

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL Y ZINC  
PARA SU APLICACIÓN EN LA DETECCIÓN DE PARAQUAT MEDIANTE TÉCNICAS  
ELECTROQUÍMICAS”**

Tesis presentada por:

**Br. JHEAN CARLO CHAVEZ GARCIA**

Para optar el título profesional de Químico

Asesor:

**Ing. DANIEL COAVOY FERRO**

Co - Asesora:

**Dra. LYDA LA TORRE RIVEROS**

**FINANCIADA POR EL PROGRAMA “YACHAYNINCHIS WIÑARINAMPAQ”**

**UNSAAC**

**CUSCO – PERÚ**

**2022**

## **DEDICATORIA**

El presente trabajo de tesis lo dedico a mi estimada familia porque gracias a ellos logre ser la persona que soy en la actualidad; muchos de mis logros obtenidos incluyendo este se los debo a ellos. Me formaron con valores y algunas libertades, pero al final de cuentas, me incentivaron constantemente para alcanzar mis sueños y anhelos.

Gracias padre Tito, madre Yvonne y hermano Carlo.

## AGRADECIMIENTOS

En primera instancia agradezco a mis formadores, personas de gran sabiduría quienes se han esforzado ayudándome a llegar al punto en el que me encuentro. A mis profesores, compañeros y amigos mis sinceros agradecimientos. En especial a todas las personas que me apoyaron en la culminación de esta tesis

A mi asesor, Ing. Daniel Coavoy Ferro, quien, gracias a su profesionalismo, amplia experiencia paciencia y su buena amistad me ayudo a terminar este trabajo de tesis.

A mi co-asesora Dra. Lyda La Torre Riveros, por haberme brindado la oportunidad y puesto la confianza de formar parte en el equipo del proyecto de investigación “**Degradación anódica y detección de herbicidas en el rio Urubamba-localidad Echarati**” financiada por la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco a través de su programa “**Yachayninchis Wiñarinanpaq**” y poder desarrollar la pasión por la investigación plasmada en este trabajo de tesis.

Al Dr. Lauro Tatsuo Kubota por haberme permitido realizar mi capacitación durante dos meses en su grupo de investigación LABBES en el Instituto de Química de la Universidad Estatal de Campinas-Brasil.

A mis padres Tito e Yvonne, por estar siempre a mi lado, por sus palabras, su apoyo incondicional durante mi vida universitaria, mis eternos agradecimientos a ellos.

## RESUMEN

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo sintetizar por proceso químico nanopartículas de níquel (NPsNi) y nanopartículas de zinc (NPsZn) para generar sensores electroquímicos y aplicarlos en detección del herbicida Paraquat (PQT) en solución acuosa estándar, planteando una metodología electroquímica sencilla, económica y asequible para detectar PQT utilizando electrodo de carbón vítreo modificado con nanopartículas NPsNi y NPsZn. Estas NPs fueron sintetizadas a partir de sus sales precursoras por procesos químicos utilizando como agente reductor y agente dispersante el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) y citrato de sodio dihidratado respectivamente. Las NPs fueron caracterizadas por técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía de transmisión electrónica (TEM) y voltametría cíclica (VC). Con un potencial para Ni/CGE (-0.4 a 0.8 V) en solución de NaOH 0.1 M y Zn/CGE fue (-0.6 a 2.0 V) en solución  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M con una velocidad de barrido de 100 mV/s. El estudio de detección fue realizado usando como electrolito de soporte la solución buffer Britton-Robinson (BR), un electrodo de trabajo de carbón vítreo modificado con NPsNi y NPsZn, como electrodo auxiliar se emplea el platino y como electrodo de referencia el Ag/AgCl. Se detectó PQT por las técnicas de voltametría cíclica (VC), voltametría cíclica en celda de flujo (VCF) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), para VC se usó una ventana de potencial de (-1.0 V a 0.1 V) y (-1.3 V a 0.0 V) con potencial de inicio y final de 0.0 V, obteniendo coeficientes de correlación (0.9809 y 0.8992), como límite de detección (1.54 y 0.3354 mg/L) y límite de cuantificación (5.148 y 1.118 mg/L) para Ni/CGE y Zn/CGE respectivamente. Para VCF con una velocidad de flujo de 0.004667 mL/s, se usó una ventana de potencial de (-1.0 V a 0.1 V) y (-1.3 V a 0.0 V) con potencial de inicio y final de 0.0 V obteniendo coeficientes de correlación (0.9525 y 0.9182), como límite de detección (0.9822 y 4.1377  $\mu\text{g/L}$ ) y límite de cuantificación (3.2739 y 13.7925  $\mu\text{g/L}$ ) para Ni/CCE y Zn/CCE respectivamente. Para EIS se usó el

modelamiento de los diagramas de Nyquist y Bode, obteniendo sus circuitos equivalentes y siendo interpretados tomando los valores del elemento de fase constante actuando como capacitancia  $Q_{dl}$  ( $\mu S.s$ ) vs concentración mg/L para Ni/CGE y con los valores de resistencia  $R_s$  ( $\Omega$ ) vs concentración mg/L para Zn/CGE, brindándonos un coeficiente de correlación (0.709 y 0.67), como límite de detección (3.69 y 2.78 mg/L) y límite de cuantificación (12.308 y 9.28 mg/L) para Ni/CGE y Zn/CGE respectivamente. Según los resultados obtenidos por las diferentes técnicas se obtuvo sensores electroquímicos capaces de detectar el herbicida PQT, obteniendo los mejores resultados para el sensor de Ni/CGE con la técnica electroquímica de VC y para el sensor de Zn/CGE con la técnica electroquímica de VCF.

Palabras clