de óxidos se conoce como anodización y consiste en la oxidación electrolítica de un electrodo metálico, lo que permite dispersar los nanomateriales en el medio. El método se ha utilizado para obtener nanopartículas de dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de wolframio (VI), hidróxido de aluminio, entre otros (Ali et al., 2013; Fernández-Domene et al., 2023; Jeong et al., 2020; F. K. Silva et al., 2020).

Los métodos verdes, basados en procesos bioquímicos, han sido utilizados para sintetizar óxidos y sales metálicas en dimensión nanométrica (Aravind et al., 2021; Colipai et al., 2018; Ghotekar, 2019; Sunny et al., 2022). Los extractos de plantas han sido ampliamente utilizados para este tipo de síntesis, lo cual permite la sustitución de reactivos tradicionales aprovechando las propiedades químicas de las moléculas que componen estos extractos. Compuestos como flavonoides, aminoácidos, polisacáridos, polipéptidos y ácidos orgánicos pueden funcionar como agentes reductores, estabilizadores y recubrimiento de las nanopartículas, lo cual permite obtener un nanomaterial más homogéneo y con menor tamaño de partícula. El papel primordial es la reducción de los iones metálicos (precursores) desde un estado de oxidación mono o divalente a un estado de valencia cero. En este sentido, fitoquímicos como los polifenoles actúan como donantes de electrones para reducir los iones metálicos. Los flavonoides, debido a su transformación tautomérica, liberan un átomo de hidrógeno que facilita la reducción de las sales metálicas a nanopartículas. Por otro lado, las proteínas con grupos amino funcionales también participan activamente en este proceso de reducción. Una vez formadas las nanopartículas, los extractos impiden que estas se agreguen, lo cual es vital para mantener su tamaño nanométrico y estabilidad química (Aigbe & Osibote, 2024; Purushotham et al., 2025; Yekeen et al., 2025).

Aloe vera es una planta interesante para la síntesis de nanomateriales de óxidos metálicos debido su alto contenido de fitoquímicos y su amplia distribución. Cocida comúnmente como sábila, es muy utilizada por sus propiedades hidratantes, calmantes y refrescantes para la piel, y se usa ampliamente en productos cosméticos y de cuidado de la piel. El extracto que se obtiene de las hojas de esta planta, con alto contenido de carbohidratos, ácidos fenólicos, flavonoides y antraquinonas, ha sido utilizado para la síntesis de varias nanopartículas como las de ZnO, Co₃O₄, NiO, Ag-CeO₂, AgGaO₂, Bi₂Al₄O₉, CuFe₂O₄, y otras. Todas con potencialidades para diversas aplicaciones como el almacenamiento de energía y catálisis (Bhatt et al., 2025). El extracto de *Aloe vera* también ha sido utilizado para la síntesis de

nanopartículas de TiO_2 . Por ejemplo, Astiawanti et al. (2024) reportaron la síntesis de nanopartículas de anatasa mediante el método de coprecipitación usando extracto de *Aloe vera*. El nanomaterial tuvo un tamaño promedio de 83.24 nm y se demostró la potencialidad para fotodegradar colorantes en disolución. Por otro lado, De Luca et al. (2024) sintetizaron nanopartículas de TiO_2 usando extracto de *Aloe vera* y las usaron para fotodegradar azul de metileno. Las nanopartículas obtenidas por esta ruta verde presentaron un tamaño promedio de 10 nm y lograron una eficiencia de degradación del 50 %, superando significativamente al 16% alcanzado por las nanopartículas del método convencional.

1.9.2. Estructuras metalorgánicas

Las estructuras metalorgánicas (MOF, por siglas en inglés: *Metal-Organic Frameworks*) son compuestos formados por la unión coordinada de iones o clústeres metálicos y ligandos orgánicos. La particularidad de estos compuestos organometálicos es su naturaleza polimérica, pues algunos ligandos actúan como puentes entre varios centros inorgánicos, que pueden ser homo o heterometálicos. Suelen presentar una fuerte cristalinidad y pueden ser unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales. La estructura organometálica y polimérica les confiere una importante propiedad: alta porosidad y, por consiguiente, área específica (Figura 13). Siendo estos aspectos desde los cuales se enfocan las principales aplicaciones, entre ellas las catalíticas. Si bien son compuestos reportados desde hace algunas décadas, su potencial como materiales porosos estuvo frenado por la complejidad de los métodos de síntesis; sin embargo, en los últimos años han sido retomados con particular interés debido a la aparición de métodos más sencillos. En cuanto a aplicaciones foto y electrocatalíticas, los MOF de titanio (Ti-MOF) son de particular interés, debido a que los efectos ya conocidos del TiO_2 en los MOF se observan de manera potenciada (Li et al., 2020; Wang et al., 2020). Otros MOF interesantes son los de rutenio, que igualmente presentan fuertes propiedades catalíticas y son idóneos para aplicaciones en sensores y tratamientos de oxidación avanzada (Cui et al., 2023; T. Feng et al., 2022; Xiong et al., 2019; W. Zhang et al., 2016).

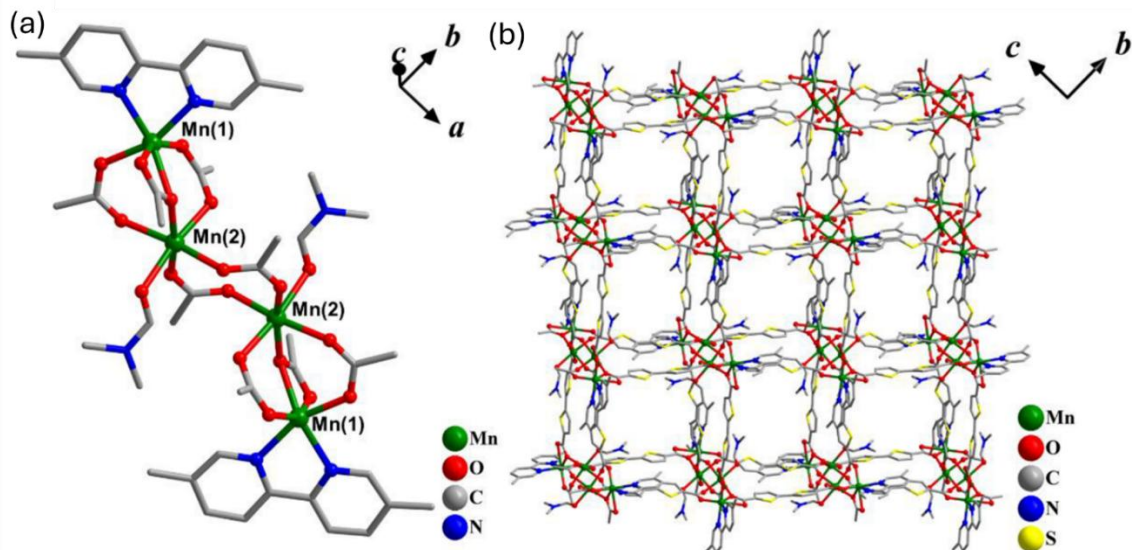


Figura 13. (a) Unidad estructural de un MOF de manganeso, (b) Fragmento de la estructura del MOF (Dubsikh et al., 2023).

En el caso del titanio, las aplicaciones de los MOF estuvieron aún más limitadas que en otros metales debido a la inestabilidad en la disolución acuosa de los iones de titanio. El ion Ti(IV) representa el estado de oxidación más estable; sin embargo, se hidroliza fácilmente, derivando en oxoclústeres de titanio o, comúnmente, en precipitación de dióxido de titanio. Esto se debe a que es un ion con baja electronegatividad y elevada polarizabilidad. El TiO_2 no puede aprovecharse desde el punto de vista sintético porque es extremadamente poco reactivo con ligandos orgánicos para formar Ti-MOF. Todo esto causó por años que la infraestructura reactiva y operativa para la síntesis de estas estructuras metalorgánicas fuera exigente, puesto que se requerían estrictos medios no acuosos tanto de solventes como de condiciones ambientales (Li et al., 2020; Wang et al., 2020). Sin embargo, en los últimos años igualmente se han reportado métodos de síntesis de Ti-MOF bastante sencillos y con pocos requerimientos infraestructurales, lo que ha acelerado la obtención y aplicación de estos en muy poco tiempo (L. Li et al., 2020).

En las aplicaciones catalíticas, los ligandos desempeñan un papel clave en los MOF. Esto se debe a que, en la mayoría de los casos, se ha propuesto un mecanismo de transferencia de carga ligando-metal, que consiste en que el ligando absorbe primero la energía suministrada, lo que conlleva transiciones electrónicas hacia el centro metálico. Por esta razón, los ligandos preferidos para diseñar y sintetizar MOF con una elevada actividad catalítica suelen ser moléculas orgánicas con una alta densidad de electrones en su estructura, por ejemplo: estructuras amino-modificadas y estructuras altamente conjugadas como benzoderivados (L. Li et al., 2020; Lu et al., 2021).

Para la obtención de MOF, incluidos los de titanio, se han empleado los siguientes métodos: síntesis de novo, síntesis por pasos y reacciones de metátesis postsintéticas. En los métodos

de novo, todos los precursores metálicos, que por lo general son sales o alcóxidos, y los ligandos se introducen en el reactor para que se produzcan reacciones solvotérmicas que conducen a la formación de los MOF. Los primeros Ti-MOF de alta porosidad fueron sintetizados por esta vía (L. Li et al., 2020). El MIL-125, de los primeros Ti-MOF reportados, se sintetizó calentando continuamente $Ti(OR)_4$ y ácido tereftálico en un disolvente mixto de DMF (N,N-dimetilformamida) y MeOH (metanol) a 150 °C, dando como resultado un polvo blanco con alta cristalinidad y porosidad. Un análogo isoestructural, el NH2-MIL-125, se preparó mediante una síntesis *de novo* similar (Serre & Férey, 2001). Nótese que los MOF suelen denominarse mediante códigos, lo que facilita su reporte y manejo en la literatura. Esto se debe a que son estructuras muy complejas cuya nomenclatura química también lo es. La principal limitación de este tipo de síntesis es que no permite un buen control de la topología porque no es posible manejar el arreglo estructural de los ligandos y la hidrólisis de Ti(IV) ocurre fácilmente bajo las condiciones de síntesis; sin embargo, son métodos sencillos (Karagiari et al., 2014).

Por otro lado, la síntesis por pasos consiste en formar los oxoclústeres metálicos y usarlos como precursores; posteriormente, se incorporan los ligandos a la estructura en una etapa solvotérmica. El método conduce a MOF altamente cristalinos porque el proceso de cristalización puede controlarse mediante la temperatura, el tipo de precursor metálico y el reactivo orgánico. Además, la hidrólisis de los precursores también se controla. Los oxoclústeres usados para formar MOF de titanio suelen ser complejos de Ti-carboxilato y Ti-alcóxido, pudiendo coexistir en un mismo oxoclúster ambas uniones. Los oxoclústeres se describen con base en la cantidad de átomos de Ti que presentan (por ejemplo: Ti_6), así como en la estructura incluyendo los ligandos (por ejemplo: $[Ti_8Zr_2O_{12}(COO)_{16}]$) (Li et al., 2020). Para ilustrar las diferencias Yuan et al. (2018) entre este método y el *de novo*, se puede plantear el siguiente caso: Yuan et al. (2018) sintetizaron el clúster $[Ti_8Zr_2O_{12}(COO)_{16}]$, que usaron como precursor para formar una serie de Ti-MOF, entre ellos el PCN-415. También se sintetizó el PCN-415 mediante un método *de novo* usando $ZrCl_4$ y $Ti(O^iPr)_4$ como precursores metálicos, que dieron lugar a PCN-415 poco cristalino y con impurezas de UiO-66 (clústeres $[Zr_6O_4(OH)_4]$ con ácido 1,4-benzodicarboxílico). Esto muestra que la principal diferencia radica en que, en el método por pasos primero se obtiene el precursor en forma de oxoclúster para luego polimerizarlo mediante los ligandos, mientras que en la síntesis *de novo* todo el proceso ocurre en una sola etapa solvotérmica y no se usan oxoclústeres. Además, el método por pasos, aunque más laborioso, es más controlado y, por lo tanto, conduce a una mayor cristalinidad y pureza (L. Li et al., 2020).

Por último, están las reacciones de metátesis postsintética. Las reacciones de metátesis son aquellas en las que se produce el intercambio de enlaces químicos entre las especies. Por ejemplo, las reacciones inorgánicas de intercambio iónico son de este tipo. En sí, estas síntesis parten de los MOF para inducir un intercambio de enlaces con alguna sustancia metálica y formar un nuevo MOF que incorpora el metal de la sustancia con la que se trató el MOF inicial. Suelen ser útiles para obtener MOF polimetálicos. En general, los métodos

sintéticos más usados para obtener MOF, incluidos los de titanio, son la síntesis *de novo* y la síntesis por pasos. Las demás son síntesis avanzadas que se emplean cuando es necesario controlar estrictamente la estructura, ya sea química o topológica, del compuesto metalorgánico, lo cual, a su vez, depende de las propiedades que requiera su aplicación (L. Li et al., 2020).

1.10. Parámetros de desempeño de un método de análisis químico

El desempeño analítico y el alcance de un método químico de análisis se describen mediante un conjunto de parámetros estadísticos establecidos por organismos reguladores internacionales, como la IUPAC o la ISO (por sus siglas en inglés: International Organization for Standardization), entre otros, y que, por efecto jerárquico, han sido adoptados por instituciones nacionales de normalización y estadística. El procedimiento mediante el cual se evalúan los parámetros de desempeño analítico se denomina validación. La validación de un método suele estar normada para tipos específicos de muestras, por lo que los parámetros de desempeño están regulados para muestras de agua, biológicas y de alimentos, entre otras. Es decir, las normas de validación suelen ser sectoriales; sin embargo, los parámetros de desempeño suelen ser más o menos los mismos. Los parámetros, la forma en que se determinan y los criterios de aceptación dependen de la naturaleza cualitativa o cuantitativa del método.

1.10.1. Intervalo cuantitativo

El intervalo cuantitativo se refiere a la región de concentraciones en la que es posible calibrar mediante ajuste de regresión. Es decir, es el intervalo de concentraciones en el que puede lograrse una calibración con significación estadística. La mayoría de las curvas de calibración obtenidas para un método son lineales y, de hecho, la linealidad es preferible. Se recomiendan entre 5 y 6 puntos para una calibración significativa. En los métodos ópticos se suele considerar como calibración aceptable la que presenta coeficiente de correlación (R) superior a 0.999 (NC, 2001; Secretaría de Economía, 2015). En los métodos electroanalíticos la correlación lineal suele ser ligeramente menor.

Es posible obtener curvas no lineales con utilidad analítica, por lo que una curva de calibración puede generalizarse a través de la ecuación 19 (NC, 2001).

$$R = kc^n \quad (\text{Ec. 19})$$

Donde R es la respuesta analítica, k es la constante de proporcionalidad, c es la concentración de analito y n es el coeficiente de curvatura, que es 1 para una recta. Además de los parámetros de regresión, el análisis de varianza suele ser una herramienta estadística utilizada para evaluar la significancia de un ajuste de calibración.

1.10.2. Veracidad

La veracidad se define como la concordancia entre el contenido verdadero de un analito específico en la muestra y el resultado del análisis. Los términos veracidad y exactitud suelen ser confundidos y usados como sinónimos; sin embargo, desde el punto de vista analítico no son lo mismo, puesto que la exactitud además de la veracidad también toma en cuenta la precisión, es un concepto de calidad analítica más amplio (Magnusson & Örnemark, 2014; NC, 2001; Secretaría de Economía, 2015).

Las tres formas de determinar la veracidad de un método analítico son (Magnusson & Örnemark, 2014; NC, 2001):

1. Usando un material de referencia.
2. Usando un método con fundamento fisicoquímico distinto del método evaluado.
3. Usando adiciones de estándar, conocido también como método de recuperación o recobrado.

Un material de referencia es un material o sustancia en el que uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y están bien definidos como para ser utilizado para la calibración de un instrumento, la validación de un método de análisis o la asignación de valores a los materiales. En el caso de la validación de un método analítico cuantitativo, el requisito es que el material de referencia tenga composición conocida y cierta confiabilidad estadística, lo suficiente como para asumirlo como patrón de veracidad. Existen materiales de referencia certificados y otros desarrollados por los propios laboratorios, conocidos como materiales de referencia internos. El uso de un material de referencia es la forma más sencilla de evaluar la veracidad de un método, sin embargo, suelen ser caros y su desarrollo interno no es sencillo, por lo que no es el método más usado en validaciones (Magnusson & Örnemark, 2014; NC, 2001; Secretaría de Economía, 2015).

Una forma relativamente sencilla de evaluar la veracidad es mediante un método de referencia con fundamento fisicoquímico distinto del evaluado. Haciendo una prueba para observaciones pareadas o una correlación entre los resultados por ambos métodos es posible evaluar si la veracidad es estadísticamente significativa (NC, 2001).

El otro método ampliamente utilizado es el de recuperación. Consiste en cuantificar una muestra mediante el método de validación y, posteriormente, añadir una cantidad conocida de analito, y realizar nuevamente la cuantificación. Mediante la ecuación 20 es posible evaluar el porcentaje de recuperación de analito, el cual se considera aceptable siempre que sea cercano en defecto o exceso, al 100% (NC, 2001; Secretaría de Economía, 2015).

$$R(\%) = \frac{C_{c.a.} - C_{s.a.}}{A} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 20})$$

Donde R es el porcentaje de recuperación o recobrado, $c_{c.a.}$ es la concentración de la muestra luego de la adición de analito, $c_{s.a.}$ es la concentración de la muestra sin adición de analito y A es la concentración de analito añadida a la muestra.

En el método de recobrado se tiene una buena representatividad de la matriz muestral, lo cual es una ventaja con respecto al uso de un material de referencia. La técnica puede utilizarse para todos los analitos y con la mayoría de las matrices, siempre que el analito esté disponible en el laboratorio como un compuesto sintético estable. Cuando la recuperación obtenida se sitúa en el rango del 80-110%, generalmente basta con ensayar el procedimiento solo tres veces. El uso de una prueba t es normalmente recomendado para contrastar (NC, 2001).

1.10.3. Precisión

La precisión se define como el grado de concordancia entre resultados analíticos independientes obtenidos bajo condiciones específicas. Depende únicamente de la distribución de los errores aleatorios y no está asociada al valor verdadero, a diferencia de la veracidad. La precisión se expresa mediante la desviación estándar o mediante el coeficiente de variación (NC, 2001). Existen varias formas de precisión que dependen de las condiciones en las que se realizan los experimentos. Se llama repetibilidad a la precisión con la que se realizan experimentos independientes sobre la misma muestra bajo condiciones idénticas, incluyendo una corta temporalidad y el mismo analista e instrumento. Cuando alguna de estas condiciones varía en un método de ensayo dentro del mismo laboratorio, se dice que las condiciones son de precisión intermedia. Por ejemplo, si se realizan repeticiones del experimento con analistas diferentes o en días distintos, el coeficiente de variación o la desviación estándar describe la precisión intermedia del método analítico. Cuando la repetición del método analítico se realiza en diferentes laboratorios, la medida de dispersión describe la reproducibilidad del método, también conocida como precisión inter-laboratorio. La precisión suele ser evaluada para un mínimo de 10 determinaciones (Magnusson & Örnemark, 2014; NC, 2001; Secretaría de Economía, 2015).

1.10.4. Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección (LD) se define como la cantidad de un analito que corresponde a la señal de medición más baja que con cierta confianza estadística, generalmente 95%, puede ser asociada con la presencia del analito, pero no necesariamente permitiendo su exacta cuantificación. Por su parte, el límite de cuantificación (LC) es la cantidad más baja de analito que puede ser cuantitativamente determinada con cierta confianza estadística, generalmente también del 95% (Magnusson & Örnemark, 2014; NC, 2001).

Los tres procedimientos utilizados comúnmente para determinar los límites de detección y cuantificación son:

1. Método de la relación señal/ruido.

2. Método de la muestra blanco.
3. Método de la curva de calibración.

El método basado en la relación señal/ruido (S/N, por sus siglas en inglés: *signal/noise*) consiste en comparar la señal medida con muestras de baja concentración conocida y la señal del ruido instrumental sin analito. Asumiendo una relación S/N de 2:1 o 3:1, es posible establecer la concentración a partir de la cual el analito puede detectarse con confiabilidad. Este método se usa particularmente en cromatografía. El límite de cuantificación, de forma general, se asume como 3.3 veces el límite de detección del método (Shrivastava & Gupta, 2011).

El método de la muestra blanco, muy utilizado, consiste en medir la señal instrumental de la muestra blanco entre 10 y 20 veces. Usando la curva de calibración, se determina la concentración de las mediciones y los límites de detección y cuantificación se calculan según las ecuaciones 21 y 22. Esta metodología es equivalente a calcular la desviación estándar de la señal del blanco y dividirla entre la pendiente para calcular los límites de detección y cuantificación como 3 y 10 veces el valor obtenido, respectivamente (Jampasa et al., 2019; NC, 2001; Shrivastava & Gupta, 2011).

$$LD = 3DS \quad (\text{Ec. 21})$$

$$LC = 10DS \quad (\text{Ec. 22})$$

Donde LD y LC son los límites de detección y cuantificación, respectivamente; DS es la desviación estándar de las muestras blanco.

Por último, el otro método ampliamente usado se basa en la curva de calibración. Consiste en determinar el valor de la pendiente y la desviación estándar del intercepto. Las ecuaciones 23 y 24 permiten calcular los límites de detección y cuantificación (Şengül, 2016).

$$LD = 3(\sigma / S) \quad (\text{Ec. 23})$$

$$LC = 10(\sigma / S) \quad (\text{Ec. 24})$$

Donde σ es la desviación estándar del intercepto y S es la pendiente de la curva de calibración.

1.10.5. Robustez

La robustez se define como la estabilidad de la sensibilidad de un método analítico ante desviaciones menores en las condiciones experimentales. El método es robusto si el cambio en las condiciones no afecta la sensibilidad. El pH, la temperatura, el tiempo de tratamiento o de lectura y la proporción de reactivos suelen ser factores tomados en cuenta en los estudios de robustez, que se evalúan generalmente mediante un diseño de experimentos. Cuando no se usan diseños, de cierto modo el químico analítico puede inferir sobre la robustez mediante estudios independientes de condiciones experimentales (NC, 2001).

Capítulo II: Materiales y métodos para la obtención de nanomateriales y la construcción y validación de los sensores electroquímicos

2.1. Metodología general

La Figura 14 muestra un diagrama de la metodología general seguida en este trabajo. Primero, se sintetizaron los nanomateriales necesarios para modificar cada electrodo de trabajo, lo que permitió desarrollar sensores electroquímicos para las sustancias empleadas como reactivos en el procesamiento de minerales. Luego, se caracterizó cada nanomaterial mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Con estos nanomateriales, se prepararon dos tipos de electrodo modificado: pasta de carbono y carbón vítreo. Posteriormente, se realizó el estudio de la respuesta electroquímica mediante voltamperometría cíclica; asimismo, se evaluó el efecto del pH sobre la respuesta de cada electrodo modificado. En algunos de los sensores se optimizó la preparación del electrodo modificado, utilizando la corriente de pico voltamperométrica como variable de respuesta. En otros casos, se optimizó la técnica electroanalítica en lugar del electrodo tomando en cuenta parámetros operacionales voltamperométricos. La caracterización de la interfase electroquímica se basó en la determinación del área superficial electroquímicamente activa y en el estudio del proceso controlante. También se realizó un estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica para cada uno de los sensores, con el fin de analizar el efecto de la modificación sobre las propiedades electroquímicas, así como los procesos que ocurren en la interfase y en la disolución. Mediante esta técnica, se estudiaron propiedades como la resistencia a la transferencia de carga, la capacitancia de la doble capa eléctrica, el elemento de Warburg para analizar el transporte de masa del analito y los elementos de fase constante. Las propiedades microscópicas de la superficie modificada se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica. Finalmente, se validó el desempeño analítico de cada uno de los sensores, estudiando parámetros como el intervalo lineal, los límites de detección y cuantificación, la precisión, las interferencias y la veracidad de la cuantificación en muestras reales de procesamiento de minerales y ambientales.

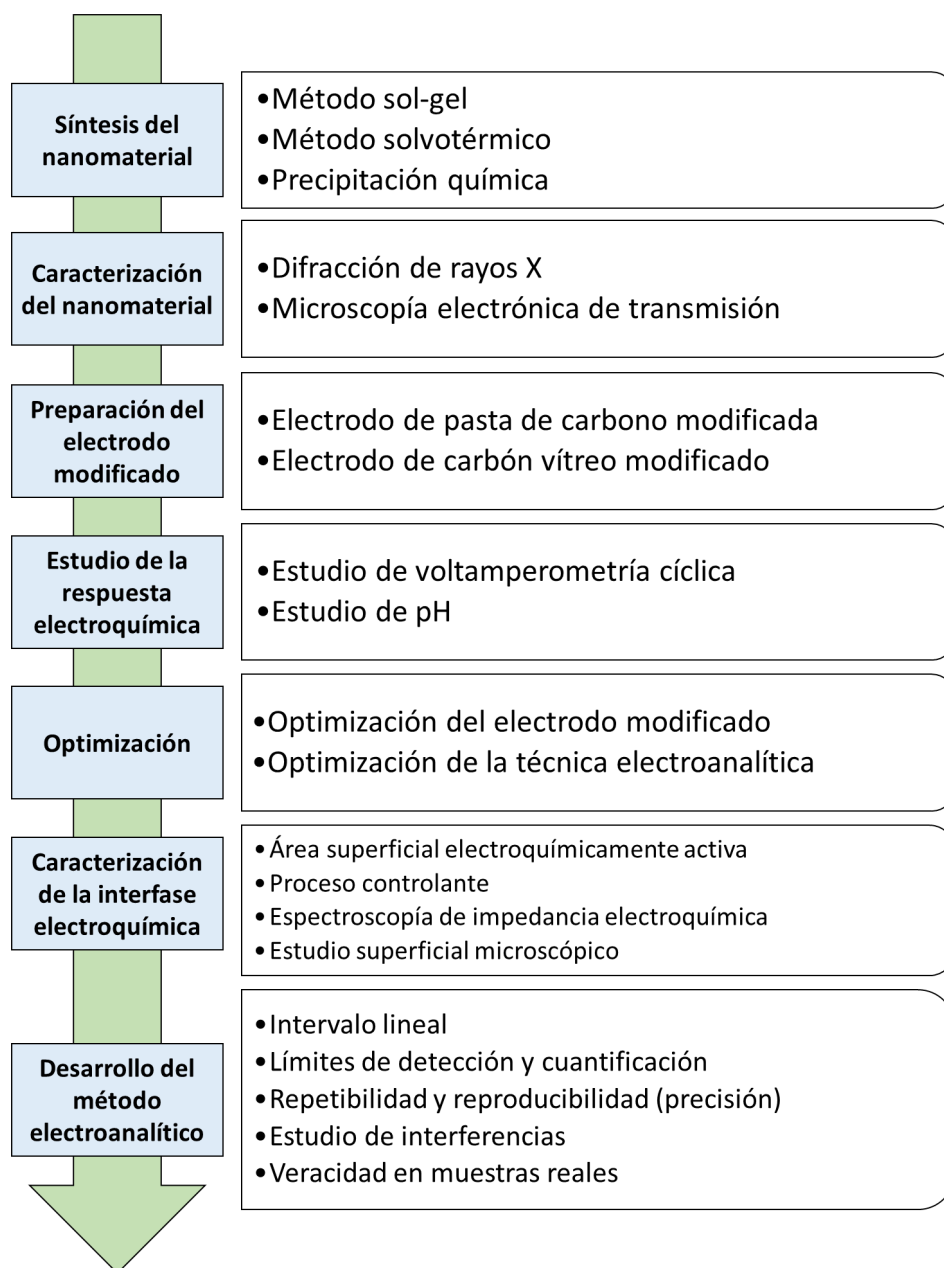


Figura 14. Diagrama de la metodología general empleada para el desarrollo de sensores electroquímicos basados en nanomateriales avanzados destinados a la determinación de sustancias empleadas en el procesamiento de minerales.

2.2. Reactivos, materiales y equipos

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad adecuada para la síntesis o el análisis químico (pureza > 95%). El agua desionizada utilizada se obtuvo del sistema de purificación Hydronix (Laboratorio de Hidro-Electrometalurgia, Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí), con una conductividad eléctrica inferior a 0.055 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Todos los materiales y equipos estuvieron calibrados. Para los experimentos electroquímicos se utilizaron potenciostatos/galvanostatos VersaSTAT 3F y Autolab PGSTAT30. Como electrodo de referencia se usó un electrodo $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ y como contraelectrodo, un disco de platino.

2.3. Síntesis de materiales avanzados

Los materiales sintetizados se seleccionaron según varios criterios. Primero, la facilidad de la síntesis y el bajo costo de los materiales y reactivos necesarios. De esta manera, se garantizó la viabilidad de los sensores electroquímicos respecto del material modificador. Por otro lado, los antecedentes sobre el uso de estos nanomateriales. El TiO_2 es ampliamente conocido como material foto y electrocatalítico para especies tanto orgánicas como inorgánicas. Por otro lado, el CuO ha sido aplicado como material catalítico para la oxidación de cianuro, pero no en el desarrollo de sensores electroquímicos. Finalmente, el MOF de titanio utilizado presenta un área superficial elevada, según lo reportado (Castells-Gil et al., 2019), y, por tratarse de un material de titanio, es probable que presente propiedades electrocatalíticas. Todos estos aspectos garantizaron la viabilidad de la investigación para el desarrollo de sensores electroquímicos. La Figura 15 resume los procedimientos de síntesis realizados en este trabajo, los cuales se detallan en las siguientes secciones.

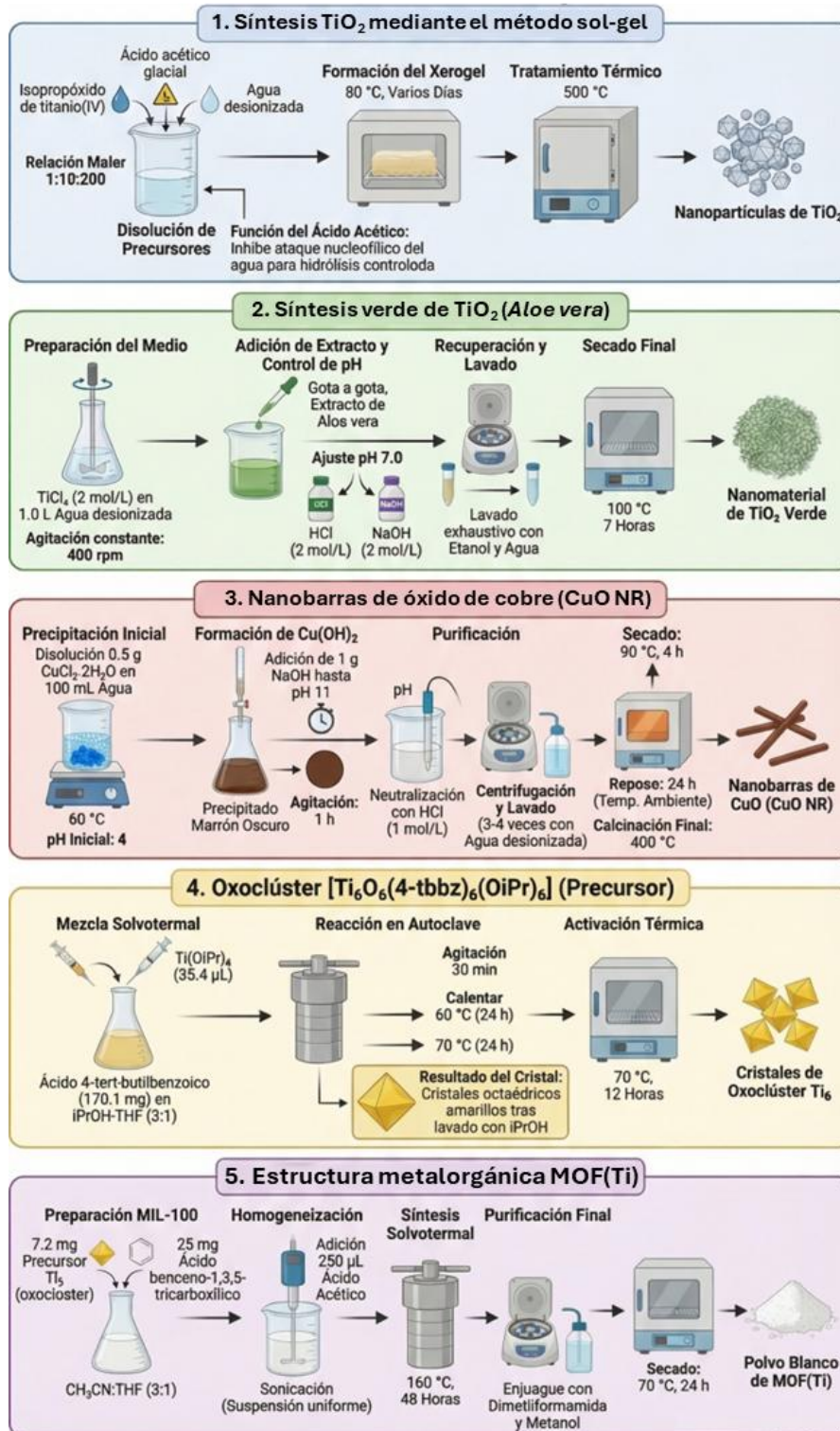


Figura 15. Esquemas de los procedimientos de síntesis utilizados para la obtención de materiales avanzados de titanio y cobre para su uso como modificadores de electrodos para la detección de sustancias usadas en el procesamiento de minerales.

2.3.1. Síntesis de TiO₂ mediante el método sol-gel clásico (TiO₂ NP)

Para sintetizar las nanopartículas de TiO₂ mediante el método sol-gel clásico, se disolvió isopropóxido de titanio(IV) en ácido acético glacial y agua desionizada en una relación molar de 1:10:200. El ácido acético actúa como inhibidor del ataque nucleofílico de las moléculas de agua al isopropóxido de titanio, lo que permite la hidrólisis controlada del precursor metálico. Posteriormente, se dejó durante varios días a 80 °C en una estufa hasta que se formó un xerogel (gel deshidratado), el cual se sometió a un tratamiento térmico a 500 °C durante diferentes periodos de tiempo para evaluar la mejor cristalinidad y homogeneidad de fase (Bagheri et al., 2013).

2.3.2. Síntesis verde de nanopartículas de TiO₂ usando extracto de *Aloe vera*

Para la síntesis de nanopartículas de TiO₂ mediante un método verde, se utilizaron el extracto de *Aloe vera* y TiCl₄ 2 mol/L como precursores. Se usó un extracto tipo gel comercializado por una farmacia local. La síntesis se realizó en 1.0 L de agua desionizada, en la que se añadió, bajo agitación constante a 400 rpm, el extracto gota a gota, manteniendo un pH de 7.0 con gotas de HCl y NaOH, ambos a 2 mol/L. El producto de la síntesis se recuperó por centrifugación y se lavó con abundante etanol y agua. A continuación, el nanomaterial se secó a 100 °C durante 7 h (Olcay et al., 2024).

2.3.3. Síntesis de nanobarras de óxido de cobre (CuO NR)

Para obtener las nanobarras de CuO se empleó el método de precipitación. Primero, se preparó una disolución de 0.5 g de CuCl₂·2H₂O en 100 mL de agua desionizada, bajo agitación constante. La temperatura se mantuvo a 60 °C y el pH a 4. A esta disolución se le añadió 1 g de NaOH hasta pH 11. Se formó un precipitado marrón oscuro de Cu(OH)₂, que se mantuvo en agitación durante 1 h para completar la reacción. Luego, se neutralizó la disolución con algunas gotas de HCl 1 mol/L. Se centrifugó el precipitado y se lavó entre 3 y 4 veces con agua desionizada para eliminar los residuos de reactivos. Posteriormente, se secó el producto a 90 °C durante 4 h y se mantuvo a temperatura ambiente durante un día para garantizar el secado completo. El sólido se calcinó a 400 °C durante un tiempo suficiente para garantizar la cristalinidad (Kamila & Venugopal, 2017).

2.3.4. Estructuras metalorgánicas de titanio (MOF(Ti))

2.3.4.1. Síntesis de oxoclúster [Ti₆O₆(4-tbbz)₆(OⁱPr)₆] como precursor

Para la síntesis del oxoclúster, a una solución que contenía 4-tbbzH (ácido 4-tert-butilbenzóico) (170.1 mg; 0.95 mmol) en una mezcla de ⁱPrOH-THF (3:1; 3.0 ml) se añadió Ti(OⁱPr)₄ (35.4 μL; 0.12 mmol). Después de agitarla durante 30 min, la solución se selló en un reactor autoclave y se calentó a 60 °C durante 24 h y luego a 70 °C durante 24 h. Se

obtuvieron cristales octaédricos amarillos. Posteriormente, se lavaron minuciosamente con i PrOH y luego se calentaron a 70 °C durante 12 h (Hong et al., 2014).

2.3.4.2. Síntesis del MOF(Ti)

Para obtener el MOF(Ti) tipo MIL-100, se agregaron 7.2 mg de Ti_6 (24 mmol de Ti) y 25 mg de H_3btc (ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico) (120 mmol) a 3 mL de una mezcla de $CH_3CN:THF$ (acetonitrilo:tetrahidrofurano) (3:1; %V/V) en un recipiente de teflón de un reactor autoclave para síntesis solvotermal. Posteriormente, se añadieron 250 μ L de ácido acético y se sonicó la mezcla para obtener una suspensión homogénea. Se colocó el vial en la estufa a 160 °C durante 48 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, se recuperó el polvo microcristalino blanco por centrifugación y se enjuagó con dimetilformamida y metanol. Finalmente, se secó a 70 °C durante 24 h (Castells-Gil et al., 2019).

2.4. Caracterización de los nanomateriales

2.4.1. Difracción de rayos X

La cristalinidad y las fases cristalinas de los materiales obtenidos se estudiaron mediante difracción de rayos X (DRX). El patrón de difracción se obtuvo en el intervalo de 2θ de 4° a 90°, empleando un difractómetro de rayos X Bruker D8-Advance operado a 30 kV con línea $CuK\alpha 1$ con longitud de onda de 1.5406 Å.

2.4.2. Microscopía electrónica de transmisión

La morfología de los nanomateriales de TiO_2 y CuO se estudió mediante un microscopio electrónico de transmisión (MET) HR-TEM FEI Tecnai F30 operado a 300 kV. La distribución de tamaños y el tamaño promedio se estudiaron mediante un histograma de frecuencias. Para ello, se midió el diámetro de las nanopartículas en las micrografías con el programa ImageJ y se realizó el análisis estadístico con el programa SPSS Statistics 22.

2.5. Preparación de los electrodos modificados

La Tabla 1 muestra el tipo de electrodo modificado, el material electrocatalítico utilizado y el analito determinado para cada uno de ellos. En general, se trabajó con dos tipos de electrodo: pasta de carbono modificada y electrodo de carbón vítreo modificado mediante *drop casting* con matriz de quitosano.

Tabla 1. Tipo de electrodo modificado, material electrocatalítico utilizado y analito.

Material	Tipo de sensor	Analito
TiO ₂ NPs sol-gel	Pasta de carbono modificada	IPX
TiO ₂ NPs verde	Pasta de carbono modificada	DCDTP
CuO NR	Carbón vítreo modificado Pasta de carbono modificada	CN ⁻
MOF(Ti)	Carbón vítreo modificado	DEDTC

IPX: Xantato isopropílico, DCDTP: Dicresil ditioposfato, DEDTC: Dietil ditiocarbamato, CN⁻: Cianuro

2.5.1. Electrodo de pasta de carbono modificada

Para la construcción de los electrodos de pasta de carbono (EPC) modificada, se trituro una pequeña cantidad de material electrocatalítico (modificador) en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino tipo talco; posteriormente, se agregó grafito en una proporción inicial de 7:3 (modificador:grafito) y se continuó la trituration hasta obtener una mezcla homogénea. Luego, se agregaron lentamente 0.7 mL de aceite mineral a 0.6 g de la mezcla, para lograr una pasta homogénea. Posteriormente, se colocó la pasta en una jeringa tipo subdérmica y se compactó con un émbolo. El contacto eléctrico de la pasta compactada se realizó mediante un alambre de cobre. Los electrodos se dejaron reposar durante 24 h antes de su utilización; para ello, se envolvieron con papel de aluminio y se colocaron con la punta de la jeringa hacia arriba. Esta última etapa tuvo como objetivo el acomodo de la pasta por gravedad para descartar zonas de falsa compactación que aparecen con el tiempo y afectan el flujo de electrones (Acevedo Peña et al., 2007).

2.5.2. Electrodo de carbón vítreo modificado

Para modificar el electrodo de carbón vítreo (GCE) con material electrocatalítico, se emplearon dos metodologías de *drop casting*. Para el electrodo modificado con el MOF(Ti), se preparó la solución A añadiendo 5 mg de quitosano a un matraz aforado de 5 mL y llenándolo con una solución de ácido acético 0.1 mol/L. Luego, se preparó una segunda solución B añadiendo 0.5 mL de la solución A a un matraz aforado de 10 mL, que posteriormente se completó con ácido acético 0.1 mol/L. Por último, se agitó una suspensión que contenía 0.5 mL de la solución A, 0.5 mL de la solución B y 1 mg del material modificador. Cada solución y la suspensión final se sometieron a ultrasonido durante 1 h y se depositó un volumen de 3 µL de la suspensión sobre la superficie limpia del electrodo. A continuación, se dejó reposar el electrodo durante 24 h en condiciones de temperatura controlada, hasta que el disolvente se evaporó por completo, para obtener los electrodos modificados Ti₆/Chit/GCE y MOF(Ti)/Chit/GCE.

Para preparar el GCE modificado con nanobarras de CuO, se prepararon 10 mL de quitosano al 0.5% en ácido acético a 2 mol/L y se dispersó la solución mediante ultrasonido durante 30 min. Posteriormente, se añadieron 25 mg de material y se homogeneizó con un agitador magnético durante 45 min. Luego, se depositaron 5 µL sobre la superficie del GCE

previamente lavado y pulido. Se dejó secar el electrodo hasta que se observó una dispersión uniforme. A continuación, la muestra se sumergió en una solución de NaOH a 0.1 mol/L durante 5 min para eliminar los restos de ácido acético y se enjuagó con agua desionizada y con 10 mL de etanol. Finalmente, el electrodo CuO/Chit/GCE se dejó secar y se utilizó inmediatamente para la experimentación (Solís & Galicia, 2020).

2.6. Optimización de los electrodos modificados y de la técnica electroanalítica

Los electrodos de pasta de carbono modificada para la cuantificación de xantato y cianuro fueron optimizados mediante diseños de experimentos de superficie de respuesta. En el primer caso se utilizó un diseño de tipo Box-Behnken, considerando los factores: cantidad de TiO₂ en la pasta (%), cantidad de aceite mineral (mL) y tiempo de reposo del electrodo antes del primer uso (h). Por otro lado, en el caso del electrodo modificado con CuO para cianuro, se utilizó un diseño factorial de tres niveles, considerando los factores: porcentaje de CuO y cantidad de aceite mineral (mL). En ambos casos, la variable de respuesta fue la intensidad de corriente de pico, medida mediante voltamperometría cíclica.

En el caso del electrodo modificado para detectar ditiofosfatos, se optimizó la técnica de voltamperometría de onda cuadrada mediante una metodología de un factor a la vez, considerando los parámetros de frecuencia de pulso, pulso de potencial y amplitud de pulso.

2.7. Estudio de la respuesta electroquímica

La respuesta electroquímica de los sensores se evaluó mediante voltamperometría cíclica en todos los casos. Primero, se identificó el pico correspondiente al analito en una ventana de potenciales de ± 1.3 V. Posteriormente, se realizó el barrido de potenciales en una ventana más pequeña, según la posición de los picos. El estudio también incluyó la exploración de la respuesta en el electrolito soporte y con el electrodo sin modificar. La mayor intensidad de la corriente de pico permitió identificar el electrodo con la mejor respuesta al analito y seleccionarlo para el estudio morfológico, electroquímico y analítico posteriores. Además, las características de los picos voltamperométricos permitieron describir la reversibilidad del proceso.

Como parte del estudio de la respuesta electroquímica, se analizó el efecto del pH sobre la intensidad de corriente voltamperométrica. Para ello, se preparó una solución del analito en cada electrodo modificado y se ajustó el pH de medio ácido a medio básico, registrando los voltamperogramas correspondientes a cada valor de pH.

2.8. Estudio de la interfase electroquímica

2.8.1. Área superficial electroquímicamente activa

El área superficial electroquímicamente activa (ECSA) de los electrodos se determinó mediante voltamperometría cíclica utilizando el sistema electroactivo ferro/ferricianuro de potasio a 5 mmol/L en KCl 0.1 mol/L, en algunos casos, y en otros, ferrocianuro de potasio a 10 mmol/L en KNO₃ 1 mol/L. Se obtuvieron voltamogramas a diferentes velocidades de barrido y se construyó un gráfico de la intensidad de la corriente de pico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. A partir de la pendiente, se calculó la ECSA mediante la ecuación 25.

$$ECSA = \frac{S}{(2.69 \times 10^5) n^{3/2} D^{1/2} [c]} \quad (\text{Ec. 25})$$

donde *ECSA* es el área de superficie electroquímicamente activa (cm²), *S* es la pendiente del gráfico, *n* es el número de electrones transferidos, *D* es el coeficiente de difusión (cm²/s) y [*c*] es la concentración de las especies electroactivas (mol/cm³).

2.8.2. Proceso controlante

El proceso de controlante de la corriente de pico se determinó mediante voltamperometría cíclica. Se obtuvieron voltamperogramas de una solución de analito a diferentes velocidades de barrido. A partir de los voltamperogramas se construyó un gráfico del logaritmo de *I_p* frente al logaritmo de la velocidad de barrido. Una pendiente cercana a 0.5 indica un control difusivo, una pendiente cercana a 0.75 indica un control mixto de adsorción-difusión, mientras que una pendiente cercana a 1.0 indica un control adsorptivo del proceso electroquímico cuando se alcanza la corriente de pico (Pamuk et al., 2013).

2.8.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Para estudiar el efecto electroquímico de la modificación de los electrodos, se realizó un estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica en el rango de frecuencias de 0.01 a 10 000 Hz, a potencial de circuito abierto. Se obtuvieron espectros de impedancia de Nyquist para los electrodos con y sin modificación, que se ajustaron a un circuito equivalente de Randles modificado con el software ZSim 3.2, lo que permitió determinar los elementos eléctricos que describen la interfase electroquímica y los procesos de transferencia de masa en la celda. La capacitancia de la doble capa eléctrica (*C_{dl}*) se calculó como: $(Q \times R_{ct})^{1/n} / R_{ct}$, donde *R_{ct}* es la resistencia a la transferencia de carga y *n* es un factor asociado a un elemento de fase constante (*Q*) (Viteri et al., 2023).

2.8.4. Estudio morfológico de los electrodos

La superficie de los electrodos modificados se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con un microscopio JEOL JSM-6610LV. Se utilizó el mapeo elemental mediante espectroscopía dispersiva de energía de rayos X para estudiar la composición de la superficie modificada con los nanomateriales.

En el caso del electrodo modificado con el MOF(Ti), la película modificadora se examinó a escala nanométrica mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) con un instrumento JEOL JSMP 4210 utilizando un cantilever duro NSC 15 (MikroMasch Company) con una frecuencia de 325 kHz y una fuerza constante de 40 N/m. Para el escaneo se utilizó el modo de tapping de corriente alterna. Las imágenes topográficas se analizaron con WinSPM System Data Processing 2.0. La rugosidad de la superficie se describió mediante la rugosidad media aritmética (R_a) y la rugosidad cuadrática media (R_q), calculadas mediante las ecuaciones 26 y 27, respectivamente.

$$R_a = \frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} |z(x)| dx \quad (\text{Ec. 26})$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} |z(x)|^2 dx} \quad (\text{Ec. 27})$$

Donde l_r es la longitud del perfil y z es la altura en el punto x .

2.9. Parámetros de desempeño analítico

2.9.1. Intervalo lineal

Para estudiar el intervalo lineal se construyó una curva de calibración con tres repeticiones por punto de concentración ($N=3$). El valor del coeficiente de determinación (R^2) del modelo de regresión se utilizó como criterio de una linealidad analíticamente aceptable (Magnusson & Örnemark, 2014; Skoog et al., 2014).

2.9.2. Límites de detección y cuantificación

Para la determinación de los límites de detección y cuantificación se empleó el método de la curva de calibración. Para ello, se determinaron el valor de la pendiente (S) y la desviación estándar del intercepto (σ) mediante la regresión estadística. El LD se calculó como $3(\sigma/S)$, mientras que el LC se calculó como $3.3 \times \text{LD}$ (Şengül, 2016).

2.9.3. Precisión

La precisión del método electroanalítico con cada uno de los sensores se evaluó mediante la repetibilidad y la reproducibilidad inter-día o inter-electrodo. Para la repetibilidad se registraron varias señales electroanalíticas bajo las mismas condiciones experimentales y se calculó la desviación estándar relativa (RSD) (Magnusson & Örnemark, 2014; Secretaría de Economía, 2015). Para la reproducibilidad inter-día se realizaron igualmente varias mediciones electroanalíticas en días diferentes, mientras que la prueba inter-electrodo consistió en comparar electrodos preparados de manera independiente.

2.9.4. Estudio de interferencias

Para estudiar las interferencias en la señal analítica de cada uno de los electrodos modificados, se prepararon soluciones de los analitos y se realizaron mediciones electroanalíticas con y sin la presencia de diferentes sustancias empleadas en la flotación de minerales. Las sustancias evaluadas como posibles interferentes fueron xantato isopropílico de sodio (NaIPX), dicresil ditiofosfato (DCDTP), dialquil ditiocarbamato (DADTC) y metil isobutil carbinol (MIBC).

2.9.5. Veracidad

La veracidad se evaluó en muestras reales de procesamiento de minerales, lixiviación y extracto de suelo, comparando los resultados cuantitativos obtenidos con el sensor electroquímico con los obtenidos mediante el método espectrofotométrico UV-visible como referencia. Solamente en el caso del sensor para cianuro, se comparó adicionalmente el resultado con el reportado para una solución certificada de referencia (Sigma Aldrich TraceCERT 90157 1000 mg/L). Una prueba que no arroja una diferencia estadísticamente significativa con un 95% de confianza demuestra que el método electroanalítico es veraz (Pierini et al., 2017).

2.10. Procesamiento de resultados y pruebas estadísticas

El procesamiento de los resultados experimentales se realizó con los programas Microsoft Excel 2019 (Microsoft Corporation) y OriginPro 9.0 (OriginLab). El procesamiento y las pruebas estadísticas se realizaron con los programas Statgraphics Centurion 15 (Statgraphics Technologies, Inc.) y SPSS Statistics 22 (IBM).

Capítulo III: Sensor electroquímico para la cuantificación de xantato basado en nanopartículas de TiO₂ obtenidas mediante el método sol-gel

Las nanopartículas de TiO₂ son el nanomaterial catalítico por excelencia debido a la variedad de métodos de síntesis que existen y el bajo costo del proceso por el alto rendimiento que se obtiene a partir de precursores como sales de titanio o el isopropóxido de titanio. Por este motivo, se seleccionó este material como punto de partida para la construcción de los sensores electroquímicos, específicamente para la detección de xantato isopropílico de sodio como primer analito investigado. Por otro lado, la construcción de electrodos de pasta de carbono modificados es un procedimiento sencillo, de bajo costo y que garantiza una superficie catalítica adecuada para la detección electroquímica de muchas especies orgánicas e inorgánicas. Por eso, este tipo de electrodo fue la primera opción.

Esta estrategia de material modificador y electrodo tradicionales, pero que nunca habían sido aplicados en la detección electroquímica de xantatos en muestras mineras, garantizó la viabilidad del inicio de la investigación y sirvió como punto de partida para la posterior utilización de materiales modificadores y electrodos modificados más avanzados.

3.1. Caracterización de nanopartículas de TiO₂ obtenidas mediante el método sol-gel

La Figura 16a muestra el difractograma de rayos X del xerogel de TiO₂ obtenido mediante el método sol-gel. El xerogel es el producto sin tratamiento térmico (0 h), observándose que es semicristalino, con la presencia de fases de brookita y anatasa. Tras un tratamiento térmico a 500 °C durante 5 h, el material mostró predominio de anatasa (Figura 16b); sin embargo, el producto fue semicristalino, lo cual se evidencia por la presencia de un pico ancho que puede enmascarar los picos de brookita, junto con señales de cristalinidad.

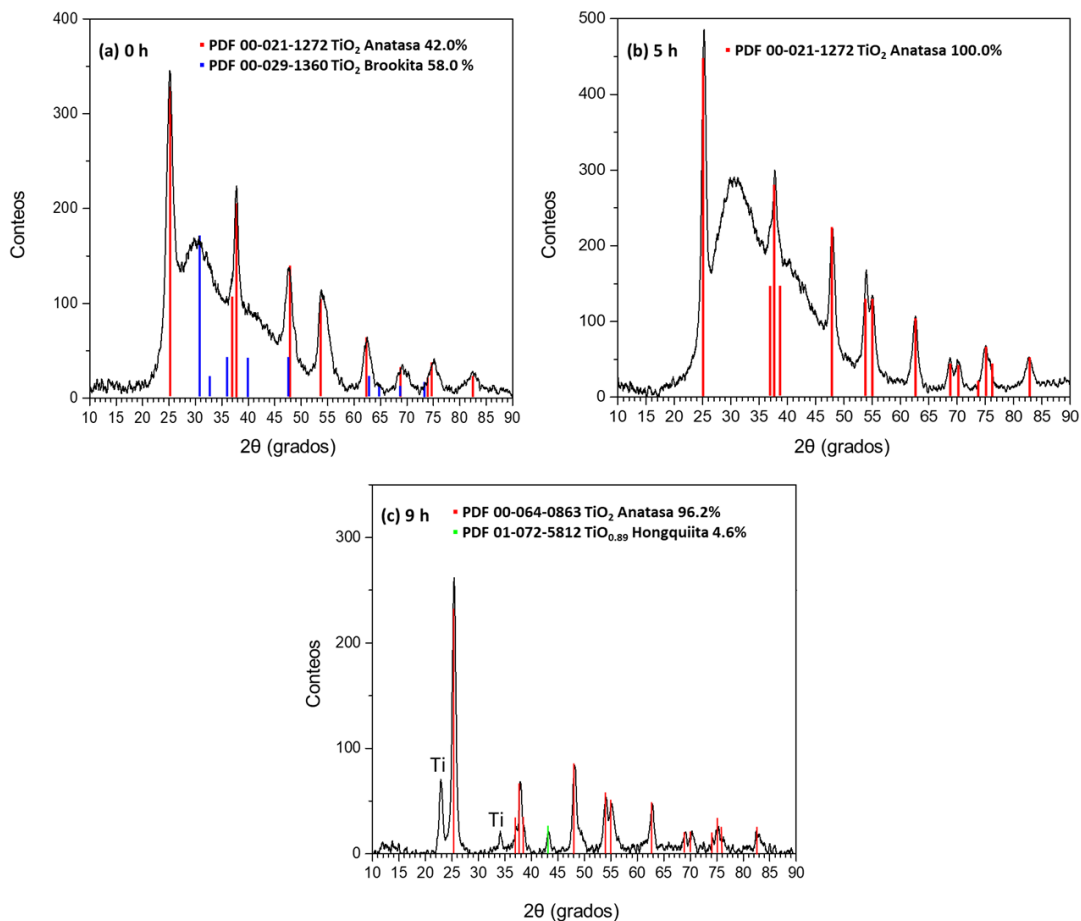


Figura 16. Difractogramas de rayos X de muestras de TiO₂: (a) sin tratamiento térmico a 500 °C; (b) con tratamiento durante (b) 5 h; y (c) con tratamiento durante 9 h.

Cuando el xerogel se sometió a un tratamiento térmico de 9 h, se observó la desaparición del pico ancho en el difractograma de rayos X y se registraron picos más definidos e intensos, lo que permite afirmar que se obtuvo un producto cristalino (Figura 16c). Este producto tiene un 96.2% de anatasa y un 4.6% de hongquiita, una fase rara de óxido de titanio con estructura de tipo carburo de titanio (Rasti et al., 2011). También se identificó titanio metálico, lo cual no significa que este metal esté presente, sino más bien corresponde a un óxido que, con tan bajo contenido de oxígeno, su estructura cristalina se parece más a la del metal, algo que ya ha sido reportado para productos de la síntesis de TiO₂ mediante el método sol-gel (Araoyinbo et al., 2018). A partir de estos resultados, se seleccionó el material tratado a 500 °C durante 9 h para la construcción del sensor electroquímico.

La Figura 17a muestra una micrografía electrónica de transmisión del material de TiO₂ obtenido tras el tratamiento térmico a 500 °C durante 9 h. Se observan partículas de morfología esférica, de tamaño menor a 100 nm, que, a pesar de estar aglomeradas, se definen con claridad. La Figura 17b muestra tres nanopartículas con un mayor aumento,

donde se confirma la morfología observada anteriormente y se miden diámetros cercanos a 20 nm.

A partir de la medición del diámetro de 150 partículas en diferentes micrografías, se pudo comprobar que el diámetro promedio es de 20.61 ± 6.01 nm, como demuestra el histograma de frecuencias de la Figura 17c. Esto confirma que el método de síntesis utilizado permite obtener nanopartículas con un diámetro inferior al límite máximo nanométrico de 100 nm. El tamaño de las nanopartículas desempeña un papel clave en la respuesta electroquímica. Al disminuir el tamaño, aumenta el área superficial, lo que mejora la respuesta electroquímica al incrementar el área electroquímicamente activa. El tamaño de partícula también juega un papel fundamental en el efecto catalítico debido a cambios en los átomos superficiales que definen la reactividad superficial de los nanomateriales (Astruc, 2020; Y. F. Li & Liu, 2011).

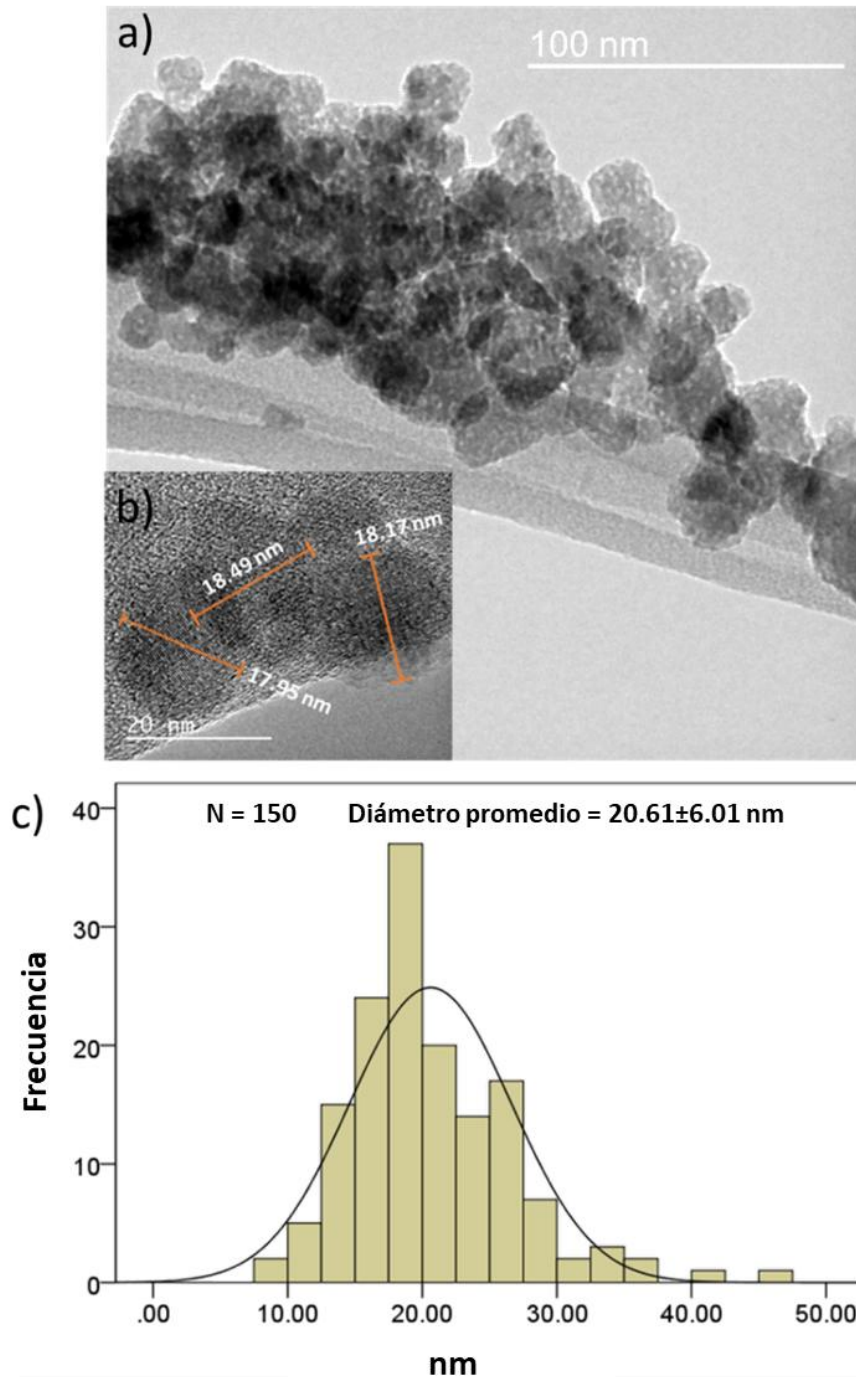


Figura 17. (a) Micrografía electrónica de transmisión del material de TiO_2 después del tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 h, (b) Micrografía electrónica de transmisión a mayor aumento, (c) Histograma de frecuencias de tamaño (diámetro) para 150 nanopartículas. En las micrografías se observan nanopartículas agregadas de morfología esferoidal con tamaño promedio de 20.61 ± 6.01 nm.

3.2. Estudio de la respuesta electroquímica a xantato

La Figura 18 muestra los voltamperogramas cíclicos de una solución de NaIPX a 1 mmol/L, usando el EPC sin modificar y con las nanopartículas de TiO₂. También se muestra el voltamperograma del medio de buffer de fosfato con KNO₃ a 0.1 mol/L, utilizado como electrolito de soporte. Se observa un pico voltamperométrico para el EPC en 515 mV, mientras que, al usar el EPC+TiO₂, el pico se desplaza hacia un potencial más bajo, a 470 mV. Este pico corresponde a la oxidación irreversible del xantato, como se muestra en la ecuación 28. La asociación de este pico con el proceso anódico del xantato se basa en la ausencia de este pico cuando se usó el EPC en el medio electrolítico sin presencia del analito. Se observa en la Figura 18 que, la corriente de pico, cuando se usa el electrodo modificado, aumenta notablemente con respecto al electrodo sin modificar, lo que demuestra que el nanomaterial de TiO₂ mejora la respuesta voltamperométrica al analito. Además, el desplazamiento hacia un potencial de pico menor indica que el proceso de transferencia de carga está favorecido energéticamente cuando se usan las nanopartículas como modificador (Bard et al., 2022).

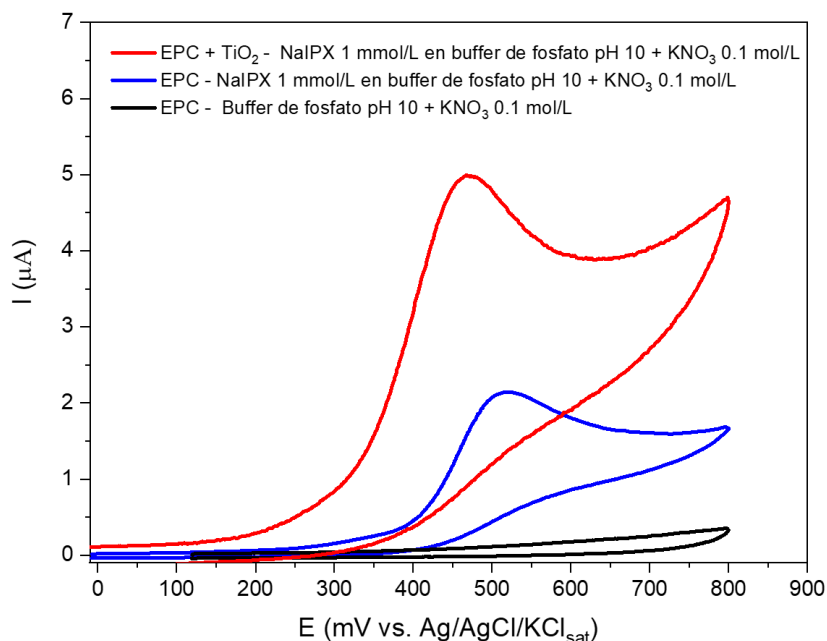
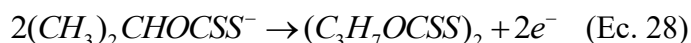


Figura 18. Voltamperogramas cíclicos para el electrodo de pasta de carbono sin y con modificación con nanopartículas de TiO₂ en una solución de NaIPX 1 mmol/L. Electrolito soporte: Buffer de fosfato 0.1 mol/L pH 10 y KNO₃ 0.1 mol/L. Velocidad de barrido: 100 mV/s.

La oxidación electroquímica de los xantatos alquílicos en electrodos sólidos ha sido objeto de estudio y se sabe que el producto de la reacción es un dialquil dixantógeno (Pedre et al., 2018; Woods, 1971). Analizando estos estudios, en el caso del xantato de isopropilo en el

sensor electroquímico propuesto, se forma el disulfuro de diisopropil xantógeno (ecuación 28).



La Figura 19 muestra el gráfico de la corriente de pico en función del pH (de 7 a 11) para NaIPX a una concentración de 10 mmol/L, en el que se observa que la corriente aumenta de 7 a 10 y luego disminuye. Esto puede explicarse por la degradación del xantato isopropílico a medida que disminuye el pH, lo que da lugar a disulfuro de carbono y al alcohol isopropílico, como se muestra en la Ecuación 29. Además, a medida que el pH disminuye a partir de 8, también se forma alquil dixantógeno por oxidación. En medio neutro, se ha detectado CS_3^{2-} y carbonato como productos de descomposición, como se muestra en la Ecuación 30, mientras que a pH muy básicos se forman sulfuro, carbonato y alcohol, tal y como se muestra en la Ecuación 31 (Rao, 1971).

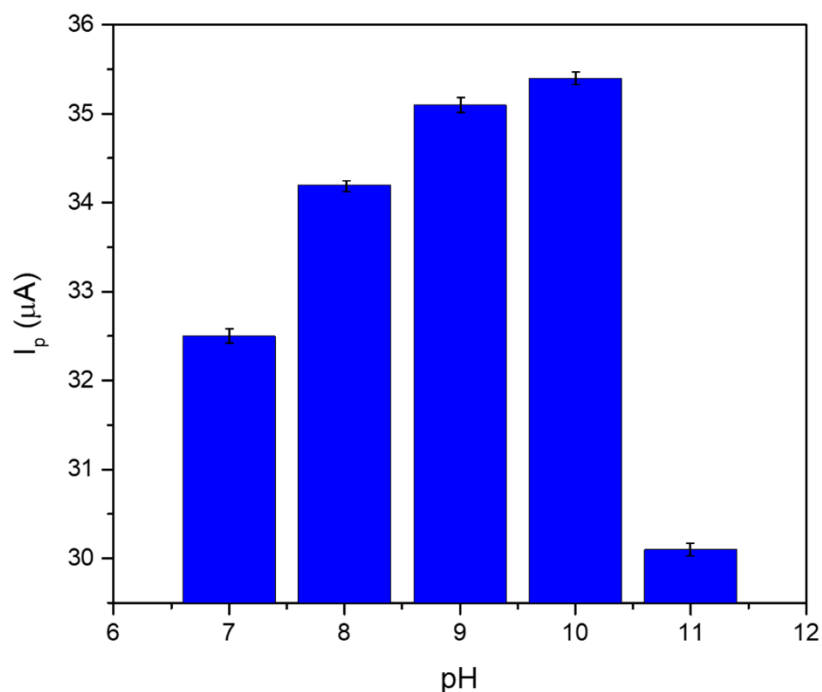
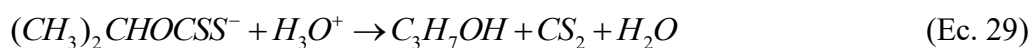


Figura 19. Efecto del pH sobre la intensidad de la corriente de pico en la oxidación del NaIPX a 10 mmol/L. Técnica: Voltamperometría de barrido lineal.

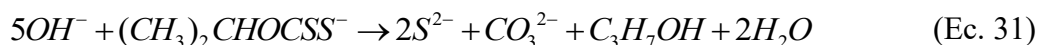
En medio ácido (a pH mayor al pK_a de 2.5 aparece como anión):



En medio neutro:



En medio básico:



3.3. Optimización del electrodo de pasta de carbono modificado

Se ha reportado que, la optimización de los sensores electroquímicos se ha llevado a cabo tanto mediante la técnica de una variable a la vez, como con diseños experimentales (Bohari et al., 2020; Fernández et al., 2023; García-Manrique et al., 2020). Sin embargo, la segunda estrategia es más eficaz porque permite estudiar los efectos de todos los factores experimentales, evaluar las interacciones y generar condiciones óptimas a partir de un único modelo matemático. En este trabajo, la optimización electroquímica se llevó a cabo mediante un diseño de experimentos Box-Behnken (Tabla 2) para determinar la influencia de los factores experimentales relacionados con la preparación del sensor, mediante la realización de 17 experimentos. Se ha demostrado que el diseño Box-Behnken es una herramienta más eficaz que el diseño compuesto central y mucho más eficiente que el diseño factorial completo de tres niveles (Ferreira et al., 2007).

Tabla 2. Diseño de experimentos Box-Behnken para optimizar el EPC modificado con nanopartículas de TiO₂ para la cuantificación de xantato en muestras de flotación de minerales.

Experimento	TiO ₂ (%)	Aceite mineral (mL)	Tiempo de reposo (h)	I _p (μA)
1	8.3	0.7	24.5	3.9
2	16.65	1	1.0	4.5
3	25	0.85	1.0	4.4
4	16.65	0.85	24.5	6.3
5	25	0.85	48.0	4.3
6	25	1	24.5	2.5
7	25	0.7	24.5	5.1
8	16.65	0.7	48.0	5.0
9	8.3	0.85	48.0	3.8
10	16.65	1	48.0	4.7
11	16.65	0.85	24.5	6.1
12	8.3	0.85	1.0	2.1
13	16.65	0.85	24.5	6.3
14	16.65	0.85	24.5	6.3
15	16.65	0.85	24.5	6.1
16	16.65	0.7	1.0	6.2
17	8.3	1	24.5	2.7

c(NaIPX) = 1 mmol/L

La Tabla 3 muestra el ANOVA para el diseño de experimentos, donde el porcentaje de TiO₂ y el volumen de aceite mineral en la pasta presentan un valor *p* inferior a 0.05 tanto para el factor único como para las interacciones AA y BB, lo que indica que ambos tienen un efecto estadísticamente significativo, tanto lineal como de segundo orden, sobre la corriente de pico

de la oxidación del xantato isopropílico con un 95 % de confianza. Un efecto de segundo orden implica que la respuesta de la corriente es parabólica en un rango del dominio del factor y, por lo tanto, se espera un óptimo. El tiempo de reposo del electrodo antes de su uso no tiene efecto de primer ni de segundo orden, lo que indica que, una vez preparado, puede usarse a la hora de su preparación, como mínimo, lo cual constituye una ventaja operativa.

El análisis de regresión mostró que el modelo predictor para la intensidad de corriente de pico en función de los factores explica el 94.58 % de la variabilidad de la serie de datos ($R^2 = 0.9458$). El error absoluto medio, es decir, la media de los residuos fue de 0.2341. Por su parte, la desviación estándar de los residuos fue de 0.4932. Estos valores muestran que el modelo es confiable para estimar la variable de respuesta y predecir las condiciones óptimas de preparación del electrodo de pasta de carbono modificado con nanopartículas de TiO_2 .

Tabla 3. Análisis de varianza del diseño de experimentos para optimizar el EPC modificado con nanopartículas de TiO_2 para la cuantificación de xantato en muestras de flotación de minerales.

Fuente de error	SC	gl	CM	Razón F	Valor p
A: TiO_2	1.8050	1	1.8050	7.42	0.0296
B: Aceite mineral	4.2050	1	4.2050	17.28	0.0043
C: Tiempo de reposo	0.0450	1	0.0450	0.18	0.6801
AA	17.8678	1	17.8678	73.44	0.0001
AB	0.4900	1	0.4900	2.01	0.1988
AC	0.8100	1	0.8100	3.33	0.1108
BB	1.5667	1	1.5667	6.44	0.0388
BC	0.4900	1	0.4900	2.01	0.1988
CC	1.0952	1	1.0952	4.50	0.0715
Error	1.7030	7	0.243286		
Total	31.4306	16			

SC: Suma de cuadrados, gl: Grados de libertad, CM: Cuadrado medio

El gráfico de efectos principales mostrado en la Figura 20 confirma el comportamiento, tanto de primer como de segundo orden, en la respuesta de la intensidad de corriente de pico respecto de los factores porcentaje de TiO_2 y volumen de aceite mineral, ya que hay una sección lineal entre los niveles extremos, con una curvatura generada por un punto máximo intermedio (óptimo). El tiempo de reposo del electrodo antes de su uso también tiene un punto óptimo, pero no es significativo con un 95 % de confianza, como se describió anteriormente. La intensidad de la corriente de pico es baja cuando el porcentaje de TiO_2 en el EPC es bajo y aumenta al incrementar el contenido de nanopartículas. Esto tiene sentido, ya que el efecto electrocatalítico es inicialmente bajo y debe tener un mayor impacto a medida que aumenta la cantidad de TiO_2 en la pasta. Sin embargo, hay un punto óptimo a partir del cual la intensidad del pico de corriente de oxidación del xantato disminuye al aumentar el porcentaje de nanopartículas de TiO_2 en el EPC. Este comportamiento puede atribuirse a la mayor superficie activa (más TiO_2) y a la compactación de la pasta de carbono (efecto del aceite), favoreciendo ambos la transferencia de carga a través del electrodo. Sin embargo, al

superar un contenido crítico, la red conductora de carbono se interrumpe. En este punto, el carácter semiconductor del TiO_2 y la presencia del aglomerante reducen la continuidad de las rutas de conducción electrónica, elevando la resistencia interna. De acuerdo con la teoría de percolación, este efecto explica la aparición de un máximo en la respuesta electroquímica seguido de una disminución de la señal, resultado del balance entre generación de sitios activos y pérdida de conectividad eléctrica. Además, la estabilidad mecánica del electrodo modificado se vio afectada al añadir un exceso de TiO_2 o aceite mineral a la pasta.

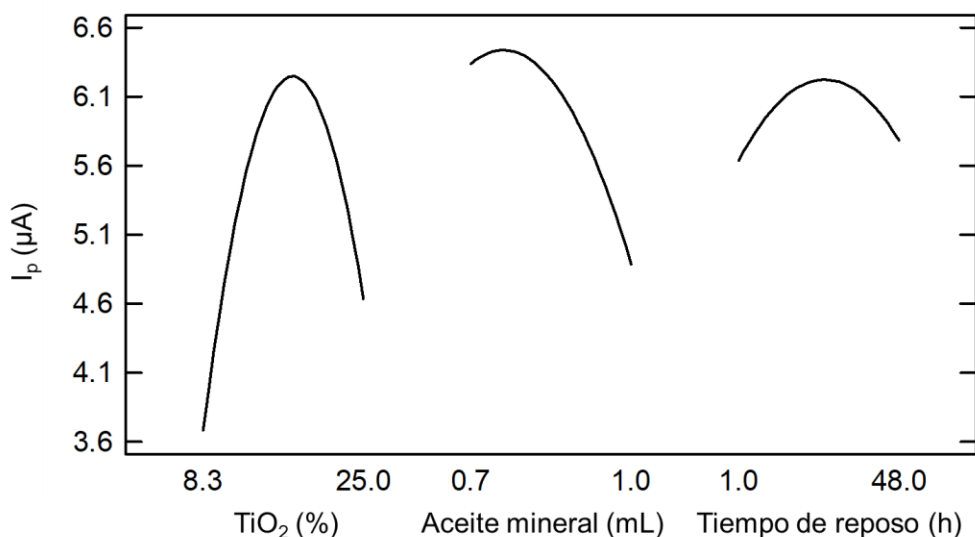


Figura 20. Gráfico de efectos principales para la optimización mediante el diseño de experimentos Box-Behnken de la preparación del EPC modificado con nanopartículas de TiO_2 para la cuantificación de xantato en muestras de flotación de minerales.

Las superficies de respuesta para la intensidad de corriente de pico se muestran en la Figura 21; además, se proyecta el contorno de respuesta para comprender el modelado que representa el comportamiento del sensor electroquímico. La diferencia con el gráfico de efectos principales es que en la superficie se puede observar el comportamiento conjunto de los factores, lo que permite identificar que la preparación óptima del sensor se logra con un 18.4 % de nanomaterial de TiO_2 , 0.74 mL de aceite mineral y 18.2 h de tiempo de reposo del electrodo antes del primer uso, este último puede descartarse, ya que se trata de un factor sin significación estadística, como se ha mencionado anteriormente.

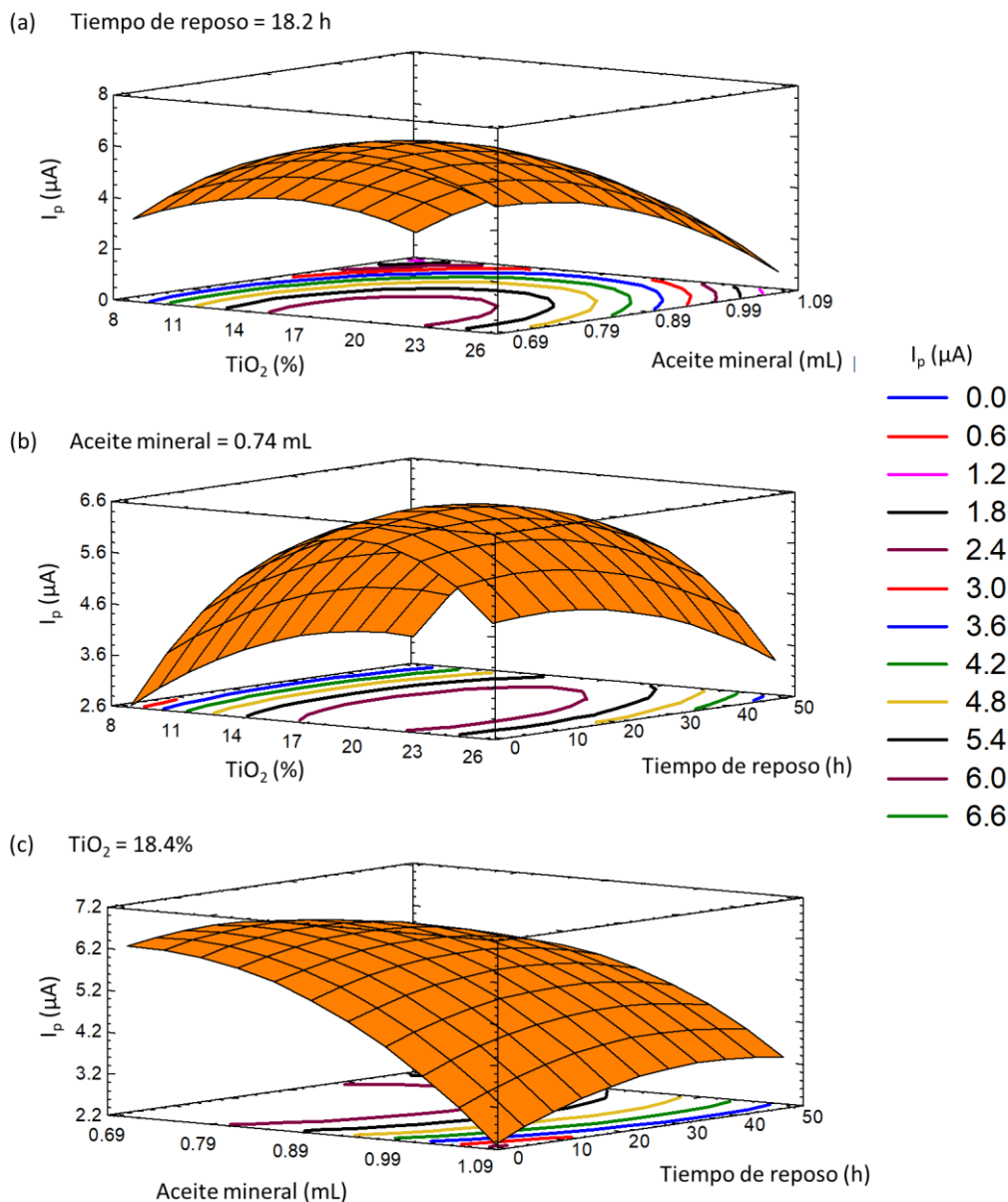


Figura 21. Superficies de respuesta para la optimización mediante el diseño de experimentos Box-Behnken de la preparación del EPC modificado con nanopartículas de TiO_2 para la cuantificación de xantato en muestras de flotación de minerales.

3.4. Caracterización de la interfase electroquímica

Para determinar el área electroactiva del EPC+ TiO_2 , se registraron voltamperogramas cíclicos a 10 mmol/L de ferrocianuro de potasio a varias velocidades de barrido (Figura 22a) y se graficó la intensidad de corriente de pico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, lo que mostró una relación lineal según la ecuación de Randles-Ševčík (Figura 22b). La pendiente de la línea de regresión se utilizó para calcular el área electroactiva de 0.0225 cm^2 . Por otro lado, el área electroactiva del EPC sin modificar fue de 0.0256 cm^2 . Ambas

áreas son muy similares, lo que indica que la mejora en la respuesta voltamperométrica del electrodo modificado con nanopartículas para la oxidación del xantato no se debe a un aumento del área electroactiva, sino a una disminución de la energía de activación para la oxidación del IPX (Trivinho-Strixino et al., 2017). Es importante notar que el área electroactiva del EPC modificado es ligeramente menor que la del electrodo sin modificar, algo que puede parecer contradictorio, pero que sucede comúnmente en electrodos de pasta de carbono debido a la presencia del aglutinante, que tiene propiedades aislantes y puede resultar contraproducente para el desarrollo del proceso electroquímico al reducir la cantidad de sitios activos (Dos Santos et al., 2013).

Para determinar el proceso controlante de la oxidación voltamperométrica del xantato isopropílico (1.5 mmol/L), se midió la intensidad de corriente de pico a diferentes velocidades de barrido, como se muestra en la Figura 22c. El valor de I_p se representó gráficamente en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido según la ecuación de Randles-Ševčík como se muestra en la Figura 22d. Para esta relación lineal, se obtuvo un R^2 de 0.9781, lo que sugiere que no existe un control difusivo completo del proceso electroquímico. El gráfico del logaritmo de I_p frente al logaritmo de la velocidad de barrido se muestra en la Figura 22e. La pendiente de la gráfica resultó ser 0.74, cercana a 0.75, lo que confirma que existe un control mixto de adsorción-difusión (Pamuk et al., 2013; Taşdemir et al., 2010).

Los gráficos de Nyquist del EPC y del EPC+TiO₂ presentados en la Figura 22f muestran una forma semicircular a frecuencias altas y medianas, con una sección lineal en la región de bajas frecuencias. El circuito equivalente ajustado a ambos electrodos está formado por la resistencia de disolución (R_s), un elemento de fase constante (Q) asociado a la capacitancia de la doble capa eléctrica, considerando los efectos de rugosidad, la resistencia de transferencia de carga en la interfase electroquímica (R_{ct}) y un elemento de Warburg (W) asociado al transporte de masa del analito por difusión a bajas frecuencias.

La Tabla 4 muestra los valores obtenidos del ajuste a un circuito equivalente para los parámetros de la interfase. El valor de R_s con el electrodo sin modificar ($196.2 \pm 43.3 \Omega$) es similar al obtenido con el electrodo modificado ($130.1 \pm 1.4 \Omega$), lo cual se debe a que en ambos casos se trata de la misma disolución en el mismo medio electrolítico. El parámetro n asociado al elemento de fase constante (CPE) es cercano a 1 en ambos electrodos, lo que permite asociarlo a la capacitancia de la doble capa electroquímica (Yan et al., 2018). Un elemento muy importante es la resistencia a la transferencia de carga. Para el electrodo de grafito sin modificar, R_{ct} es de $319.0 \pm 10.5 \text{ k}\Omega$, mientras que para el electrodo modificado con nanopartículas de TiO₂, R_{ct} es de $103.2 \pm 1.6 \text{ k}\Omega$. El valor más bajo de R_{ct} para el electrodo modificado indica una menor resistencia en la interfase electroquímica para la transferencia de electrones de la solución al material conductor, lo que explica la mayor intensidad de corriente de pico observada en el caso del electrodo modificado con nanopartículas debido a una disminución de la energía de activación. El valor del estadístico chi-cuadrado para el

electrodo de grafito es 0.0096, mientras que el del electrodo modificado es 0.0017; ambos se consideran aceptables.

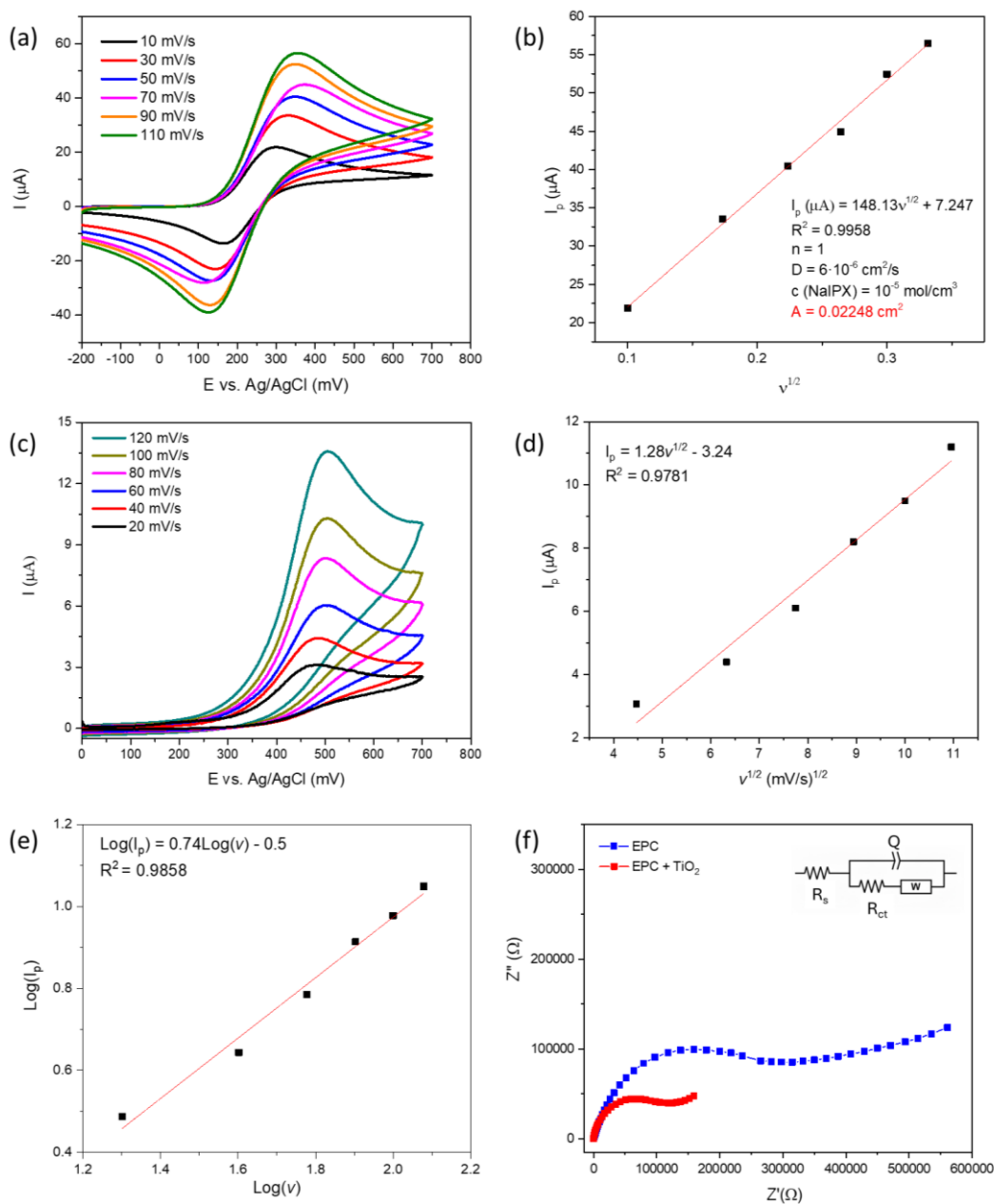


Figure 22. (a) Voltamperogramas cíclicos para ferrocianuro de potasio 10 mmol/L en KNO₃ 1 mol/L a diferentes velocidades de barrido de 10 a 110 mV/s, (b) Gráfico de intensidad de corriente de pico contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para ferrocianuro de potasio, (c) Voltamperogramas cíclicos para una solución de NaIPX 1.5 mmol/L a diferentes velocidades de barrido de 20 a 120 mV/s, (d) Gráfico de intensidad de corriente de pico contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para la solución de NaIPX 1.5 mmol/L, (e) Gráfico del logaritmo de la intensidad de corriente de pico contra el logaritmo de la velocidad de barrido para la solución de NaIPX 1.5 mmol/L, (f) Gráficos de Nyquist para el electrodo de grafito sin y con modificación con

nanopartículas de TiO₂ en una solución de NaIPX de 1 mmol/L, se ha representado el circuito equivalente para ambos gráficos.

Tabla 4. Parámetros electroquímicos y estadístico chi-cuadrado para el EPC y el EPC+TiO₂ obtenidos a partir del ajuste de los gráficos de Nyquist a un circuito equivalente.

Parámetro	EPC	EPC+TiO ₂
R _s (kΩ)	196.2±43.3	130.1±1.4
C (nF)	408.0±15.7	257.0±4.3
n	0.78	0.87
R _{ct} (kΩ)	319±10.5	103.2±1.6
W (S·sec ^{0.5})	239.3±19.1	75.7±3.4
χ ²	0.0096	0.0017

R_s: Resistencia de la solución, C: Capacitancia de la doble capa eléctrica, n: Exponente de fase del elemento de fase constante, R_{ct}: Resistencia a la transferencia de carga, W: Coeficiente de Warburg, χ²: Chi-cuadrado

La Figura 23a muestra una micrografía electrónica de barrido de la superficie del EPC, mientras que la Figura 23b corresponde al electrodo modificado. En ambos casos se observa una morfología en forma de hojuelas, típica del grafito. Sin embargo, en el EPC+TiO₂ se observa la presencia de un material en forma de polvo correspondiente al TiO₂ utilizado para la modificación del electrodo. La Figura 23c muestra un mapeo de EDS de Ti, donde se observa que el electrodo modificado presenta una distribución de partículas de TiO₂, responsables de la respuesta electroquímica incrementada al xantato isopropílico. Estos resultados demuestran, a nivel microestructural, la modificación efectiva del EPC por las nanopartículas de TiO₂.

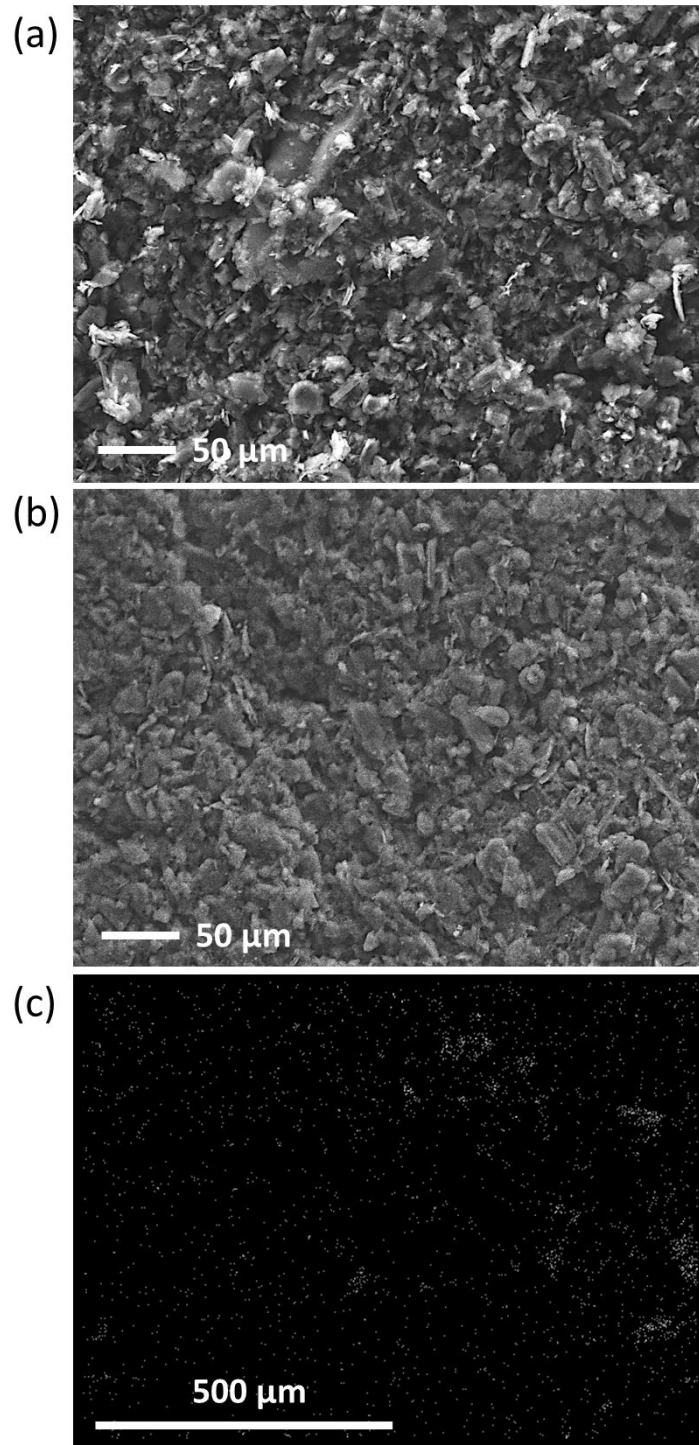


Figura 23. (a) Micrografía electrónica de barrido con electrones secundarios del electrodo de pasta de carbono sin modificar, (b) Micrografía electrónica de barrido del electrodo de pasta de carbono modificado con nanopartículas de TiO_2 obtenidas mediante el método sol-gel, (c) Mapeo de EDS para Ti (puntos blancos) de la superficie del electrodo de pasta de carbono modificado. En las micrografías se observa la morfología en forma de hojuelas que es típica del grafito, material usado en la preparación de los electrodos de pasta de carbono. Después de la modificación de la pasta, la

morfología de hojuelas se conserva, pero se puede apreciar una apariencia en forma de polvillo, que corresponde al nanomaterial de TiO₂. El mapeo de EDS permite identificar el titanio perteneciente al TiO₂ disperso en la superficie del electrodo modificado, lo cual conduce a un incremento de la respuesta electroquímica a xantato isopropílico.

3.5. Sensor electroanalítico para xantato

3.5.1. Intervalo lineal y límites de detección y cuantificación

El intervalo de concentraciones de xantato utilizado en los sistemas de flotación industrial es amplio y depende de varios factores. Antes de la dosificación, a menudo se utilizan soluciones estándar de xantato del orden de 10^{-3} – 10^{-2} mol/L para preparar concentraciones más bajas. Estas soluciones requieren un control analítico debido a la rápida degradación de estos reactivos. Por otro lado, las concentraciones en las celdas de flotación pueden variar entre mmol/L y μ mol/L. Esto depende de factores como el tipo de flotación, el porcentaje del mineral de interés en la mena o la presencia de materiales altamente porosos como el carbón mineral, lo que provoca un aumento en la dosificación de los reactivos de flotación (Ostadrahimi et al., 2021). Además, en un sistema de flotación hay varias celdas con diferentes objetivos, algunas de ellas para aumentar la recuperación y otras para aumentar la ley del concentrado (Pease et al., 2006). Esto hace que la dosificación de xantato sea variable, incluso de una celda a otra, en el mismo circuito de procesamiento. Por último, cuando la determinación del xantato se realiza a la salida del sistema de flotación, en el efluente o en el agua recirculada, las concentraciones son muy bajas, del orden de 10^{-5} mol/L o menos (Muzinda & Schreithofer, 2018). Por lo tanto, un buen método analítico para xantato en muestras de flotación debe presentar un amplio rango lineal, desde mmol/L hasta μ mol/L o menos.

Para obtener una curva de calibración adecuada mediante voltamperometría cíclica, se corrigió el efecto capacitivo en los voltamperogramas mediante la sustracción de la corriente de fondo, como se muestra en la Figura 24. Esta corrección se realizó obteniendo diez voltamperogramas de fondo y generando un voltamperograma promedio de fondo a partir de ellos, el cual se utilizó para la sustracción. Esto permitió definir el pico voltamperométrico de la oxidación del xantato a bajas concentraciones, en el que el efecto de la corriente capacitiva es más significativo y limita la detección mediante la técnica de voltamperometría cíclica. La eficacia de la sustracción de la corriente de fondo en los voltamperogramas cíclicos para aplicaciones analíticas a velocidades de barrido entre 50 y 100 mV/s ha sido demostrada por otros autores (Gumpu et al., 2017; Izadyar et al., 2016). Normalmente, en estos procedimientos se obtiene un voltamperograma de fondo y se sustrae de los voltamperogramas cíclicos. Sin embargo, el procedimiento para obtener un voltamperograma de fondo promedio a partir de varias mediciones no parece haber sido reportado anteriormente; esto le confiere mayor representatividad estadística a la sustracción de fondo, teniendo en cuenta que, en realidad, puede haber variación en las corrientes capacitivas entre

un voltamperograma de fondo y otro, como resultado de los errores aleatorios propios de la técnica.

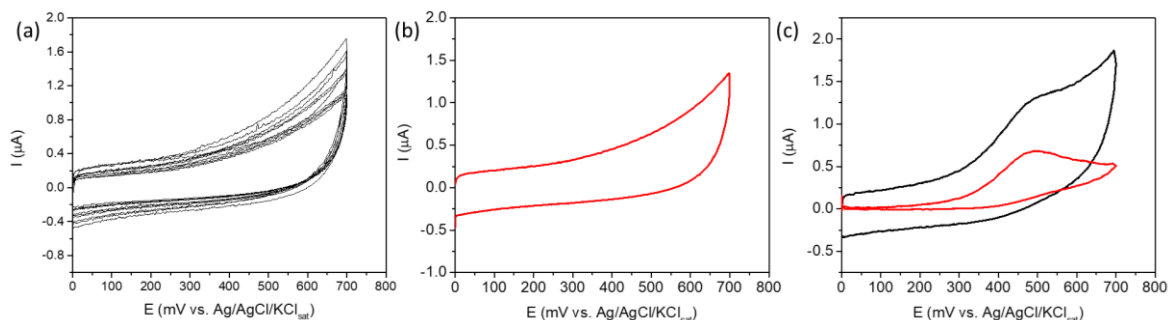


Figura 24. Corrección de corriente de fondo para la curva de calibración mediante voltamperometría cíclica usando el electrodo de pasta de carbono modificado con nanopartículas de TiO_2 para la determinación de xantato: (a) Diez voltamperogramas de fondo, (b) Voltamperograma de fondo promedio, (c) Voltamperograma antes (negro) y después de sustraer el voltamperograma de fondo promedio (rojo).

La curva de calibración tras esta corrección se muestra en la Figura 25. Se observó una respuesta lineal entre $50 \mu\text{mol/L}$ y 10 mmol/L . Se comprobó experimentalmente, como se observa en el gráfico inferior derecho, que el rango lineal para la determinación del xantato mediante el método espectrofotométrico UV a 297 nm está limitado a 0.5 mmol/L , lo que demuestra que la determinación de muestras concentradas se favorece cuando se utiliza el sensor electroquímico propuesto. El límite de detección mediante voltamperometría cíclica para este sensor es de 0.29 mmol/L y el de cuantificación, de 0.94 mmol/L .

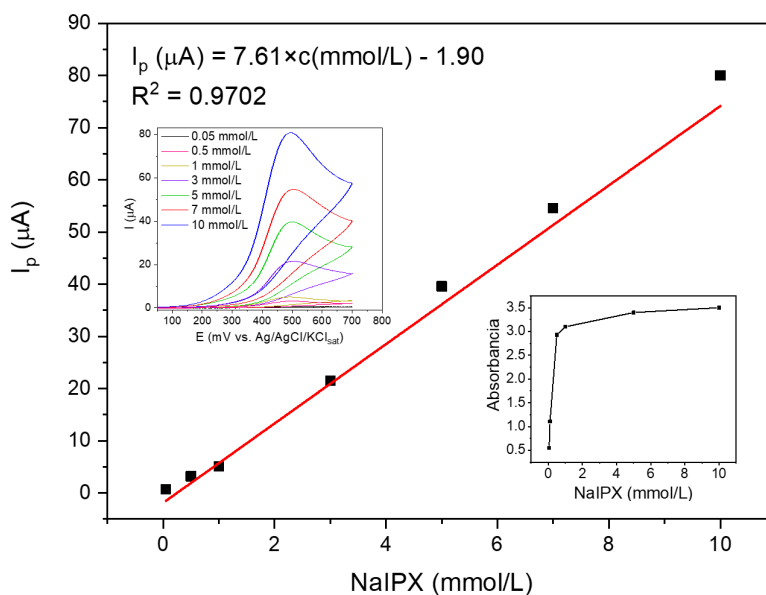


Figura 25. Curva de calibración mediante voltamperometría cíclica para la cuantificación de xantato usando el electrodo de pasta de carbono modificado con nanopartículas de TiO_2 . Gráfico

insertado en la parte superior izquierda: Voltamperogramas cíclicos para diferentes concentraciones de NaIPX. Gráfico insertado en la parte inferior derecha: Curva de calibración para el mismo intervalo de concentraciones de NaIPX pero obtenida mediante espectrofotometría de absorción molecular a 297 nm.

La curva de calibración obtenida por voltamperometría de onda cuadrada para concentraciones de NaIPX entre 5 y 50 $\mu\text{mol/L}$ se muestra en la Figura 26. El límite de detección con esta técnica voltamperométrica es de 1.1 $\mu\text{mol/L}$, mientras que el de cuantificación es de 3.68 $\mu\text{mol/L}$. Esta técnica proporciona un rango cuantitativo a concentraciones más bajas que la técnica cíclica, lo que permite aplicar el sensor a muestras de flotación con bajo contenido de colectores y, especialmente, a muestras ambientales donde sea necesario cuantificar este tipo de sustancias como contaminantes.

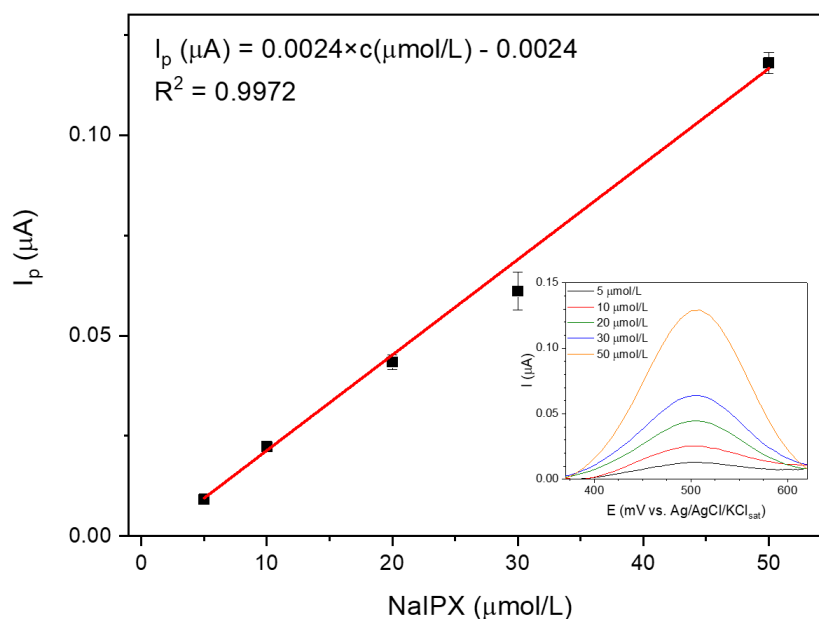


Figura 26. Curva de calibración mediante voltamperometría de onda cuadrada para la cuantificación de xantato usando el electrodo de pasta de carbono modificado con nanopartículas de TiO_2 . Gráfico insertado: Voltamperogramas de onda cuadrada para diferentes concentraciones de NaIPX.

Los resultados de la calibración con ambas técnicas voltamperométricas demuestran que el método electroanalítico para el xantato, utilizando el electrodo modificado con nanopartículas, presenta un intervalo cuantitativo general de 3.68 $\mu\text{mol/L}$ a 10 mmol/L, mucho más amplio que el del método espectrofotométrico. Esto permite varias aplicaciones del sensor desarrollado en el contexto de la flotación de minerales y de su impacto ambiental, desde muestras de procesos de separación hasta el análisis de xantatos residuales en aguas de planta recirculadas y soluciones para la dosificación de reactivo de flotación. El sensor permite el análisis de muestras de suelo y agua en las que puede haber contaminación por

xantato como resultado del procesamiento de minerales. Además, el uso del sensor voltamperométrico reduce el error analítico al no requerir dilución y el tiempo de trabajo experimental para la cuantificación.

3.5.2. Precisión

La repetibilidad es la forma más básica de precisión. Se define como la concordancia entre resultados independientes obtenidos en las mismas condiciones. La concentración de NaIPX se midió 10 veces en una muestra de microflotación, y los resultados indican una dispersión del 3.1%, como se muestra en la Tabla 5. La concentración molar de NaIPX de la muestra de microflotación analizada es 0.51 mmol/L, lo que corresponde a 80.69 mg/L. La Asociación Internacional de Colaboración Analítica Oficial (AOAC, por sus siglas en inglés) establece que el RSD para la repetibilidad en el intervalo de concentración de 10 a 100 mg/L debe estar entre el 7.3% y el 5.3% (AOAC International, 2023). Para cuantificar el xantato, el RSD es inferior al límite inferior establecido por la AOAC, lo que demuestra la excelente repetibilidad del método electroanalítico que emplea el EPC modificado con nanopartículas de TiO₂ obtenidas mediante el método sol-gel.

Tabla 5. Prueba de repetibilidad para la cuantificación voltamperométrica de NaIPX en una muestra de microflotación utilizando el electrodo de pasta de carbono modificado con nanopartículas de TiO₂.

No.	I _p (μA)	c (mmol/L)
1	2.67	0.51
2	2.58	0.49
3	2.58	0.49
4	2.63	0.50
5	2.58	0.49
6	2.67	0.51
7	2.85	0.53
8	2.69	0.51
9	2.90	0.53
10	2.88	0.53
Promedio	2.70	0.51
DE	0.13	0.02
RSD (%)	4.70	3.10

DE: Desviación estándar, RSD: Desviación estándar relativa

La reproducibilidad inter-día (el mismo electrodo modificado, usado en días diferentes) del sensor voltamperométrico para xantato se evaluó durante 30 días para soluciones de 0.5 y 10 mmol/L, como se muestra en la Figura 27. Cada cuantificación se realizó 5 veces. Se observa que los valores de concentración son reproducibles a lo largo de los días. Se realizó una prueba de comparación de múltiples muestras para cada concentración, lo que dio como resultado una razón F de 2.75 con un valor p de 0.0772 para la solución de 10 mmol/L y una

razón F de 1.70 con un valor p de 0.2061 para la solución de 0.5 mmol/L. Dado que los valores p son superiores al nivel de significación de 0.05, se puede asegurar que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las cuantificaciones con un nivel de confianza del 95%. Esto confirma que el sensor proporciona una cuantificación voltamperométrica reproducible durante el tiempo estudiado.

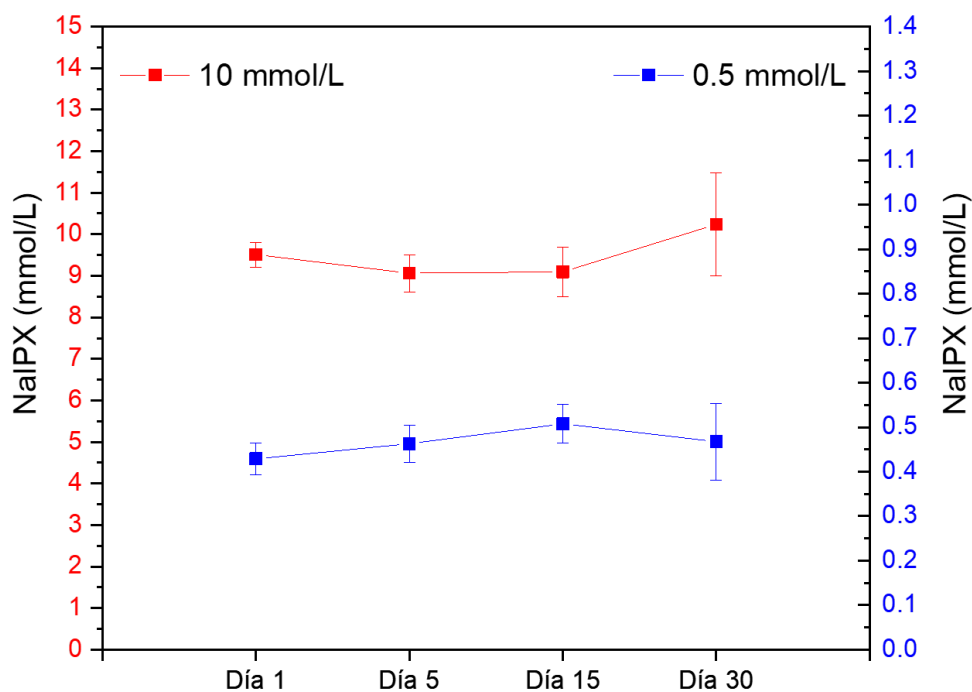


Figura 27. Cuantificación de soluciones de NaIPX de 0.5 y 10 mmol/L durante 30 días mediante el método voltamperométrico utilizando el electrodo de pasta de carbono modificado con nanopartículas de TiO_2 ($N = 5$).

Es importante destacar que la variabilidad de los resultados analíticos obtenidos con el sensor aumenta con el paso de los días. Esto se puede observar en las barras de error (desviaciones estándar) de la Figura 27, que son de 0.30, 0.45, 0.60 y 1.24 mmol/L para 1, 5, 15 y 30 días, respectivamente, en el caso de la solución de 10 mmol/L. Para la solución de 0.5 mmol/L, las desviaciones estándar son de 0.036, 0.041, 0.043 y 0.086 mmol/L para 1, 5, 15 y 30 días, respectivamente. Sin embargo, en un plazo de 30 días, este aumento de la dispersión de los resultados no es estadísticamente significativo en la reproducibilidad de la concentración determinada, tal y como demostró la prueba de comparación de múltiples muestras.

3.5.3. Estudio de interferencias

Los resultados del estudio de interferencia se muestran en la Figura 28. Ni el AXEF ni MIBC tienen efecto significativo mayor a $\pm 5\%$ sobre la intensidad de corriente de pico para la oxidación del xantato isopropílico, lo que indica que estas sustancias no son interferentes

para la detección del analito (Hamid Kargari et al., 2023). Sin embargo, en el caso del DCDTP, se observa en la Figura 28 que, cuando se añaden 500 μL de este colector, la intensidad de corriente de pico se ve afectada significativamente ($1528.23\% > 5\%$), lo que indica un fuerte efecto de interferencia en la señal electroanalítica, en este caso, aumentando la intensidad de pico a un mismo potencial de oxidación. Esto significa que, cuando el ditiofosfato se encuentre en el medio de flotación, es necesario emplear un procedimiento que minimice el efecto de matriz para evitar la interferencia analítica de este colector. Sin embargo, es importante mencionar que cuando se dosificaron solamente 10 μL de DCDTP no hubo efecto interferente. Esto indica que esta sustancia produce un efecto interferente dependiente de la concentración en la que se encuentre en la disolución y que, por tanto, no siempre generará un efecto significativo sobre la intensidad de la corriente de pico del xantato.

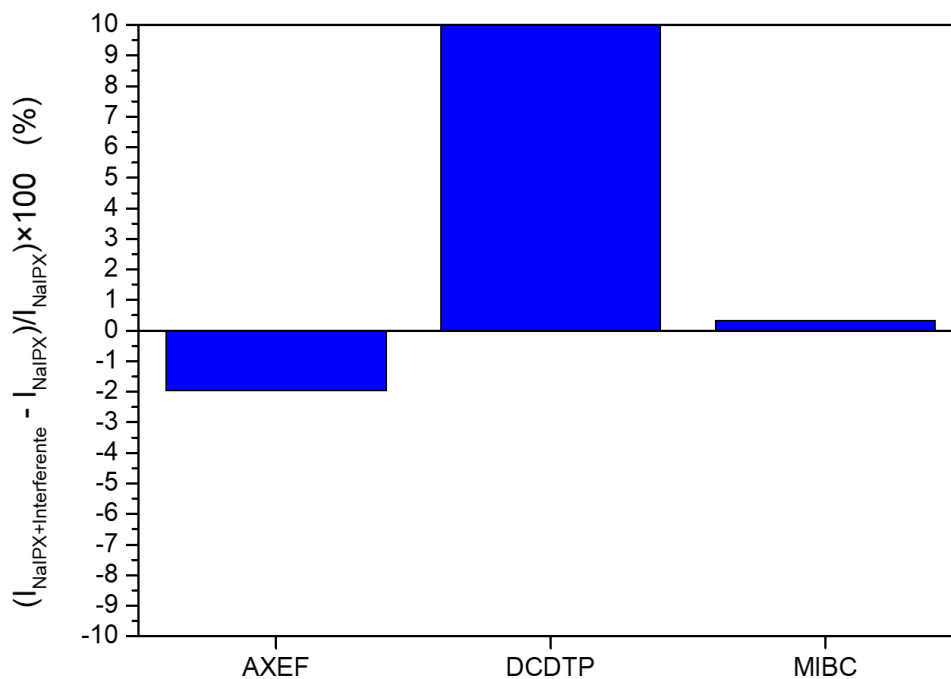


Figura 28. Efecto de la presencia de 500 μL de los colectores AXEF y DCDTP y del espumante MIBC en la intensidad de corriente de pico para la oxidación de NaIPX 0.1 mmol/L.

3.6. Veracidad

Los resultados de la cuantificación de NaIPX en dos muestras de flotación (muestra 1 y muestra 2) mediante el método espectrofotométrico de absorción molecular a 335 nm y el método voltamperométrico con el electrodo de pasta de carbono modificado con nanopartículas de TiO_2 se muestran en la Figura 29. Para el método espectrofotométrico, la muestra de flotación se sometió a una etapa de tratamiento previo, consistente en una filtración a gravedad y, posteriormente, una centrifugación a 2000 rpm durante 3 min. La

prueba *t* pareada, que compara los resultados de la cuantificación de los dos métodos para la muestra 3, arrojó un estadístico *t* de 0.41 y un valor *p* de 0.7040. Para la muestra 4, el estadístico *t* fue de 2.46, con un valor *p* de 0.0694. En ambos casos, dado que el valor *p* es mayor que el nivel de significación de 0.05, se puede concluir que no existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias obtenidas por ambos métodos de cuantificación. Por lo tanto, tanto la espectrofotometría UV como la voltamperometría presentan, estadísticamente, el mismo resultado cuantitativo para el xantato en muestras de flotación de minerales. Esto indica que el método voltamperométrico desarrollado con el sensor optimizado cuantifica el xantato con veracidad. La ausencia de diferencias entre la espectrofotometría y la voltamperometría también indica que no hay efecto de matriz en la determinación electroquímica.

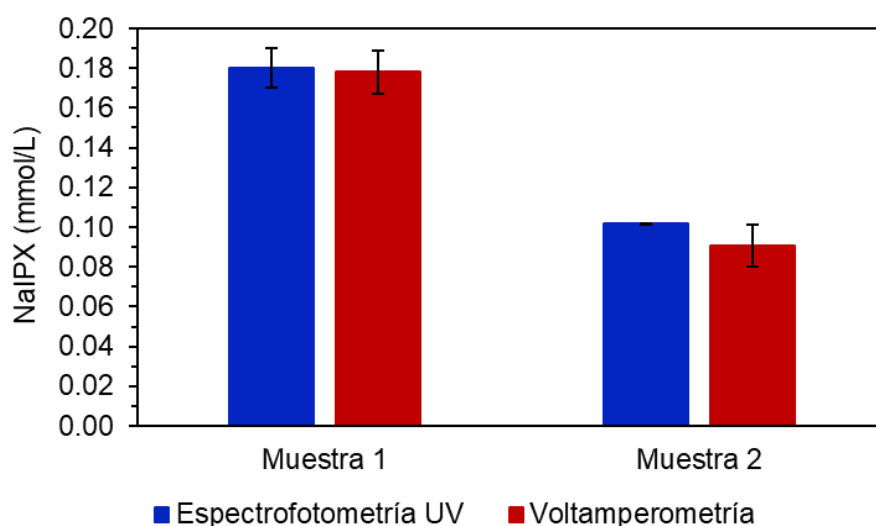


Figura 29. Cuantificación de NaIPX mediante el método espectrofotométrico de absorción molecular a 335 nm y mediante voltamperometría usando el electrodo de pasta de carbono modificado con nanopartículas de TiO₂.

3.7. Conclusiones sobre el sensor electroquímico para xantato

La síntesis de nanopartículas de TiO₂ mediante el método sol-gel, partiendo de isopropóxido de titanio como precursor, permite obtener una fase anatasa con morfología esférica y un diámetro promedio cercano a 20 nm. Las nanopartículas presentan mayor cristalinidad tras tratarlas a 500 °C durante 9 h. La intensidad de la corriente de pico para la oxidación del xantato isopropílico es máxima a pH 10, lo cual es coherente con la estabilidad del xantato a diferentes valores de pH. La cantidad de TiO₂ y el volumen de aceite mineral utilizados en la preparación del electrodo de pasta de carbono son factores críticos para obtener una respuesta electroquímica adecuada. El proceso electroquímico en el electrodo modificado presenta un control mixto de adsorción-difusión. La resistencia a la transferencia de carga del electrodo modificado puede ser hasta tres veces menor que la del electrodo no

modificado. El sensor electroquímico modificado con nanopartículas de TiO_2 permite cuantificar el xantato isopropílico en un amplio rango lineal de concentraciones. El método voltamperométrico, utilizando el nuevo sensor desarrollado en este trabajo, es superior al método espectrofotométrico para la cuantificación de xantato en muestras con alto contenido de sólidos suspendidos. La respuesta electroquímica del analito es estable durante al menos 30 días. Los ditiofosfatos pueden interferir con la respuesta del sensor en función de su concentración. La cuantificación voltamperométrica mediante el sensor propuesto es precisa, lo que permite su aplicación a muestras reales de flotación de minerales.

Capítulo IV: Sensor electroquímico para la cuantificación de ditiofosfato basado en nanopartículas de TiO₂ obtenidas por un método verde

Teniendo en cuenta que las nanopartículas de TiO₂ obtenidas mediante el método sol-gel demostraron un fuerte efecto electrocatalítico en la oxidación de ditiofosfatos según los resultados del Capítulo III, se desarrolló un sensor electroquímico basado en este nanomaterial, obtenido mediante un método verde. Para ello, se obtuvo un extracto de *Aloe vera*, que se utilizó como fuente de moléculas reductoras naturales para la síntesis a partir de una sal de titanio.

Los métodos verdes son más amigables con el medio ambiente. El que se utilizó en este caso, permite la sustitución de reactivos y facilita la precipitación del TiO₂ a partir de la reducción del precursor y la posterior formación del óxido debido a los fitoquímicos de la planta. La selección de este método de síntesis se presentó como una alternativa al TiO₂ previamente utilizado para la detección de xantato isopropílico, el cual fue obtenido mediante el método sol-gel. Este método hidrotermal tradicional implica un mayor tiempo de síntesis y mayor consumo de energía.

4.1. Caracterización de las nanopartículas de TiO₂ obtenidas mediante un método verde con extracto de *Aloe vera*

El difractograma de rayos X del TiO₂ obtenido en este trabajo se muestra en la Figura 30. Se identifican las tres fases cristalinas más comunes del dióxido de titanio: anatasa, rutilo y brookita. Estudios previos han demostrado que el rutilo puede proporcionar una mayor superficie que favorece los procesos interfaciales, mientras que la anatasa tiene un mejor transporte masivo de excitones en la superficie, lo que conduce a una mayor eficiencia catalítica (Hamdan et al., 2020; Luttrell et al., 2014). Aunque los estudios que explican la diferencia en la eficiencia catalítica se han centrado en el efecto fotocatalítico, todas las pruebas sugieren que la composición polimórfica puede ser favorable (Bourikas et al., 2014). El material polimórfico evita el tratamiento térmico prolongado de al menos 5 h para la transformación de la fase cristalina, lo que contribuye al carácter ecológico del método al ahorrar energía.

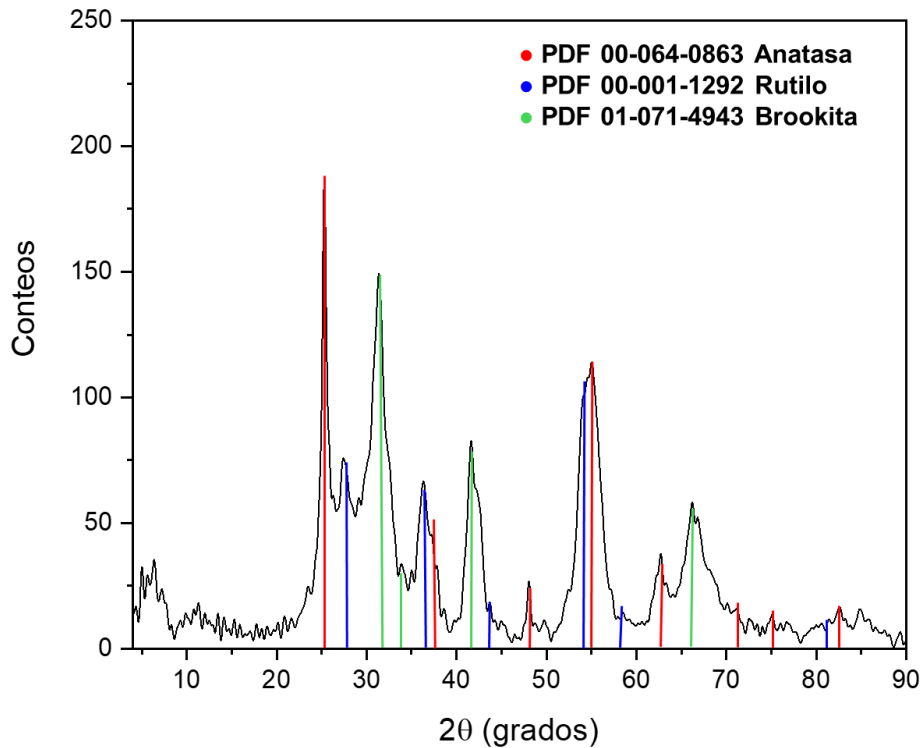


Figura 30. Difractograma de rayos X para el TiO₂ obtenido usando el extracto de *Aloe vera*.

En la Figura 31a se muestra una micrografía electrónica de transmisión del TiO₂ obtenido. Se observa la presencia de abundantes nanopartículas de morfología esférica, lo que indica que la síntesis da lugar a un alto rendimiento de nanomaterial. La Figura 31b muestra una micrografía a un mayor aumento, en la que se puede definir con mayor precisión la morfología esférica. El histograma de frecuencia, junto con la curva de distribución de tamaños, se muestra en la Figura 31c, donde se observa que las nanopartículas presentan una baja dispersión de tamaños. La dispersión de tamaños es comparable a la reportada por Olcay et al. (2024), que va de 5 a 35 nm. El diámetro promedio de las nanopartículas obtenidas en el presente trabajo es de 10.08 ± 4.54 nm. Estas nanopartículas presentaron tamaño promedio menor (aproximadamente la mitad) al que tuvieron las nanopartículas del mismo material obtenidas mediante el método sol-gel presentado en el Capítulo III. Esto demuestra la superioridad del método de síntesis verde en cuanto a la dispersión de las nanopartículas durante el proceso de obtención, justamente por el efecto estabilizador que tienen los fitoquímicos de la planta, lo cual evita la agregación durante el crecimiento del nanomaterial.

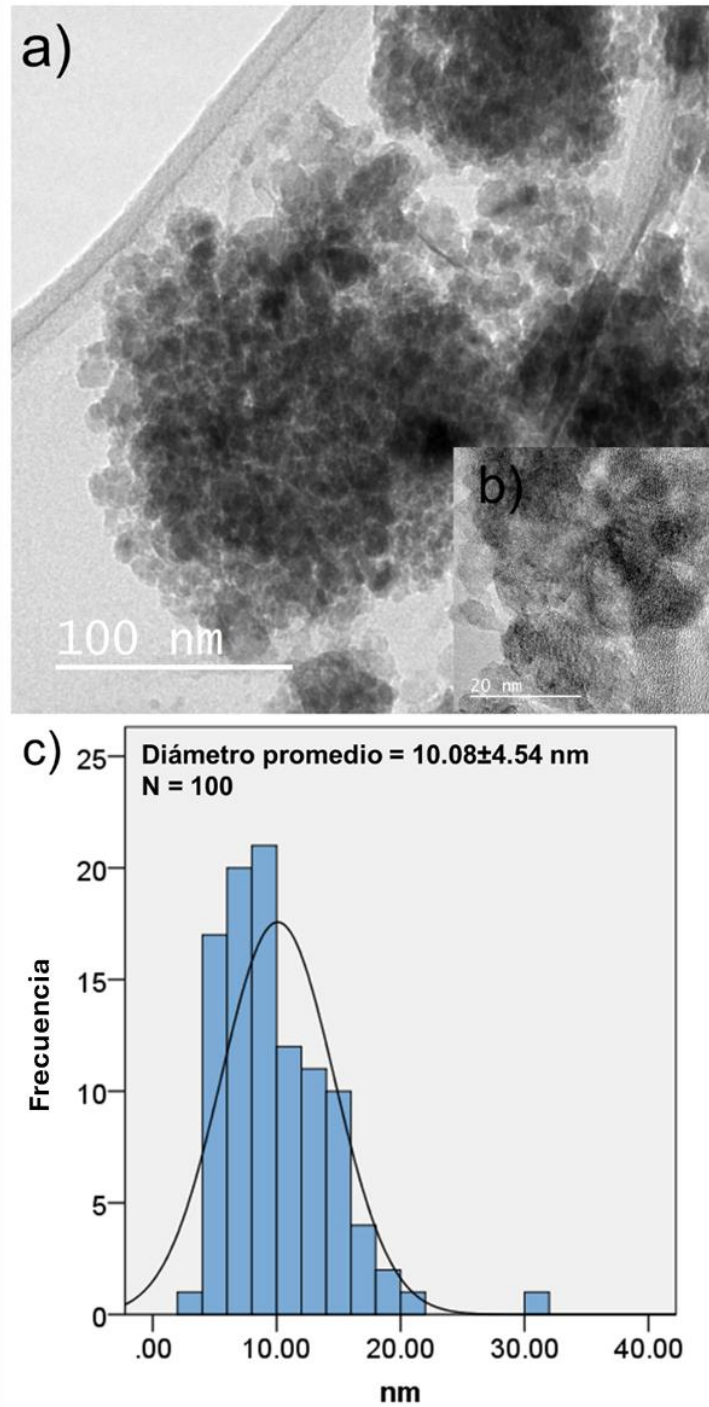


Figura 31. (a) Micrografía electrónica de transmisión del material de TiO_2 obtenido usando el extracto de *Aloe vera*, (b) Micrografía electrónica de transmisión del material de TiO_2 a mayor aumento, (c) Histograma de frecuencias de tamaño (diámetro) para 100 nanopartículas. En las micrografías se observan abundantes nanopartículas agregadas con morfología esferoidal, que presentan tamaño promedio de 10.08 ± 4.54 nm.

4.2. Estudio de la respuesta electroquímica a ditiofosfato

La Figura 32 muestra los voltamperogramas cíclicos de una solución de DCDTP a 5.4 mmol/L y pH 12, utilizando el EPC y el EPC+TiO₂, en la ventana de potenciales de 0 a 1000 mV. Se observa un pico anódico a 437.98 mV para el EPC y otro a 572.93 mV para el EPC+TiO₂, asociados a la oxidación del ditiofosfato. No se observa ningún pico catódico en ninguno de los dos electrodos, lo que indica que la oxidación es un proceso irreversible.

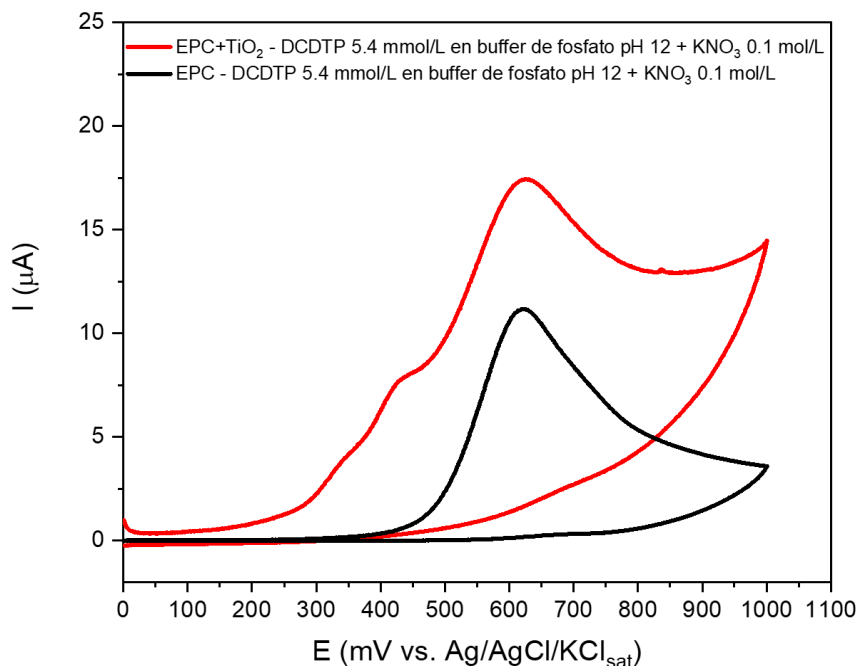
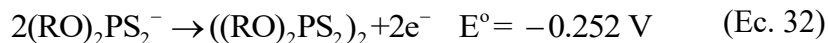


Figura 32. Voltamperogramas cíclicos para el electrodo de pasta de carbono sin y con modificación con nanopartículas de TiO₂ en una solución de DCDTP 5.4 mmol/L en buffer de fosfato pH 12 y KNO₃ 0.1 mol/L. Velocidad de barrido: 50 mV/s.

La reacción de oxidación electroquímica de los ditiofosfatos de alquilo (o arilo) en medio alcalino, como el de este trabajo (pH 12), se produce según la ecuación 32, que es similar a la de los xantatos, donde el mecanismo implica pasos de adsorción monoelectrónica que conducen al dixantógeno de alquilo (Woods, 1971). En el caso de un ditiofosfato, el producto es un dímero con la fórmula química ((RO)₂PS₂)₂ (Groot, 1984).



Por otro lado, la Figura 33 muestra la intensidad de corriente de pico frente al pH, en el intervalo de 1 a 12, para la solución de DCDTP a 5.4 mmol/L. La intensidad de corriente es prácticamente constante entre pH 1 y 3, luego aumenta a pH 4 y permanece prácticamente constante hasta pH 7. A pH 8, la intensidad de la corriente de pico disminuye hasta que se

vuelve constante a pH 11 y 12. A partir de estos resultados, se eligió un pH de 7 para el desarrollo del método electroanalítico.

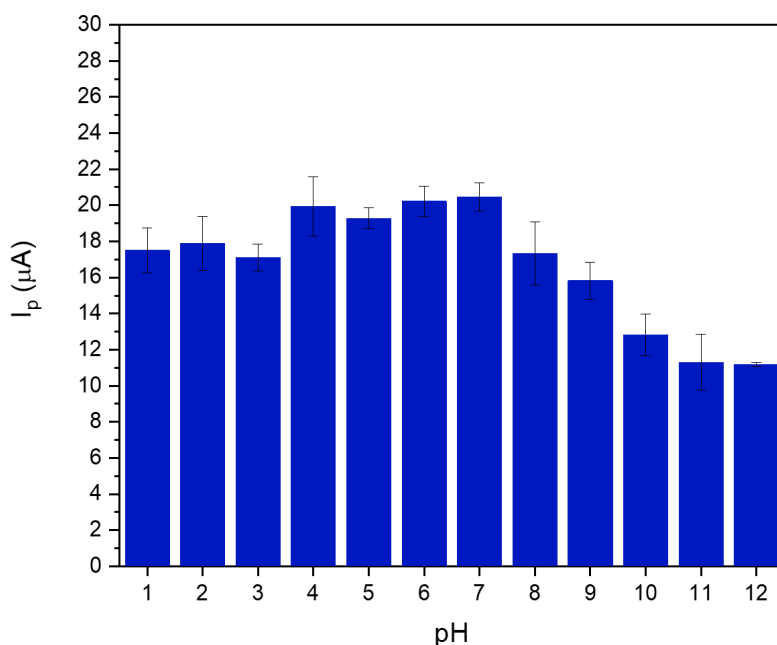


Figura 33. Intensidad de corriente de pico de voltamperogramas cíclicos para una solución de DCDTP de 5.4 mmol/L a diferentes valores de pH en el intervalo de 1 a 12.

4.3. Caracterización de la interfase electroquímica

La Figura 34a muestra los voltamperogramas cíclicos de una solución de ferrocianuro de potasio a 10 mmol/L a diferentes velocidades de barrido. Se observa un aumento de las corrientes de pico anódicas y catódicas a medida que aumenta la velocidad de barrido. La Figura 34b muestra la relación lineal entre la intensidad de corriente de pico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido según la ecuación de Randles-Ševčík (Bard et al., 2022). Este gráfico permite determinar el área electroquímicamente activa a partir de la pendiente, que resultó ser de 0.036 cm^2 . Esta área es mayor que la obtenida mediante el mismo procedimiento para el EPC sin modificar, que fue de 0.026 cm^2 . Esto indica que las nanopartículas de TiO_2 incrementan la superficie electroactiva del electrodo. Se sabe que las nanopartículas en general tienen un área superficial elevada, incluidas las sintetizadas mediante métodos ecológicos (Rajaram et al., 2023). El aumento del área electroactiva observado en este electrodo, atribuido a la presencia de las nanopartículas, no se presentó en el electrodo modificado con TiO_2 obtenido mediante el método sol-gel. Este comportamiento podría estar relacionado con una mayor área superficial de las nanopartículas sintetizadas por el método verde en comparación con las obtenidas por sol-gel. Esta hipótesis se sustenta en el hecho de que el nanomaterial verde presenta un tamaño promedio de partícula

aproximadamente igual la mitad del observado para el material preparado por el método sol-gel. No obstante, esta suposición debe ser confirmada mediante caracterizaciones experimentales adicionales.

Por otro lado, la Figura 34c muestra los voltamperogramas cíclicos para una solución de DCDTP de 5.4 mmol/L a diferentes velocidades de barrido. La intensidad de corriente de pico para la oxidación del ditiofosfato aumenta al incrementar la velocidad de barrido de 20 a 120 mV/s. La Figura 34d muestra el gráfico del logaritmo de la corriente de pico frente al logaritmo de la velocidad de barrido. Estos gráficos proporcionan información sobre el proceso controlante al alcanzar la corriente de pico. En este caso, dado que la pendiente de la línea de regresión es 0.73, muy cercana a 0.75, se puede concluir que se trata de un proceso con control mixto de adsorción-difusión (Pamuk et al., 2013). Esto significa que la velocidad de oxidación del DCDTP en la interfase electroquímica depende de la velocidad de difusión del analito y de la velocidad de adsorción en la superficie del electrodo.

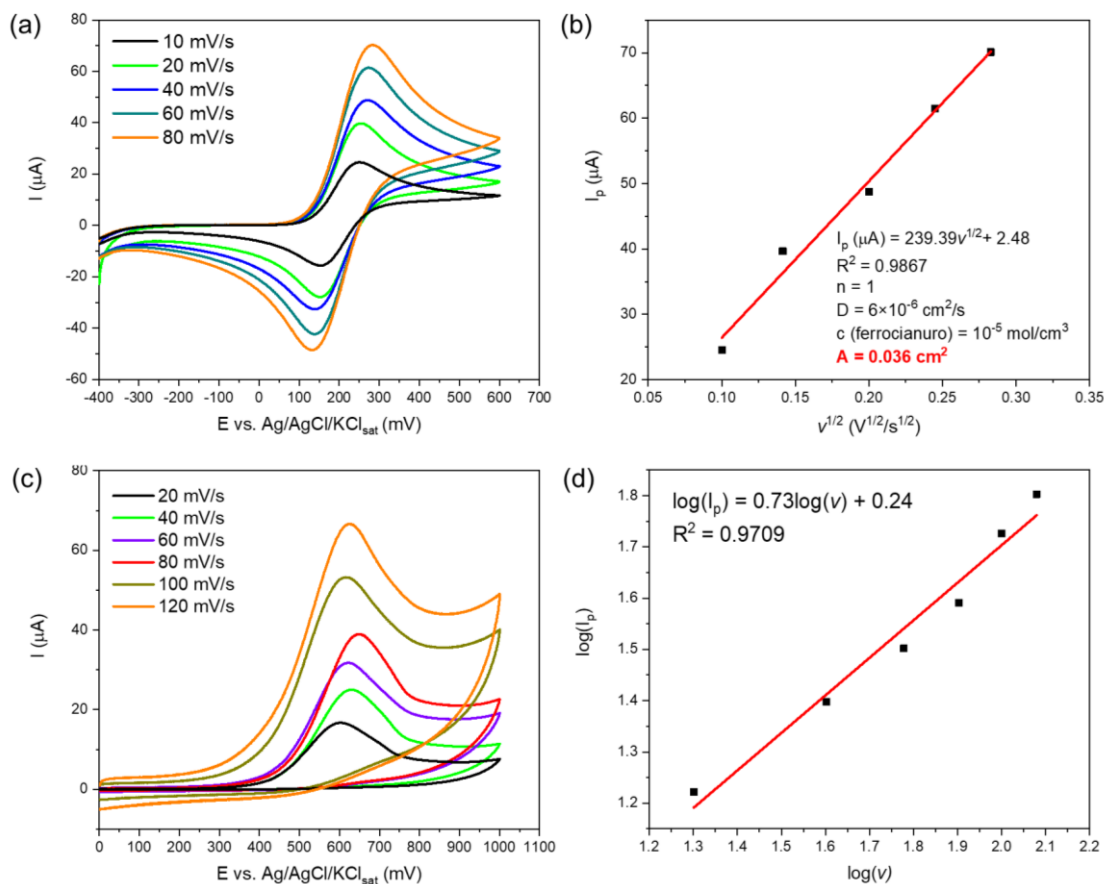


Figure 34. (a) Voltamperogramas cíclicos para ferrocianuro de potasio 10 mmol/L en KNO_3 1 mol/L a diferentes velocidades de barrido de 10 a 80 mV/s, (b) Gráfico de intensidad de corriente de pico contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para ferrocianuro de potasio, (c) Voltamperogramas cíclicos para una solución de DCDTP 5.4 mmol/L a diferentes velocidades de

barrido de 20 a 120 mV/s, (d) Gráfico del logaritmo de la intensidad de corriente de pico contra el logaritmo de la velocidad de barrido para la solución de DCDTP 5.4 mmol/L.

La Figura 35 muestra los gráficos de Nyquist resultantes de los estudios de espectroscopía de impedancia tanto para el EPC como para el EPC+TiO₂. En el gráfico se ha incluido el circuito equivalente, cuyo ajuste se representa como una línea continua. El circuito consiste en la resistencia de la disolución en serie con una combinación paralela de un elemento de fase constante, que, como se mencionó antes, generalmente está asociado a la capacitancia de la doble capa eléctrica, y la resistencia a la transferencia de carga. Además, se incluyó un elemento Warburg en la rama faradaica del circuito, que simula la resistencia a la transferencia de masa. El uso de un elemento de fase constante en lugar de un condensador puro se debe a que, en el primer caso, se consideran efectos no ideales, como la rugosidad de la superficie del electrodo (Lazanas & Prodromidis, 2023; S. Wang et al., 2021). En la Figura 35 se observa un alto grado de concordancia entre los datos experimentales y los simulados para ambos electrodos.

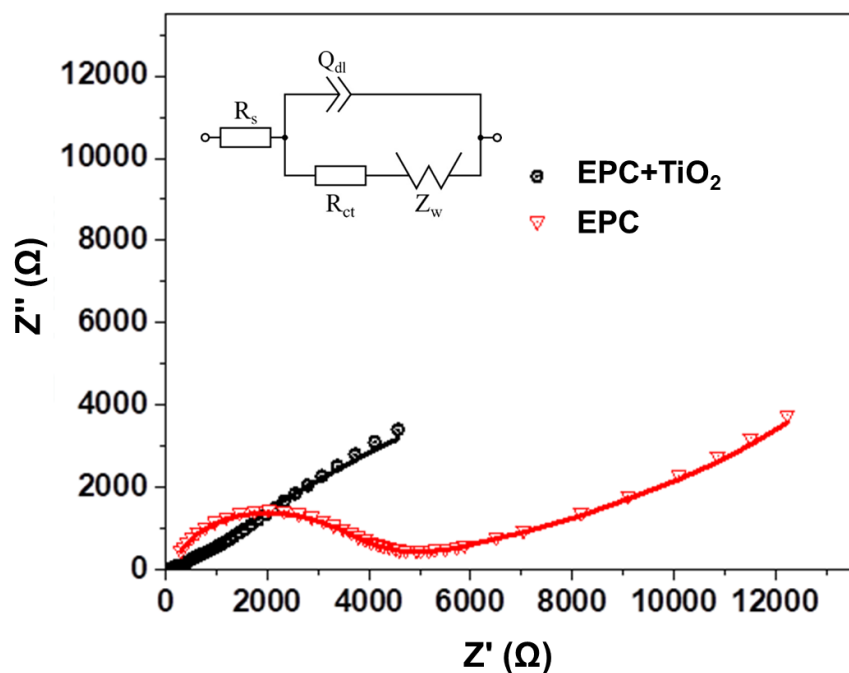


Figura 35. Gráficos de Nyquist para el electrodo de grafito sin y con modificación con nanopartículas de TiO₂ en una solución de ferrocianuro de potasio de 0.1 mmol/L, se ha representado el circuito equivalente para ambos gráficos.

A partir de los resultados, se calcularon los parámetros electroquímicos presentados en la Tabla 6. Se puede verificar que el valor de R_{ct} disminuye drásticamente tras modificar el electrodo con nanopartículas de TiO₂. Esto indica que las nanopartículas mejoran la transferencia de electrones en la interfase electroquímica debido a un efecto electrocatalítico, adicionalmente al incremento del área electroactiva previamente comprobado. Por lo tanto,

el proceso faradaico implicado en la determinación del ditiofosfato se ve favorecido desde el punto de vista cinético, considerando que la intensidad de la corriente expresa la cantidad de carga por unidad de tiempo, como se mencionó (Bard et al., 2012, 2022). Este comportamiento también puede observarse en el gráfico de Nyquist generado (Figura 35), ya que el diámetro del semicírculo es equivalente a R_{ct} . Se observa que el semicírculo del EPC+TiO₂ presenta un diámetro menor que el registrado con el electrodo sin modificar.

En la Tabla 6 también se puede observar que el valor de n asociado al elemento de fase constante en ambos electrodos es cercano a 1.0, lo que indica que se trata de un elemento capacitivo (Ikeuba et al., 2024). Por lo tanto, Q puede asociarse efectivamente con la capacitancia de la doble capa eléctrica. La Tabla 6 muestra otros parámetros electroquímicos, como la magnitud del coeficiente de Warburg y la capacitancia calculada a partir de Q . Además, el valor de chi-cuadrado, debido a su bajo valor, valida los parámetros calculados para ambos electrodos, lo que indica un bajo error en el ajuste.

Tabla 6. Parámetros electroquímicos y estadístico chi-cuadrado para el EPC y el EPC+TiO₂(verde) obtenidos a partir del ajuste de los gráficos de Nyquist a un circuito equivalente.

Parámetro	EPC	EPC+TiO ₂
R_s (Ω)	$9.87 \times 10^{-3} \pm 1.25 \times 10^{-6}$	$1.56 \times 10^{-1} \pm 4.90 \times 10^{-2}$
Q ($S \cdot sec^n$)	$3.49 \times 10^{-6} \pm 6.12 \times 10^{-8}$	$2.18 \times 10^{-8} \pm 7.30 \times 10^{-1}$
n	0.70	0.73
R_{ct} (Ω)	4298 ± 8.53	530.1 ± 4.08
W ($S \cdot sec^{0.5}$)	$6.53 \times 10^{-5} \pm 1.42$	$3.62 \times 10^{-4} \pm 0.54$
C (F)	5.77×10^{-7}	1.79×10^{-7}
χ^2	0.00300	0.00031

Los valores \pm se expresan en %, R_s : Resistencia de la solución, Q : Elemento de fase constante, C : Capacitancia de la doble capa eléctrica, n : Exponente de fase del elemento de fase constante, R_{ct} : Resistencia a la transferencia de carga, W : Coeficiente de Warburg, χ^2 : Chi-cuadrado

La Figura 36a muestra una micrografía electrónica de barrido del EPC sin modificar; se observa una superficie bastante homogénea, con algunas partículas que deben asociarse a impurezas del grafito, como silicatos. Sin embargo, en la Figura 36b se observan partículas en tono blanco y de diferentes tamaños en el EPC+TiO₂, correspondientes a las nanopartículas agregadas del dióxido de titanio. Esto se puede comprobar en la Figura 36c, donde se observa un mapeo de rayos X del titanio, lo que permite identificar este elemento disperso en toda la superficie del electrodo, lo que confirma la modificación efectiva del EPC con el nanomaterial de titanio.

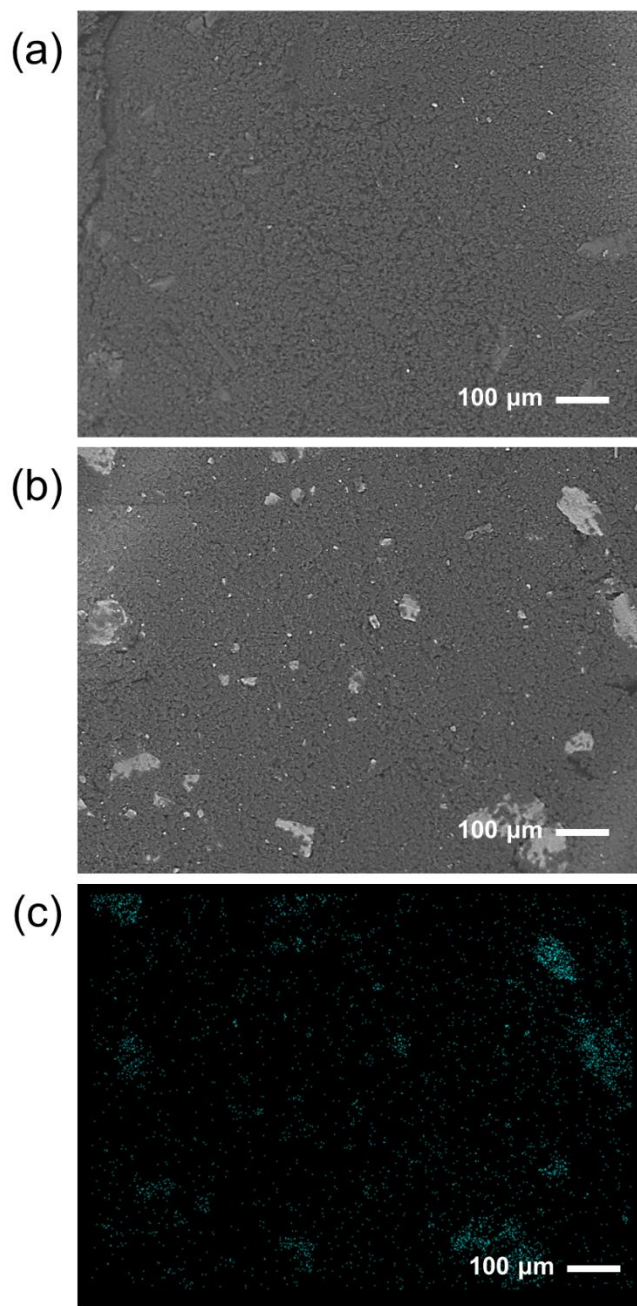


Figura 36. (a) Micrografía electrónica de barrido con electrones secundarios del electrodo de pasta de carbono sin modificar, (b) Micrografía electrónica de barrido del electrodo de pasta de carbono modificado con nanopartículas de TiO_2 obtenidas mediante un método verde, (c) Mapeo de EDS para Ti (puntos verdes) de la superficie del electrodo de pasta de carbono modificado. Las micrografías permiten observar las diferencias de la superficie del electrodo de pasta de carbono debido a la presencia del material modificador de TiO_2 después de la modificación de la pasta, lo cual es notable por las partículas de tono blanco. El mapeo de EDS permite observar el nanomaterial disperso en la superficie del electrodo, incluso en las zonas donde la observación de la micrografía no permite identificar la presencia de este modificador.

4.4. Sensor electroanalítico para ditiofosfato

4.4.1. Rango lineal, límite de detección y límite de cuantificación

El rango de respuesta cuantitativa es uno de los parámetros de rendimiento analítico más importantes de un método químico. Las técnicas de voltamperometría de pulso son conocidas por su capacidad para discriminar la corriente capacitiva, lo que aumenta significativamente la respuesta electroquímica a bajas concentraciones. Por esta razón, la calibración para la cuantificación de DCDTP se realizó mediante la técnica de voltamperometría de onda cuadrada. En primer lugar, se optimizó la respuesta mediante una metodología de un factor a la vez, considerando los parámetros del pulso de potencial. La Figura 37a muestra las intensidades de corriente máxima obtenidas mediante voltamperometría de onda cuadrada para frecuencias de pulso de 10, 25 y 50 Hz, manteniendo constantes el paso de potencial (1 mV) y la amplitud (5 mV). En este caso, se obtuvo la intensidad de corriente de pico más alta a 50 Hz, que se utilizó para las siguientes pruebas. La Figura 37b muestra las intensidades de corriente máxima para pasos de potencial de 1, 2 y 3 mV, manteniendo la frecuencia anterior y la amplitud del pulso en 5 mV. La corriente más alta se obtuvo con 1 mV, por lo que se seleccionó este valor. La Figura 37c muestra la prueba de amplitudes de pulso de 5, 10 y 25 mV, donde se observa que la mejor respuesta se obtuvo a 25 mV. A partir de estos resultados, se seleccionaron una frecuencia de 50 Hz, un paso de potencial de 1 mV y una amplitud de pulso de 25 mV como parámetros de pulso para la calibración y la determinación electroanalítica del ditiofosfato mediante voltamperometría de onda cuadrada.

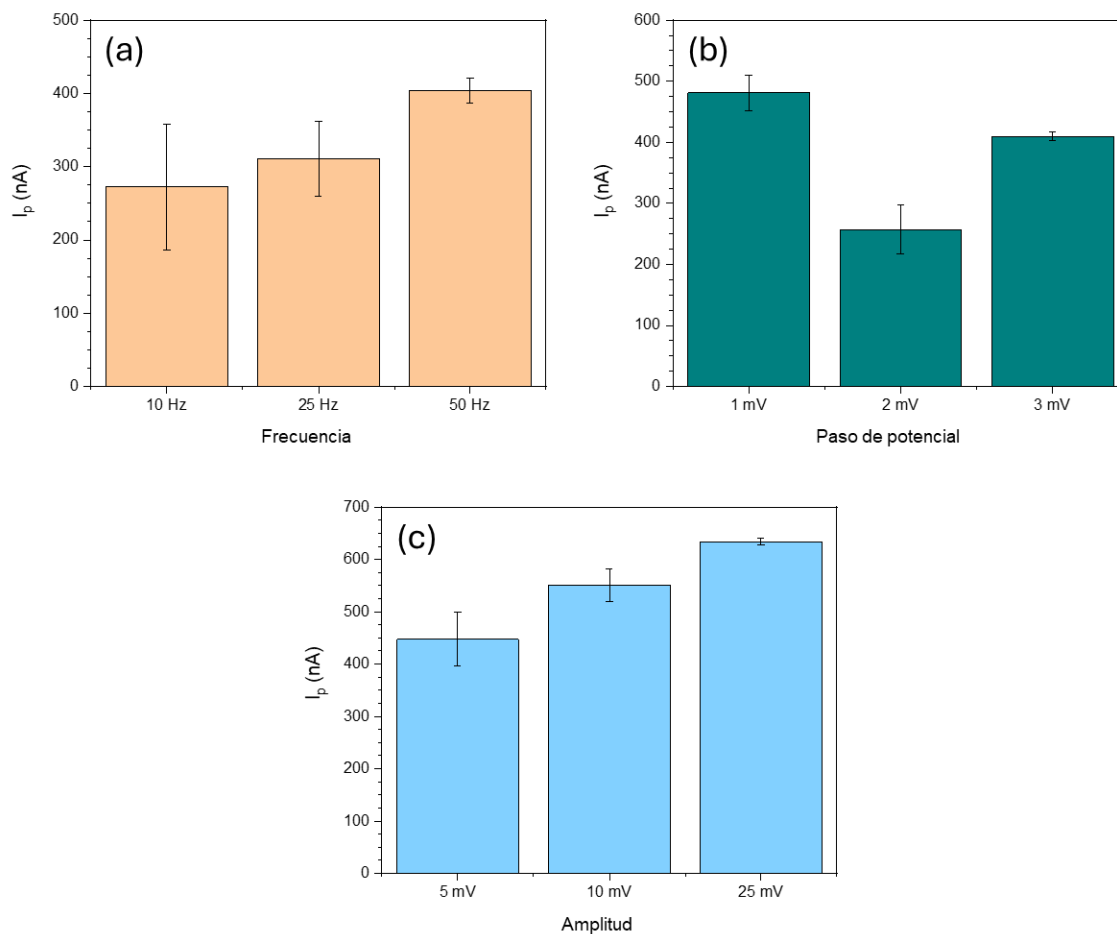


Figura 37. Optimización de la intensidad de la corriente de pico para ditiofosfato mediante voltamperometría de onda cuadrada: (a) Efecto de la frecuencia del pulso manteniendo el paso de potencial en 1 mV y la amplitud del pulso en 5 mV, (b) Efecto del paso de potencial manteniendo la frecuencia en 50 Hz y la amplitud del pulso en 5 mV, (c) Efecto de la amplitud del pulso manteniendo la frecuencia en 50 Hz y el paso de potencial en 1 mV.

La Figura 38 muestra los voltamperogramas de onda cuadrada en el rango de 5 a 150 $\mu\text{mol/L}$, en los que la corriente de pico aumenta con la concentración de DCDTP. Se muestra la curva de calibración con un R^2 de 0.9939, lo cual es aceptable para un método electroanalítico. El intervalo lineal del EPC+TiO₂ es más amplio que el reportado para otros métodos electroquímicos de ditiofosfatos que emplean técnicas clásicas, como la polarografía. Por ejemplo, utilizando polarografía de pulso diferencial, la cuantificación del dietil ditiofosfato se logró en un intervalo lineal limitado de aproximadamente 30 a 80 $\mu\text{mol/L}$ a -400 mV, aunque el rango de respuesta se amplió a poco más de 120 $\mu\text{mol/L}$ en una relación no lineal; en cualquier caso, el intervalo de respuesta es más limitado que el obtenido en nuestro trabajo. Para la cuantificación del difenil ditiofosfato, la mejor relación lineal se obtuvo entre 10 y 40 $\mu\text{mol/L}$ a -850 mV, aunque el rango puede extenderse de forma no lineal hasta 100 $\mu\text{mol/L}$ (Leppinen & Vahtila, 1986). Incluso en el caso del intervalo cuantitativo más amplio, es más corto que el obtenido mediante voltamperometría de onda cuadrada en este trabajo. El

método tradicional para la determinación rápida y económica de los ditiofosfatos orgánicos es la espectrofotometría de absorción molecular UV-visible. En este trabajo, la cuantificación del DCDTP mediante espectrofotometría UV-visible directa se logró en el rango lineal de 50 $\mu\text{mol/L}$ a 1 mmol/L , siendo el sensor propuesto diez veces más sensible para la detección y cuantificación del ditiofosfato.

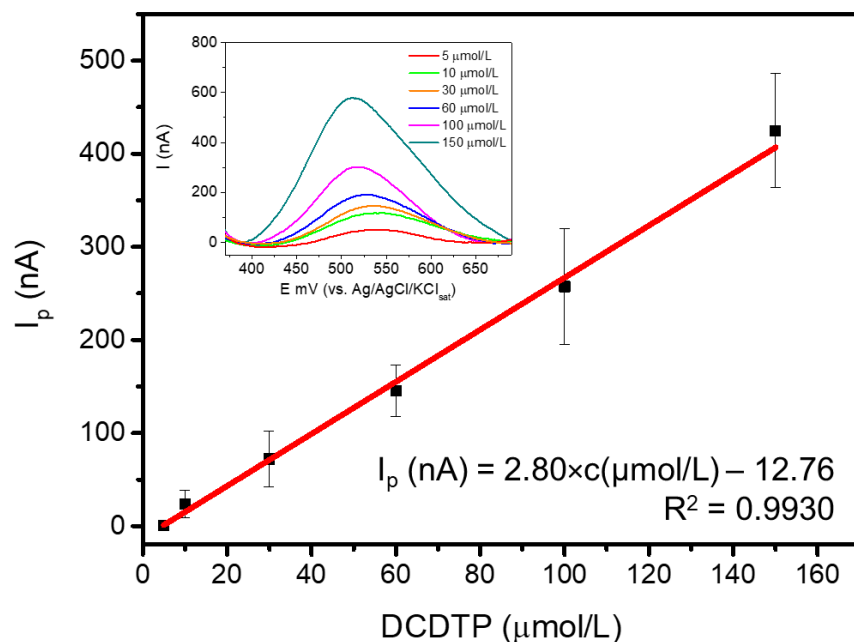


Figura 38. Voltamperogramas de onda cuadrada de soluciones con diferentes concentraciones de DCDTP utilizando el EPC+TiO₂. Inseto: Curva de calibración (N = 3). Electrolito de soporte: buffer de fosfato 0.1 mol/L y KNO₃ 0.1 mol/L, pH 7.0. Frecuencia: 50 Hz, paso de potencial: 1 mV, amplitud de pulso: 25 mV.

El LD para la técnica de voltamperometría de onda cuadrada utilizando el sensor propuesto fue de 1.89 $\mu\text{mol/L}$, mientras que el LQ fue de 6.26 $\mu\text{mol/L}$. No se conocen reportes sobre el desarrollo de sensores voltamperométricos de estado sólido para los ditiofosfatos utilizados en el procesamiento de minerales, ni sobre la contaminación ambiental derivada de esta actividad. Por lo tanto, sólo se pueden hacer comparaciones con cuantificaciones polarográficas, que actualmente están prácticamente abandonadas debido a la toxicidad del mercurio empleado en los electrodos de gota. Sin embargo, para la determinación polarográfica, solo se ha informado el LD para la técnica de stripping catódico, que es de 0.1 $\mu\text{mol/L}$ (Ivaska & Leppinen, 1986). Este LD es de un orden de magnitud inferior al obtenido con el sensor propuesto mediante voltamperometría de onda cuadrada, debido a que el stripping implica una etapa de preconcentración mediante la formación de un complejo Hg-ditiofosfato en el electrodo de gota a un potencial impuesto, lo que provoca intencionalmente una disminución significativa del LD. Este tipo de preconcentración no es posible en el EPC+TiO₂; sin embargo, cabe señalar que, aun sin preconcentración, el LD obtenido

mediante voltamperometría de onda cuadrada evidencia la alta sensibilidad del sensor para la detección de ditiofosfatos. Es muy difícil definir la concentración común de los colectores de sulfhídrido utilizados en los procesos de flotación, ya que en las etapas de separación y concentración de minerales, los reactivos se dosifican en función de la cantidad de mineral presente en la pulpa (g/tonelada). Sin embargo, es importante señalar que los colectores se cuantifican normalmente en pruebas de laboratorio en concentraciones del orden de 10^{-2} a 10^{-5} mol/L, siendo 10^{-4} mol/L la más común (Dhar et al., 2019; Ignatkina et al., 2013; Ikeuba et al., 2024). La concentración de 10^{-2} mol/L suele elegirse para preparar soluciones madre a partir de las cuales se obtienen soluciones de menor concentración para dosificar el colector en la pulpa de flotación (Ignatkina et al., 2013). En el caso de las muestras de suelo y de aguas residuales, las concentraciones pueden variar mucho.

4.4.2. Precisión

La Tabla 7 presenta la prueba de repetibilidad de la cuantificación de DCDTP utilizando el sensor modificado con nanopartículas de TiO_2 . Se puede observar que, para 10 determinaciones en las mismas condiciones, la concentración se limitó a dos valores, 0.10 y 0.11 mmol/L, lo que demuestra que la cuantificación con el sensor es repetible. Sin embargo, el parámetro estadístico que describe la repetibilidad es el RSD y, en este caso, se observa que su valor es del 6.08%. Según la AOAC, para un rango de concentración entre 10 y 100 ppm, el RSD asociado a la repetibilidad del método debe estar entre el 7.3% y el 5.3%, respectivamente (AOAC International, 2023). La concentración media en la prueba de repetibilidad es de 0.10 mmol/L, lo que corresponde a 33.24 ppm ($M = 332.4$ g/mol). En la Tabla 7 se observa que el RSD se encuentra dentro del rango de aceptación establecido. Esto demuestra que el método voltamperométrico que utiliza el EPC+ TiO_2 es repetible conforme a las normas analíticas internacionales.

En este trabajo, se realizó una prueba de reproducibilidad de una solución de DCDTP a 5.4 mmol/L, utilizando el mismo EPC+ TiO_2 durante 30 días. Las mediciones realizadas a los 1, 7, 14, 21 y 30 días dieron como resultado corrientes de pico medias ($N= 5$) de 27.54 ± 4.17 μA , 30.48 ± 2.25 μA , 28.76 ± 2.14 μA , 29.94 ± 2.29 μA y 28.42 ± 2.88 μA , respectivamente. El ANOVA para muestras múltiples arrojó una razón F de 0.86 y un valor p de 0.5027 (> 0.05), lo que indica que no hay diferencias estadísticamente significativas entre los 5 días con un 95% de confianza y confirma la reproducibilidad de la respuesta del sensor.

Tabla 7. Prueba de repetibilidad para la cuantificación de DCDTP utilizando EPC+TiO₂.

Experimento	I _p (nA)	DCDTP (mmol/L)
1	276	0.10
2	310	0.11
3	281	0.10
4	304	0.10
5	278	0.10
6	279	0.10
7	306	0.11
8	279	0.10
9	331	0.11
10	296	0.10
Promedio		0.10
DE		0.01
RSD (%)		6.08

4.4.3. Veracidad

La veracidad del método electroanalítico para el ditiofosfato utilizando el sensor modificado con nanopartículas de TiO₂ se evaluó mediante la comparación con otro método analítico: la espectrofotometría UV-visible con separación previa de los sólidos en suspensión. Se analizaron dos muestras: una procedente de un experimento de flotación y otra, de un extracto líquido de un suelo sintéticamente contaminado con DCDTP. La Tabla 8 muestra los resultados de cinco determinaciones de la muestra de flotación realizadas con ambos métodos, que arrojaron concentraciones promedio muy similares. Una prueba t pareada para la comparación de medias arrojó un valor *p* superior al nivel de significación de 0.05, lo que indica que no hay diferencias estadísticamente significativas entre los dos resultados con un 95 % de confianza.

Tabla 8. Determinación de DCDTP en una muestra de flotación mediante espectrofotometría UV y voltamperometría.

Experimento	DCDTP (mmol/L)	
	UV	Voltamperometría
1	4.48	5.12
2	4.48	4.35
3	4.66	4.11
4	4.93	4.91
5	5.15	4.67
Mean	4.74	4.63
DE	0.29	0.41
<i>Estadístico t = 0.50 Valor p = 0.6440</i>		

Por otro lado, la Tabla 9 presenta el análisis del extracto de suelo contaminado con DCDTP. En este caso, se obtuvieron valores de concentración promedio muy similares. La prueba *t* pareada arrojó un valor *p* mayor que 0.05, lo que indica que no hay diferencias estadísticamente significativas entre los resultados analíticos obtenidos por los dos métodos con un nivel de confianza del 95%. Los resultados del análisis de DCDTP tanto para la muestra de flotación como para el extracto acuoso del suelo demuestran que el sensor modificado es confiable para la determinación de ditiofosfato tanto en el control del proceso de flotación como en la evaluación de la contaminación del agua y del suelo.

Tabla 9. Determinación de DCDTP en un extracto líquido de una muestra de suelo contaminado sintéticamente mediante espectrofotometría UV y voltamperometría utilizando EPC+TiO₂.

Experimento	DCDTP (mmol/L)	
	UV	Voltamperometría
1	2.99	2.51
2	3.15	1.61
3	2.82	1.46
4	2.79	3.19
5	2.80	2.47
Promedio	2.91	2.25
DE	0.16	0.71
<i>Estadístico t = 1.86 Valor p = 0.1362</i>		

Un aspecto importante es que las muestras analizadas en ambos casos (Tablas 8 y 9) presentaban una elevada cantidad de sólidos en suspensión, como se aprecia en la Figura 39. Para el análisis espectrofotométrico de absorción molecular UV-visible, fue necesario realizar etapas de separación de sólidos hasta que la solución quedara completamente transparente al haz de radiación. Sin embargo, el método voltamperométrico no requirió estos pasos; es decir, el análisis se realizó directamente en ambas muestras, con dilución previa. Esto significa que el método electroquímico elimina los pasos de preparación de la muestra, lo que reduce el costo del análisis al eliminar la necesidad de infraestructura de pre-separación. Además, el análisis es mucho más rápido, lo que permite realizar más determinaciones analíticas en un tiempo dado.

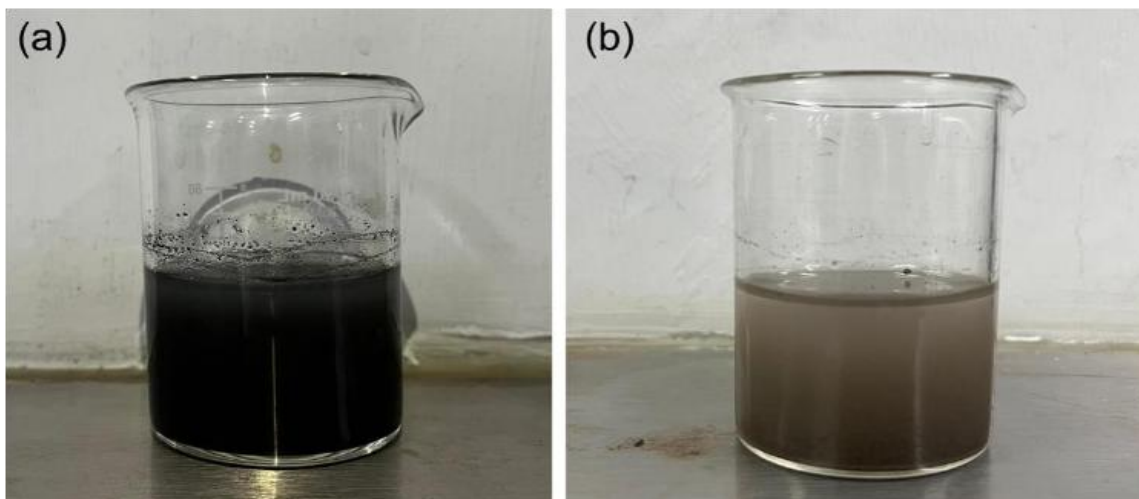


Figura 39. Muestras para la prueba de veracidad: (a) Muestra de flotación, (b) Muestra de extracto de suelo.

4.4.4. Estudio de interferencias

Las interferencias son uno de los principales problemas en las determinaciones analíticas, ya que obligan a establecer procedimientos para corregir su efecto sobre la señal analítica. En este trabajo se evaluó el efecto interferente de dos sustancias utilizadas como reactivos de flotación: NaIPX y DADTC. La Figura 40 muestra el efecto de la presencia de estas sustancias sobre la intensidad de corriente de pico de una solución de DCDTP a 5.4 mmol/L. Los interferentes se evaluaron a 1 mmol/L (NaIPX) y 0.05 mL (DADTC). El ditiocarbamato se muestra como volumen porque era un reactivo líquido. Se observa que el NaIPX no presenta un efecto mayor que $\pm 5\%$; sin embargo, el DADTC tiene un efecto mayor al 55%. Por lo tanto, el ditiocarbamato tiene un efecto interferente muy significativo sobre la corriente de pico del ditiofosfato, lo que da lugar a un resultado analítico de la concentración de DCDTP que se aleja del valor exacto. Sin embargo, es importante mencionar que lo más habitual es encontrar la combinación de xantato + ditiofosfato en un esquema de flotación mineral. Además, si se detecta un efecto de interferencia del ditiocarbamato en una muestra, se podría realizar una calibración mediante la adición de un estándar para corregir el efecto de matriz.

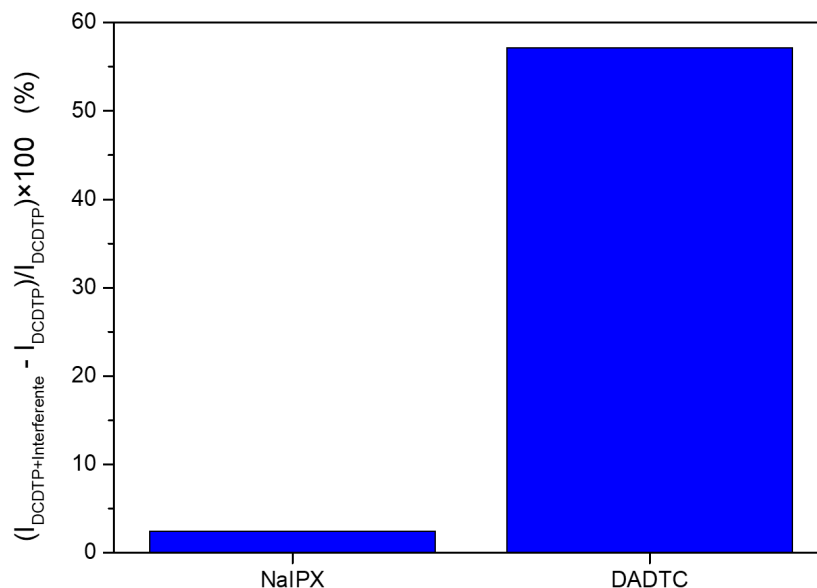


Figura 40. Gráfico del efecto de la presencia de NaIPX a 1 mmol/L y 0.05 mL de DADTC en la intensidad de corriente de pico de una solución de DCDTP a 5.4 mmol/L.

4.5. Conclusiones sobre el sensor electroquímico para ditiofosfato

La síntesis de nanopartículas de TiO_2 mediante un método ecológico, utilizando extracto de Aloe vera, permite obtener un nanomaterial de alta pureza, mayormente cristalino, con morfología esférica y un diámetro promedio de partícula de 10.08 nm. El nanomaterial no altera la morfología superficial de un electrodo de pasta de carbono; sin embargo, modifica la composición química de la superficie y genera sitios activos nanométricos. La modificación de este tipo de sensor con nanopartículas mejora la corriente de pico voltamperométrica durante la oxidación de ditiofosfatos. Por encima de pH 8.0, la corriente de pico de oxidación de ditiofosfato en el electrodo modificado comienza a disminuir.

La presencia de nanopartículas de TiO_2 obtenidas mediante el método ecológico aumenta el área electroactiva del sensor con respecto al electrodo no modificado. Se observa un control mixto de adsorción-difusión durante la oxidación de los ditiofosfatos mediante el sensor. La transferencia de carga en la interfaz electroquímica se facilita cuando hay nanopartículas en el electrodo de pasta de carbono. El sensor permite la cuantificación en el rango lineal de 5 a 150 $\mu\text{mol/L}$ mediante voltamperometría de onda cuadrada, con un límite de detección de 1.89 $\mu\text{mol/L}$. La determinación con el sensor modificado con nanopartículas es repetible y reproducible durante al menos 30 días. El sensor es confiable para su uso en muestras de flotación de minerales y en extractos de suelos contaminados, donde no es necesario separar los sólidos en suspensión. Los ditiocarbamatos pueden interferir en la cuantificación de los ditiofosfatos mediante el sensor modificado.

Capítulo V: Sensor electroquímico para la cuantificación de ditiocarbamato basado en una estructura metalorgánica de titanio

Con el objetivo de aplicar un material más avanzado de titanio, en este capítulo se presentan los resultados de un sensor electroquímico para ditiocarbamato usando un MOF de titanio. Algo que previamente no ha sido reportado. Además, en este caso se utilizó un electrodo de carbón vítreo modificado mediante el método drop-casting. El método de drop-casting usando una suspensión acética de quitosano como matriz polimérica para la inmovilización del material modificador es una forma de preparación de electrodos modificados cada vez más utilizada que conduce a un incremento significativo de la respuesta electroquímica debido a la exposición de las nanopartículas en la superficie del electrodo. Esto permite obtener un electrodo más homogéneo, más fácil de preparar y que normalmente permite obtener resultados más repetibles y reproducibles.

Por otro lado, los MOFs de titanio no han sido muy explorados en cuanto a su potencial como materiales electrocatalíticos para la preparación de sensores electroquímicos. En este tipo de materiales, el efecto catalítico es potenciado por la porosidad y la capacidad de adsorción debido a los ligandos orgánicos en la estructura metalorgánica. Esto puede conducir a un incremento de la respuesta electroquímica debido al efecto electrocatalítico y al incremento del área electroactiva.

5.1. Caracterización de la estructura metalorgánica de titanio y la superficie del electrodo

El primer paso para obtener el MOF(Ti) fue sintetizar un oxoclúster de titanio, que posteriormente se utilizó como precursor. El difractograma de rayos X de este compuesto se muestra en la Figura 41a. Los picos muy estrechos indican que se obtuvo un material altamente cristalino. Todos los picos son consistentes con el patrón reportado por Hong et al. (2014) para el oxoclúster $[\text{Ti}_6\text{O}_6(4\text{-tbbz})_6(\text{O}^i\text{Pr})_6]$. Esto indica que se obtuvo el oxoclúster de titanio esperado. Por otro lado, el patrón de difracción de rayos X del MOF(Ti) se muestra en la Figura 41b. En este caso, el material obtenido fue menos cristalino; sin embargo, los picos cercanos a 7° y 13° son característicos de la topología MIL-100, incluso cuando el producto no es muy cristalino. Esto indica que el MOF se sintetizó con éxito (Castells-Gil et al., 2019; Moradi et al., 2015).

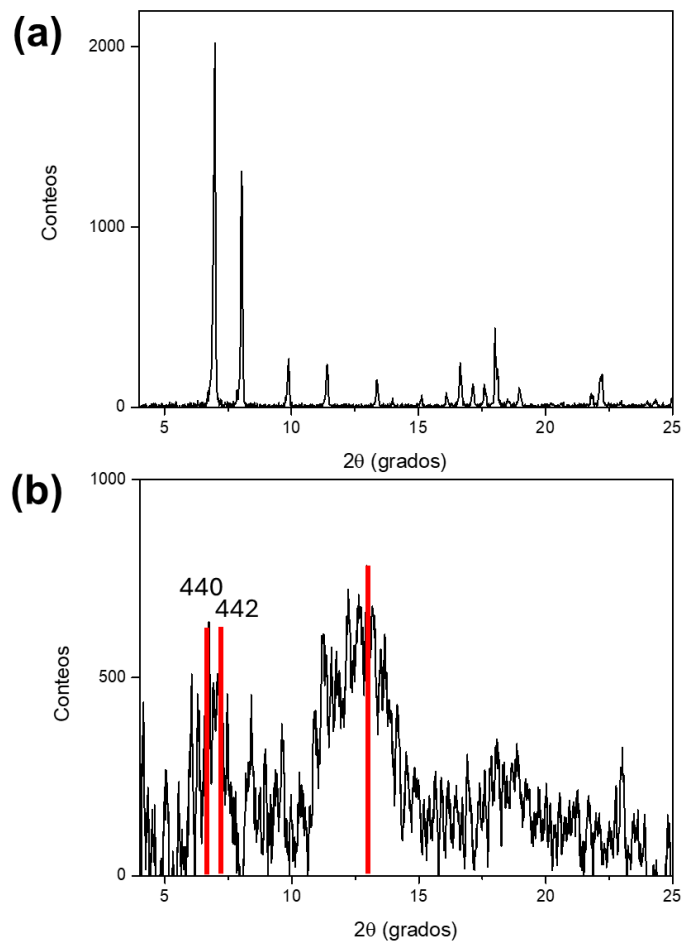


Figura 41. Difractograma de rayos X: (a) oxoclúster de titanio, (b) MOF(Ti).

La micrografía electrónica de barrido del oxoclúster se muestra en la Figura 42a. Este material está formado por cristales de más de 50 μm , aunque también se observan cristales más pequeños. En todos los casos, el carácter cristalino es notable. La composición elemental de carbono, oxígeno y titanio esperada para el oxoclúster se muestra en la Figura 42b. Por el contrario, la Figura 42c muestra una micrografía del MOF(Ti). Es evidente que se formaron partículas más pequeñas que el oxoclúster. Estas partículas presentan una mayor porosidad y una menor cristalinidad. Este material presenta aglomerados que coinciden con los descritos por Castells-Gil et al. (2019). La composición elemental de este material es consistente con la esperada según la Figura 42d y presenta señales de EDS correspondientes a C, O y Ti.

Por otro lado, la Figura 42e muestra varias partículas depositadas en el GCE tras la modificación mediante la técnica de drop casting, formando el composite con quitosano. Partículas de elevada rugosidad y un aspecto de polvo aglomerado se observan en la superficie del material. Tras la preparación de la suspensión de MOF(Ti)-quitosano en solución de ácido acético, se mantiene la morfología, pero el tamaño de las partículas disminuye debido a la ruptura de los aglomerados por la agitación y la sonicación.

Las Figuras 42f-h muestran mapeos elementales de EDS de C, O y Ti en la superficie del electrodo modificado. Se puede notar que el carbono y el oxígeno se distribuyen de forma abundante por toda la superficie, ya que estos elementos componen tanto el material modificador como el quitosano y el propio material del electrodo. Sin embargo, el titanio se encuentra localizado en las partículas del MOF(Ti), lo cual es coherente con el hecho de que este elemento sólo compone dicho material. En las partículas del MOF también se observa una abundante composición de oxígeno, ya que este elemento es uno de sus principales constituyentes.

En la Figura 42e se observa parte del quitosano adherido a las partículas de MOF(Ti), lo que demuestra la funcionalidad de este biopolímero como matriz que permite soportar el MOF sobre el GCE durante la formación del composite superficial. El quitosano contiene grupos funcionales hidroxilo y amino que permiten la interacción física y química con muchos nanomateriales y biomoléculas para lograr su soporte en electrodos, dada la capacidad de este biopolímero para formar películas y adherirse a superficies como la de un GCE (Jiang et al., 2024; Medany et al., 2024; Sunil, 2013; Zwirtes de Oliveira et al., 2006). En el caso de los MOF, se ha propuesto la interacción con el quitosano a través de diferentes vías, como fuerzas electrostáticas, fuerzas de van der Waals, enlaces de hidrógeno, enlaces covalentes y enlaces coordinados entre el centro metálico y el biopolímero, dependiendo de la preparación del composite y de la composición y estructura del MOF (Abdalkarim et al., 2025; Saeed et al., 2022). Estas interacciones estabilizan los composites MOF-quitosano.

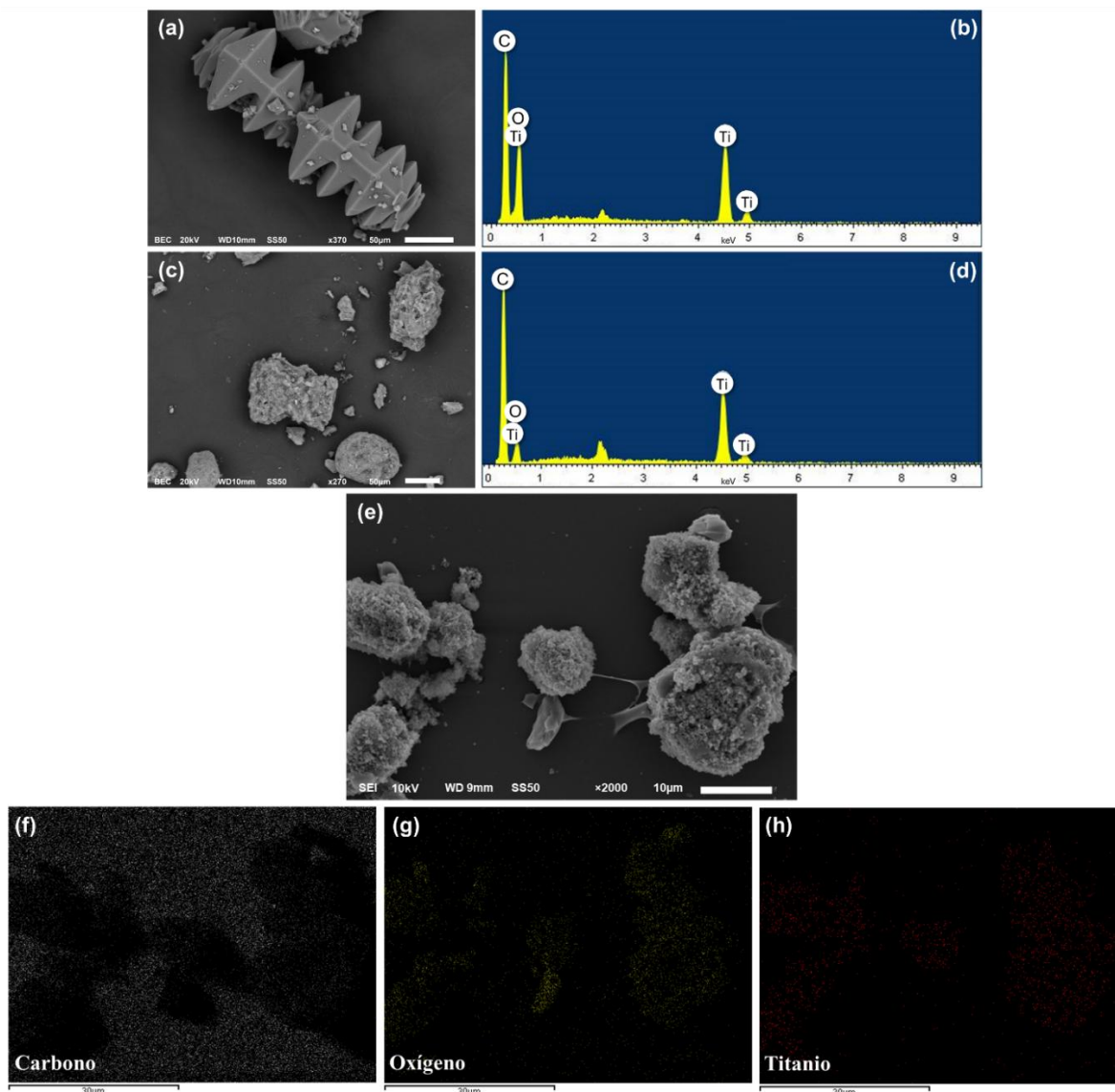


Figura 42. (a) Micrografía electrónica de barrido del oxoclúster de titanio y (b) espectro EDS del material. (c) Micrografía electrónica de barrido del MOF(Ti) y (d) espectro EDS del MOF. (e) Micrografía electrónica de barrido del MOF(Ti) depositado sobre el GCE usando quitosano como soporte. Mapeo EDS de la superficie del GCE modificada con el MOF(Ti): (f) carbono, (g) oxígeno, (h) titanio.

El análisis mediante AFM del filme de MOF(Ti)/Chit depositado sobre el GCE se muestra en la Figura 43a. En el composite predominan las nanopartículas esféricas con un diámetro de 80 nm, pero también hay algunas más pequeñas, en el rango de 50–79 nm. La homogeneidad morfológica observada para el MOF(Ti) es habitual cuando se utiliza el método solvotérmico de síntesis (Gholami et al., 2024; Karazan & Roushani, 2024) lo que constituye una de sus principales ventajas (Bornaei et al., 2023; Kumari et al., 2023). Las nanopartículas del MOF(Ti) tienden a aglomerarse al estar próximas entre sí, y la matriz orgánica del quitosano las fija entre sí para formar una masa compacta, como se observa.

Esto concuerda con lo observado en la Figura 42e, donde se confirmó la presencia de aglomerados a escala micrométrica. La disposición compacta de las nanopartículas del MOF(Ti) en la película de quitosano induce una rugosidad nanoestructural de $R_a = 31.2$ nm y $R_q = 39.5$ nm. Por otro lado, la topografía de la película de quitosano depositada, mostrada en la Figura 43b, es muy uniforme y compacta, destacando solo algunas zonas onduladas formadas durante el flujo de la solución de quitosano antes de la evaporación del disolvente. Por otro lado, la rugosidad a nivel nanoestructural de la película depositada sin nanopartículas es $R_a = 21.0$ nm y $R_q = 27.7$ nm. Un aspecto importante que se desprende del análisis mediante AFM es que el MOF(Ti) se presenta en forma de nanopartículas, lo que puede contribuir significativamente a incrementar la superficie electroquímicamente activa de la matriz del electrodo propuesto.

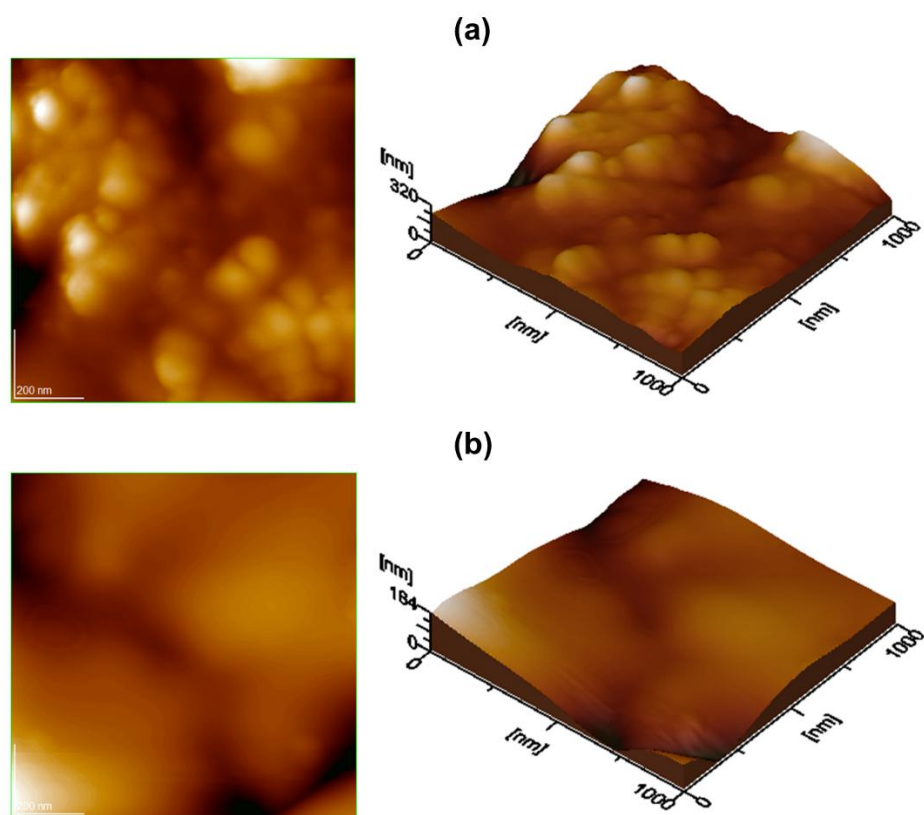
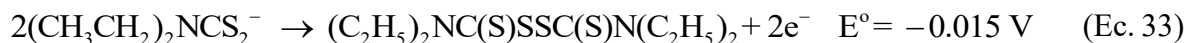


Figura 43. (a) Detalles nanoestructurales 2D y 3D mediante AFM de: (a) compuesto MOF(Ti)/Chit y (b) matriz polimérica de quitosano. En el compuesto predominan nanopartículas esféricas con un diámetro de 80 nm. La topografía de la película de quitosano depositada es muy uniforme y compacta, destacando solo algunas zonas onduladas formadas durante el flujo de la solución de quitosano antes de la evaporación del disolvente.

5.2. Estudio de la respuesta electroquímica y estudio de la interfase electroquímica

La Figura 44 muestra la respuesta voltamperométrica cíclica de los GCE modificados (Ti₆/Chit y MOF(Ti)/Chit) y de los no modificados en presencia de 10 mmol/L de DEDTC a pH 9. La oxidación del DEDTC se produce como un proceso electroquímico irreversible en todos los electrodos. Tanto para el buffer como para el analito, la intensidad de corriente más alta se obtuvo con el electrodo MOF(Ti)/Chit/GCE, en comparación con el electrodo modificado con oxoclúster y sin modificación.

La reacción electroquímica aceptada para la oxidación del DEDTC en un medio con pH mayor al pK_a de 3.95 (Más-Montoya et al., 2021), donde la especie predominante es la aniónica, como en el presente trabajo, se presenta en la ecuación 33. En este proceso, el DEDTC se oxida para formar disulfuro de tetraetiltiuram (TETD), un compuesto de los sulfuros de tiuram. Esta reacción se ha propuesto para diferentes electrodos, como Pt, GCE, o incluso minerales como la pirrotita (Basova et al., 2013; W. Z. Li et al., 2005; Lieder, 2004).



El papel del MOF(Ti) en la mayor respuesta electroquímica al DEDTC puede explicarse porque los MOF son estructuras químicas metalorgánicas con centros metálicos activos que aumentan la eficiencia de la transferencia de electrones en la interfaz electroquímica. Además, se ha sugerido que, en los MOF, los ligandos pueden intervenir en el mecanismo de transferencia de electrones (Muthukumaran et al., 2025; Razavi et al., 2024). En el caso de este trabajo, los ligandos orgánicos pueden interactuar químicamente con el DEDTC debido a los átomos de azufre de la molécula del analito, a los grupos funcionales -OH y a otros átomos de oxígeno de la estructura del MOF. La presencia de anillos aromáticos en los ligandos del MOF(Ti) favorece la transferencia de carga debido a la alta conjugación de electrones en los orbitales π (Razavi et al., 2024). Sin embargo, el DEDTC también puede interactuar con el centro metálico debido a la capacidad de este anión para actuar como ligando con metales de transición (Hogarth, 2005). Todo ello da lugar a más sitios electroquímicamente activos, lo que se traduce en una mayor cantidad de carga que pasa por el electrodo por unidad de tiempo, es decir, una mayor intensidad de corriente. Además, en los MOF, el gran tamaño de los poros permite una mejor difusión de los iones en la interfase electroquímica, lo que conduce a un aumento de la eficiencia del electrodo modificado para la detección de analitos (Z. Li et al., 2023). Sin embargo, para llegar a conclusiones más definitivas sobre el mecanismo fisicoquímico específico que conduce a una mejora de la respuesta electroquímica al utilizar este MOF(Ti) para la detección de DEDTC, es necesaria más investigación teórica y experimental.

Por otro lado, el quitosano puede o no desempeñar un papel activo en la respuesta electroquímica, según las características de la película. Aunque su función principal es actuar como material de soporte para el MOF(Ti) en la superficie del electrodo, los grupos funcionales amino e hidroxilo de este biopolímero permiten la interacción con el analito, lo

que puede mejorar la sensibilidad en algunos casos (Azeman et al., 2020). Con base en los resultados de la respuesta electroquímica mediante voltamperometría cíclica, se seleccionó el MOF(Ti) como material modificador del electrodo para la determinación del DEDTC.

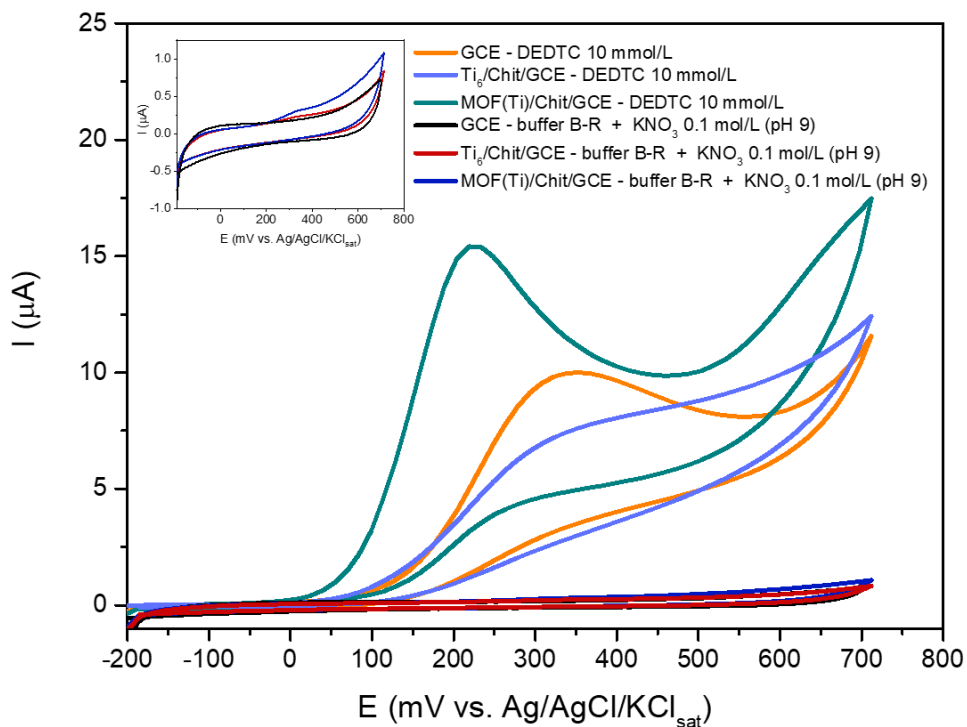


Figura 44. Respuesta voltamperométrica cíclica del GCE con y sin modificación en ausencia (gráfico incrustado a la izquierda) y en presencia de DEDTC 10 mmol/L. Electrolito: buffer B-R 0.1 mol/L con KNO_3 0.1 mol/L (pH 9), velocidad de barrido: 50 mV/s.

Las intensidades de corriente de pico de la oxidación de DEDTC a 10 mmol/L a diferentes valores de pH se muestran en la Figura 45a. La intensidad de la corriente de pico más alta se obtuvo a pH 8. Una disminución significativa a partir de pH 5 indica que la oxidación electroquímica del DEDTC no es viable en medios ácidos. Otros autores han reportado que se produce una degradación significativa de este compuesto por debajo de pH 7, convirtiendo el ion DEDTC en productos como disulfuro de carbono y una sal de amina (Lopatecki & Newton, 1952). Además, a valores de pH menores a 3.95 (pK_a), predomina el ácido dietilditiocarbámico, lo cual también puede cambiar la electroactividad.

Los voltamperogramas cíclicos registrados a diferentes velocidades de barrido en presencia de ferrocianuro de potasio a 5 mmol/L en KCl 0.1 mol/L, usando el MOF(Ti)/Chit/GCE, se muestran en la Figura 45b. Se observa un aumento de la intensidad del pico de corriente con la velocidad de barrido. La relación lineal entre la intensidad de corriente de pico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, según se puede observar en la Figura 45c, da como resultado un área electroquímica anódica de 0.118 cm^2 y un área catódica de 0.131 cm^2 , con un valor promedio de $0.124 \pm 0.010 \text{ cm}^2$. El mismo procedimiento para el Chit/GCE y el

GCE dio como resultado áreas de $0.0039 \pm 0.0004 \text{ cm}^2$ y $0.055 \pm 0.007 \text{ cm}^2$, respectivamente. Cabe señalar que el valor del electrodo modificado con la película de quitosano es inferior al del electrodo de carbón vítreo sin modificar, lo cual se atribuye al carácter no conductor de este biopolímero frente al carbón vítreo. Sin embargo, la modificación del electrodo con MOF(Ti) aumenta el área electroactiva en un factor de 2.25 respecto al GCE, y en un factor de 31.79 respecto al Chit/GCE. Esto se justifica por la alta superficie específica del MOF(Ti), de acuerdo con Castells-Gil et al. (2019). El área superficial específica de la matriz del electrodo contribuye significativamente al rendimiento electroactivo del electrodo modificado, ya que se basa en procesos que tienen lugar en la interfase electrolito-electrodo (J. Hidalgo et al., 2024). En general, la superficie de las nanopartículas de TiO_2 suele ser del orden de decenas o cientos de m^2/g (Drunka et al., 2016; J. Hidalgo et al., 2024; Lin et al., 2022; Suttiponparnit et al., 2010), mientras que el MOF(Ti) tiene una superficie del orden de miles (Castells-Gil et al., 2019)

La Figura 45d muestra los voltamperogramas cíclicos de una solución de DEDTC a 5 mmol/L a diferentes velocidades de barrido. El gráfico logarítmico de la intensidad máxima de la corriente en función de la velocidad de barrido presenta una regresión lineal, como se muestra en la Figura 45e, a partir de la cual se puede determinar el proceso controlante. Al analizar el valor de la pendiente de 0.41, cercano a 0.5, se puede inferir que el proceso controlante es la difusión del analito a la superficie del electrodo (Pamuk et al., 2013).

La Figura 45f muestra los gráficos de Nyquist para el electrodo con y sin modificación, así como el ajuste a un circuito equivalente, que consiste en la resistencia de la solución en serie con un elemento de fase constante, que está en paralelo con la resistencia de transferencia de carga y el elemento de Warburg. Los gráficos de Nyquist revelan que el MOF(Ti)/Chit/GCE presenta una R_{ct} disminuida, lo que se evidencia en un semicírculo más pequeño. Esto significa que la modificación del GCE mejora la transferencia de carga en la interfaz electroquímica, lo cual está asociado con el efecto electrocatalítico del material.

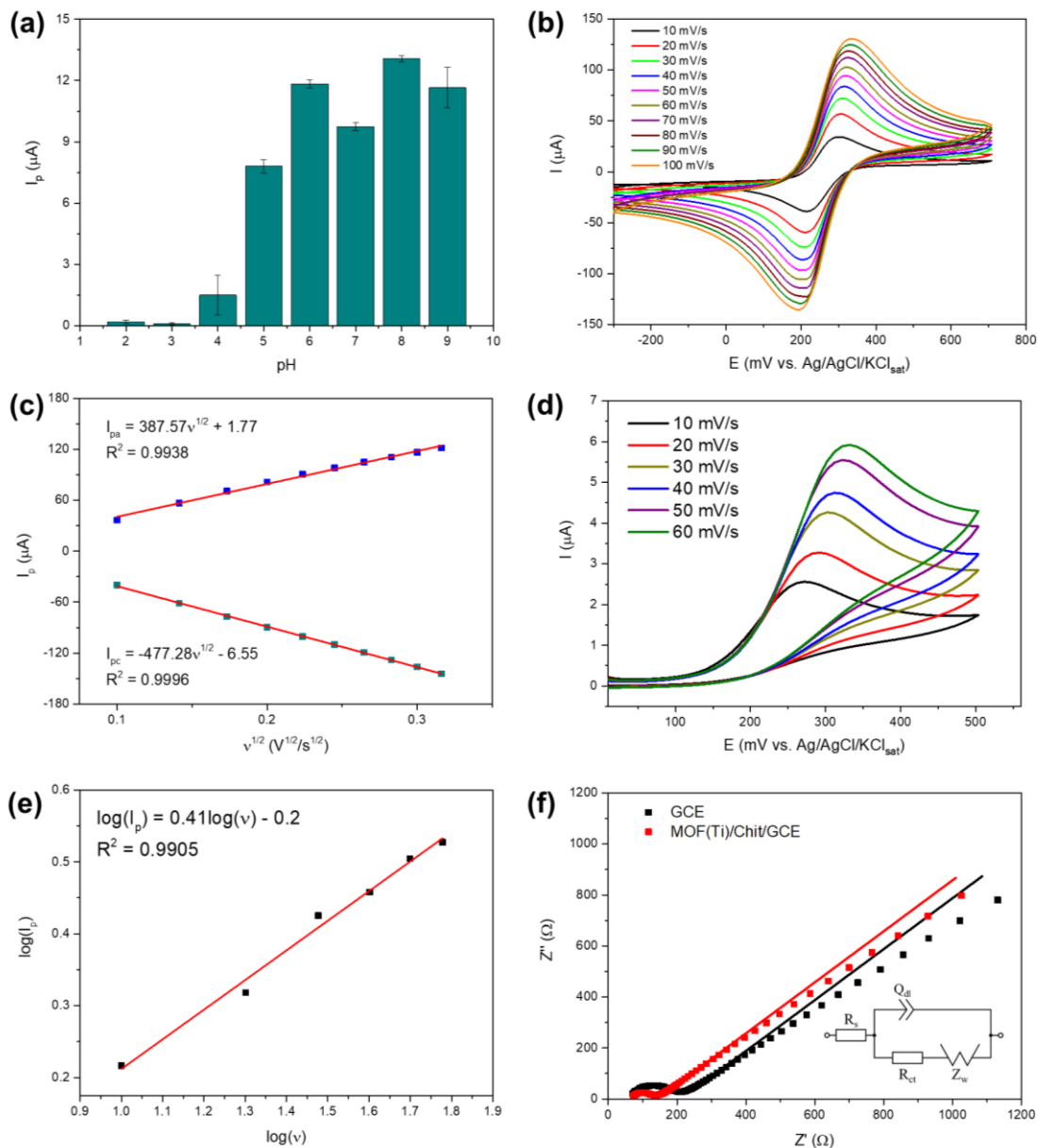


Figura 45. (a) Efecto del pH de una solución de DEDTC de 10 mM sobre la intensidad de corriente de pico de oxidación a partir de voltamperogramas, (b) Voltamperogramas cíclicos registrados con el MOF(Ti)/Chit/GCE a diferentes velocidades de barrido de 10 a 100 mV/s en presencia de una solución de ferrocianuro de potasio de 5 mmol/L en KCl 0.1 mol/L, y (c) el gráfico correspondiente de la intensidad de corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los picos anódicos y catódicos, (d) voltamperogramas cíclicos registrados con el MOF(Ti)/Chit/GCE a diferentes velocidades de barrido de 10 a 60 mV/s para una solución de DEDTC de 5 mmol/L en buffer B-R pH 8 con KNO_3 0.1 mol/L, y (e) el gráfico logarítmico correspondiente de la intensidad de corriente de pico en función de la velocidad de barrido, (f) gráficos de Nyquist de los datos de espectroscopía de impedancia utilizando el sistema electroactivo de ferrocianuro de potasio/ferrocianuro 5 mmol/L en KCl 0.1 M en el rango de frecuencias de 0.01 a 10 000 Hz, a potencial de circuito abierto.

Los valores de los elementos del circuito equivalente para el GCE y el MOF(Ti)/Chi/GCE se presentan en la Tabla 10. El elemento de fase constante (Q) es importante, ya que puede funcionar como elemento capacitivo o resistivo, según el valor de n. El valor de n para ambos electrodos indica que este elemento es predominantemente capacitivo. Esto permite la correlación con la capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}). El valor de C_{dl} es ligeramente superior para el MOF(Ti)/Chi/GCE debido a la presencia del biopolímero, que es un material aislante que aumenta el carácter capacitivo en la interfase. El valor de R_{ct} es aproximadamente el doble en el GCE que en el electrodo modificado. Cabe destacar que el valor de Z_w es menor para el MOF(Ti)/Chit/GCE, lo que indica una mayor eficiencia de difusión que puede estar asociada a la mayor porosidad del electrodo resultante de la modificación con el MOF. Los valores de la estadística chi-cuadrado inferiores a 10^{-3} demuestran una buena correlación entre los datos experimentales y el modelo de circuito eléctrico utilizado para el ajuste.

Tabla 10. Valores de los componentes del circuito equivalente ajustado para el GCE y el MOF(Ti)/Chit/GCE.

Parámetro	GCE	MOF(Ti)/Chit/GCE
R_s (Ω)	56.13±2.35	64.65±1.23
Q ($\mu S \cdot s^n$)	2.03±0.06	16.42±2.25
n	0.73	0.65
C (μF)	0.10±0.002	0.46±0.006
R_{ct} (Ω)	158.51±3.79	79.61±1.99
W ($S \cdot s^{0.5}$)	102.13±4.73	32.45±0.70
χ^2	0.0009	0.0005

Los valores \pm se expresan en %, R_s : Resistencia de la solución, Q: Elemento de fase constante, C: Capacitancia de la doble capa eléctrica, n: Exponente de fase del elemento de fase constante, R_{ct} : Resistencia a la transferencia de carga, W: Coeficiente de Warburg, χ^2 : Chi-cuadrado

5.3. Sensor electroanalítico para ditiocarbamato con una sonda redox de ferro/ferricianuro

5.3.1. Intervalo lineal, límite de detección y límite de cuantificación

Como se ha comentado, los MOF son estructuras muy porosas con una gran superficie que facilita la adsorción de diferentes especies. Por este motivo, se eligió un método electroanalítico que utiliza una sonda redox de ferro/ferricianuro de potasio 5 mmol/L como electrolito. La Figura 46a muestra los voltamperogramas cíclicos registrados en estas condiciones en presencia de diferentes concentraciones de DEDTC. Cabe señalar que las intensidades de las corrientes de pico anódico y catódico disminuyen con la adición del analito. Como se observa en la Figura 46b, las intensidades de las corrientes de pico anódico y catódico de estos voltamperogramas cíclicos, que utilizan la sonda redox, presentan una tendencia altamente lineal con la concentración de ditiocarbamato. El LD utilizando las intensidades de corriente de pico anódico es de 0.35 $\mu\text{mol/L}$ (51.89 ppb), mientras que el LD utilizando las intensidades de corriente de pico catódico es de 0.26 $\mu\text{mol/L}$ (38.55 ppb). La calibración a concentraciones más bajas se realizó mediante voltamperometría de onda

cuadrada. La disminución de la intensidad de corriente de pico de esta técnica al aumentar la concentración de DEDTC se observa en la Figura 46c. La Figura 46d muestra la curva de calibración, cuyo valor de R^2 es aceptable según los criterios analíticos. El LD de esta técnica, utilizando la sonda redox, es de $0.032 \mu\text{mol/L}$ (4.74 ppb). Cabe señalar que la detección mediante voltamperometría de onda cuadrada es casi 10 veces menor que la obtenida mediante voltamperometría cíclica, como era de esperar en una técnica de pulso.

Los cronoamperogramas registrados para diferentes concentraciones de DEDTC en presencia de la sonda redox se muestran en la Figura 46e. Cuando no hay DEDTC en la solución de ferro/ferricianuro, la intensidad de la corriente en el intervalo de tiempo es mayor, pero a medida que aumenta la concentración del analito, la corriente cronoamperométrica disminuye. Esto se refleja en la curva de calibración después de aplicar la corrección restando la intensidad de corriente de cada concentración de la intensidad de corriente de la sonda redox, como se muestra en la Figura 46f. El rango lineal obtenido por cronoamperometría no es más sensible que el obtenido por voltamperometría cíclica o de onda cuadrada. El LD para determinar el DEDTC mediante cronoamperometría con la sonda redox es de $0.96 \mu\text{mol/L}$ (142.34 ppb).

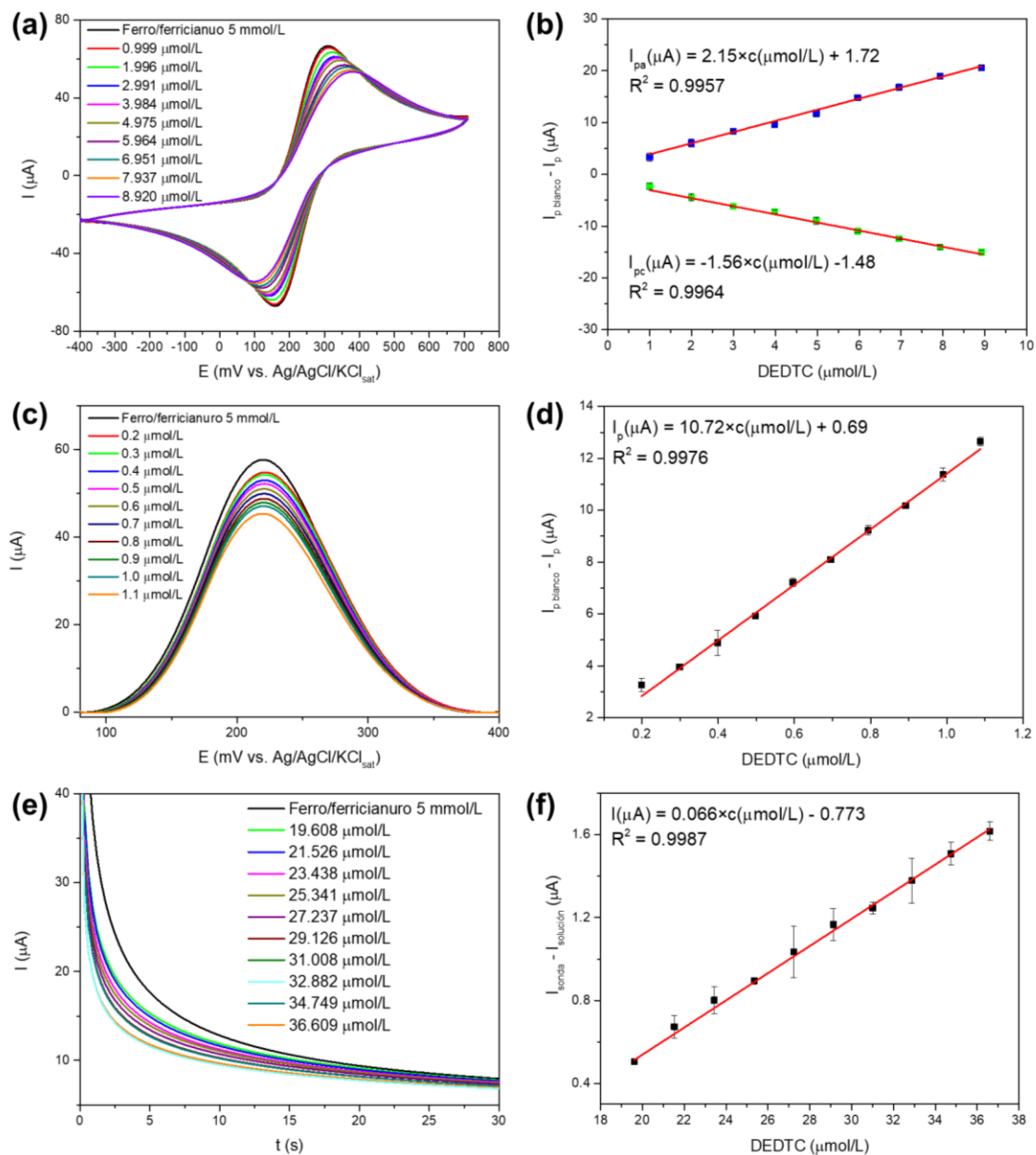


Figura 46. (a) Voltamperogramas cíclicos en presencia de la sonda redox a diferentes concentraciones de DEDTC utilizando el MOF(Ti)/Chit/GCE, y (b) las curvas de calibración correspondientes, (c) voltamperogramas de onda cuadrada a diferentes concentraciones de DEDTC, y (d) la curva de calibración correspondiente, (e) curvas cronoamperométricas para diferentes concentraciones de DEDTC y (f) la curva de calibración correspondiente. Electrolito: ferro/ferricianuro de potasio 5 mmol/L en KCl 0.1 mol/L. Para voltamperometría cíclica: velocidad de barrido, 50 mV/s. Para voltamperometría de onda cuadrada: paso de potencial, 1 mV; amplitud, 25 mV; frecuencia, 10 Hz. Para cronoamperometría: paso de potencial, 0.3 V, intensidad de corriente tomada a los 30 s. Barras de error calculadas a partir de 3 mediciones.

Los resultados obtenidos para la determinación de ditiocarbamatos en la industria minera mediante electrodos químicamente modificados son escasos. Sin embargo, el electrodo modificado MOF(Ti)/Chit/GCE presenta un LD para DEDTC, en presencia de una sonda redox, inferior al descrito en estudios anteriores. En concreto, en el trabajo publicado por Radovan y Manea (2007). El LD para DEDTC, utilizando cronoamperometría hidrostática, fue 4.17 veces mayor que con la sonda redox en la misma técnica para este trabajo. Por otro lado, en el trabajo publicado por Lucca et al. (2018), el LD fue 2.27 veces mayor mediante voltamperometría de onda cuadrada que con la sonda redox en este estudio. Estos hallazgos sugieren que la plataforma electroanalítica propuesta representa un avance en la sensibilidad para el análisis electroquímico de ditiocarbamatos en muestras industriales y medioambientales.

Por otro lado, para comprender cómo se produce la respuesta al DEDTC utilizando el MOF/Chit/GCE en presencia de la sonda redox, es necesario analizar el trabajo de Bajpai et al. (2024), que reporta el uso de una sonda redox basada en ferro/ferrocianuro para la determinación de la creatinina. Según estos autores, la detección se basa en un mecanismo EC', en el que se produce la oxidación del ferrocianuro a ferricianuro, que luego reacciona con la creatinina y se reduce de nuevo a ferrocianuro. Como resultado, las intensidades de corriente de los picos anódicos y catódicos no se comportan de la misma manera durante un barrido de voltamperometría cíclica. Sin embargo, en el caso de los voltamperogramas cíclicos con DEDTC siguiendo esta metodología, se observa en la Figura 46a que tanto el pico anódico como el catódico disminuyen en intensidad, a medida que aumenta la cantidad de analito en el medio. Esto indica que la presencia de DEDTC afecta por igual los procesos de oxidación y reducción de la sonda redox, lo cual se justifica por la adsorción del analito en la superficie del electrodo, que bloquea los sitios electroactivos para ambas especies del par redox ferro/ferricianuro.

5.3.2. Precisión

Para garantizar resultados confiables, es necesario que la respuesta del electrodo modificado sea repetible y reproducible. La Figura 47 muestra los resultados de cinco mediciones de intensidad de corriente de pico en la sonda redox para tres electrodos diferentes, en las que se observan valores similares. El RSD asociado a la repetibilidad osciló entre 0.45% y 2.21%. Estos valores deberían disminuir a medida que aumentan las concentraciones del analito (Horwitz & Albert, 2006). Por otro lado, el RSD asociado a la reproducibilidad del electrodo modificado osciló entre 0.27% y 3.73%. Cabe señalar que el RSD asociado con la reproducibilidad puede ser superior al de la repetibilidad, lo que concuerda con el hecho de que la reproducibilidad incluye más fuentes de variabilidad que la repetibilidad (Horwitz & Albert, 2006); en este caso, las asociadas a la preparación de cada uno de los electrodos modificados, tales como: la reproducibilidad de la gota durante la modificación del electrodo,

la reproducibilidad de la distribución de las nanopartículas de MOF(Ti) en la superficie del electrodo, y otras.

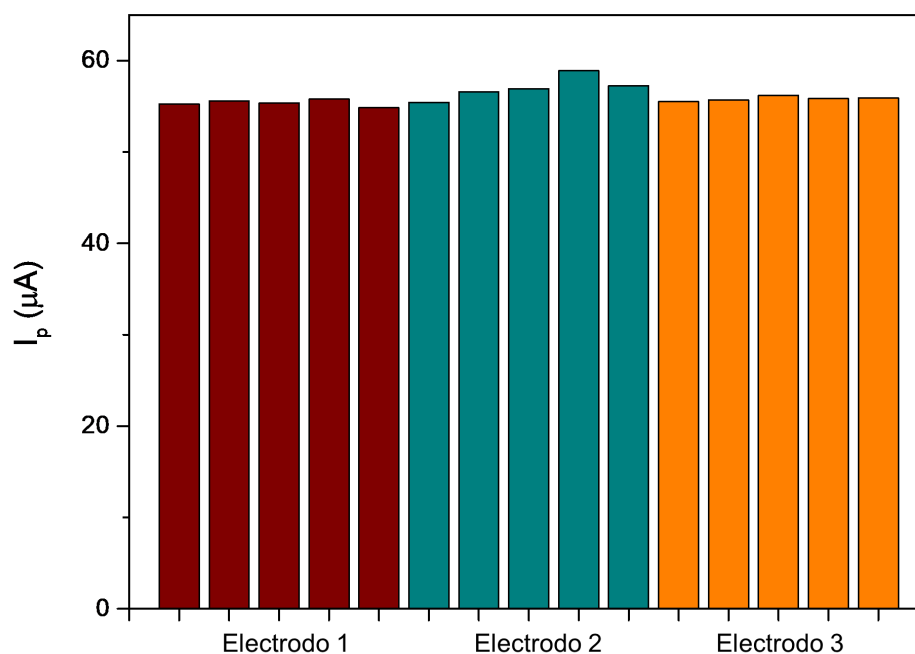


Figura 47. Estudio de repetibilidad y reproducibilidad de la intensidad de corriente de pico del electrodo MOF(Ti)/Chit/GCE mediante voltamperometría de onda cuadrada en una solución de DEDTC de 0.2 $\mu\text{mol/L}$.

5.3.3. Estudio de interferencias

Es importante tener en cuenta las especies interferentes cuando se utiliza un electrodo modificado en una muestra real, ya que pueden aumentar o disminuir la señal analítica. Esto puede dar lugar a un error en la determinación electroanalítica, como se mencionó anteriormente. La Figura 48 muestra el efecto del DCDTP y del NaIPX, comúnmente utilizados como colectores en la flotación de minerales, y del MIBC, un alcohol utilizado como espumante. Las posibles interferencias se analizaron a una concentración diez veces superior a la del DEDTC. En términos del porcentaje de interferencia en la señal, se observa que el mayor efecto se produce en presencia de MIBC, que provoca la mayor disminución de la intensidad del pico. Sin embargo, ningún efecto sobre la señal se encuentra fuera del rango de $\pm 5\%$, lo que indica que no hay un efecto interferente significativo de ninguna de las sustancias (Hamid Kargari et al., 2023). Este comportamiento demuestra la buena selectividad del electrodo modificado para la detección de DEDTC en presencia de una sonda redox.

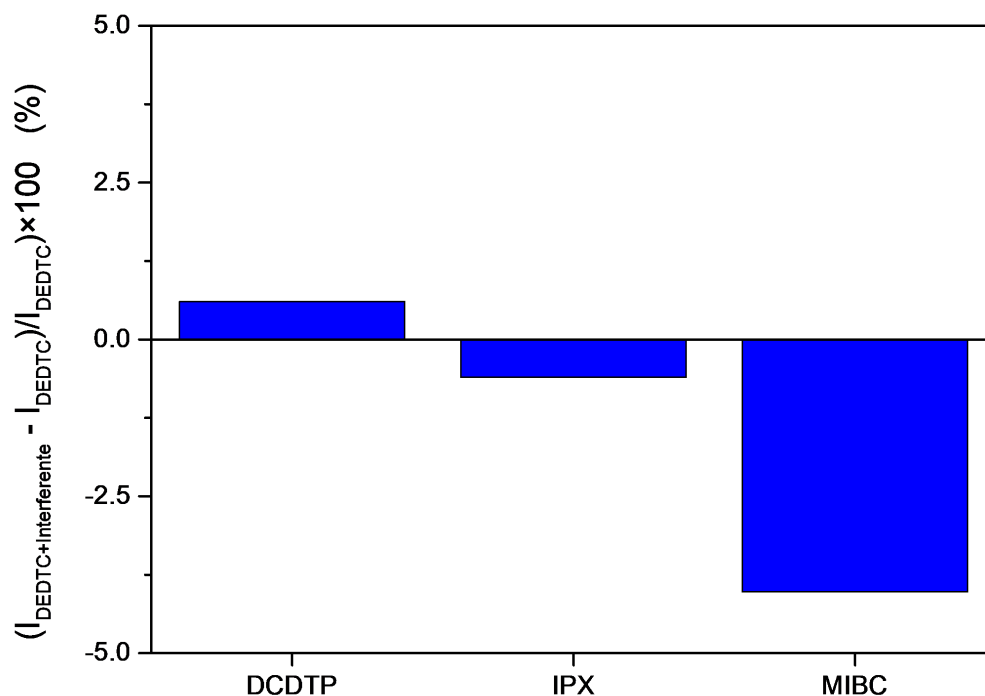


Figura 48. Estudio de interferencias para el electrodo MOF(Ti)/Chit/GCE mediante voltamperometría de onda cuadrada en una solución de 0.2 $\mu\text{mol/L}$ de DEDTC y 2.0 $\mu\text{mol/L}$ de cada posible interferente en presencia de la sonda redox.

5.3.4. Veracidad

La Tabla 11 presenta los resultados del análisis de una muestra de mineral acondicionada para flotación por espuma, utilizando el método de adición estándar, mediante espectrofotometría de absorción molecular a 257 nm y voltamperometría de onda cuadrada con el electrodo modificado en la sonda redox. Se observa que la concentración de DEDTC es similar en los tres análisis realizados con ambos métodos, lo que se refleja en los valores promedio obtenidos, con una desviación porcentual de 0.91%. Una prueba t arrojó un estadístico de 0.21, lo que dio como resultado un valor p de 0.8555, mayor que el nivel de significación de 0.05, lo que indica que no hay diferencias estadísticamente significativas entre los resultados obtenidos con los dos métodos analíticos con un 95 % de confianza. Además, la recuperación media de la concentración del método voltamperométrico con respecto al método espectrofotométrico se encuentra dentro del rango aceptable del 80% al 110% (AOAC International, 2023). Todo ello indica que los resultados analíticos obtenidos con el electrodo modificado MOF(Ti)/Chit/GCE son confiables para una muestra real.

Por otro lado, cabe señalar que el RSD del análisis de la muestra con el electrodo modificado es superior al del método espectrofotométrico. Sin embargo, esta variabilidad se encuentra dentro del rango esperado. La concentración de la muestra analizada fue de 11.96 $\mu\text{mol/L}$ (1.77 ppm) y, según las directrices de la AOAC para los requisitos de desempeño de los

métodos analíticos, para una muestra que contenga entre 10 y 1 ppm de analito, el RSD debe estar entre 7.3 % y 11 % (AOAC International, 2023). En este caso, el RSD voltamperométrico es incluso inferior al límite inferior del intervalo, lo que demuestra la repetibilidad del análisis en una muestra real.

Tabla 11. Análisis de adición de estándar de DEDTC en una muestra de mineral acondicionada para flotación por espuma utilizando espectrofotometría UV-visible y voltamperometría de onda cuadrada con el electrodo MOF(Ti)/Chit/GCE en la sonda redox de ferro/ferricianuro de potasio de 5 mmol/L.

DEDTC ($\mu\text{mol/L}$)				
Experimento	Espectrofotometría UV	Voltamperometría	Recuperación (%)	
1	12.08	12.55	103.89	
2	12.12	11.02	90.92	
3	12.00	12.32	102.67	
Media	12.07	11.96	99.16	
DE	0.06	0.83	7.16	
RSD (%)	0.50	6.94	7.22	

Una ventaja notable del electrodo modificado propuesto es que elimina la necesidad de una etapa de separación, requisito previo del método espectrofotométrico. Esto se traduce en ahorro en infraestructura y en materiales de separación, como membranas, filtros y centrifugadoras. Además, este enfoque reduce el tiempo necesario para determinar el ditiocarbamato. Por otra parte, el análisis espectrofotométrico está sujeto a interferencias de sustancias como los xantatos y los ditiolfosfatos, que se utilizan como colectores en la flotación por espuma. Estos compuestos absorben radiación cercana a la longitud de onda de los ditiocarbamatos. Sin embargo, esto no supone un problema para el electrodo modificado con el MOF(Ti). Cabe mencionar que los métodos que emplean electrodos modificados químicamente son menos costosos que los métodos cromatográficos. En este estudio, por ejemplo, solo se requieren 1 mg de MOF(Ti) para modificar más de 330 electrodos, y un solo electrodo modificado puede usarse para más de 10 mediciones electroquímicas. El bajo límite de detección y la ausencia de efectos interferentes hacen que el electrodo MOF(Ti)/Chit/GCE sea una opción viable para el análisis industrial y medioambiental. Estas características aportan ventajas analíticas, operativas y económicas significativas al utilizar la plataforma electroquímica propuesta.

5.4. Conclusiones sobre el sensor electroquímico para ditiocarbamato

La síntesis del material MOF(Ti) mediante el método solvotérmico a partir del oxoclúster $[\text{Ti}_6\text{O}_6(4\text{-tbbz})_6(\text{O}^i\text{Pr})_6]$ da como resultado nanopartículas semicristalinas con un diámetro de 50 a 80 nm. Este material se utilizó con quitosano para elaborar una matriz modificadora para un electrodo de carbón vítreo mediante un método sencillo de drop casting. Las

investigaciones electroquímicas revelaron que el nanomaterial MOF(Ti) aumenta significativamente el área superficial electroquímicamente activa del electrodo modificado y reduce la resistencia a la transferencia de carga. La intensidad de corriente de pico mediante voltamperometría cíclica para la oxidación del dietilditiocarbamato de sodio es mayor en el MOF(Ti)/Chit/GCE que cuando se utiliza el oxoclúster como modificador o un electrodo sin modificar. La presencia del par ferro/ferricianuro de potasio como sonda redox en el electrolito permite cuantificar mediante voltamperometría cíclica, voltamperometría de onda cuadrada y cronoamperometría. La voltamperometría de onda cuadrada ofrece el límite de detección más bajo, de 0.032 $\mu\text{mol/L}$, en el intervalo lineal de 0.2 a 1.1 $\mu\text{mol/L}$.

La respuesta del electrodo modificado es repetible y reproducible. Las sustancias utilizadas habitualmente en el procesamiento de minerales, como los colectores y los espumantes, no interfieren con la respuesta del electrodo MOF(Ti)/Chit/GCE frente al dietilditiocarbamato. El análisis de una muestra no mostró diferencias estadísticamente significativas respecto del método espectrofotométrico UV-visible con filtración previa, con porcentajes de recuperación que oscilaron entre 90.92% y 103.89%. Esto demuestra que el método electroanalítico que emplea el electrodo modificado MOF(Ti)/Chit/GCE puede aplicarse a muestras reales de la industria minera. La plataforma presentada tiene un límite de detección más bajo que el de otros electrodos modificados químicamente descritos para la determinación de los ditiocarbamatos en la industria minera. Esto demuestra una contribución significativa a la sensibilidad de la cuantificación de estas sustancias en muestras industriales y medioambientales. Además, esta herramienta permite determinar de forma sencilla, rápida y fiable la concentración de estas sustancias tóxicas.

Capítulo VI: Sensor electroquímico para la cuantificación de cianuro basado en nanobarras de CuO

El cianuro de sodio es un reactivo ampliamente utilizado en el procesamiento de minerales y en procesos hidrometalúrgicos. En flotación, se utiliza como depresor de sulfuros, como la pirita, mientras que en lixiviación se emplea para extraer metales preciosos como el oro y la plata. En el primer caso, el ion cianuro forma cianocomplejos superficiales que hacen hidrofílica la superficie de las partículas y disminuyen su flotabilidad, mientras que en el segundo caso se forman también complejos solubles que permiten disolver el metal y recuperarlo posteriormente (Guo et al., 2016; Kenzhaliyev et al., 2023; N. Zhang et al., 2024). Los compuestos de cianuro son ampliamente reconocidos como sustancias potencialmente letales.

El control cuantitativo del cianuro durante el procesamiento de minerales es importante tanto desde el punto de vista de la eficiencia como del medio ambiente. Una deficiencia o un exceso del reactivo afectará la depresión en el proceso de flotación o el porcentaje de metal recuperado en el proceso de lixiviación. En cuanto al impacto medioambiental, cuanto menor sea la cantidad de cianuro en los residuos líquidos, mayor será la degradación obtenida en menos tiempo durante las etapas de tratamiento, menor será el riesgo de contaminación medioambiental y menor será el riesgo laboral. En este capítulo se presenta la investigación de un sensor electroquímico para cuantificar cianuro en muestras de flotación y lixiviación.

Se seleccionó el CuO como material modificador debido a que ya ha sido utilizado en la detección de cianuro de hidrógeno, aunque este tipo de sensores no operan mediante un fundamento electroquímico (Yang et al., 2011, 2015). Sin embargo, la capacidad del nanomaterial para interactuar con este compuesto hace interesante su aplicación como modificador en la detección electroquímica.

6.1. Caracterización del nanomaterial CuO

Las Figuras 49a-c muestran los difractogramas de rayos X del nanomaterial CuO sin tratar y tras el tratamiento térmico a 400 °C durante 1 y 3 h, respectivamente. El objetivo de los distintos tiempos de tratamiento térmico fue analizar el efecto sobre la cristalinidad del material. El contenido corresponde a tenorita en todas las pruebas según el archivo de difracción de polvo (PDF, por sus siglas en inglés). Sin embargo, a medida que el tiempo de tratamiento aumenta de 0 a 3 h, la intensidad de los picos cristalinos aumenta, lo que indica una mayor cristalinidad. Por lo tanto, se eligió un tratamiento térmico de 3 h para obtener CuO nanométrico.

La Figura 50a muestra la micrografía electrónica de transmisión del CuO obtenido, que revela estructuras alargadas típicas de las nanobarras. El ancho de este material se encuentra dentro del rango nanométrico. Las regiones no transparentes se deben a aglomeraciones de

varias nanobarras. La Figura 50b muestra el histograma del tamaño (ancho) del nanomaterial, cuyo valor promedio se estimó en 23.98 nm y su desviación estándar en 15.13 nm.

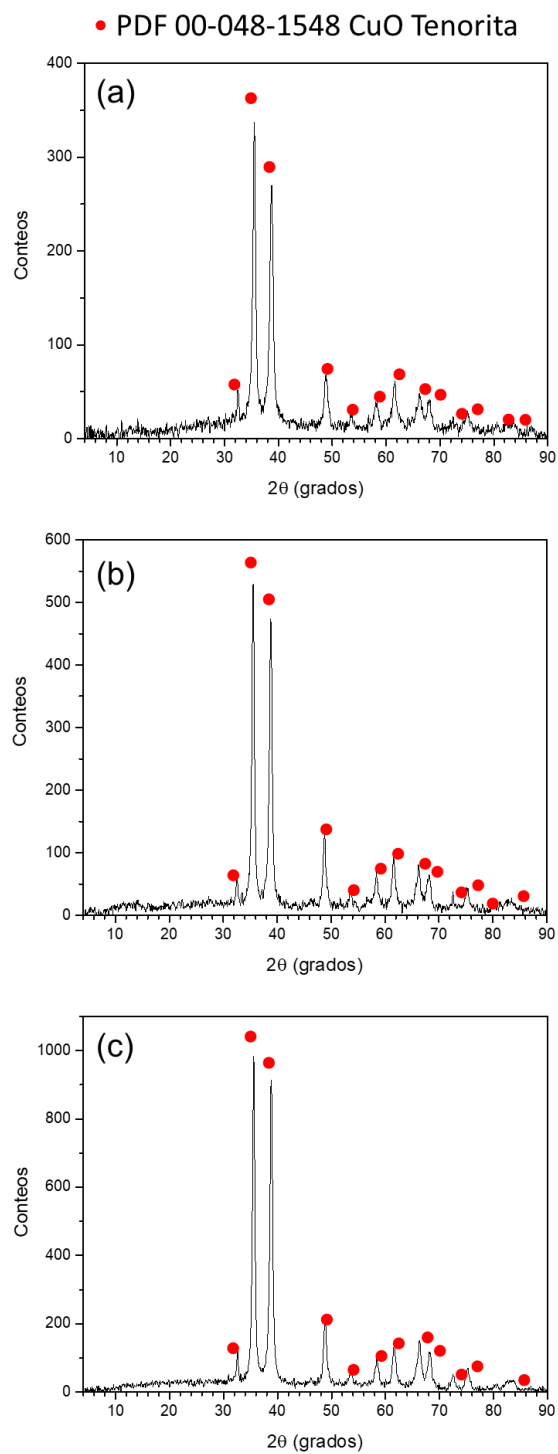


Figura 49. Difractogramas de rayos X: (a) nanobarras de CuO sin tratamiento térmico, (b) nanobarras de CuO tratadas a 400°C durante 1 h, (c) nanobarras de CuO tratadas a 400°C durante 3 h.

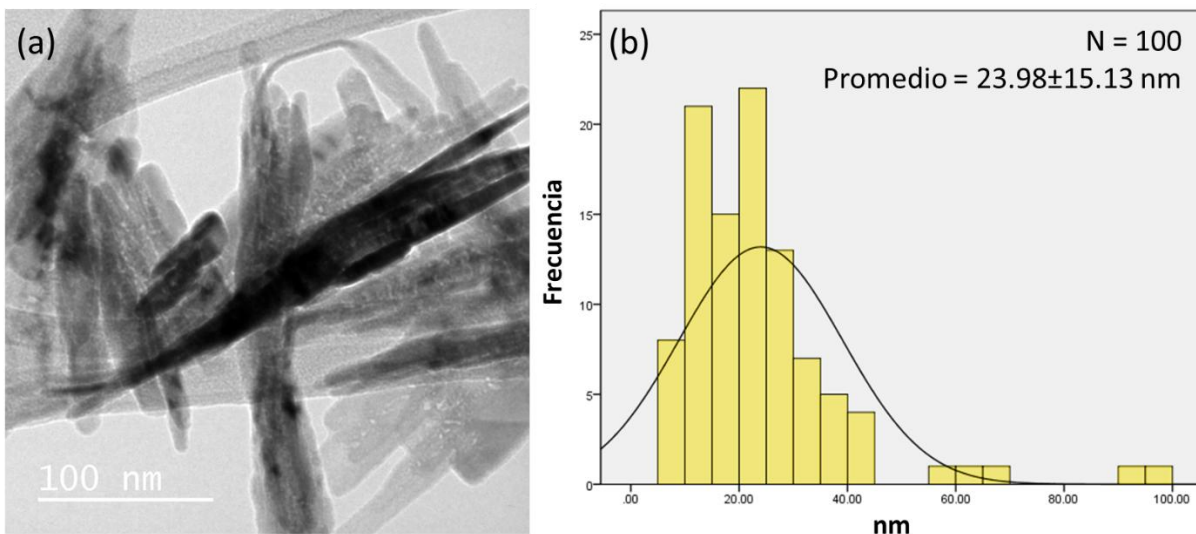


Figura 50. (a) Micrografía electrónica de transmisión de las nanobarras de CuO, (b) histograma de frecuencia de tamaño de las nanobarras de CuO. En la micrografía se observan barras de CuO con ancho nanométrico promedio de 23.98 ± 15.13 nm y un largo que supera significativamente los 100 nm.

6.2. Estudio de la respuesta electroquímica a cianuro

La Figura 51 muestra los voltamperogramas cíclicos para evaluar la respuesta electroquímica al ion cianuro tanto del CuO/Chit/GCE como del EPC+CuO. También se muestran los voltamperogramas del GCE y del EPC, ambos sin modificación, así como del Chit/GCE. Cuando se realiza la modificación con el nanomaterial, la intensidad de la corriente aumenta significativamente con respecto a los electrodos sin modificar, y se observa un pico en ambos electrodos. Como inserción, se muestra la respuesta de los electrodos modificados al medio electrolítico; se observa que el sistema que utiliza el GCE como sustrato produce corrientes más altas, tanto cuando hay cianuro presente como cuando el analito no está en solución. Además, se puede notar que la matriz de quitosano no produce una respuesta electroquímica a cianuro, dado que no se aprecia la aparición de algún pico. En general, se puede afirmar que las nanobarras de CuO conducen a una mejora significativa de la corriente cuando se utilizan como modificadores de electrodos de carbono para la oxidación del ion cianuro.

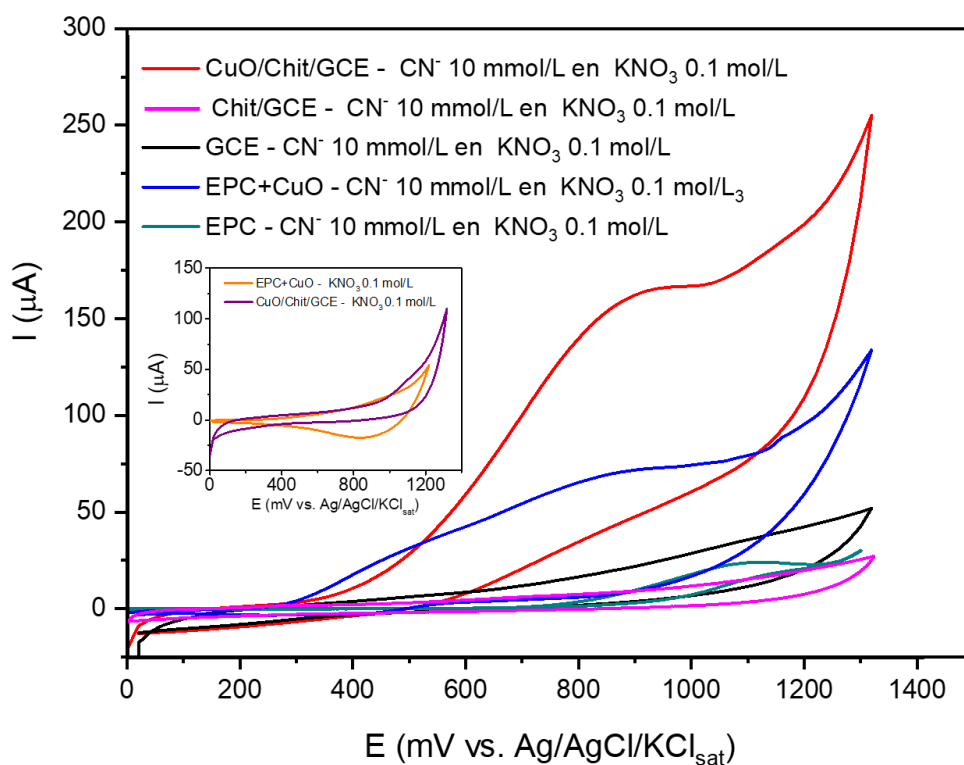


Figura 51. Voltamperogramas de una solución de CN^- 10 mmol/L utilizando el CuO/Chit/GCE y el GCE, así como el EPC+CuO y el EPC sin modificar. También se muestra el voltamperograma para el electrodo Chit/GCE. Recuadro: Voltamperogramas de los electrodos modificados en KNO_3 0.1 mol/L. Velocidad de barrido: 100 mV/s.

El valor del pH es un factor crucial en la respuesta electroquímica, ya que suele influir en la distribución de las especies químicas en solución y en las características de la interfase electroquímica. Además, es habitual que los iones H^+ y OH^- participen en reacciones electroquímicas. Esto hace que la intensidad de la corriente voltamperométrica medida aumente o disminuya según el pH del medio de electrólisis. En el caso de la respuesta al ion cianuro utilizando las nanobarras de CuO, se evaluaron valores de pH de 10 a 12, teniendo en cuenta que la formación de cianuro de hidrógeno es bastante significativa cuando el pH es inferior a 9 (Colin-Garcia et al., 2014). La respuesta se evaluó mediante CuO/Chit/GCE. La Figura 52 muestra que, a medida que el pH aumenta de 10 a 12, se produce un aumento drástico de la intensidad de la corriente de pico (2.4 veces) registrada cerca de 1600 mV, lo que demuestra que los iones OH^- desempeñan un papel en los procesos electroquímicos del electrodo en medio alcalino. El papel de los iones OH^- en las reacciones de oxidación electroquímica en electrodos de CuO ya se ha descrito para otros analitos, por ejemplo, para la transformación de hidracina utilizando un EPC modificado con nanopartículas de CuO (Raouf et al., 2012). Para el método electroanalítico de cianuro en muestras de flotación mineral, se seleccionó un pH de 12 con base en la mejor respuesta obtenida.

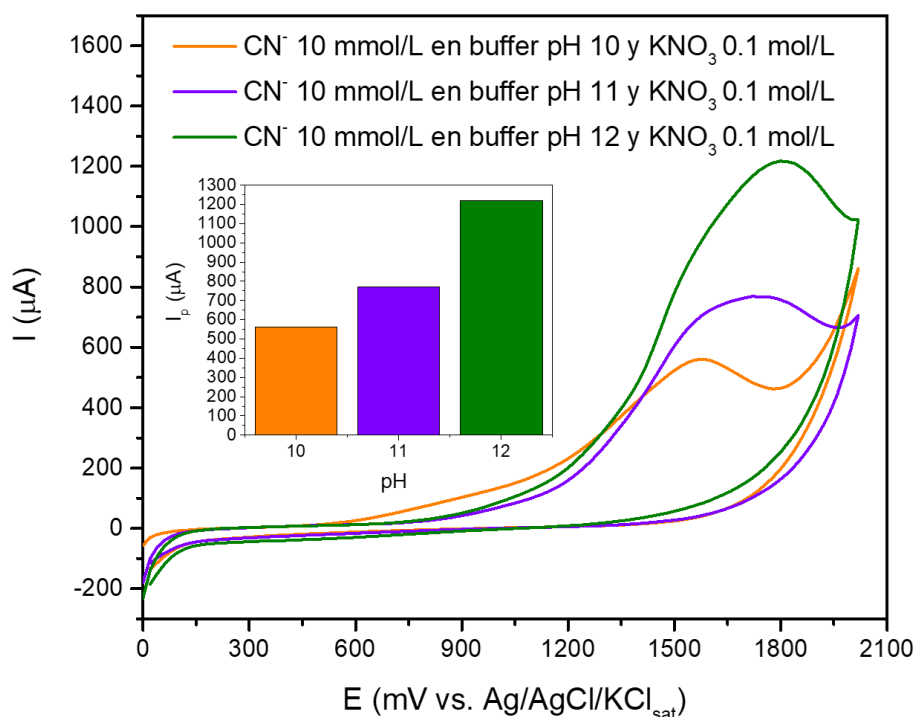
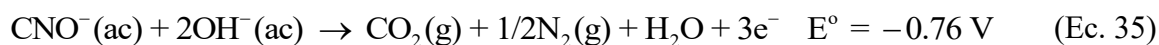
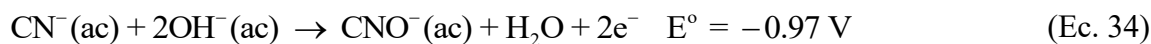


Figura 52. Voltamperogramas cíclicos de una solución de cianuro de 10 mmol/L en buffer de fosfato y KNO_3 0.1 mol/L con pH 10, 11 y 12 utilizando el CuO/Chit/GCE. Velocidad de barrido: 100 mV/s.

Felix-Navarro et al. (2011) llevaron a cabo un estudio sobre la oxidación electroquímica del ion cianuro en solución, en presencia de diferentes electrolitos. Cuando había cloruros presentes en el medio, la oxidación se producía mediante un mecanismo indirecto en el que el cloruro formaba hipoclorito, un oxidante fuerte, que a su vez oxidaba el cianuro disuelto. Sin embargo, estos autores afirmaron que, en presencia de nitrato, el cianuro se oxida directamente en el electrodo según las ecuaciones 34 y 35. Estas reacciones son las más aceptadas para la oxidación electroquímica directa del cianuro (Felix-Navarro et al., 2011; Ögütveren et al., 1999). En este caso, se observa que los iones OH^- participan directamente en la reacción, lo que concuerda con lo observado en la Figura 52. Esto sugiere que posiblemente la reacción del ion cianuro en el electrodo se produce de esta manera, aunque esto requiere una mayor investigación del mecanismo. También es importante señalar que para un pH mayor a 11, las especies de cianuro dominan completamente la solución, por lo que, a un pH 12, la cantidad de cianuro es mayor y, en consecuencia, esto también contribuye a obtener una mayor intensidad de corriente de pico (Colin-Garcia et al., 2014).



6.3. Optimización del electrodo de pasta de carbono modificado

El GCE modificado con las nanobarras de CuO fue descartado para el desarrollo electroanalítico del sensor de cianuro porque mostró degradación de la película modificadora debido a la hidrólisis del quitosano en valores de pH entre 10 y 12, utilizados para cuantificar este ión debido a su inestabilidad a menores valores de pH. Esto puede ser consultado con mayor detalle en un trabajo previamente publicado (Vilasó-Cadre et al., 2025). Por este motivo, se seleccionó el electrodo de pasta de carbono para desarrollar el método electroquímico basado en nanobarras de CuO.

El diseño de experimentos de tipo factorial de tres niveles para la optimización del EPC+CuO se presenta en la Tabla 12. En este caso, se realizaron quince experimentos para evaluar el efecto del porcentaje de CuO en la pasta y del volumen de aceite mineral utilizado como aglutinante sobre la intensidad de corriente de pico. La Tabla 13 muestra el ANOVA, donde sólo la cantidad de CuO tiene un efecto significativo tanto de primer como de segundo orden (interacción AA), ya que en ambos casos el valor p es inferior a 0.05. Esto significa que la cantidad de aceite mineral no tiene ningún efecto en los niveles estudiados de este factor. El modelo obtuvo un R^2 de 0.9353, lo que explica el 93.53% de la variabilidad de la serie de datos.

Tabla 12. Diseño de experimentos factorial de tres niveles para la optimización del electrodo de pasta de carbono modificado con nanobarras de CuO.

Experimento	CuO (%)	Aceite mineral (mL)	I_p (μ A)
1	8.30	1.0	256.7
2	8.30	0.70	233.1
3	16.65	0.85	339.5
4	16.65	0.70	362.0
5	16.65	0.85	332.9
6	16.65	0.85	338.2
7	16.65	0.85	334.0
8	25.0	0.85	525.0
9	25.0	0.70	450.3
10	16.65	0.85	327.6
11	8.30	0.85	319.4
12	16.65	0.85	329.6
13	16.65	1.0	351.9
14	16.65	0.85	314.6
15	25.0	1.0	578.2

Tabla 13. Análisis de varianza del diseño de experimentos factorial de tres niveles para la optimización de la respuesta electroquímica al ion cianuro del electrodo de pasta de carbono modificado con nanobarras de CuO.

Fuente de error	SC	gl	CM	Razón F	Valor p
A: CuO	92304.9	1	92304.9	109.08	0.0000
B: Aceite mineral	3337.47	1	3337.47	3.94	0.0783
AA	10259.5	1	10259.5	12.12	0.0069
AB	2721.45	1	2721.45	3.22	0.1065
BB	92.016	1	92.016	0.11	0.7491
Error	7616.11	9	846.235		
Total	117803	14			

SC: Suma de cuadrados, gl: Grados de libertad, CM: Cuadrado medio

El gráfico de los efectos principales del EPC+CuO se muestra en la Figura 53a. Al considerar la cantidad de nanomaterial en porcentajes más bajos, la intensidad de corriente es menor y varía ligeramente a medida que el electrodo contiene más CuO. Sin embargo, más allá de cierto límite, la intensidad de la corriente aumenta drásticamente con la cantidad de nanobarras en la pasta. Por otro lado, la intensidad de la corriente muestra poca variación a medida que aumenta la cantidad de aceite mineral en la pasta de grafito, lo que confirma la ausencia de un efecto estadísticamente significativo, tal como se observó en el ANOVA. La superficie de respuesta para la optimización de EPC+CuO se muestra en la Figura 53b. En este gráfico se observa con mayor claridad el efecto significativo de la cantidad de CuO en la pasta, mientras que la cantidad de aceite mineral no tiene un efecto significativo sobre la intensidad de la corriente. A partir del análisis de la superficie de respuesta, las condiciones óptimas para la preparación del EPC modificado son un 25% de CuO en la pasta y 1 mL de aceite mineral, parámetros que se utilizaron para el desarrollo del sensor electroanalítico de cianuro usando este electrodo modificado.

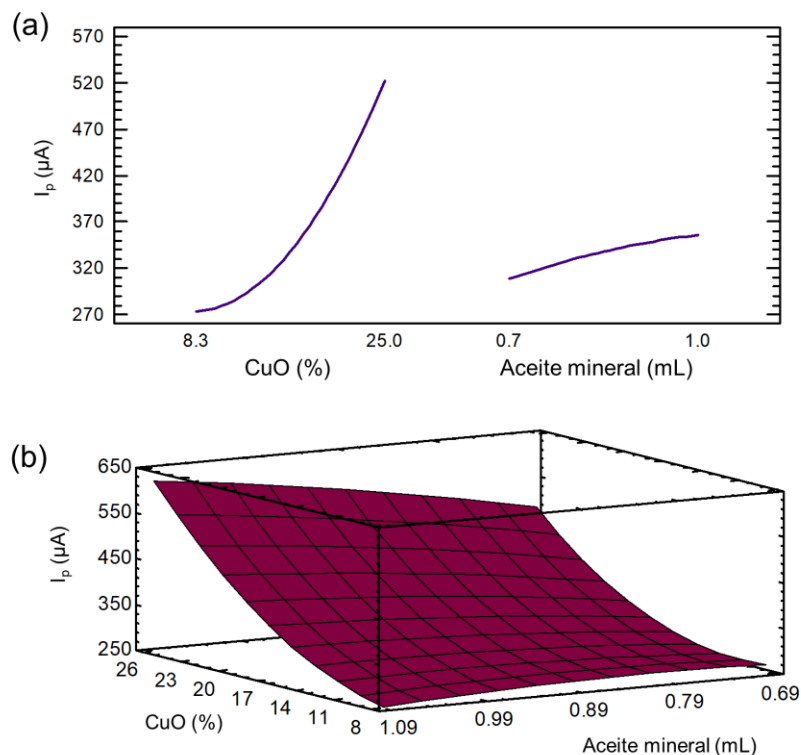


Figura 53. (a) Gráfico de efectos principales para la optimización de la respuesta electroquímica al ion cianuro del EPC+CuO, (b) superficie de respuesta para la optimización de la respuesta electroquímica.

6.4. Estudio de la interfase electroquímica

La Figura 54a muestra los voltamperogramas cíclicos de una solución de ferrocianuro de potasio a 10 mmol/L a diferentes velocidades de barrido. Se observa un aumento en las intensidades de corriente de pico anódico y catódico a medida que aumenta la velocidad de barrido, de acuerdo con la ecuación de Randles-Sevcik (Coelho et al., 2021). Estos voltamperogramas permitieron construir un gráfico de la intensidad de corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, el cual se muestra en la Figura 54b. A partir de este gráfico se determinó que el área electroactiva del EPC+CuO es de 0.0622 cm^2 . Esta área es mayor que la obtenida para el EPC sin modificar, que fue de 0.0455 cm^2 .

La Figura 54c muestra los voltamperogramas cíclicos de una solución de cianuro a 10 mmol/L a diferentes velocidades de barrido. Como se muestra, la intensidad de la corriente de pico aumenta con la velocidad de barrido. La Figura 54d muestra el gráfico de la intensidad de la corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido; la regresión arrojó un R^2 de 0.9716. Para determinar qué proceso controla el pico en los voltamperogramas, se representó gráficamente el logaritmo de la intensidad de corriente de

pico frente al logaritmo de la velocidad de barrido, como se muestra en la Figura 54e. Si la pendiente de este gráfico se aproxima al valor teórico de 0.5, el proceso controlante es la difusión. Si la pendiente se aproxima al valor teórico de 1.0, el proceso controlante es la adsorción de la especie en el electrodo. Cuando la pendiente se aproxima a 0.75, existe un control mixto por difusión-adsorción (Pamuk et al., 2013; Taşdemir et al., 2010). En el caso del proceso de oxidación del ion cianuro en el electrodo modificado con nanobarras de CuO, la pendiente fue de 0.52, lo que indica que el proceso controlante es la difusión del analito hacia el electrodo. Esto implica que, en el pico voltamperométrico, la especie electroactiva se agota en la interfase electroquímica y, a continuación, la corriente de electrólisis en la celda depende de la velocidad de transporte difusivo de dicha especie hacia la superficie del electrodo (Bard et al., 2022).

La Figura 54f muestra los gráficos de Nyquist del EPC y del EPC+CuO en ferrocianuro de potasio a 10 mmol/L, en KNO₃ a 1 mol/L. Ambos gráficos muestran una forma semicircular cuyo origen en el eje de impedancias reales (en altas frecuencias) está relacionado con R_s. El valor de la impedancia real que completaría la forma semicircular está relacionado con R_{ct}. La rama observada después del semicírculo, que se extiende a bajas frecuencias, está relacionada con el proceso de transferencia de masa por difusión de las especies electroactivas. En la Figura 54f se muestra el circuito equivalente asociado a ambos electrodos. La Tabla 14 muestra los valores de los parámetros de los elementos del circuito calculados a partir de los ajustes. Entre los más relevantes se encuentra R_{ct}, que indica que la transferencia de carga ocurre con menor resistencia en el electrodo modificado con nanobarras de CuO. Otra observación importante es que el EPC+CuO muestra un valor de C_{dl} más alto que el EPC, lo cual se debe a la naturaleza semiconductor del CuO, que reduce la conductividad eléctrica en la interfase electroquímica.

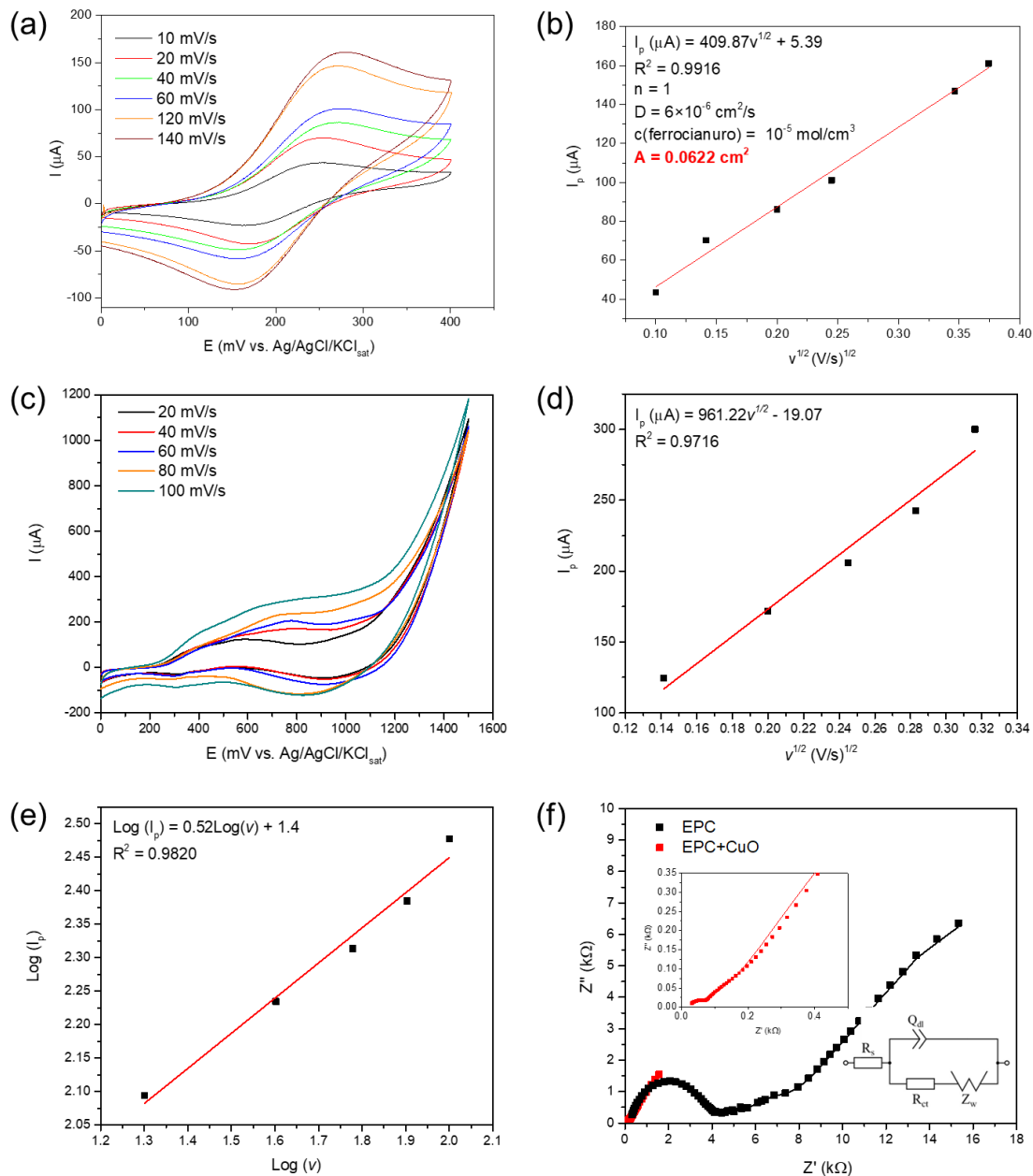


Figura 54. (a) Voltamperogramas cíclicos para ferrocianuro de potasio a 10 mmol/L a diferentes velocidades de barrido, (b) Intensidad de corriente máxima en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para ferrocianuro 10 mmol/L, (c) Voltamperogramas cíclicos para cianuro a 10 mmol/L a diferentes velocidades de barrido, (d) Intensidad de corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para cianuro a 10 mmol/L, (e) Gráfico logarítmico de la intensidad de corriente de pico frente a la velocidad de barrido para cianuro a 10 mmol/L (f) Espectros EIS para el EPC y el EPC+CuO en ferrocianuro de potasio a 10 mmol/L (recuadro: circuito equivalente para ambos gráficos de Nyquist y amplificación de la escala del gráfico para el EPC).

Tabla 14. Valores de los parámetros del circuito equivalente ajustado para el EPC y el EPC+CuO mediante espectroscopía de impedancia electroquímica en una solución de ferrocianuro de potasio a 10 mmol/L en KNO₃ 1 mol/L.

Parámetro	EPC	EPC+CuO
R _s (Ω)	144.20±0.44	17.97±0.18
Q (μS·s ⁿ)	0.93±0.0032	121.8±0.00014
n	0.71	0.54
R _{ct} (Ω)	4709±0.48	66.91±0.99
W (mS·s ^{1/2})	0.2741±0.000062	1.84±0.029
C _{dl} (μF)	24.64	248100.50
χ ²	0.0020	0.0019

Los valores ± se expresan en %, R_s: Resistencia de la solución, Q: Elemento de fase constante, C: Capacitancia de la doble capa eléctrica, n: Exponente de fase del elemento de fase constante, R_{ct}: Resistencia a la transferencia de carga, W: Coeficiente de Warburg, χ²: Chi-cuadrado

La Figura 55a muestra una micrografía electrónica de barrido con electrones retrodispersados del EPC sin modificar. Es posible observar una superficie homogénea correspondiente a la pasta de grafito. Sin embargo, la Figura 55b muestra la micrografía del EPC modificado, donde se observan pequeñas partículas distribuidas en la matriz grafitica, formando un polvo fino. Además, se observan algunas regiones con áreas no grafiticas más grandes asociadas a CuO no nanométrico o a aglomeraciones del nanomaterial. La Figura 55c muestra el mapeo de EDS del cobre en la superficie del electrodo modificado, donde se observa una distribución bastante homogénea de este elemento, lo que demuestra la correcta dispersión de las nanobarras en la matriz grafitica y que es favorable para la detección estable y reproducible del ion cianuro en el electrodo modificado.

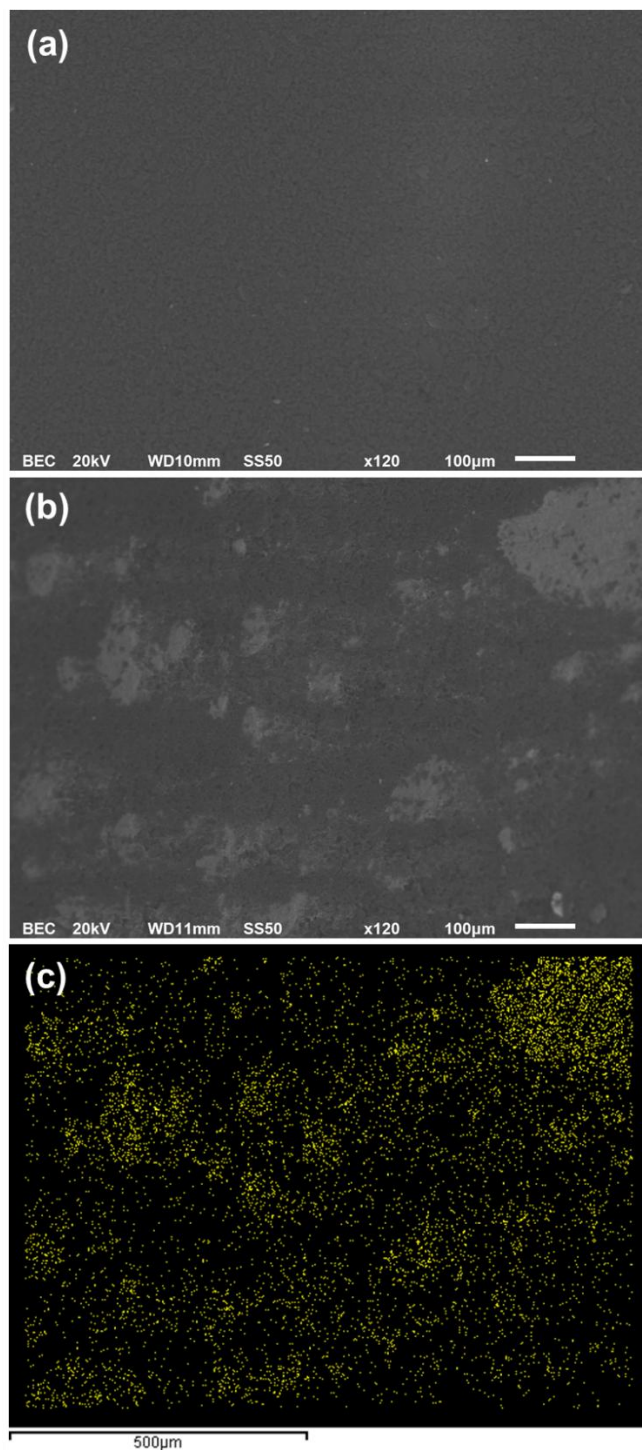


Figura 55. (a) Micrografía electrónica de barrido con electrones retrodispersados de la superficie del electrodo de pasta de carbono sin modificación, (b) Micrografía electrónica de barrido de la superficie del electrodo de pasta de carbono modificado con nanobarras de CuO, (c) Mapeo elemental de EDS para cobre de la superficie del electrodo de pasta de carbono modificado con nanobarras de CuO. Las micrografías antes y después de la modificación de la pasta de carbono permiten notar la presencia del CuO como material modificador. El mapeo de EDS muestra que el

nanomaterial se encuentra disperso en la superficie del electrodo modificado, incluso en zonas donde no se observa CuO en la micrografía electrónica de barrido.

6.5. Sensor electroanalítico para cianuro

6.5.1. Intervalo lineal, límite de detección y límite de cuantificación

Los electrodos de pasta de carbono son una buena opción para determinaciones electroanalíticas sensibles y confiables, como ya se demostró en este trabajo con los sensores para xantato y ditiofosfato. La respuesta de voltamperometría cíclica del EPC+CuO a diferentes concentraciones de cianuro se muestra en la Figura 56a, donde la intensidad de corriente aumenta con la concentración. La respuesta analítica de estos voltamperogramas fue la corriente de pico a 1500 mV. Este tipo de detección de cianuro utilizando la corriente de pico en el punto final del barrido directo se ha implementado para otros electrodos, como el de platino (Virbickas et al., 2021). La curva de calibración obtenida a partir de los voltamperogramas se muestra en la Figura 56b. En este caso, el coeficiente de determinación es 0.9985, lo que es aceptable analíticamente. Estos resultados indican que el EPC modificado puede funcionar como sensor electroquímico del ion cianuro en el intervalo lineal de 0.1 a 1.0 mmol/L. La Figura 56a muestra que los voltamperogramas ensanchan a medida que aumenta la concentración de cianuro, lo que sugiere un incremento de la carga eléctrica que atraviesa el electrodo. Esto permitió una calibración cronocoulombimétrica. La Figura 56c presenta las curvas cronocoulombimétricas a 30 s para concentraciones de cianuro de 0.1 a 1.0 mmol/L, mostrando un aumento de la carga eléctrica con la concentración. En consecuencia, se construyó la curva de calibración de la Figura 56d, que arrojó un R^2 de 0.9948.

Se obtuvo un rango lineal para concentraciones más altas, de 3.8 a 16.7 mmol/L, mediante cronoamperometría con solución agitada. El cronoamperograma para adiciones sucesivas de solución estándar de cianuro (10 mmol/L) se presenta en la Figura 56e, y la curva de calibración se muestra en la Figura 56f. En este caso, el R^2 fue de 0.9850, lo que valida analíticamente la regresión lineal de la calibración. La calibración lineal mediante voltamperometría, cronocoulombimetría y cronoamperometría permite cuantificar el cianuro de forma versátil utilizando el EPC+CuO en un amplio rango de concentraciones, según el tipo de muestra. Las concentraciones de cianuro en las muestras de lixiviación suelen ser elevadas, superando los 4 g/L (Deschênes et al., 2005). En la flotación se utilizan dosificaciones que dependen de la masa de mineral alimentado (g/tonelada) (Seke & Pistorius, 2005). Además, es esencial considerar los residuos generados por estos procesos al establecer un método analítico para el procesamiento de minerales. Aunque las concentraciones de cianuro en los residuos suelen ser inferiores a las utilizadas durante el proceso, a menudo del orden de ppm o menos (Acheampong et al., 2010), estos niveles pueden seguir siendo preocupantes desde el punto de vista toxicológico y medioambiental.

Se calcularon el LD y el LQ para cada técnica de calibración. Para la voltamperometría cíclica, el LD fue de 0.04 mmol/L (1.04 ppm) y el LQ de 0.13 mmol/L (3.38 ppm), mientras que para la cronocoulombimetría hidrostática, el LD fue de 0.05 mmol/L (1.30 ppm) y el LQ de 0.17 mmol/L (4.43 ppm). Para la cronoamperometría bajo agitación, el LD fue de 2.44 mmol/L (63.51 ppm) y el LQ, de 8.05 mmol/L (209.54 ppm). Cabe señalar que los valores más bajos de LD y LQ se obtienen mediante la técnica de voltamperometría cíclica, aunque son muy similares a los obtenidos por cronocoulombimetría. En cambio, con la cronoamperometría en agitación, los valores de LD y LQ son más altos, ya que el rango lineal se establece a concentraciones más elevadas.

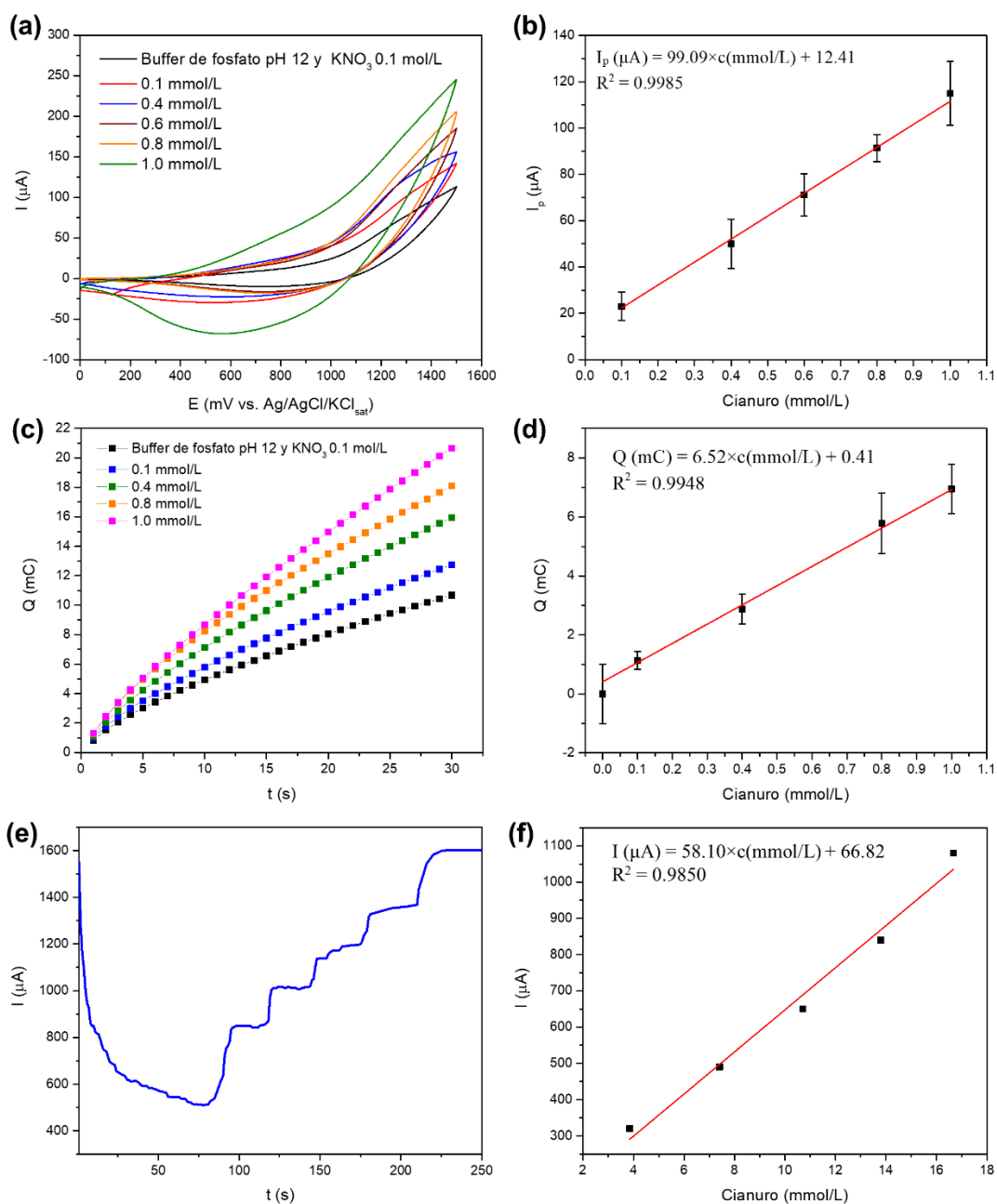


Figura 56. (a) Voltamperogramas cíclicos para diferentes concentraciones de cianuro de 0.1 a 1.0 mmol/L utilizando el EPC+CuO (velocidad de barrido: 100 mV/s), (b) Curva de calibración voltamperométrica para el ion cianuro (N = 3), (c) Curvas cronocoulombimétricas hidrostáticas a 1.5 V durante 30 s para concentraciones de cianuro de 0.1 y 1.0 mmol/L, (d) Curva de calibración cronocoulombimétrica para cianuro (N = 3), (e) Cronoamperograma en agitación a 1.5 V con adiciones sucesivas de estándar de cianuro, (f) Curva de calibración cronoamperométrica para cianuro. Electrolito: buffer de fosfato, pH 12, y 0.1 mol/L KNO₃.

6.5.2. Precisión

El estudio de repetibilidad se realizó con una solución de cianuro a 0.7 mmol/L. Los resultados se muestran en la Tabla 15. El RSD de la concentración de cianuro fue del 5.7%. La concentración promedio (0.7 mmol/L), coherente con el valor esperado, equivale a 18.22 ppm de cianuro por unidad de concentración másica. Según la AOAC, el RSD para un rango de concentraciones de 10 a 100 ppm debe estar entre el 7.3 % y el 5.3% (AOAC International, 2023). El RSD obtenido para la concentración de la solución cumple con los criterios de aceptación de la AOAC; por lo tanto, se puede confirmar que el método electroanalítico que utiliza el EPC+CuO proporciona resultados repetibles.

Tabla 15. Prueba de repetibilidad para el electrodo de pasta de carbono modificado con nanobarras de CuO.

Experimento	I _p (μA)	CN ⁻ (mmol/L)
1	37.3	0.7
2	37.1	0.7
3	37.3	0.7
4	36.7	0.7
5	36.7	0.7
6	37.6	0.8
7	38.3	0.8
8	37.1	0.7
9	37.3	0.7
10	37.3	0.7
Media	37.3	0.7
DE	0.46	0.04
RSD (%)	1.2	5.7

DE: desviación estándar, RSD: Desviación estándar relativa

Se evaluó la reproducibilidad intermedia de la respuesta electroquímica durante 30 días en una solución de cianuro a 10 mmol/L. La Figura 57 muestra la intensidad de corriente de pico en los voltamperogramas cíclicos para cada día. Los valores obtenidos son bastante similares durante el periodo de 30 días; sin embargo, la desviación estándar de los resultados es mayor que en la prueba de repetibilidad, lo cual es de esperar, ya que la variabilidad analítica es generalmente mayor en condiciones de reproducibilidad intermedia (Horwitz & Albert, 2006). Se realizó un ANOVA de muestras múltiples para comparar las intensidades

de corriente de pico a lo largo de 30 días. Se obtuvo un valor p de $0.3377 > \alpha = 0.05$, lo que indica que la intensidad de corriente de pico se mantuvo sin cambios estadísticos durante los 30 días con un 95 % de confianza, lo que confirma la estabilidad del sensor y de su respuesta electroquímica.

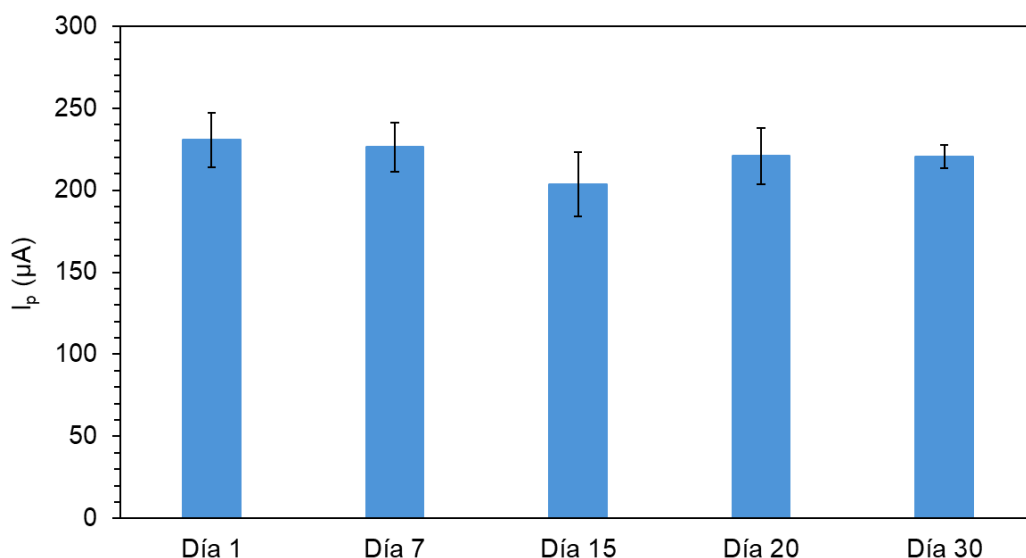


Figura 57. Resultados del estudio de reproducibilidad durante 30 días de la respuesta del electrodo de pasta de carbono modificado con nanobarras de CuO en una solución de cianuro de 10 mmol/L.

6.5.3. Estudio de veracidad en una solución certificada y en muestras reales

La prueba de veracidad de una solución estándar certificada de 5 mmol/L de cianuro se muestra en la Tabla 16. En cinco experimentos se obtuvieron valores muy cercanos a la concentración estándar; de hecho, la media fue de 5.2 mmol/L. Una prueba t para comparar las dos concentraciones mostró un valor p de $0.1237 > \alpha = 0.05$, lo que indica que no hay diferencias estadísticamente significativas con un 95% de confianza. Estos resultados demuestran que la cuantificación del cianuro en el estándar certificado se realizó con veracidad.

Tabla 16. Prueba de veracidad del electrodo de pasta de carbono modificado con nanobarras de CuO en una solución de referencia certificada de cianuro de 5 mmol/L.

Experimento	I_p (μA)	CN^- (mmol/L)
1	93.3	5.3
2	93.7	5.4
3	86.7	4.8
4	91.2	5.1
5	91.5	5.2
Media	91.3	5.2
DE	2.8	0.2
RSD (%)	3.1	3.8

DE: desviación estándar, RSD: Desviación estándar relativa

Se evaluó la aplicabilidad del sensor en muestras reales de una lixiviación de chatarra electrónica y de un licor de flotación de minerales; fotografías de ambas muestras se presentan en la Figura 58. En la primera muestra, se utilizó cianuro como reactivo de lixiviación de plata, mientras que en la flotación, el cianuro actuó como reactivo depresor de la calcopirita. La Tabla 17 muestra los resultados de la cuantificación de cianuro en la muestra de lixiviación mediante el sensor electroquímico, en comparación con los obtenidos con AgNO_3 como titulante y rodanina como indicador. En este último método fue necesaria una separación previa de sólidos, puesto que las muestras presentaban alta turbidez; sin embargo, esto no fue necesario en la cuantificación voltamperométrica.

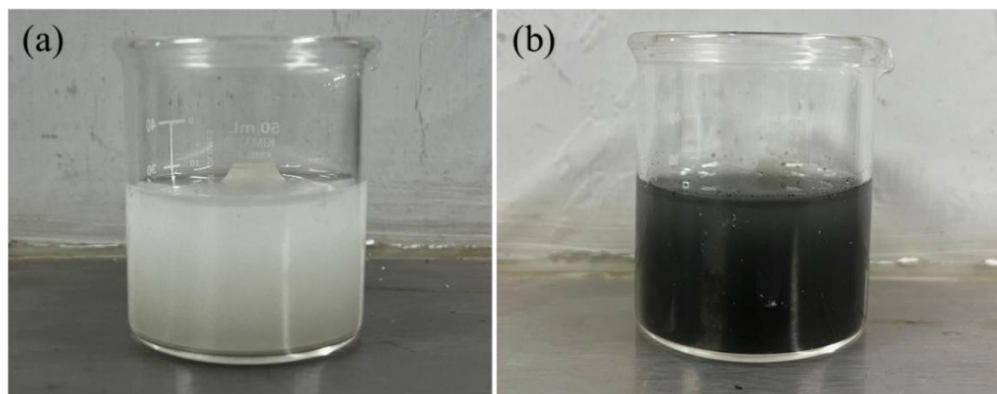


Figura 58. (a) Fotografía de la muestra de lixiviación, (b) Fotografía de la muestra de flotación.

Se realizaron cinco cuantificaciones y los resultados se presentan tanto en concentración molar como en concentración másica. Los resultados son similares, como lo muestran los valores medios, que también presentan bajas desviaciones estándar relativas. El criterio estadístico utilizado para comparar la cuantificación de los dos métodos analíticos fue una prueba t para muestras pareadas. El valor p de 0.3848 fue mayor que 0.05, lo que indica que no hay diferencias estadísticamente significativas con un 95% de confianza. Esto demuestra

que los resultados cuantitativos del sensor de cianuro son coherentes con los obtenidos mediante el método volumétrico tradicional.

Por otro lado, la Tabla 18 muestra los resultados de la cuantificación de cianuro en la muestra de flotación, obtenidos mediante el sensor electroquímico propuesto y el método volumétrico. Los resultados analíticos son similares en ambos métodos. Además, la concentración de cianuro en esta muestra es inferior a la de la muestra de lixiviación, lo que explica los valores de RSD más altos. En un método analítico, a medida que disminuye la concentración, aumenta la dispersión de los resultados porque aumenta el efecto de los errores aleatorios en el proceso de cuantificación (Horwitz & Albert, 2006). Para ambas muestras, el RSD del método volumétrico es inferior al del método voltamperométrico con el sensor propuesto, lo cual es habitual. Los métodos electroquímicos suelen ser menos precisos que el análisis volumétrico (T. L. da Silva et al., 2017; Kotani et al., 2022). Una prueba t para muestras pareadas mostró un valor p de 0.9319, superior a 0.05, lo que indica que no hay diferencias estadísticamente significativas entre los dos métodos para cuantificar el cianuro en la muestra de flotación.

Tabla 17. Prueba de veracidad para el electrodo de pasta de carbono modificado con nanobarras de CuO en comparación con la titulación de cianuro en una muestra de lixiviación.

Experimento	Titulación		EPC+CuO	
	mmol/L	ppm	mmol/L	ppm
1	16.8	437.1	16.8	437.3
2	16.8	437.1	17.3	450.2
3	17.3	449.6	17.0	441.5
4	16.8	437.1	16.4	425.3
5	17.3	449.6	16.3	424.4
Media	17.0	442.1	16.8	435.7
DE	0.3	6.9	0.4	10.9
RSD (%)	1.8	1.6	2.4	2.5

DE: desviación estándar, RSD: Desviación estándar relativa

Tabla 18. Prueba de veracidad para el electrodo de pasta de carbono modificado con nanobarras de CuO en comparación con la titulación de cianuro en una muestra de flotación de sulfuros.

Experimento	Titulación		EPC+CuO	
	mmol/L	ppm	mmol/L	ppm
1	1.9	50.0	2.5	64.9
2	2.4	62.4	2.0	51.7
3	1.9	50.0	1.9	49.3
4	2.4	62.4	2.7	69.1
5	2.4	62.4	1.8	46.5
Media	2.2	57.4	2.2	56.3
DE	0.3	6.8	0.4	10.0
RSD (%)	13.6	11.8	18.2	17.8

DE: desviación estándar, RSD: Desviación estándar relativa

Los resultados analíticos y estadísticos presentados en las Tablas 17 y 18 muestran que el EPC+CuO permite cuantificar de forma confiable el ion cianuro. Sin embargo, es importante destacar la ventaja de este sensor electroquímico frente al método volumétrico. De hecho, tanto las muestras de flotación como las de lixiviación se analizaron sin ningún tratamiento previo, mientras que antes de la titulación, ambas muestras tuvieron que ser centrifugadas y filtradas. Esto se debe a que la presencia de sólidos impide que el color del indicador cambie durante la titulación. Sin embargo, en un método electroquímico, la señal medida es de naturaleza eléctrica, por lo que los sólidos no influyen en la cuantificación. De todos modos, a veces puede ser necesario tratar la muestra para minimizar o eliminar el efecto de las especies interferentes en determinados escenarios reales. Sin embargo, con el sensor propuesto se eliminan los pasos físicos necesarios para eliminar los sólidos, lo que supone un ahorro de costos para este tipo de infraestructura de laboratorio. Además, el análisis electroquímico es más rápido que el volumétrico, lo que permite analizar un mayor número de muestras por jornada y optimizar así el rendimiento de los laboratorios en la industria.

6.5.4. Estudio de interferencias

En este trabajo, se analizaron los efectos del espumante MIBC y los colectores DCDTP y DADTC en la respuesta electroquímica al cianuro. La Figura 59 muestra el efecto relativo de la presencia de los interferentes sobre la señal analítica del analito. Se puede observar que solo el DCDTP tiene un efecto mayor a $\pm 5\%$, lo que confirma que esta sustancia interfiere en la respuesta del sensor de cianuro (Hamid Kargari et al., 2023). Sin embargo, los demás reactivos de flotación no constituyen un problema para la cuantificación electroanalítica mediante el sensor basado en nanobarras de CuO.

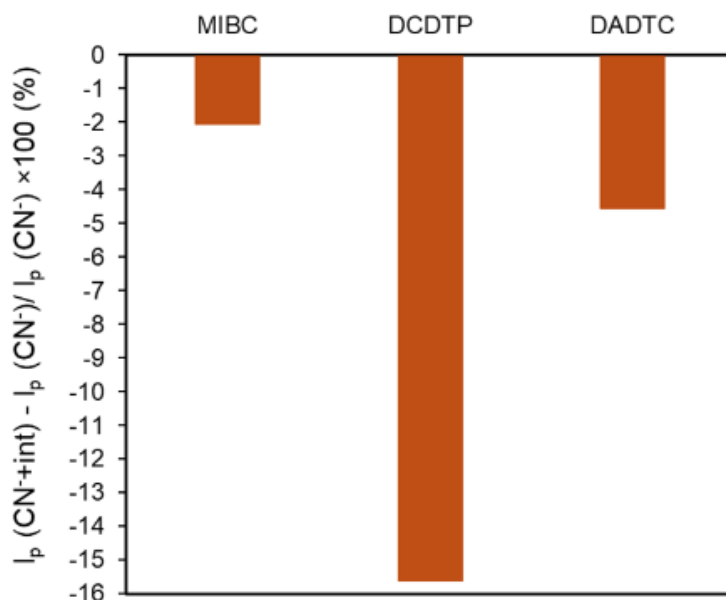


Figura 59. Efecto sobre la intensidad de la corriente de pico del ion cianuro a 1.5 V después de añadir 0.1 mL de MIBC, DCDTP y DADTC a una solución de analito de 1 mmol/L como posibles interferentes utilizados en el procesamiento de minerales.

6.6. Conclusiones sobre el sensor electroquímico para cianuro

El método de precipitación produce nanobarras de CuO con un ancho promedio de 23.98 nm. El tiempo de tratamiento térmico es crucial para controlar la cristalinidad del nanomaterial de CuO. La modificación de los electrodos de carbono con nanobarras conduce a un aumento de la respuesta electroquímica al ion cianuro. A medida que el pH aumenta de 10 a 12, mejora la respuesta electroquímica. Durante la modificación de un electrodo de pasta de carbono, la cantidad de nanobarras de CuO afecta la respuesta del sensor al ion cianuro. Un electrodo de carbono vítreo modificado con nanobarras de CuO y quitosano no proporciona una cuantificación confiable del ion cianuro en medios básicos debido a la desestabilización del compuesto superficial por la degradación del quitosano.

Las nanobarras de CuO aumentan el área electroactiva del electrodo de pasta de carbono. La difusión es el proceso que controla la corriente al alcanzar el pico voltamperométrico. La oxidación del cianuro se produce con una menor resistencia a la transferencia de carga en el electrodo modificado con nanobarras de CuO.

El electrodo de pasta de carbono modificado con nanobarras de CuO permite cuantificar cianuro en un amplio rango lineal mediante diversas técnicas electroquímicas dinámicas. Este sensor alcanza límites de detección y cuantificación bajos. La cuantificación de cianuro con el electrodo de pasta de carbono modificado es factible en muestras reales con alto contenido de sólidos, lo que demuestra su repetibilidad y reproducibilidad durante al menos 30 días. Sin embargo, los ditiofosfatos empleados como reactivos de flotación pueden interferir en la determinación de cianuro al emplearse el sensor propuesto. El sensor propuesto permite cuantificar el cianuro en muestras de procesamiento de minerales sin necesidad de separar los sólidos en suspensión, lo que supone un ahorro en el costo de la infraestructura necesaria para la separación de partículas.

Síntesis de los resultados y trascendencia del trabajo

La estrategia de síntesis desempeñó un papel determinante en las propiedades fisicoquímicas de los modificadores. En el caso del TiO_2 , el método sol-gel requirió un tratamiento térmico de 5 horas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener una fase predominantemente anatasa con un tamaño promedio de 20.6 nm. En contraste, la síntesis verde mediada por extracto de *Aloe vera* demostró ser energéticamente más eficiente, logrando nanopartículas más pequeñas (10.08 nm) y una mezcla polimórfica (anatasa, rutilo, brookita) sin tratamientos térmicos prolongados.

Por otro lado, la síntesis solvotérmica del MOF(Ti) generó partículas con alta porosidad y rugosidad, lo que aumentó drásticamente el área electroactiva en un factor de 31.79 respecto al electrodo de quitosano sin modificar. Finalmente, para las nanobarras de CuO, el tiempo de calcinación fue crítico; un tratamiento de 3 horas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ fue necesario para garantizar la cristalinidad adecuada de la tenorita y la formación de estructuras alargadas de ~ 24 nm de ancho.

La incorporación de estos nanomateriales en electrodos de pasta de carbono o de carbón vítreo mejoró sistemáticamente la transferencia de carga. Todos los sensores mostraron una disminución significativa de la resistencia a la transferencia de carga. Por ejemplo, el EPC modificado con TiO_2 (sol-gel) redujo la R_{ct} de 319 $\text{k}\Omega$ a 103.2 $\text{k}\Omega$ en comparación con el electrodo sin modificar. De manera similar, el MOF(Ti) redujo la R_{ct} a la mitad en comparación con el GCE, lo que facilitó la interacción redox.

El estudio de la dependencia de la velocidad de barrido reveló diferencias cinéticas. La oxidación de xantatos y ditiofosfatos sobre TiO_2 mostró un control mixto de adsorción-difusión. Esto sugiere que la acumulación del analito en la superficie del catalizador constituye un paso clave previo a la transferencia electrónica. En contraste, la oxidación de cianuro sobre nanobarras de CuO y la detección de ditiocarbamatos sobre MOF(Ti) se vieron predominantemente controladas por la difusión.

Para el sensor de cianuro, se confirmó que los iones OH^- participan directamente en la reacción de oxidación, por lo que se requiere un pH de 12 para maximizar la corriente y asegurar la estabilidad del analito.

Los sensores desarrollados superaron en varios aspectos a los métodos tradicionales y a otras técnicas electroquímicas previamente reportadas. El sensor de xantato (TiO_2 sol-gel) alcanzó un rango lineal amplio (hasta 10 mmol/L), cubriendo desde concentraciones de proceso hasta efluentes residuales. El sensor de ditiofosfato (TiO_2 verde) mediante voltamperometría de onda cuadrada logró un LD de 1.89 $\mu\text{mol/L}$, siendo diez veces más sensible que la espectrofotometría directa. El sensor de ditiocarbamato (MOF(Ti)), al utilizar una sonda redox indirecta, alcanzó el LD más bajo del estudio (0.032 $\mu\text{mol/L}$), superando a métodos previos de cronoamperometría hidrostática. El sensor de cianuro (CuO) demostró

versatilidad al permitir calibraciones por voltamperometría, cronocoulombimetría y cronoamperometría, adaptándose a distintos rangos de concentración.

Aunque los sensores mostraron una buena selectividad general frente a espumantes como MIBC, se identificaron interferencias cruzadas específicas entre colectores. El ditiofosfato (DCDTP) interfirió significativamente con la detección de xantato, mientras que el ditiocarbamato (DADTC) afectó la medición de ditiofosfatos. Esto subraya la necesidad de correcciones de matriz o de separación en circuitos de flotación complejos donde coexisten múltiples colectores.

El hallazgo más relevante desde el punto de vista de la aplicación industrial es la capacidad de los sensores para operar en muestras con alta carga de sólidos suspendidos sin tratamiento previo. A diferencia de la espectrofotometría UV-visible y las titulaciones volumétricas, que requirieron etapas de filtración y centrifugación para eliminar la turbidez, los métodos electroquímicos demostraron veracidad estadística (pruebas t sin diferencias significativas) al analizar directamente las pulpas de flotación y lixiviación. Esta característica implica tres ventajas mayores para la industria minera:

1. Reducción de costos: Eliminación de la infraestructura de filtración y de las membranas.
2. Eficiencia temporal: Análisis más rápidos al suprimir pasos de preparación.
3. Representatividad: Medición directa en condiciones más cercanas al estado real del proceso.

La estabilidad a largo plazo es un desafío común en los sensores modificados. Los resultados mostraron que los sensores mantienen su respuesta analítica durante periodos de 30 días, con variaciones que, aunque aumentan con el tiempo, no resultan estadísticamente significativas. Es notable que, para el sensor de cianuro, se debió descartar el uso de quitosano sobre carbón vítreo debido a su degradación a pH alcalino, optándose por la pasta de carbono, lo que resalta la importancia de la compatibilidad química entre la matriz del electrodo y las condiciones de operación.

La incorporación de nanomateriales de titanio y cobre en plataformas electroquímicas permite la cuantificación sensible, precisa y robusta de reactivos críticos en procesamiento de minerales. La principal ventaja competitiva de estos sensores frente a la metodología clásica radica en su capacidad para analizar in situ muestras con turbidez, ofreciendo una alternativa viable para el control de procesos y monitoreo ambiental en tiempo real.

La validación de los cuatro sensores consolida una estrategia de diseño basada en la modificación de electrodos con nanomateriales de Ti y Cu, estableciendo una relación causal directa en la tríada material–interfase–señal. Los resultados confirman que las propiedades intrínsecas de los nanomateriales determinan la cinética interfacial y la calidad analítica final.

La integración de los resultados obtenidos en los cuatro sensores desarrollados (TiO_2 sol-gel, TiO_2 verde, MOF(Ti) y CuO) permite establecer una nueva base de conocimiento sobre el diseño de interfaces electroquímicas para la minería, demostrando una viabilidad tecnológica superior a los métodos convencionales.

El aporte científico fundamental de este trabajo radica en la elucidación de la relación material-estructura-cinética en matrices mineras complejas. Se ha demostrado que la incorporación de nanomateriales no actúa meramente como un aumento geométrico de la superficie, sino que altera fundamentalmente la termodinámica y la cinética de la transferencia de carga:

1. Ingeniería de la barrera energética: La trascendencia del uso de estos nanomateriales radica en su capacidad para reducir la resistencia a la transferencia de carga en la interfase. Esto valida que la modificación superficial facilita energéticamente la reacción redox, lo que permite señales medibles a potenciales menores y con mayor intensidad.

2. Mecanismos de sensado como base de diseño: Este trabajo sienta las bases para futuros desarrollos al identificar cómo la naturaleza del material dicta la forma de interacción y de sensado en la interfase electroquímica.

3. El rol de la porosidad en MOF(Ti): El estudio del MOF(Ti) generó un conocimiento clave sobre cómo las estructuras metalorgánicas incrementan el área electroactiva (31.79 veces mayor que la del polímero de soporte). Esto confirma que la arquitectura de poros abiertos de los MOF permite la difusión eficiente de iones voluminosos en la interfase, lo que abre una nueva vía para sensores de alta sensibilidad de analitos de interés minero.

Desde una perspectiva tecnológica, la consolidación de este grupo de sensores sólidos representa una alternativa superior y disruptiva frente a la espectrofotometría UV-Visible y la titulación volumétrica. La ventaja operativa más contundente es la capacidad de medir en muestras mineras de alta turbidez sin tratamiento previo. Mientras que los métodos UV-visible y volumétricos requirieron centrifugación y filtración para eliminar sólidos que dispersan o absorben la luz, o enmascaran el viraje de color, los sensores electroquímicos operaron directamente en la muestra heterogénea. Esto reduce los costos de infraestructura (filtros, membranas), los tiempos de análisis y los errores por manipulación, posicionando a estos dispositivos como herramientas viables para el control *in situ*.

Los sensores cubren rangos que van desde trazas ambientales (ppb para efluentes) hasta concentraciones de proceso. El sensor de cianuro, por ejemplo, permite cambiar de técnica para adaptarse a concentraciones de 0.1 a 16.7 mmol/L, ofreciendo una flexibilidad que los métodos clásicos no poseen.

Finalmente, la viabilidad de implementar estos sensores en planta se sustenta en su validación estadística:

- Estabilidad temporal: A diferencia de los electrodos de gota de mercurio (tóxicos y desechables), estos sensores sólidos mantienen su respuesta analítica durante 30 días con variaciones estadísticamente no significativas.
- Exactitud: La comparación con métodos estándar (titulación y espectrofotometría UV-visible) arrojó recuperaciones entre el 90% y el 103% y valores de RSD dentro de los estándares de la AOAC. Esto confirma que, a pesar de ser dispositivos de bajo costo y fácil fabricación, ofrecen una calidad rigurosa.

En conclusión, este trabajo no sólo aporta dispositivos de medición puntuales, sino que también consolida una estrategia de sensado electroquímico robusta, de bajo costo y libre de pretratamiento. Esto habilita la transición del análisis retrospectivo en laboratorio al monitoreo continuo en planta, lo cual es fundamental para la automatización y la eficiencia de los procesos minero-metalúrgicos modernos.

La implementación de los sensores electroquímicos desarrollados representa un avance significativo en la modernización del análisis químico en la industria minero-metalúrgica. Más allá de la innovación académica, el valor práctico de estos dispositivos reside en su capacidad para transformar el control de procesos en línea y el monitoreo ambiental, sustituyendo métodos laboriosos por herramientas rápidas, confiables y de bajo costo.

Conclusiones

- Se logró la síntesis de nanopartículas de TiO_2 obtenidas mediante métodos sol-gel y verde, nanobarras de CuO y una estructura metalorgánica de titanio tipo MIL-100, obteniéndose materiales avanzados con propiedades estructurales, morfológicas y electroquímicas adecuadas para su aplicación como modificadores de electrodos, cumpliendo el objetivo de generar materiales con potencial actividad electrocatalítica para el desarrollo de sensores electroquímicos.
- La caracterización mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica y microscopía de fuerza atómica permitió confirmar la estructura cristalina, así como la morfología y tamaño de los materiales sintetizados, evidenciando la formación de las fases esperadas y dimensiones en el rango nanométrico.
- Se desarrollaron electrodos de pasta de carbono y de carbón vítreo modificados con los materiales sintetizados, los cuales permitieron la detección electroquímica de xantato, ditiofosfato, ditiocarbamato y cianuro, demostrando la viabilidad del uso de estos nanomateriales como modificadores para la construcción de sensores electroquímicos.
- La evaluación electroquímica mediante técnicas voltamperométricas mostró que los electrodos modificados presentan un desempeño superior en comparación con los electrodos sin modificar, evidenciado por un incremento del área electroquímicamente activa y una disminución de la resistencia a la transferencia de carga, lo que confirma la efectividad de la estrategia de modificación superficial empleada.
- Las condiciones de detección fueron optimizadas mediante diseño de experimentos de superficie de respuesta y la metodología de un factor a la vez, permitiendo establecer parámetros experimentales que maximizaron la sensibilidad y estabilidad de la respuesta electroanalítica de los sensores.
- El estudio de la interfase electroquímica mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica permitió determinar parámetros relevantes como el área electroquímicamente activa, la resistencia a la transferencia de carga y los mecanismos de transporte de masa, identificándose procesos electroquímicos controlados principalmente por difusión y, en algunos casos, por un mecanismo mixto de adsorción-difusión.
- La caracterización superficial de los electrodos modificados mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X confirmó la presencia y adecuada distribución de los materiales sintetizados sobre la superficie de los electrodos.
- Los sensores electroquímicos desarrollados presentaron adecuados parámetros de desempeño analítico, incluyendo amplios intervalos lineales y bajos límites de detección para la cuantificación de xantatos, ditiofosfatos, ditiocarbamatos y cianuro. Destaca particularmente el sensor basado en MOF(Ti)/quitosano para ditiocarbamatos, cuyo desempeño superó el de métodos previamente reportados. Asimismo, la validación

analítica demostró que los métodos desarrollados son repetibles, reproducibles y exactos, sin diferencias estadísticamente significativas frente a métodos espectrofotométricos convencionales.

- Finalmente, la aplicación exitosa de los sensores en muestras reales provenientes de procesos de flotación, lixiviación y extracto de suelo contaminado confirmó su potencial práctico como herramientas rápidas, de bajo costo y confiables para el control cuantitativo de reactivos en la industria minera y para el monitoreo ambiental de contaminantes derivados de esta actividad. Además, la posible adaptación de estos sensores para monitoreo en línea y análisis en campo abre perspectivas para la continuidad y aplicación futura de este trabajo.

Referencias

- Abbaspour, A., Asadi, M., Ghaffarinejad, A., & Safaei, E. (2005). A selective modified carbon paste electrode for determination of cyanide using tetra-3,4-pyridinoporphyrazinatocobalt(II). *Talanta*, 66(4), 931–936. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2004.12.062>
- Abdalkarim, K. A., Tofiq, D. I., Hamarawf, R. F., Hassan, H. Q., Ahmad, B. S., Muhammad, D. S., & Aziz, S. B. (2025). MOF/Chitosan Composites: An Emerging Class of Multifunctional Materials for Diverse Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 2024, (11), 183. <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03572-9>
- Abollino, O., Giacomino, A., & Malandrino, M. (2019). Voltammetry | Stripping Voltammetry. In P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, & M. Miró (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science* (3rd ed., pp. 238–257). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14491-9>
- Acevedo Peña, P., Pedraza Avella, J. A., & Pedraza Rosas, J. E. (2007). Utilización de electrodos de pasta de carbono para la evaluación fotoelectroquímica de materiales semiconductores: TiO₂ en soluciones cianuradas. *Scientia et Technica*, 4(36), 701–706. <https://doi.org/10.22517/23447214.5143>
- Acheampong, M. A., Meulepas, R. J. W., & Lens, P. N. L. (2010). Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(5), 590–613. <https://doi.org/10.1002/jctb.2358>
- Ahsan, M., Bin Mukhlis, M. Z., Khatun, N., & Hasnat, M. A. (2023). pH dependent electro-oxidation of arsenite on gold surface: Relative kinetics and sensitivity. *Heliyon*, 9(3), e14192. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14192>
- Aigbe, U. O., & Osibote, O. A. (2024). Green synthesis of metal oxide nanoparticles, and their various applications. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 13(1), 100401. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100401>
- Aitio, A., Nordberg, M., & Santonen, T. (2022). Gold and Gold mining. In G. F. Nordberg & M. Costa (Eds.), *Handbook on the Toxicology of Metals: Fifth Edition* (Vol. 2, pp. 317–351). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822946-0.00013-1>
- Akash, M. S. H., & Rehman, K. (2020). Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy. In *Essentials of Pharmaceutical Analysis* (pp. 29–56). Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1547-7_3
- Al-Alam, J., Bom, L., Chbani, A., Fajloun, Z., & Millet, M. (2017). Analysis of Dithiocarbamate Fungicides in Vegetable Matrices Using HPLC-UV Followed by

- Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Chromatographic Science*, 55(4), 429–435. <https://doi.org/10.1093/CHROMSCI/BMW198>
- Ali, G., Kim, H. J., Kum, J. M., & Cho, S. O. (2013). Rapid synthesis of TiO₂ nanoparticles by electrochemical anodization of a Ti wire. *Nanotechnology*, 24(18), 185601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/18/185601>
- Al-Qahtani, S. D., Hameed, A., Aljuhani, E., Shah, R., Alharbi, A., Asghar, B. H., & El-Metwaly, N. M. (2021). Iron oxide nanopowder based electrochemical sensor for sensitive voltammetric quantification of midodrine. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(12), 103446. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2021.103446>
- Angove, J. E., & Acar, S. (2016). Metallurgical Test Work: Gold Processing Options, Physical Ore Properties, and Cyanide Management. In M. D. Adams (Ed.), *Gold Ore Processing: Project Development and Operations* (pp. 131–140). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00008-6>
- AOAC International. (2023). Guidelines for Standard Method Performance Requirements. In G. W. Latimer (Ed.), *Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL* (22nd ed., Appendix F). Oxford University Press.
- Arada, M. A. (2020). *Sensores potenciométricos. Ejemplos prácticos*. Ediciones UO.
- Araoyinbo, A. O., Abdullah, M. M. A. B., Salleh, M. A. A. M., Aziz, N. N. A., & Azmi, A. I. (2018). Phase study of titanium dioxide nanoparticle prepared via sol-gel process. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 343, 012011. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/343/1/012011>
- Aravind, M., Amalanathan, M., & Mary, M. S. M. (2021). Synthesis of TiO₂ nanoparticles by chemical and green synthesis methods and their multifaceted properties. *SN Applied Sciences*, 3(4), 1–10. <https://doi.org/10.1007/S42452-021-04281-5>
- Astiawanti, Y., Faaizatunnisa, N., & Munasir, M. (2024). Green synthesis of TiO₂ (anastase) nanoparticles using aloe vera extract as a reducing agent for photocatalytic material. *Journal of Physics: Conference Series*, 2900(1), 012005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2900/1/012005>
- Astruc, D. (2020). Introduction: Nanoparticles in Catalysis. *Chemical Reviews*, 120(2), 461–463. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.8B00696>
- Azeman, N. H., Arsad, N., & Bakar, A. A. A. (2020). Polysaccharides as the Sensing Material for Metal Ion Detection-Based Optical Sensor Applications. *Sensors*, 20(14), 3924. <https://doi.org/10.3390/s20143924>

- Bagheri, S., Shameli, K., & Abd Hamid, S. B. (2013). Synthesis and characterization of anatase titanium dioxide nanoparticles using egg white solution via sol-gel method. *Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1155/2013/848205>
- Bagoji, A. M., & Nandibewoor, S. T. (2016). Electrocatalytic redox behavior of graphene films towards acebutolol hydrochloride determination in real samples. *New Journal of Chemistry*, *40*(4), 3763–3772. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03655K>
- Bahena Martínez, C. J., Torres Gómez, N., García Gutiérrez, D. I., & Vilchis Néstor, A. R. (2022). Síntesis hidrotermal de nanomateriales . In E. Viguera & G. Martínez (Eds.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 239–280). OmniaScience.
- Bai, J., & Zhou, B. (2014). Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. *Chemical Reviews*, *114*(19), 10131–10176. <https://doi.org/10.1021/CR400625J>
- Bajpai, S., Akien, G. R., & Toghill, K. E. (2024). An alkaline ferrocyanide non-enzymatic electrochemical sensor for creatinine detection. *Electrochemistry Communications*, *158*, 107624. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2023.107624>
- Bararunyeretse, P., Mpawenayo, P. C., Niyoyitungiye, L., Buhungu, S., Bararunyeretse, P., Mpawenayo, P. C., Niyoyitungiye, L., & Buhungu, S. (2022). Essentiality, Fate, Ecotoxicity, and Health Effects of Xanthates and Xanthates Based-Compounds—A Review. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, *10*(12), 161–203. <https://doi.org/10.4236/GEP.2022.1012011>
- Bard, A., Faulkner, L., & White, H. (2022). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (3rd ed.). John Wiley & Sons Ltd.
- Bard, A., Inzelt, G., & Scholz, F. (2012). *Electrochemical Dictionary* (2nd ed.). Springer.
- Barek, J., & Zima, J. (2003). Eighty Years of Polarography – History and Future. *Electroanalysis*, *15*, 467–472. <https://doi.org/10.1002/ELAN.200390055>
- Barillo, D. J. (2009). Diagnosis and Treatment of Cyanide Toxicity. *Journal of Burn Care & Research*, *30*(1), 148–152. <https://doi.org/10.1097/BCR.0B013E3181923B91>
- Barnes, D. E., & Pohlandt-Watson, C. (1993). Separation and determination of the sulphhydryl flotation collectors using ion-interaction chromatography. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, *345*(1), 36–42. <https://doi.org/10.1007/BF00323323>
- Basova, E. M., Ivanov, V. M., Apendeeva, O. K., & Prokhorova, G. V. (2013). A study of sodium diethyldithiocarbamate oxidation at glassy carbon electrode in water and water-organic mixtures. *Moscow University Chemistry Bulletin*, *68*(2), 87–92. <https://doi.org/10.3103/S0027131413020028>

- Benchettara, A., & Benchettara, A. (2015). Electrochemical Sensor Based on Nanoparticles of Cobalt Oxides for Determination of Glucose. *Materials Today: Proceedings*, 2(8), 4212–4216. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2015.09.005>
- Bhatt, M., Gautam, K., & Sinha, A. K. (2025). Aloe vera-mediated green synthesis of transition metal oxides: structural insights and electrochemical applications in energy storage. *Discover Chemistry*, 2(1), 270-. <https://doi.org/10.1007/s44371-025-00341-6>
- Bhattacharya, R., & Flora, S. J. S. (2009). Cyanide Toxicity and its Treatment. In R. Gupta (Ed.), *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents* (pp. 255–270). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374484-5.00019-5>
- Bighi, C. (1964). Microdetermination of dithiocarbamates by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 14(C), 348–354. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)86640-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)86640-6)
- Bohari, N. A., Siddiquee, S., Saallah, S., Misson, M., & Arshad, S. E. (2020). Optimization and Analytical Behavior of Electrochemical Sensors Based on the Modification of Indium Tin Oxide (ITO) Using PANI/MWCNTs/AuNPs for Mercury Detection. *Sensors*, 20(22), 6502. <https://doi.org/10.3390/s20226502>
- Bokov, D., Turki Jalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., Javed Ansari, M., Shewael, I. H., Valiev, G. H., & Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)82836-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)82836-1)
- Bornaiei, M., Khajehsharifi, H., Shahrokhian, S., Sheydaei, O., & Zarnegarian, A. (2023). Differential pulse voltammetric quantitation of kynurenic acid in human plasma using carbon-paste electrode modified with metal-organic frameworks. *Materials Chemistry and Physics*, 295, 127016. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127016>
- Bott, A. W. (1997). A Comparison of Cyclic Voltammetry and Cyclic Staircase Voltammetry. *Current Separations*, 16, 1.
- Bourikas, K., Kordulis, C., & Lycourghiotis, A. (2014). Titanium dioxide (Anatase and Rutile): Surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts. *Chemical Reviews*, 114(19), 9754–9823. <https://doi.org/10.1021/cr300230q>

- Brand, M. J. D., & Fleet, B. (1968). The application of polarography and related electroanalytical techniques to the determination of sodium diethyldithiocarbamate. *Analyst*, 93(1109), 498–506. <https://doi.org/10.1039/AN9689300498>
- Breuer, P. L., Sutcliffe, C. A., & Meakin, R. L. (2011). Cyanide measurement by silver nitrate titration: Comparison of rhodanine and potentiometric end-points. *Hydrometallurgy*, 106(3–4), 135–140. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2010.12.008>
- Bulatovic, S. M. (1999). Use of organic polymers in the flotation of polymetallic ores: A review. *Minerals Engineering*, 12(4), 341–354. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(99\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(99)00015-1)
- Bulut, G., Göktepe, F., Bulut, G., Ceylan, A., Soylu, B., & Goktepe, F. (2012). Role of starch and metabisulfite on pure pyrite and pyritic copper ore flotation. *Physicochem. Probl. Miner. Process*, 48(1), 39–48. <https://dSPACE.balikesir.edu.tr/xmlui/handle/20.500.12462/8667>
- 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. <https://doi.org/10.1006/JCIS.2001.7424>
- Cacace, D., Ashbaugh, H., Kouri, N., Bledsoe, S., Lancaster, S., & Chalk, S. (2007). Spectrophotometric determination of aqueous cyanide using a revised phenolphthalin method. *Analytica Chimica Acta*, 589(1), 137–141. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2007.02.004>
- Cao, Z., Chen, X., & Peng, Y. (2018). The role of sodium sulfide in the flotation of pyrite depressed in chalcopyrite flotation. *Minerals Engineering*, 119, 93–98. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2018.01.029>
- Cardoso, L. M., Mainier, F. B., & Itabirano, J. A. P. (2014). Analysis Voltammetry of Cyanide and Process Electrolytic Removal of Cyanide in Effluents. *American Journal of Environmental Engineering*, 4(6), 182–188. <https://doi.org/10.5923/J.AJEE.20140406.07>
- Carter, M., & Osteryoung, R. (2006). Pulse Voltammetry. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd.
- Castells-Gil, J., Padiál, N. M., Almora-Barrios, N., Da Silva, I., Mateo, D., Albero, J., García, H., & Martí-Gastaldo, C. (2019). De novo synthesis of mesoporous photoactive titanium(IV)–organic frameworks with MIL-100 topology. *Chemical Science*, 10(15), 4313–4321. <https://doi.org/10.1039/C8SC05218B>
- Cerdà, V. (2005). Polarography | Overview. In P. Worsfold, C. Poole, & A. Townshend (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science* (2nd ed., pp. 187–193). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00468-4>

- Chan, W. H., Lee, A. W. M., & Fung, K. T. (1988). Ion-selective electrodes in organic analysis-determination of xanthate. *Talanta*, 35(10), 807–809. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(88\)80189-9](https://doi.org/10.1016/0039-9140(88)80189-9)
- Chander, S., & Nagaraj, D. R. (2007). Flotation | Flotation Reagents. In I. D. Wilson (Ed.), *Encyclopedia of Separation Science* (pp. 1–14). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012226770-3/10665-X>
- Chen, X., Wang, T., Han, Y., Lv, W., Li, B., Su, C., Zeng, M., Yang, J., Hu, N., Su, Y., & Yang, Z. (2021). Wearable NO₂ sensing and wireless application based on ZnS nanoparticles/nitrogen-doped reduced graphene oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 345, 130423. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2021.130423>
- Chimonyo, W., Fletcher, B., & Peng, Y. (2020). Starch chemical modification for selective flotation of copper sulphide minerals from carbonaceous material: A critical review. *Minerals Engineering*, 156, 106522. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2020.106522>
- Chongad, L. S., Sharma, A., Banerjee, M., & Jain, A. (2016). Synthesis of Lead Sulfide Nanoparticles by Chemical Precipitation Method. *Journal of Physics: Conference Series*, 755(1), 012032. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/012032>
- Chung, S. W. C., & Wong, W. W. K. (2022). Chromatographic analysis of dithiocarbamate residues and their metabolites in foods employed in dietary exposure studies—a review. <https://doi.org/10.1080/19440049.2022.2103186>, 39(10), 1731–1743. <https://doi.org/10.1080/19440049.2022.2103186>
- Coelho, D., Luiz, G. M., & Machado, S. A. S. (2021). Estimating the Electrochemically Active Area: Revisiting a Basic Concept in Electrochemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 32(10), 1912–1917. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210080>
- Colin-Garcia, M., Heredia, A., Negron-Mendoza, A., Ortega, F., Pi, T., & Ramos-Bernal, S. (2014). Adsorption of HCN onto sodium montmorillonite dependent on the pH as a component to chemical evolution. *International Journal of Astrobiology*, 13(4), 310–318. <https://doi.org/10.1017/S1473550414000111>
- Colipai, C., Southam, G., Oyarzún, P., González, D., Díaz, V., Contreras, B., & Nancuqueo, I. (2018). Synthesis of Copper Sulfide Nanoparticles Using Biogenic H₂S Produced by a Low-pH Sulfidogenic Bioreactor. *Minerals*, 8(2), 35. <https://doi.org/10.3390/MIN8020035>
- Craig, V. S. J. (2004). Bubble coalescence and specific-ion effects. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9(1–2), 178–184. <https://doi.org/10.1016/J.COCIS.2004.06.002>
- Cui, J., Xu, X., Yang, C., Wang, J., Guo, Q., & Nie, G. (2023). A difunctional electrochemiluminescence sensor based on Ru-MOFs and strand-displacement-

- amplification reaction for ultrasensitive detection of Hg^{2+} and Ag^+ . *Sensors and Actuators B: Chemical*, 378, 133141. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2022.133141>
- D. Tecuapa-Flores, E., Hernández, J. G., Roquero-Tejeda, P., Arenas-Alatorre, J. A., & Thangarasu, P. (2021). Rapid electrochemical recognition of trimethoprim in human urine samples using new modified electrodes (CPE/Ag/Au NPs) analysing tunable electrode properties: experimental and theoretical studies. *Analyst*, 146(24), 7653–7669. <https://doi.org/10.1039/D1AN01408K>
- da Cruz, A. G. B., Wardell, J. L., & Rocco, A. M. (2006). A novel material obtained by electropolymerization of polypyrrole doped with $[\text{Sn}(\text{dmit})_3]^{2-}$, $[\text{tris}(1,3\text{-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)-stannate}]^{2-}$. *Synthetic Metals*, 156(5–6), 396–404. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2005.12.026>
- da Silva, R. C., dos Santos, I. D., Neu, J. P., Wouters, R. D., Fontana, M. E. Z., Balbinot, P. D. R., Wagner, R., & Pizzutti, I. R. (2022). Commercial yerba mate (*Ilex paraguariensis*) produced in South America: Determination of dithiocarbamate residues by gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chemistry*, 394, 133513. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2022.133513>
- da Silva, T. L., Aguiar-Oliveira, E., Mazalli, M. R., Kamimura, E. S., & Maldonado, R. R. (2017). Comparison between titrimetric and spectrophotometric methods for quantification of vitamin C. *Food Chemistry*, 224, 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.12.052>
- De Luca, A., De Benedetto, A., De Matteis, V., Cascione, M., Di Corato, R., Ingrosso, C., Corrado, M., & Rinaldi, R. (2024). Eco-Friendly TiO_2 Nanoparticles: Harnessing Aloe Vera for Superior Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Catalysts*, 14(11), 820. <https://doi.org/10.3390/catal14110820>
- Denuault, G., Mirkin, M. V., & Bard, A. J. (1991). Direct determination of diffusion coefficients by chronoamperometry at microdisk electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 308(1–2), 27–38. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85056-U](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85056-U)
- Deschênes, G., McMullen, J., Ellis, S., Fulton, M., & Atkin, A. (2005). Investigation on the cyanide leaching optimization for the treatment of KCGM gold flotation concentrate—phase 1. *Minerals Engineering*, 18(8), 832–838. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.01.025>
- Dey, S., Parolis, L. A. S., & Yorath, G. (2012). Quantification of sulphhydryl collector-mixture used in sulphide ore flotation. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 65(4), 387–392. <https://doi.org/10.1007/S12666-012-0142-9>

- Dhar, P., Thornhill, M., & Kota, H. R. (2019). Investigation of Copper Recovery from a New Copper Ore Deposit (Nussir) in Northern Norway: Dithiophosphates and Xanthate-Dithiophosphate Blend as Collectors. *Minerals*, 9(3), 146. <https://doi.org/10.3390/min9030146>
- Doña Rodríguez, J. M., Melián, J. A. H., & Peña, J. P. (2000). Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 77(9), 1195–1197. <https://doi.org/10.1021/ED077P1195>
- Dos Santos, T. A. D., Barreto, L. N., Ritta, A. G. S. L., De Meneses, W. S., Nunes, R. S., & Semaan, F. S. (2013). Cost-effective composite electrode for the fast voltammetric screening and determination of riboflavin (B2) and pyridoxine (B6) in pharmaceuticals. *Revista Virtual de Química*, 5(4), 548–562. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130042>
- Drunka, R., Grabis, J., & Krumina, A. (2016). Microwave Assisted Synthesis, Modification With Platinum And Photocatalytical Properties of TiO₂ Nanofibers. *Materials Science*, 22(1), 138–141. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.22.1.7353>
- Drzymala, J., & Kowalczyk, P. B. (2018). Classification of Flotation Frothers. *Minerals* 2018, 8(2), 53. <https://doi.org/10.3390/MIN8020053>
- Dubskikh, V. A., Kolosov, A. A., Lysova, A. A., Samsonenko, D. G., Lavrov, A. N., Kovalenko, K. A., Dybtsev, D. N., & Fedin, V. P. (2023). A Series of Metal–Organic Frameworks with 2,2'-Bipyridyl Derivatives: Synthesis vs. Structure Relationships, Adsorption, and Magnetic Studies. *Molecules*, 28(5). <https://doi.org/10.3390/molecules28052139>
- Egekeze, J. O., & Oehme, F. W. (1980). Cyanides and their toxicity: a literature review. *Veterinary Quarterly*, 105(8), 104–114. <https://doi.org/10.1080/01652176.1980.9693766;WGROU:STRING:PUBLICATION>
- Ejtemaei, M., & Nguyen, A. V. (2017). Characterisation of sphalerite and pyrite surfaces activated by copper sulphate. *Minerals Engineering*, 100, 223–232. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2016.11.005>
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/ACS.JCHEMED.7B00361>
- Elizondo-Álvarez, M. A., Uribe-Salas, A., & Bello-Teodoro, S. (2021). Chemical stability of xanthates, dithiophosphinates and hydroxamic acids in aqueous solutions and their

- environmental implications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, 111509. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111509>
- El-Shal, M. A., Azab, S. M., & Hendawy, H. A. M. (2019). A facile nano-iron oxide sensor for the electrochemical detection of the anti-diabetic drug linagliptin in the presence of glucose and metformin. *Bulletin of the National Research Centre*, 43, 95. <https://doi.org/10.1186/S42269-019-0132-8>
- Encyclopedia Britannica* | *Britannica*. (1999). <https://www.britannica.com/>
- Fairthorne, G., Fornasiero, D., & Ralston, J. (1997). Interaction of thionocarbamate and thiourea collectors with sulphide minerals: a flotation and adsorption study. *International Journal of Mineral Processing*, 50(4), 227–242. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00048-3](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00048-3)
- Farzana, R., Rajarao, R., Behera, P. R., Hassan, K., & Sahajwalla, V. (2018). Zinc Oxide Nanoparticles from Waste Zn-C Battery via Thermal Route: Characterization and Properties. *Nanomaterials* 2018, 8(9), 717. <https://doi.org/10.3390/NANO8090717>
- Fazio, E., Spadaro, S., Bonsignore, M., Lavanya, N., Sekar, C., Leonardi, S. G., Neri, G., & Neri, F. (2018). Molybdenum oxide nanoparticles for the sensitive and selective detection of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 814, 91–96. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2018.02.051>
- Felix-Navarro, R. M., Lin, S. W., Violante-Delgadillo, V., Zizumbo-Lopez, A., & Perez-Sicairos, S. (2011). Cyanide Degradation by Direct and Indirect Electrochemical Oxidation in Electro-active Support Electrolyte Aqueous Solutions. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 55(1), 51–56.
- Feng, B., Zhang, W., Guo, Y., Wang, T., Luo, G., Wang, H., & He, G. (2019). The flotation separation of galena and pyrite using serpentine as depressant. *Powder Technology*, 342, 486–490. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2018.09.070>
- Feng, T., Zhang, S., Li, C., & Li, T. (2022). One-step solvent-free aerobic oxidation of aliphatic alcohols to esters using a tandem Sc–Ru–MOF catalyst. *Green Chemistry*, 24(4), 1474–1480. <https://doi.org/10.1039/D1GC04289K>
- Fernández, H., Zon, M. A., Maccio, S. A., Alaníz, R. D., Di Tocco, A., Carrillo Palomino, R. A., Cabas Rodríguez, J. A., Granero, A. M., Arévalo, F. J., Robledo, S. N., & Pierini, G. D. (2023). Multivariate Optimization of Electrochemical Biosensors for the Determination of Compounds Related to Food Safety—A Review. *Biosensors*, 13(7), 694. <https://doi.org/10.3390/bios13070694>
- Fernández-Domene, R. M., Cháfer-Ortega, A., Lombana-Fernández, J. A., Sánchez-Tovar, R., & Solsona, B. (2023). Ionic liquids and nanotechnology: Synthesis of WO₃

- nanostructures by anodization as photoelectrocatalysts. *Ceramics International*, 49(10), 15434–15441. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.128>
- Ferreira, S. L. C., Bruns, R. E., Ferreira, H. S., Matos, G. D., David, J. M., Brandão, G. C., da Silva, E. G. P., Portugal, L. A., dos Reis, P. S., Souza, A. S., & dos Santos, W. N. L. (2007). Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, 597(2), 179–186. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2007.07.011>
- Fleet, B., & von Storp, H. (1971). Analytical Evaluation of a Cyanide-Ion Selective Membrane Electrode under Flow-Stream Conditions. *Analytical Chemistry*, 43(12), 1575–1581. <https://doi.org/10.1021/AC60306A035>
- Fletcher, B., Chimonyo, W., & Peng, Y. (2020). A comparison of native starch, oxidized starch and CMC as copper-activated pyrite depressants. *Minerals Engineering*, 156, 106532. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2020.106532>
- Florescu, M., & Christopher, C. M. (2005). Development and evaluation of electrochemical glucose enzyme biosensors based on carbon film electrodes. *Talanta*, 65(2), 306–312. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2004.07.003>
- Fogg, A. G., & Alonso, R. M. (1987). Oxidative amperometric flow injection determination of cyanide at an electrochemically pre-treated glassy carbon electrode. *Analyst*, 112(7), 1071–1072. <https://doi.org/10.1039/AN9871201071>
- Fontenele, R. S., Hidalgo, P., Gutz, I. G. R., & Pedrotti, J. J. (2007). Flow injection analysis of ethyl xanthate by in-line dialysis and UV spectrophotometric detection. *Talanta*, 72(3), 1017–1022. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2006.12.027>
- Fu Ping Hao, Silvester, E., & Senior, G. D. (2000). Spectroscopic characterization of ethyl xanthate oxidation products and analysis by ion interaction chromatography. *Analytical Chemistry*, 72(20), 4836–4845. <https://doi.org/10.1021/AC991277O>
- Fuerstenau, D. W., & Pradip. (2005). Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 114–115, 9–26. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2004.08.006>
- Gandhi, K., Sharma, N., Gautam, P. B., Sharma, R., Mann, B., & Pandey, V. (2022). Potentiometry. In *Advanced Analytical Techniques in Dairy Chemistry* (pp. 147–160). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-0716-1940-7_7
- García-Manrique, P., González-García, M. B., & Blanco-López, M. C. (2020). Design of experiments at electroanalysis. Application to the optimization of nanostructured electrodes for sensor development. In M. Teresa Fernandez (Ed.), *Laboratory Methods in Dynamic Electroanalysis* (pp. 361–371). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815932-3.00035-8>

- Gautam, P., De, A. K., Sinha, I., & Kumar, C. (2023). Genesis of copper oxide nanoparticles from waste printed circuit boards and evaluation of their photocatalytic activity. *Environmental Research*, 229, 115951. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2023.115951>
- Gholami, F., Roushani, M., Hosseini, H., & Karazan, Z. M. (2024). Synthesis of metal–organic framework ZIF-9-Mel and its application as an electrochemical modifier in Pb²⁺ detection. *Microchemical Journal*, 201, 110634. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110634>
- Ghotekar, S. (2019). Plant extract mediated biosynthesis of Al₂O₃ nanoparticles- a review on plant parts involved, characterization and applications. *Nanochemistry Research*, 4(2), 163–169. <https://doi.org/10.22036/NCR.2019.02.008>
- Goel, S., Chen, F., & Cai, W. (2014). Synthesis and Biomedical Applications of Copper Sulfide Nanoparticles: From Sensors to Theranostics. *Small*, 10(4), 631–645. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201301174>
- Gorain, B. K., Franzidis, J. P., & Manlapig, E. V. (2000). Flotation | Flotation Cell Design: Application of Fundamental Principles. In I. D. Wilson (Ed.), *Encyclopedia of Separation Science* (pp. 1502–1512). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/05781-1>
- Gracia, R., & Shepherd, G. (2004). Cyanide Poisoning and Its Treatment. *Pharmacotherapy: The Journal of Human Pharmacology and Drug Therapy*, 24(10), 1358–1365. <https://doi.org/10.1592/PHCO.24.14.1358.43149>
- Groot, D. R. (1984). Electrochemical investigation of the reactions of diethyl dithiophosphate and mercaptobenzo-thiazole on noble-metal electrodes. *South African Journal of Chemistry*, 37(3), 103–108. https://doi.org/10520/AJA03794350_1504
- Gumpu, M. B., Nesakumar, N., Ramachandra, B. L., & Rayappan, J. B. B. (2017). Zinc oxide nanoparticles-based electrochemical sensor for the detection of nitrate ions in water with a low detection limit—a chemometric approach. *Journal of Analytical Chemistry*, 72(3), 316–326. <https://doi.org/10.1134/S1061934817030078>
- Guo, B., Peng, Y., & Parker, G. (2016). Electrochemical and spectroscopic studies of pyrite–cyanide interactions in relation to the depression of pyrite flotation. *Minerals Engineering*, 92, 78–85. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2016.03.003>
- Guziejewski, D., Stojanov, L., Zwierzak, Z., Compton, R. G., & Mirceski, V. (2022). Electrode kinetics from a single experiment: multi-amplitude analysis in square-wave chronoamperometry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(39), 24419–24428. <https://doi.org/10.1039/D2CP01888H>

- Hamdan, S. A., Ibrahim, I. M., & Ali, I. M. (2020). Comparison of anatase and rutile TiO₂ nanostructure for gas sensing application. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, *15*(4), 1001–1008. <https://doi.org/10.15251/DJNB.2020.154.1001>
- Hamid Kargari, S., Ahour, F., & Mahmoudian, M. (2023). An electrochemical sensor for the detection of arsenic using nanocomposite-modified electrode. *Scientific Reports*, *13*, 8816. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-36103-6>
- Han, J., Dai, S., Deng, J., Que, S., & Zhou, Y. (2024). Technology for Aiding the Cyanide Leaching of Gold Ores. *Separations*, *11*(8), 228. <https://doi.org/10.3390/separations11080228>
- Han, L., Liu, P., Petrenko, V. A., & Liu, A. H. (2016). A Label-Free Electrochemical Impedance Cytosensor Based on Specific Peptide-Fused Phage Selected from Landscape Phage Library. *Scientific Reports*, *6*, 22199. <https://doi.org/10.1038/srep22199>
- Han, W. S., Lee, H. J., Lee, J. S., Lee, Y. H., & Hong, T. K. (2014). Cyanide ion selective solid contact electrode based on nickel complex of N,N'-bis-(4-phenylazosalicylidene)-o-phenylene diamine ionophore. *Journal of Analytical Chemistry*, *69*(2), 187–193. <https://doi.org/10.1134/S1061934814020142>
- 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. <https://doi.org/10.1016/J.MINPRO.2008.07.004>
- Harrington, D. A. (1996). Electrochemical impedance of multistep mechanisms: mechanisms with diffusing species. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *403*(1–2), 11–24. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04220-2](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04220-2)
- Harrington, D. A. (1998). Electrochemical impedance of multistep mechanisms: a general theory. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *449*(1–2), 9–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00466-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00466-X)
- Harrington, D. A., & Van den Driessche, P. (2001). Stability and electrochemical impedance of mechanisms with a single adsorbed species. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *501*(1–2), 222–234. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00532-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00532-5)
- Harris, A. R., Molino, P. J., Kapsa, R. M. I., Clark, G. M., Paolini, A. G., & Wallace, G. G. (2015). Optical and electrochemical methods for determining the effective area and charge density of conducting polymer modified electrodes for neural stimulation. *Analytical Chemistry*, *87*(1), 738–746. <https://doi.org/10.1021/ac503733s>
- Hassan, S. S. M., Hamza, M. S. A., & Kelany, A. E. (2007). A novel spectrophotometric method for batch and flow injection determination of cyanide in electroplating

- wastewater. *Talanta*, 71(3), 1088–1095.
<https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2006.06.010>
- Hidalgo, J., Fort, C. I., Galambos, I., Jankovics, H., Hidalgo, L., & Turdean, G. L. (2024). TiO₂ aerogel – A sensing electrode matrix for the sensitive detection of diclofenac sodium. *Microchemical Journal*, 207, 111855.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.111855>
- Hidalgo, P., & Gutz, I. G. R. (2001). Determination of low concentrations of the flotation reagent ethyl xanthate by sampled DC polarography and flow injection with amperometric detection. *Talanta*, 54(2), 403–409. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00311-3](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00311-3)
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00381-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00381-7)
- Hogarth, G. (2005). Transition Metal Dithiocarbamates: 1978–2003. In K. Karlin (Ed.), *Progress in Inorganic Chemistry* (Vol. 53, pp. 71–561). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0471725587.ch2>
- Hong, K., Bak, W., & Chun, H. (2014). Robust molecular crystals of titanium(IV)-oxo-carboxylate clusters showing water stability and CO₂ sorption capability. *Inorganic Chemistry*, 53(14), 7288–7293. <https://doi.org/10.1021/IC500629Y>
- Horwitz, W., & Albert, R. (2006). The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 89(4), 1095–1109. <https://doi.org/10.1093/JAOAC/89.4.1095>
- Howell, J. O., Kuhr, W. G., Ensman, R. E., & Mark Wightman, R. (1986). Background subtraction for rapid scan voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 209(1), 77–90. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(86\)80187-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)80187-5)
- Huang, J., Chen, H., Zheng, Y., Yang, Y., Zhang, Y., & Gao, B. (2021). Microplastic pollution in soils and groundwater: Characteristics, analytical methods and impacts. *Chemical Engineering Journal*, 425, 131870.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.131870>
- Hulanicki, A., & Shishkova, L. (1965). Potentiometric determination of N-substituted dithiocarbamates. *Talanta*, 12(5), 485–490. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(65\)80267-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(65)80267-3)
- Hussain, S., Liu, T., Javed, M. S., Aslam, N., & Zeng, W. (2017). Highly reactive 0D ZnS nanospheres and nanoparticles for formaldehyde gas-sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 1243–1250. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2016.09.128>

- Ignatkina, V. A., Bocharov, V. A., & D'Yachkov, F. G. (2013). Collecting properties of diisobutyl dithiophosphinate in sulfide minerals flotation from sulfide ore. *Journal of Mining Science*, 49(5), 795–802. <https://doi.org/10.1134/S1062739149050146>
- Ikeuba, A. I., Faithpraise, F. O., Nwokolo, K. I., Umo, F. E., Echem, O. C., Ibrahim, A. T., Edet, H. O., Ita, B. I., Okafor, P. C., Asogwa, F. C., Amajama, J., & Iwuji, P. C. (2024). A combined electrochemical and DFT investigation of ornidazole as a benign anti-corrosion agent for carbon steel materials in acidizing environments. *Results in Materials*, 21, 100542. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2024.100542>
- Iqbal, P., Preece, J. A., & Mendes, P. M. (2012). Nanotechnology: The “Top-Down” and “Bottom-Up” Approaches. *Supramolecular Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9780470661345.SMC195>
- Ivaska, A., & Leppinen, J. (1986). Determination of trace amounts of the flotation collectors ethyl xanthate and diethyl dithiophosphate in aqueous solutions by cathodic stripping voltammetry. *Talanta*, 33(10), 801–806. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(86\)80197-7](https://doi.org/10.1016/0039-9140(86)80197-7)
- Iwasaki, I., & Cooke, S. R. B. (1958). The Decomposition of Xanthate in Acid Solution. *Journal of the American Chemical Society*, 80(2), 285–288. <https://doi.org/10.1021/JA01535A008>
- Izadyar, A., Al-Amoody, F., & Arachchige, D. R. (2016). Ion transfer stripping voltammetry to detect nanomolar concentrations of Cr (VI) in drinking water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 782, 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.10.002>
- Jampasa, S., Lae-ngee, P., Patarakul, K., Ngamrojanavanich, N., Chailapakul, O., & Rodthongkum, N. (2019). Electrochemical immunosensor based on gold-labeled monoclonal anti-LipL32 for leptospirosis diagnosis. *Biosensors and Bioelectronics*, 142, 111539. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2019.111539>
- Jang, A. R., Lim, J. E., Jang, S., Kang, M. H., Lee, G., Chang, H., Kim, E. K., Park, J. K., & Lee, J. O. (2021). Ag₂S nanoparticles decorated graphene as a selective chemical sensor for acetone working at room temperature. *Applied Surface Science*, 562, 150201. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.150201>
- Jeong, H. Y., Lee, J. H., Kim, H. N., & Cho, S. O. (2020). Mechanochemical Synthesis of ZnWO₄ Nanoparticle Scintillator via Anodized Nanoparticle. *Transactions of the Korean Nuclear Society Virtual Spring Meeting*.
- Jiang, R., Zhu, H. Y., Zang, X., Fu, Y. Q., Jiang, S. T., Li, J. B., & Wang, Q. (2024). A review on chitosan/metal oxide nanocomposites for applications in environmental remediation.

- International Journal of Biological Macromolecules*, 254, 127887. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127887>
- Jones, M. H., & Woodcock, J. T. (1986). Determination of Diethyl Dithiophosphate in Flotation Liquors by Solvent Extraction and Ultraviolet Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 58(8), 1845–1848. <https://doi.org/10.1021/AC00121A053>
- Jones M.H., & Woodcock J.T. (1973). Ultraviolet spectrometry of flotation reagents with special reference to the determination of xanthate in flotation liquors. In *Institution of Mining and Metallurgy* (Number 1, pp. 0–25). Institution of Mining and Metallurgy . [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)82903-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)82903-2)
- Joudeh, N., & Linke, D. (2022). Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *Journal of Nanobiotechnology*, 20, 262. <https://doi.org/10.1186/S12951-022-01477-8>
- Kamila, S., & Venugopal, V. R. (2017). Synthesis and Structural Analysis of Different CuO Nano Particles. *International Journal of Applied Science and Engineering*, 14(3), 133–146.
- Karagiari, O., Bury, W., Sarjeant, A. A., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2014). Synthesis and characterization of functionalized metal-organic frameworks. *Journal of Visualized Experiments*, (91), e52094. <https://doi.org/10.3791/52094>
- Karazan, Z. M., & Roushani, M. (2024). A Sensing Platform Based on Ni/Mn Bimetal-Organic Framework for Electrochemical Detection of Osimertinib. *Electrocatalysis*, 15, 110–119. <https://doi.org/10.1007/s12678-023-00857-4>
- Kenzhaliyev, B., Surkova, T., Koizhanova, A., Yessimova, D., Amanzholova, L., & Dosymbayeva, Z. (2023). Study of the Cyanide Leaching of Gold from Low-Grade Raw Materials in the Presence of Amino Acids. *Inorganics*, 11(12), 461. <https://doi.org/10.3390/inorganics11120461>
- Khan, F., & Rai, K. (2013). Polarographic Characteristics and Thermodynamics Applied in [Cd - L-Amino Acidates - Vitamin-B7] Ternary System. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58(2), 1651–1654. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072013000200001>
- Khoshdast, H. (2011). Flotation Frothers: Review of Their Classifications, Properties and Preparation. *The Open Mineral Processing Journal*, 4(1), 25–44. <https://doi.org/10.2174/1874841401104010025>
- Kolodsick, K., & Ramstad, T. (1995). Determination of trace cyanide in 3-guanidinopropionic acid by stripping preconcentration/isolation followed by flow-injection analysis with amperometric detection at silver. *Analytica Chimica Acta*, 313(1–2), 75–82. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00247-W](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00247-W)

- Kondrat'ev, S. A. (2012). Activity and selectivity of carboxylic acids as flotation agents. *Journal of Mining Science*, 48(6), 1039–1046. <https://doi.org/10.1134/S1062739148060123>
- Kotani, A., Watanabe, J., Machida, K., Yamamoto, K., & Hakamata, H. (2022). Determination of Amino Acidity in Japanese Sake Based on the Voltammetric Measurement of Surplus Acid by Quinone Reduction. *Electrochemistry*, 90(11), 117002. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.22-00108>
- Kumari, S., Raturi, S., Kulshrestha, S., Chauhan, K., Dhingra, S., András, K., Thu, K., Khargotra, R., & Singh, T. (2023). A comprehensive review on various techniques used for synthesizing nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*, 27, 1739–1763. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.291>
- Kupka, N., Kaden, P., Jantschke, A., Schach, E., & Rudolph, M. (2020). Acidified water glass in the selective flotation of scheelite from calcite, part II: species in solution and related mechanism of the depressant. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 56(5), 797–817. <https://doi.org/10.37190/PPMP/125639>
- Kupka, N., Möckel, R., & Rudolph, M. (2019). Acidified water glass in the selective flotation of scheelite from calcite, Part I: performance and impact of the acid type. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 56(2), 238–251. <https://doi.org/10.37190/PPMP19101>
- Kyzas, G. Z., & Matis, K. A. (2018). Flotation in Water and Wastewater Treatment. *Processes 2018, Vol. 6, Page 116*, 6(8), 116. <https://doi.org/10.3390/PR6080116>
- Labuda, J., Mocák, J., & Bustin, D. I. (1982). Electrochemical study of the diethyldithiocarbamate anion and of its oxidation products. *Cbem. Zvest*, 36(5), 633–642.
- Langevin, D. (2015). Bubble coalescence in pure liquids and in surfactant solutions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(2), 92–97. <https://doi.org/10.1016/J.COCIS.2015.03.005>
- Laviron, E. (1972). The Elucidation and Study of the Mechanism of Chemical Surface Reactions Using Linear Potential Sweep Voltammetry. *Chemie Ingenieur Technik*, 44(4), 183–186. <https://doi.org/10.1002/CITE.330440413>
- Laviron, E. (1974). Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 52(3), 355–393. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80448-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80448-1)
- Laviron, E. (1979). General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*

and *Interfacial Electrochemistry*, 101(1), 19–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3)

- Lazanas, A. C., & Prodromidis, M. I. (2023). Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Measurement Science Au*, 3(3), 162–193. <https://doi.org/10.1021/acsmesuresciau.2c00070>
- Leppinen, J., & Vahtila, S. (1986). Differential pulse polarographic determination of thiol flotation collectors and sulphide in waters. *Talanta*, 33(10), 795–799. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(86\)80196-5](https://doi.org/10.1016/0039-9140(86)80196-5)
- Levi, M. D., Demadrille, R., Pron, A., Vorotyntsev, M. A., Gofer, Y., & Aurbach, D. (2005). Application of a Novel Refinement Method for Accurate Determination of Chemical Diffusion Coefficients in Electroactive Materials by Potential Step Technique. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(2), E61. <https://doi.org/10.1149/1.1851033>
- Li, J., Zheng, L., Li, L., Shi, G., Xian, Y., & Jin, L. (2006). Photoelectro-Synergistic Catalysis at Ti/TiO₂/PbO₂ Electrode and Its Application on Determination of Chemical Oxygen Demand. *Electroanalysis*, 18(22), 2251–2256. <https://doi.org/10.1002/ELAN.200603644>
- Li, L., Wang, X.-S., Liu, T.-F., & Ye, J. (2020). Titanium-Based MOF Materials: From Crystal Engineering to Photocatalysis. *Small Methods*, 4(12), 2000486. <https://doi.org/10.1002/SMTD.202000486>
- Li, N., Chen, Y., Zhang, C., Zhou, W., Fu, M. yan, Chen, W. ling, & Wang, S. (2015). Highly Sensitive Determination of Butyl Xanthate in Surface and Drinking Water by Headspace Gas Chromatography with Electron Capture Detector. *Chromatographia*, 78(19–20), 1305–1310. <https://doi.org/10.1007/S10337-015-2940-9/TABLES/2>
- Li, W. Z., Qin, W. Q., Qiu, G. Z., & Dong, Q. H. (2005). Electrode process of diethyldithiocarbamate on surface of pyrrhotite. *Journal of Central South University of Technology (English Edition)*, 12(4), 416–419. <https://doi.org/10.1007/s11771-005-0174-y>
- Li, Y., Cheng, G., Zhang, M., Cao, Y., & Von Lau, E. (2022). Advances in depressants used for pyrite flotation separation from coal/minerals. *International Journal of Coal Science and Technology*, 9, 54. <https://doi.org/10.1007/s40789-022-00526-9>
- Li, Y. F., & Liu, Z. P. (2011). Particle Size, Shape and Activity for Photocatalysis on Titania Anatase Nanoparticles in Aqueous Surroundings. *Journal of the American Chemical Society*, 133(39), 15743–15752. <https://doi.org/10.1021/ja206153v>
- Li, Z., Zeng, W., & Li, Y. (2023). Recent Progress in MOF-Based Electrochemical Sensors for Non-Enzymatic Glucose Detection. *Molecules*, 28(13), 4891. <https://doi.org/10.3390/molecules28134891>

- Liang, L., Yin, J., Bao, J., Cong, L., Huang, W., Lin, H., & Shi, Z. (2019). Preparation of Au nanoparticles modified TiO₂ nanotube array sensor and its application as chemical oxygen demand sensor. *Chinese Chemical Letters*, *30*(1), 167–170. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2018.01.049>
- Lieder, M. (2004). Molecular structure and electrochemical properties of alkyldithiocarbamates. *Electrochimica Acta*, *49*(11), 1813–1822. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.12.013>
- Lin, Y., Qian, Q., Chen, Z., Dinh Tuan, P., & Feng, D. (2022). Fabrication of high specific surface area TiO₂ nanopowders by anodization of porous titanium. *Electrochemistry Communications*, *136*, 107234. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107234>
- Liu, Y., Aoki, K. J., & Chen, J. (2023). Similarity of Heterogeneous Kinetics to Delay of Double-Layer Capacitance Using Chronoamperometry. *Electrochem*, *4*(2), 301–312. <https://doi.org/10.3390/ELECTROCHEM4020021>
- Longmore, A. R., & Hefter, G. T. (2006). Direct Determination of Cyanide in Seawater. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *16*(4), 315–323. <https://doi.org/10.1080/03067318408076961>
- Lopatecki, L., & Newton, W. (1952). The Decomposition of Dithiocarbamate Fungicides, with Special Reference to the Volatile Products. *Canadian Journal of Botany*, *30*(2), 131–138. <https://doi.org/10.1139/b52-011>
- López-Valdivieso, A., Lozano-Ledesma, L. A., Robledo-Cabrera, A., & Orozco-Navarro, O. A. (2017). Carboxymethylcellulose (CMC) as PbS depressant in the processing of Pb-Cu bulk concentrates. Adsorption and floatability studies. *Minerals Engineering*, *112*, 77–83. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2017.07.012>
- Lu, S., Liu, L., Demissie, H., An, G., & Wang, D. (2021). Design and application of metal-organic frameworks and derivatives as heterogeneous Fenton-like catalysts for organic wastewater treatment: A review. *Environment International*, *146*, 106273. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2020.106273>
- Lucca, B. G., Petroni, J. M., & Ferreira, V. S. (2018). Electrochemical study and voltammetric determination of sodium diethyldithiocarbamate using silver nanoparticles solid amalgam electrode. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *98*(9), 859–873. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1510918>
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., & Batzill, M. (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*, *4*. <https://doi.org/10.1038/srep04043>

- Ma, J., & Dasgupta, P. K. (2010). Recent developments in cyanide detection: A review. *Analytica Chimica Acta*, 673(2), 117–125. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2010.05.042>
- Mabbott, G. (2020). *Electroanalytical Chemistry: Principles, Best Practices, and Case Studies*. John Wiley & Sons Inc.
- Magar, H. S., Hassan, R. Y. A., & Mulchandani, A. (2021). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. *Sensors*, 21(19), 6578. <https://doi.org/10.3390/S21196578>
- Magnusson, B., & Örnemark, U. (2014). *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. EURACHEM.
- Mairanovsky, V. G. (1979). On the abbreviated notation of electrode reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 97(1), 103–105. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80429-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80429-5)
- Malik, A. K., & Faubel, W. (2000). Capillary electrophoretic determination of dithiocarbamates and ethyl xanthate. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 367(2), 211–214. <https://doi.org/10.1007/S002160051628>
- Mamatha, K. M., Srinivasa Murthy, V., Ravikumar, C. R., Murthy, H. C. A., Kumar, V. G. D., Kumar, A. N., & Jahagirdar, A. A. (2022). Facile green synthesis of Molybdenum oxide nanoparticles using Centella Asiatica plant: Its photocatalytic and electrochemical lead sensor applications. *Sensors International*, 3, 100153. <https://doi.org/10.1016/J.SINTL.2021.100153>
- Manjakkal, L., Szwagierczak, D., & Dahiya, R. (2020). Metal oxides based electrochemical pH sensors: Current progress and future perspectives. *Progress in Materials Science*, 109, 100635. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2019.100635>
- Más-Montoya, M., Curiel, D., Wang, J., Bruijnaers, B. J., & Janssen, R. A. J. (2021). Use of Sodium Diethyldithiocarbamate to Enhance the Open-Circuit Voltage of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells. *Solar RRL*, 5(4), 2000811. <https://doi.org/10.1002/solr.202000811>
- Medany, S. S., Hefnawy, M. A., Fadlallah, S. A., & El-Sherif, R. M. (2024). Zinc oxide–chitosan matrix for efficient electrochemical sensing of acetaminophen. *Chemical Papers*, 78(5), 3049–3061. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-03292-3>
- Melo, F., & Laskowski, J. S. (2006). Fundamental properties of flotation frothers and their effect on flotation. *Minerals Engineering*, 19(6–8), 766–773. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2005.09.031>

- Mendez, D. A., Gálvez, E. D., & Cisternas, L. A. (2009). State of the art in the conceptual design of flotation circuits. *International Journal of Mineral Processing*, 90(1–4), 1–15. <https://doi.org/10.1016/J.MINPRO.2008.09.009>
- Meneses, C. T., Flores, W. H., Garcia, F., & Sasaki, J. M. (2007). A simple route to the synthesis of high-quality NiO nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 9(3), 501–505. <https://doi.org/10.1007/S11051-006-9109-2>
- Mikhelson, K. N. (2013). *Ion-Selective Electrodes*. Springer Dordrecht.
- Mondal, S., Acharjee, A., Mandal, U., & Saha, B. (2021). Froth flotation process and its application. *Vietnam Journal of Chemistry*, 59(4), 417–425. <https://doi.org/10.1002/VJCH.202100010>
- Moradi, S. E., Dadfarnia, S., Haji Shabani, A. M., & Emami, S. (2015). Removal of congo red from aqueous solution by its sorption onto the metal organic framework MIL-100(Fe): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 56(3), 709–721. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.947328>
- Morales, U. P., López, E. V., & Otálora, C. O. (2010). Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica. *DYNA*, 77(162), 13–19. <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/15671>
- Muthukumaran, M. K., Govindaraj, M., Kogularasu, S., Sriram, B., Raja, B. K., Wang, S. F., Chang-Chien, G. P., & Selvi J, A. (2025). Recent advances in metal-organic frameworks for electrochemical sensing applications. *Talanta Open*, 11, 100396. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2024.100396>
- Muzinda, I., & Schreithofer, N. (2018). Water quality effects on flotation: Impacts and control of residual xanthates. *Minerals Engineering*, 125, 34–41. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2018.03.032>
- Nagaraj, D., & Ravishankar, S. (2007). Flotation reagents—A critical overview from an industry perspective. In M. C. Fuerstenau, G. J. Jameson, & R.-H. Yoon (Eds.), *Froth Flotation: A Century of Innovation* (pp. 375–424). Society for Mining Metallurgy & Exploration.
- Narender, S. S., Varma, V. V. S., Srikar, C. S., Ruchitha, J., Varma, P. A., & Praveen, B. V. S. (2022). Nickel Oxide Nanoparticles: A Brief Review of Their Synthesis, Characterization, and Applications. *Chemical Engineering & Technology*, 45(3), 397–409. <https://doi.org/10.1002/CEAT.202100442>
- Nassar, A. M., Salah, H., Hashem, N., Khodari, M., & Assaf, H. F. (2022). Electrochemical Sensor Based on CuO Nanoparticles Fabricated from Copper Wire Recycling-loaded Carbon Paste Electrode for Excellent Detection of Theophylline in Pharmaceutical

- Formulations. *Electrocatalysis*, 13(2), 154–164. <https://doi.org/10.1007/S12678-021-00698-Z>
- Nath, A., Laha, S. S., & Khare, A. (2010). Synthesis of TiO₂ Nanoparticles Via Laser Ablation at Titanium-Water Interface. *Integrated Ferroelectrics*, 121(1), 58–64. <https://doi.org/10.1080/10584587.2010.492020>
- NC. (2001). *Guia para la validacion de metodos quimicos de ensayo* (NC Proyecto 2001). NC.
- Ning, H., Anzhang, M., Dianzuo, W., Bodan, L., & Shuiyu, S. (1998). On-line determination of remained xanthate concentration in pulp. *Journal of Central South University of Technology*, 5, 12–13. <https://doi.org/10.1007/S11771-998-0023-X>
- Ögütveren, Ü. B., Törü, E., & Koparal, S. (1999). Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment. *Water Research*, 33(8), 1851–1856. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00362-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00362-5)
- Okibe, N., & Johnson, D. B. (2002). Toxicity of flotation reagents to moderately thermophilic bioleaching microorganisms. *Biotechnology Letters*, 24, 2011–2016. <https://doi.org/10.1023/A:1021118915720>
- Olcay, R. H., Reyes, I. A., Palacios, E. G., García, L., Ramírez, P. A., Guzmán, L., & Flores, M. U. (2024). Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles by Green Chemistry, Using Aloe Vera. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2024*, 685–692. https://doi.org/10.1007/978-3-031-50304-7_66
- Ostadrähimi, M., Farrokhpay, S., Gharibi, K., Dehghani, A., & Aghajanloo, M. (2021). Effects of flotation operational parameters on froth stability and froth recovery. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 121(1), 11–20. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/1272/2021>
- Pamuk, D., Taşdemir, I. H., Ece, A., Canel, E., & Kiliç, E. (2013). Redox pathways of aliskiren based on experimental and computational approach and its voltammetric determination. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(8), 1276–1286. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130162>
- Pan, Y., Zuo, J., Hou, Z., Huang, Y., & Huang, C. (2020). Preparation of Electrochemical Sensor Based on Zinc Oxide Nanoparticles for Simultaneous Determination of AA, DA, and UA. *Frontiers in Chemistry*, 8, 592538. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2020.592538>
- Papini, R. M., Brandão, P. R. G., & Peres, A. E. C. (2001). Cationic flotation of iron ores: Amine characterization and performance. *Minerals and Metallurgical Processing*, 18, 5–9. <https://doi.org/10.1007/BF03402863>

- Patra, A., Taner, H. A., Bordes, R., Holmberg, K., & Larsson, A. C. (2019). Selective flotation of calcium minerals using double-headed collectors. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(8), 1205–1216. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1503547>
- Pawlik, M. (2022). Fundamentals of froth flotation. *ChemTexts*, 8(4), 19–40. <https://doi.org/10.1007/S40828-022-00170-5>
- Pease, J. D., Curry, D. C., & Young, M. F. (2006). Designing flotation circuits for high fines recovery. *Minerals Engineering*, 19(6–8), 831–840. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.056>
- 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. <https://doi.org/10.1002/ELAN.201800419>
- Petkova, B., Tcholakova, S., Chenkova, M., Golemanov, K., Denkov, N., Thorley, D., & Stoyanov, S. (2020). Foamability of aqueous solutions: Role of surfactant type and concentration. *Advances in Colloid and Interface Science*, 276, 102084. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2019.102084>
- Phul, R., Perwez, M., Ahmed, J., Sardar, M., Alshehri, S. M., Alhokbany, N., Majeed Khan, M. A., & Ahmad, T. (2020). Efficient Multifunctional Catalytic and Sensing Properties of Synthesized Ruthenium Oxide Nanoparticles. *Catalysts*, 10(7), 780. <https://doi.org/10.3390/CATAL10070780>
- Pienaar, D., Jordaan, T., McFadzean, B., & O'Connor, C. T. (2019). The synergistic interaction between dithiophosphate collectors and frothers at the air-water and sulphide mineral interface. *Minerals Engineering*, 138, 125–132. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2019.04.038>
- Pierini, G. D., Pinto, V. H. A., Maia, C. G. C., Fragoso, W. D., Reboucas, J. S., Centurión, M. E., Pistonesi, M. F., & Di Nezio, M. S. (2017). A porphyrin-based fluorescence method for zinc determination in commercial propolis extracts without sample pretreatment. *Luminescence*, 32(7), 1227–1232. <https://doi.org/10.1002/BIO.3315>
- Pingarrón, J. M., Labuda, J., Barek, J., Brett, C. M. A., Camões, M. F., Fojta, M., & Hibbert, D. B. (2020). Terminology of electrochemical methods of analysis (IUPAC Recommendations 2019). *Pure and Applied Chemistry*, 92(4), 641–694. <https://doi.org/10.1515/PAC-2018-0109>
- Polta, J. A., & Johnson, D. C. (1985). Pulsed Amperometric Detection of Electroinactive Adsorbates at Platinum Electrodes in a Flow Injection System. *Analytical Chemistry*, 57(7), 1373–1376. <https://doi.org/10.1021/AC00284A043>

- Priyanka, U., Gowda K M, A., M G, E., Teja B, S., Nitish, N., & Mohan B, R. (2017). Biologically synthesized PbS nanoparticles for the detection of arsenic in water. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 119, 78–86. <https://doi.org/10.1016/J.IBIOD.2016.10.009>
- Pugh, R. J. (1989). Macromolecular organic depressants in sulphide flotation—A review, 1. Principles, types and applications. *International Journal of Mineral Processing*, 25(1–2), 101–130. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(89\)90059-8](https://doi.org/10.1016/0301-7516(89)90059-8)
- Purushotham, D., Mavinakere Ramesh, A., Shetty Thimmappa, D., Kalegowda, N., Hittanahallikoppal Gajendramurthy, G., Kollur, S. P., & Mahadevamurthy, M. (2025). Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Aqueous Extract of Pavonia zeylanica to Mediate Photocatalytic Degradation of Methylene Blue: Studies on Reaction Kinetics, Reusability and Mineralization. *International Journal of Molecular Sciences*, 26(10), 4739. <https://doi.org/10.3390/ijms26104739>
- Qiana, L., Maoa, J., Tiana, X., Yuanb, H., & Xiaoa, D. (2013). In situ synthesis of CuS nanotubes on Cu electrode for sensitive nonenzymatic glucose sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 952–959. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2012.09.076>
- Qiao, X., Liu, A., Li, Z., Fan, J., Fan, P., & Fan, M. (2021). Preparation and properties of dodecylamine microemulsion for the flotation of quartz and magnetite. *Minerals Engineering*, 164, 106821. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2021.106821>
- Qiao, Y. T., Lu, Y. X., Yu, P. F., Feng, N. X., Li, Y. W., Zhao, H. M., Cai, Q. Y., Xiang, L., Mo, C. H., & Li, Q. X. (2023). A novel method based on solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry warrants occurrence of trace xanthates in water. *Chemosphere*, 310, 136770. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136770>
- Radovan, C., & Manea, F. (2007). Determination of Sodium Diethyldithiocarbamate in Water by Anodic Voltammetry Using a Boron-Doped Diamond Electrode. *Electroanalysis*, 19(1), 91–95. <https://doi.org/10.1002/ELAN.200603710>
- Rajaram, P., Jeice, A. R., & Jayakumar, K. (2023). Review of green synthesized TiO₂ nanoparticles for diverse applications. *Surfaces and Interfaces*, 39, 102912. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102912>
- Rajkumar, S., Elanthamilan, E., Balaji, T. E., Sathiyam, A., Jafneel, N. E., & Merlin, J. P. (2020). Recovery of copper oxide nanoparticles from waste SIM cards for supercapacitor electrode material. *Journal of Alloys and Compounds*, 849, 156582. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.156582>

- Ran, J., Li, Y., Zhao, X., Jiang, M., & Gao, E. (2023). Utilization of soluble starch as the depressant to flotation separation of pyrite from arsenopyrite. *Separation and Purification Technology*, 310, 123155. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2023.123155>
- Rao, S. R. (1971). Xanthates and related compounds (Marcel Dekker, New York)—specific phospholipase C and acidic sphingomyelinase in the propagation of the apoptotic signal. *EMBO J*, 5859–5868.
- Raof, J. B., Ojani, R., Jamali, F., & Hosseini, S. R. (2012). Electrochemical Detection of Hydrazine Using a Copper oxide Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode. *Caspian Journal of Chemistry*, 1, 73–85. http://caschemistry.journals.umz.ac.ir/article_291.html
- Rasti, N., Toyserkani, E., & Ismail, F. (2011). Chemical modification of titanium immersed in hydrogen peroxide using nanosecond pulsed fiber laser irradiation. *Materials Letters*, 65(6), 951–954. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.002>
- Rath, S. S., & Sahoo, H. (2020). A Review on the Application of Starch as Depressant in Iron Ore Flotation. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1843028>, 43(1), 122–135. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1843028>
- Razavi, S. A. A., Chen, W., Zhou, H. C., & Morsali, A. (2024). Tuning redox activity in metal–organic frameworks: From structure to application. *Coordination Chemistry Reviews*, 517, 216004. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216004>
- Reverberi, A. P., Kuznetsov, N. T., Meshalkin, V. P., Salerno, M., & Fabiano, B. (2016). Systematical analysis of chemical methods in metal nanoparticles synthesis. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 50(1), 59–66. <https://doi.org/10.1134/S0040579516010127>
- Rezaei, B., & Irannejad, N. (2019). Electrochemical detection techniques in biosensor applications. In A. A. Ensafi (Ed.), *Electrochemical Biosensors* (pp. 11–43). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816491-4.00002-4>
- Rodriguez-Mendez, L., Jasper, I., Lima Valério, T., Klobukoski, V., Melo Pesqueira, C., Massaneiro, J., Pereira Camargo, L., Henrique Dall, L., & Vidotti, M. (2023). Electrocatalytic and Photoelectrocatalytic Sensors Based on Organic, Inorganic, and Hybrid Materials: A Review. *Chemosensors 2023, Vol. 11, Page 261, 11(5)*, 261. <https://doi.org/10.3390/CHEMOSENSORS11050261>
- Royer, A., Ménand, M., Grimault, A., & Communal, P. Y. (2001). Development of Automated Headspace Gas Chromatography Determination of Dithiocarbamates in Plant Matrixes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(5), 2152–2158. <https://doi.org/10.1021/JF0013196>

- Sadowski, Z., & Smith, R. W. (1988). Effect of alkyl sulfate chain length on flocculation and flotation of barite suspensions. *Colloids and Surfaces*, 33, 239–248. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(88\)80065-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(88)80065-9)
- Saeed, T., Naeem, A., Din, I. U., Farooq, M., Khan, I. W., Hamayun, M., & Malik, T. (2022). Synthesis of chitosan composite of metal-organic framework for the adsorption of dyes; kinetic and thermodynamic approach. *Journal of Hazardous Materials*, 427, 127902. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127902>
- Safavi, A., Maleki, N., & Shahbaazi, H. R. (2004). Indirect determination of cyanide ion and hydrogen cyanide by adsorptive stripping voltammetry at a mercury electrode. *Analytica Chimica Acta*, 503(2), 213–221. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2003.10.032>
- Salum, M. J. G., de Araujo, A. C., & Peres, A. E. C. (1992). The role of sodium sulphide in amine flotation of silicate zinc minerals. *Minerals Engineering*, 5(3–5), 411–419. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(92\)90220-4](https://doi.org/10.1016/0892-6875(92)90220-4)
- Sánchez, M., Rincón, M. E., & Guirado-López, R. A. (2009). Anomalous sensor response of TiO₂ films: Electrochemical impedance spectroscopy and ab initio studies. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(52), 21635–21641. <https://doi.org/10.1021/JP9024014>
- Santos Duarte, B., Lima, F., Malena, R., Leão, A., Santos Duarte, R., Malena Fernandes Lima, R., & Iii, A. (2015). Effect of inorganic and organic depressants on the cationic flotation and surface charge of rhodonite-rhodochrosite. *Rem: Revista Escola de Minas*, 68(4), 463–469. <https://doi.org/10.1590/0370-44672015680019>
- Savel'eva, E. I., Tararin, P. A., Khlebnikova, N. S., & Krylov, A. I. (1995). Gas-chromatographic determination of dibutyl dithiophosphate and the products of its hydrolysis in aqueous solutions. *Journal of Analytical Chemistry*, 50(11), 1088–1092.
- Scholz, F. (2010). *Electroanalytical Methods*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Scholz, F. (2015). Voltammetric techniques of analysis: the essentials. *ChemTexts*, 1, 17. <https://doi.org/10.1007/S40828-015-0016-Y>
- Secretaría de Economía. (2015). *Análisis de agua – Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos* (NMX-AA-115-SCFI-2015).
- Seke, M. D., & Pistorius, P. C. (2005). The effect of mode of occurrence of galena and sphalerite on the selective flotation of ore samples from the Rosh Pinah Mine. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 105(9), 653–662.
- Sekretaryova, A. N., Vagin, M. Y., Volkov, A. V., Zozoulenko, I. V., & Eriksson, M. (2019). Evaluation of the Electrochemically Active Surface Area of Microelectrodes by Capacitive and Faradaic Currents. *ChemElectroChem*, 6(17), 4411–4417. <https://doi.org/10.1002/CELC.201900989>

- Şengül, Ü. (2016). Comparing determination methods of detection and quantification limits for aflatoxin analysis in hazelnut. *Journal of Food and Drug Analysis*, 24(1), 56–62. <https://doi.org/10.1016/J.JFDA.2015.04.009>
- Serre, C., & Férey, G. (2001). Hydrothermal synthesis and structure determination from powder data of new three-dimensional titanium(IV) diphosphonates $\text{Ti}(\text{O}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_n\text{-PO}_3)$ or MIL-25n (n=2, 3). *Inorganic Chemistry*, 40(21), 5350–5353. <https://doi.org/10.1021/IC010260X>
- Sheta, S. M., El-Sheikh, S. M., Osman, D. I., Salem, A. M., Ali, O. I., Harraz, F. A., Shousha, W. G., Shoeib, M. A., Shawky, S. M., & Dionysiou, D. D. (2020). A novel HCV electrochemical biosensor based on a polyaniline@Ni-MOF nanocomposite. *Dalton Transactions*, 49(26), 8918–8926. <https://doi.org/10.1039/D0DT01408G>
- Shetti, N. P., Nayak, D. S., Malode, S. J., & Kulkarni, R. M. (2017). An electrochemical sensor for clozapine at ruthenium doped TiO_2 nanoparticles modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 247, 858–867. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.102>
- Shirsat, S., Pawar, D., Jain, N., Pawar, J., Tale, V. S., & Henry, R. (2019). Synthesis of copper oxide nanoparticles by chemical precipitation method for the determination of antibacterial efficacy against *Streptococcus* sp. and *Staphylococcus* sp. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 12, 135–138. <https://doi.org/10.22159/AJPCR.2019.V12I5.32270>
- Shrimali, K., Atluri, V., Wang, X., & Miller, J. D. (2018). Adsorption of corn starch molecules at hydrophobic mineral surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 546, 194–202. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2018.03.001>
- Shrivastava, A., & Gupta, V. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of Young Scientists*, 2(1), 21–25.
- Sihvonen, T., Aaltonen, A., Leppinen, J., Hiltunen, S., & Sirén, H. (2014). A novel capillary electrophoresis method with pressure assisted field amplified sample injection in determination of thiol collectors in flotation process waters. *Journal of Chromatography A*, 1325, 234–240. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2013.12.036>
- Silva, F. K., Santa, R. A. A. B., Fiori, M. A., de Aquino, T. F., Soares, C., Martins, M. A. P. M., Padoin, N., & Riella, H. G. (2020). Synthesis of aluminum hydroxide nanoparticles from the residue of aluminum anodization for application in polymer materials as ant flame agents. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 8937–8952. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.108>

- Silvério, A. C. P., Machado, S. C., Boralli, V. B., & Martins, I. (2015). Dialkyl phosphates determination by gas chromatography: Evaluation of a microwave-assisted derivatization. *Journal of Separation Science*, 38(15), 2664–2669. <https://doi.org/10.1002/JSSC.201400997>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis* (7th ed.). Cengage Learning.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (9th ed.). Cengage Learning.
- Soffiantini, V. (2021). Potentiometry. In *Analytical Chemistry* (pp. 83–88). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110721201-010>
- Solís, J. C., & Galicia, M. (2020). High Performance of MWCNTs - Chitosan Modified Glassy Carbon Electrode for Voltammetric Trace Analysis of Cd(II). *International Journal of Electrochemical Science*, 15(7), 6815–6828. <https://doi.org/10.20964/2020.07.56>
- Sun, S., & Holzmann, R. (1957). Polarographic Determination of Xanthates in Flotation Liquors. *Analytical Chemistry*, 29(9), 1298–1300. <https://doi.org/10.1021/AC60129A015>
- Sun, Z., & Forsling, W. (1997). The degradation kinetics of ethyl-xanthate as a function of pH in aqueous solution. *Minerals Engineering*, 10(4), 389–400. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00016-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00016-2)
- Sung, J., & Shin, C. (2020). Recent Studies on Supercapacitors with Next-Generation Structures. *Micromachines* 2020, Vol. 11, Page 1125, 11(12), 1125. <https://doi.org/10.3390/MI11121125>
- Sunil, D. (2013). Recent Advances on Chitosan-Metal Oxide Nanoparticles and their Biological Application. *Materials Science Forum*, 754, 99–108. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.754.99>
- Sunny, N. E., Mathew, S. S., Chandel, N., Saravanan, P., Rajeshkannan, R., Rajasimman, M., Vasseghian, Y., Rajamohan, N., & Kumar, S. V. (2022). Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using plant biomass and their applications - A review. *Chemosphere*, 300, 134612. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134612>
- Suttioponarnit, K., Jiang, J., Sahu, M., Suvachittanont, S., Charinpanitkul, T., & Biswas, P. (2010). Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 27. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9772-1>

- Suvela, R., Genevrais, S., Niemelä, M., & Perämäki, P. (2022). The effect of experimental conditions on the formation of dixanthogen by triiodide oxidation in the determination of ethyl xanthate by HPLC–ICP-MS/MS. *Analytical Sciences*, 38(9), 1221–1231. <https://doi.org/10.1007/S44211-022-00155-X>
- Suvela, R., Niemelä, M., & Perämäki, P. (2022). Determination of Ethyl Xanthate in Aqueous Solution by High Performance Liquid Chromatography–Inductively Coupled Plasma–Tandem Mass Spectrometry and Spectrophotometry. *Analytical Letters*, 55(12), 1857–1871. <https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2031205>
- Tantuvay, L. (2019). Polarographic determination of stability constant of Zn (II) complexes with antibiotics - Clindamycin complexes in aqueous medium. *AIP Conference Proceedings*, 2100(1), 20179. <https://doi.org/10.1063/1.5098733/1024224>
- Taşdemir, I. H., Akay, M. A., Erk, N., & Kiliç, E. (2010). Voltammetric Behavior of Telmisartan and Cathodic Adsorptive Stripping Voltammetric Method for Its Assay in Pharmaceutical Dosage Forms and Biological Fluids. *Electroanalysis*, 22(17–18), 2101–2109. <https://doi.org/10.1002/ELAN.201000100>
- Tcholakova, S., Mustan, F., Pagureva, N., Golemanov, K., Denkov, N. D., Pelan, E. G., & Stoyanov, S. D. (2017). Role of surface properties for the kinetics of bubble Ostwald ripening in saponin-stabilized foams. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 534, 16–25. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2017.04.055>
- Testa, A. C., & Reinmuth, W. H. (1961). Stepwise Reactions in Chronopotentiometry. *Analytical Chemistry*, 33(10), 1320–1324. <https://doi.org/10.1021/ac60178a010>
- Tóth, K., Nagy, G., Horrocks, B. R., & Bard, A. J. (1993). Investigation of silver iodide-based ion-selective membranes by scanning electrochemical microscopy. *Analytica Chimica Acta*, 282(2), 239–246. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(93\)80207-2](https://doi.org/10.1016/0003-2670(93)80207-2)
- Trasatti, S., & Petrii, O. A. (1991). Real Surface Area Measurements in Electrochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 63(5), 711–734. <https://doi.org/10.1351/pac199163050711>
- Trvinho-Strixino, F., Santos, J. S., & Souza Sikora, M. (2017). Electrochemical Synthesis of Nanostructured Materials. In A. Da Róz, M. Ferreira, F. Leite, & O. Oliveira (Eds.), *Nanostructures* (pp. 53–103). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49782-4.00003-6>
- Valdivieso, A. L., Cervantes, T. C., Song, S., Cabrera, A. R., & Laskowski, J. S. (2004). Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector. *Minerals Engineering*, 17(9–10), 1001–1006. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2004.04.003>

- Veiga-del-Baño, J. M., Martínez-López, S., Pérez-Lucas, G., Cuenca-Martínez, J. J., & Andreo-Martínez, P. (2023). Trends in dithiocarbamates food research: A bibliometric vision. *Chemosphere*, *313*, 137342. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.137342>
- Vilasó-Cadre, J. E., Ávila-Márquez, D. M., Reyes-Domínguez, I. A., Blanco-Flores, A., & Gutiérrez-Castañeda, E. J. (2021). Coal flotation in a low-rank carbonaceous mineral using 3-phenyl-1-propanol as a collector reagent. *Fuel*, *304*, 121363. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121363>
- Vilasó-Cadre, J. E., Ramírez-Rodríguez, A., Hidalgo, J. S., Reyes-Domínguez, I. A., Cruz, R., Thangarasu, P., Rodríguez-Torres, I., Alonso-Torres, S., & González-Fernández, L. A. (2025). Electrochemical sensor based on CuO nanorods for the quantification of cyanide in mineral processing samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *151*, 321–334. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2025.03.057>
- Virbickas, P., Valiūnienė, A., Baryševa, D., Popkirov, G., & Ramanavičius, A. (2021). Determination of cyanide concentration by chronoamperometry, cyclic voltammetry and fast Fourier transform electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *895*, 115449. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2021.115449>
- Viteri, J. H., Cotolan, N., Barbu-Tudoran, L., & Turdean, G. L. (2023). A paracetamol - poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite film for drug release studies. *Materials Today Communications*, *34*, 105084. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.105084>
- Waelder, J., & Maldonado, S. (2021). Beyond the Laviron Method: A New Mathematical Treatment for Analyzing the Faradaic Current in Reversible, Quasi-Reversible, and Irreversible Cyclic Voltammetry of Adsorbed Redox Species. *Analytical Chemistry*, *93*(37), 12672–12681. https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.1C02503/SUPPL_FILE/AC1C02503_SI_001.PDF
- Wang, J., Xie, L., Lu, Q., Wang, X., Wang, J., & Zeng, H. (2020). Electrochemical investigation of the interactions of organic and inorganic depressants on basal and edge planes of molybdenite. *Journal of Colloid and Interface Science*, *570*, 350–361. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2020.03.007>
- Wang, S., Reinsch, H., Heymans, N., Wahiduzzaman, M., Martineau-Corcós, C., De Weireld, G., Maurin, G., & Serre, C. (2020). Toward a Rational Design of Titanium Metal-Organic Frameworks. *Matter*, *2*(2), 440–450. <https://doi.org/10.1016/J.MATT.2019.11.002>

- Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, M., & Orazem, M. E. (2021). Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, *1*, 41. <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00039-w>
- Weissmahr, K. W., Houghton, C. L., & Sedlak, D. L. (1998). Analysis of the Dithiocarbamate Fungicides Ziram, Maneb, and Zineb and the Flotation Agent Ethylxanthogenate by Ion-Pair Reversed-Phase HPLC. *Analytical Chemistry*, *70*(22), 4800–4804. <https://doi.org/10.1021/AC980626W>
- Woods, R. (1971). The oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper, and galena electrodes. Relation to the mechanism of mineral flotation. *Journal of Physical Chemistry*, *75*(3), 354–362. <https://doi.org/10.1021/j100673a011>
- Xie, L., Wang, J., Lu, Q., Hu, W., Yang, D., Qiao, C., Peng, X., Peng, Q., Wang, T., Sun, W., Liu, Q., Zhang, H., & Zeng, H. (2021). Surface interaction mechanisms in mineral flotation: Fundamentals, measurements, and perspectives. *Advances in Colloid and Interface Science*, *295*, 102491. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2021.102491>
- Xiong, C., Xu, Y., Bian, C., Wang, R., Sun, J., & Xia, S. (2019). Ru-MOFs Modified Microelectrode for Trace Mercury Detection. *Proceedings of IEEE Sensors, 2019-October*. <https://doi.org/10.1109/SENSORS43011.2019.8956676>
- Yamada, H., Yoshii, K., Asahi, M., Chiku, M., & Kitazumi, Y. (2022). Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals. *Electrochemistry*, *90*(10), 102005–102005. <https://doi.org/10.5796/ELECTROCHEMISTRY.22-66082>
- Yan, Z., Zhu, L., Li, Y. C., Wycisk, R. J., Pintauro, P. N., Hickner, M. A., & Mallouk, T. E. (2018). The balance of electric field and interfacial catalysis in promoting water dissociation in bipolar membranes. *Energy & Environmental Science*, *11*(8), 2235–2245. <https://doi.org/10.1039/C8EE01192C>
- Yang, M., He, J., Hu, M., Hu, X., Yan, C., & Cheng, Z. (2015). Synthesis of copper oxide nanoparticles and their sensing property to hydrogen cyanide under varied humidity conditions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *213*(41), 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.055>
- Yang, M., He, J., Hu, X., Yan, C., Cheng, Z., Zhao, Y., & Zuo, G. (2011). Copper oxide nanoparticle sensors for hydrogen cyanide detection: Unprecedented selectivity and sensitivity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *155*(2), 692–698. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.01.031>
- Yap, W. T., & Doane, L. M. (1982). Determination of Diffusion Coefficients by Chronoamperometry with Unshielded Planar Stationary Electrodes. *Analytical Chemistry*, *54*(8), 1437–1439. <https://doi.org/10.1021/ac00245a041>

- Yekeen, M. O., Ibrahim, M., Wachira, J., & Pramanik, S. (2025). Green Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles Using *Egeria densa* Plant Extract. *Applied Biosciences*, 4(2), 27. <https://doi.org/10.3390/applbiosci4020027>
- Zhang, N., Yu, R.-J., Wang, J., Yang, X., Mu, Y., & Liu, S. (2024). The Interaction between Iron Cyanide and Lead Ions in Pyrite Flotation. *Molecules*, 29(11), 2517. <https://doi.org/10.3390/molecules29112517>
- Zhang, S., Zhao, H., Jiang, D., & John, R. (2004). Photoelectrochemical determination of chemical oxygen demand based on an exhaustive degradation model in a thin-layer cell. *Analytica Chimica Acta*, 514(1), 89–97. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2004.03.043>
- Zhang, W., Kauer, M., Halbherr, O., Epp, K., Guo, P., Gonzalez, M. I., Xiao, D. J., Wiktor, C., Llabrés i Xamena, F. X., Wöll, C., Wang, Y., Muhler, M., & Fischer, R. A. (2016). Ruthenium Metal–Organic Frameworks with Different Defect Types: Influence on Porosity, Sorption, and Catalytic Properties. *Chemistry – A European Journal*, 22(40), 14297–14307. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201602641>
- Zheng, R., Ren, Z., Gao, H., & Qian, Y. (2018). Evaluation of Sulfonate-Based Collectors with Different Hydrophobic Tails for Flotation of Fluorite. *Minerals*, 8(2), 57. <https://doi.org/10.3390/MIN8020057>
- Zhou, L., Xu, J., Luan, L., Ma, J., Gong, Y., Qin, D., & Pan, C. (2013). Optimization and validation of a method based on derivatization with methylating agent followed by HPLC-DAD for determining dithiocarbamates residues. *Acta Chromatographica*, 25(4), 613–625. <https://doi.org/10.1556/ACHROM.25.2013.4.2>
- Zvinowanda, C. M., Okonkwo, J. O., & Gurira, R. C. (2008). Improved derivatisation methods for the determination of free cyanide and cyanate in mine effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 196–201. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.01.059>
- Zwirtes de Oliveira, I. R. W., Fernandes, S. C., & Vieira, I. C. (2006). Development of a biosensor based on gilo peroxidase immobilized on chitosan chemically crosslinked with epichlorohydrin for determination of rutin. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 41(2), 366–372. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2005.12.019>



Novel TiO₂ nanoparticle-based sensor for xanthate quantification in mineral flotation samples

Javier E. Vilasó-Cadre^a, Iván A. Reyes-Domínguez^{a,b,*}, Pandiyan Thangarasu^c, Roel Cruz^a, Emmanuel J. Gutiérrez-Castañeda^{a,b}, Javier Aguilar-Carrillo^{a,b}, Lázaro A. González-Fernández^d, Néstor Castillo-Magallanes^a

^a Institute of Metallurgy, Autonomous University of San Luis Potosí, Sierra Leona Av. 550, San Luis Potosí 78210, Mexico

^b National Council of Humanities, Sciences and Technologies (CONAHCYT), Insurgentes Sur Av. 1582, Mexico City 03940, Mexico

^c Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico (UNAM), Ciudad Universitaria, 04510 Mexico City, Mexico

^d Multidisciplinary Postgraduate Program in Environmental Sciences, Autonomous University of San Luis Potosí, San Luis Potosí 78000, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Titanium dioxide
Nanoparticles
Sensor
Xanthate
Mineral processing

ABSTRACT

A voltammetric method for xanthate quantification was developed by fabricating a new electrode based on TiO₂ nanoparticles (TiO₂ NPs). The nanomaterial in the anatase phase was synthesized by a simple sol-gel method followed by a thermal treatment (9 h at 500 °C). The nanoparticles have a spheroidal morphology with an average size of 20.61 ± 6.01 nm. The band gap energy (3.7 eV) was determined by means of UV-visible spectroscopy from the absorption band at 335 nm. The TiO₂ based sensor was employed as working electrode (electroactive area: 0.02248 cm²) in a cyclic voltammetry study, and a greater peak current was observed for the electrooxidation of isopropyl xanthate at pH 10 as compared to the unmodified electrode. The electrode optimization showed that the percentage of TiO₂ and the amount of mineral oil in the electrode have a significant influence on the electrochemical response, with 18.4 % of TiO₂ NPs, 0.74 mL of mineral oil, and 18 h of electrode rest before the first use as optimal conditions. In the polarization studies, the charge transfer reaction occurred through a lower overpotential with respect to the open circuit potential. The exchange current density was three times higher for the modified electrode. Electrochemical impedance spectroscopy indicated the detection of xanthate with lower charge transfer resistance than when the unmodified electrode was used. The electrochemical sensor allows the quantification of xanthate from 5 μmol/L to 10 mmol/L by cyclic voltammetry and the square wave technique. For the cyclic voltammetry calibration, the limits of detection and quantification were 40.6 μmol/L and 135 μmol/L, respectively. The limit of detection by square wave voltammetry was 2.4 μmol/L, and the limit of quantification was 7.9 μmol/L. The repeatability of the method showed a relative dispersion of 3.1 % at 0.51 mmol/L. The electroanalytical response of the sensor was reproducible up to 30 days. The recoveries of xanthate in real flotation samples were 91.9 % and 94.6 % for concentrations of 0.55 and 1.1 mmol/L, respectively. No statistically significant differences were found between the quantification using the sensor and the UV spectrophotometric method. Dicesyl dithiophosphate showed statistically significant interference with the xanthate oxidation signal.

1. Introduction

Froth flotation is the most widely used separation method in mineral processing [1]. It consists of the separation of hydrophobic particles in the form of froth by attachment to gas bubbles generated inside the flotation cell. The flotation method has been used to concentrate sulfides, oxides, phosphates, silicates, graphite, coal, and others. Chemical

reagents such as collectors, depressants, activators, frothers and pH modifiers are used in flotation processes to achieve a selective separation [1–3]. The adsorption of collectors on the surface of the particles increases their hydrophobic character, improving the attachment to bubbles. Sulfhydryl collectors such as xanthates and dithiophosphates are the most employed because of their use in the flotation of sulfide group minerals, however a wide variety of these reagents are available

* Corresponding author.

E-mail address: alejandro.reyes@uaslp.mx (I.A. Reyes-Domínguez).

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144026>

Received 24 October 2023; Received in revised form 20 February 2024; Accepted 27 February 2024

Available online 27 February 2024

0013-4686/© 2024 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Article

Voltammetric Sensor Based on Titania Nanoparticles Synthesized with *Aloe vera* Extract for the Quantification of Dithiophosphates in Industrial and Environmental Samples

Javier E. Vilasó-Cadre ¹, Alondra Ramírez-Rodríguez ¹, Juan Hidalgo ², Iván A. Reyes-Domínguez ^{1,3,*}, Roel Cruz ¹, Mizraim U. Flores ⁴, Israel Rodríguez-Torres ¹, Roberto Briones-Gallardo ¹, Luis Hidalgo ⁵ and Juan Jesús Piña Leyte-Vidal ⁶

¹ Institute of Metallurgy, Autonomous University of San Luis Potosí, Sierra Leona Av. 550, Lomas 2nd Section, San Luis Potosí 78210, San Luis Potosí, Mexico; jvilasocadre@gmail.com (J.E.V.-C.); a363120@alumnos.uaslp.mx (A.R.-R.); rcruz@uaslp.mx (R.C.); learsi@uaslp.mx (I.R.-T.); briones@uaslp.mx (R.B.-G.)

² Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Research Center of Electrochemistry and Non-Conventional Materials, "Babes-Bolyai" University, Arany Janos St. 11, 400028 Cluj-Napoca, Romania; juansannin2595@gmail.com

³ National Council of Humanities, Sciences and Technologies (CONAHCYT), Insurgentes Sur Av. 1582, Mexico City 03940, Mexico

⁴ Area of Industrial Electromechanics, Technological University of Tulancingo, Ahuehuetitla Av. 301, Reforma la Presa, Tulancingo 43642, Hidalgo, Mexico; mflores@utectulancingo.edu.mx

⁵ Materials Laboratory, Research Institute of Mechanical Engineering, Higher Polytechnic School of Chimborazo, Panamericana Sur 11/2 km, Riobamba 06001, Chimborazo, Ecuador; seguridadluishidalgo@gmail.com

⁶ Faculty of Chemistry, Havana University, Zapata Av. between G and Carlitos Aguirre, Vedado, La Habana 10400, Cuba; jjplv1985@gmail.com

* Correspondence: alejandro.reyes@uaslp.mx



Citation: Vilasó-Cadre, J.E.; Ramírez-Rodríguez, A.; Hidalgo, J.; Reyes-Domínguez, I.A.; Cruz, R.; Flores, M.U.; Rodríguez-Torres, I.; Briones-Gallardo, R.; Hidalgo, L.; Piña Leyte-Vidal, J.J. Voltammetric Sensor Based on Titania Nanoparticles Synthesized with *Aloe vera* Extract for the Quantification of Dithiophosphates in Industrial and Environmental Samples. *Chemosensors* **2024**, *12*, 195. <https://doi.org/10.3390/chemosensors12090195>

Received: 15 August 2024

Revised: 18 September 2024

Accepted: 19 September 2024

Published: 22 September 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: In this work, TiO₂ spherical nanoparticles with a mean diameter of 10.08 nm (SD = 4.54 nm) were synthesized using *Aloe vera* extract. Rutile, brookite, and anatase crystalline phases were identified. The surface morphology of a carbon paste electrode does not change in the presence of nanoparticles; however, the surface chemical composition does. The voltammetric response to dithiophosphate was higher when the electrode was modified with TiO₂ nanoparticles. After an electrochemical response study from pH 1.0 to 12.0, pH 7.0 was selected for the electroanalysis. The electroactive area of the modified sensor was 0.036 cm², while it was 0.026 cm² for the bare electrode. The oxidation process showed mixed adsorption-diffusion control. The charge transfer resistance of the modified sensor (530.1 Ω, SD = 4.08 Ω) was much lower than that of the bare electrode (4298 Ω, SD = 8.53 Ω). The linear quantitative range by square wave voltammetry was from 5 to 150 μmol/L, with a limit of detection of 1.89 μmol/L and a limit of quantification of 6.26 μmol/L under optimal pulse parameters of 50 Hz frequency, 1 mV step potential, and 25 mV pulse amplitude. The sensor response was repeatable and reproducible over 30 days. The results on real flotation and synthetically contaminated soil samples were statistically equivalent to those obtained by UV-vis spectrophotometry. A dithiocarbamate showed an interfering effect on the sensor response to dithiophosphate.

Keywords: titania; *Aloe vera*; sensor; dithiophosphates; flotation; soil; contamination

1. Introduction

Organic dithiophosphates are a group of substances containing as a functional group a dithiophosphate substituted by alkyl and/or aryl chains. They are generally presented as alkali and transition metal salts where the anion has the general formula (RO)₂PS₂⁻. Organic dithiophosphates have several industrial applications, one of the best known being



Ti-MOF/chitosan nanocomposite – A sensing electrode matrix for the detection of dithiocarbamates in mining samples

Javier E. Vilasó-Cadre^a, Juan Hidalgo-Viteri^b, Alondra Ramírez-Rodríguez^a,
 Ilse A. López-Álvarez^a, Graziella Liana Turdean^{b,*}, Carmen Ioana Fort^b, Ioan Petean^b,
 Aislinn M. Teja-Ruiz^c, Iván A. Reyes-Domínguez^{a,d,*}, Roel Cruz^{a,*}

^a Institute of Metallurgy, Autonomous University of San Luis Potosí, Sierra Leona Av. 550, San Luis Potosí 78210, Mexico

^b “Babes-Bolyai” University, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Research Center of Electrochemistry and Non-Conventional Materials, Arany Janos St.11, Cluj Napoca 400028, Romania

^c Dirección de Laboratorios, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca de Soto 42184, Mexico

^d Secretary of Science, Humanities, Technology and Innovation (SECIHTI), Insurgentes Sur Av. 1582, Mexico City 03940, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Dithiocarbamate
 Modified electrode
 Titanium MOF
 Redox probe
 Froth flotation sample

ABSTRACT

Dithiocarbamate salts such as sodium diethyldithiocarbamate (NaDEDTC) are used in the mineral processing industry for the froth flotation of minerals. However, these substances are toxic, making it necessary to maintain analytical control in the process. This not only contributes to the environmental feasibility of mineral processing, but also to the quality of the separation process. In this study, a new modified glassy carbon electrode (GCE) based on a titanium metal-organic framework (MOF(Ti)) and chitosan (Chit) composite (MOF(Ti)/Chit/GCE) was developed for the detection of DEDTC species in mineral processing samples. Characterization of MOF(Ti) revealed agglomerates formed by spherical nanoparticles with a diameter of 50–80 nm. MOF(Ti) showed significant electrochemical interaction with DEDTC, which was confirmed by cyclic voltammetry (CV). The optimal voltammetric oxidation of DEDTC was observed at pH 8, and diffusion was the controlling process. A lower charge transfer resistance was confirmed for the MOF(Ti)/Chit/GCE compared to the bare GCE. Although a linear response was obtained by direct oxidation of the analyte, a ferro/ferricyanide redox probe was used to improve the sensitivity of the detection of DEDTC, resulting in a linear range from 0.999 to 8.920 μM by CV, from 0.2 to 1.1 μM by square wave voltammetry (SWV), and from 19.608 to 36.609 μM by chronoamperometry. The lower limit of detection for SWV was 0.032 μM DEDTC. The electrochemical response of the MOF(Ti)/Chit/GCE was stable, repeatable and reproducible. Other substances used in mineral processing did not affect the peak signal for DEDTC, confirming the analytical application without interference. Therefore, the application of the modified electrode was evaluated by determining the concentration of DEDTC in a sample of conditioned ore for froth flotation, which showed no statistically significant differences from the results obtained using the spectrophotometric method with prior solids separation.

1. Introduction

Dithiocarbamates (DTCs) are substances with a thiol-type molecular structure that have a wide range of applications, including collector reagents in the flotation of sulfide minerals [1,2]. In the mining industry, soluble DTCs, such as sodium diethyldithiocarbamate (NaDEDTC, see Fig. S1), allow flotation over a wider pH range than other sulphydryl collectors, such as xanthates [3]. However, other types of dithiocarbamates have been used as fungicides, herbicides, nematocides,

in cancer treatments, anti-inflammatory drugs, accelerators in the rubber industry, and many others [4,5].

The quantification of DTCs in the mining industry is important for both quality control in the mineral separation process by froth flotation and for the control of contaminants in mining wastewater. The median lethal concentration (LC₅₀) of NaDEDTC for fish is generally close to 1 ppm [6], while for *Daphnia magna* (an invertebrate planktonic crustacean), it is 0.91 ppm, and for algae such as *Chlorella pyrenoidosa*, the median effective concentration (EC₅₀) is 1.4 ppm [7]. The oral reference

* Corresponding authors.

E-mail addresses: graziella.turdean@ubbcluj.ro (G.L. Turdean), alejandro.reyes@uaslp.mx (I.A. Reyes-Domínguez), rcruz@uaslp.mx (R. Cruz).

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.147037>

Received 7 June 2025; Received in revised form 25 July 2025; Accepted 28 July 2025

Available online 29 July 2025

0013-4686/© 2025 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Industrial and Engineering Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jiec

Full Length Article



Electrochemical sensor based on CuO nanorods for the quantification of cyanide in mineral processing samples

Javier E. Vilasó-Cadre ^a, Alondra Ramírez-Rodríguez ^a, Juan Santiago Hidalgo ^b,
 Iván A. Reyes-Domínguez ^{a,c,*}, Roel Cruz ^{a,*}, Pandiyan Thangarasu ^d,
 Israel Rodríguez-Torres ^a, Sócrates Alonso-Torres ^a, Lázaro A. González-Fernández ^e

^a Institute of Metallurgy, Autonomous University of San Luis Potosí, Sierra Leona Av. 550, San Luis Potosí 78210, Mexico

^b "Babes-Bolyai" University, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Research Center of Electrochemistry and Non-Conventional Materials, Arany Janos St.11, Cluj-Napoca 400028, Romania

^c National Council of Humanities, Sciences and Technologies (CONAHCYT), Insurgentes Sur Av. 1582, Mexico City 03940, Mexico

^d Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico (UNAM), Ciudad Universitaria, 04510 Mexico City, Mexico

^e Multidisciplinary Postgraduate Program in Environmental Sciences, Autonomous University of San Luis Potosí, San Luis Potosí 78000, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Copper oxide
 Nanorods
 Sensor
 Cyanide
 Mineral processing

ABSTRACT

In this work, a CuO nanomaterial was synthesized and used for the development of electrochemical sensors for cyanide quantification in mineral flotation and leaching samples. The synthesis of tenorite nanorods (CuO NR) was performed by the chemical precipitation method. Two sensors were prepared: one by modifying a glassy carbon electrode using the drop-casting technique and the other by modifying a carbon paste electrode. The electrodes were optimized using response surface experimental designs. The modified glassy carbon electrode exhibited issues related to the destabilization of the CuO NR/Chitosan composite. Consequently, the carbon paste electrode was selected for the analytical validation and application in real samples. The analytical response was obtained in the range of 0.1 to 16.7 mmol/L. Quantification of real samples exhibited consistency with the volumetric method. The sensor demonstrated repeatability and reproducibility over a 30-day period. The interfering effect of a dithiophosphate collector on the electrochemical signal of cyanide was demonstrated. The electroactive area was calculated to be 0.0622 cm², larger than that of the unmodified electrode. Diffusion was found to be the controlling process for the oxidation of cyanide at the electrode surface. In addition, a lower charge transfer resistance was found when the modified electrode was used. The sensor was demonstrated to facilitate the quantification of cyanide in complex samples with high solids content, which are commonly found in the mineral processing industry.

Introduction

Cyanide is the anion formed by the covalent bond between carbon and nitrogen (CN⁻). This species is found in hydrogen cyanide in the gaseous state and dissolved as hydrocyanic acid, as well as salts mainly of sodium and potassium. Cyanide compounds are widely recognized as potentially lethal substances. Despite this, they are extensively used in industry, particularly in mineral processing for both flotation and leaching [1–5]. Although alternatives have been sought, these salts are still used as reagents [6–8]. For example, there is no better option for the leaching of precious metals (mainly gold and silver) than cyanide solutions. In this process, soluble complexes are formed that allow

extraction in aqueous media. In flotation, it is used as a depressant to reduce the floatability of some minerals during the concentration of sulfides and coal. This is because cyanide forms surface metal complexes that become hydrophilic mineral particles, such as those of sphalerite and pyrite [1,9].

The concentration of cyanide in the leaching process is very high, although it can vary greatly from plant to plant depending on the type of ore or raw material. Cyanide is used in the order of g/L in some cases and ppm in others. Deschênes et al. [10] report the leaching of gold using 4.5 g/L NaCN. De la Torre et al. [11] indicate that a sodium cyanide concentration of 4 g/L is required for the recovery of precious metals from printed circuit board waste. Olyaei et al. [12] show the leaching of

* Corresponding authors at: Institute of Metallurgy, Autonomous University of San Luis Potosí, Sierra Leona Av. 550, San Luis Potosí 78210, Mexico.

E-mail addresses: alejandro.reyes@uaslp.mx (I.A. Reyes-Domínguez), rcruz@uaslp.mx (R. Cruz).

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2025.03.057>

Received 30 January 2025; Received in revised form 14 March 2025; Accepted 30 March 2025

Available online 10 April 2025

1226-086X/© 2025 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Published by Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.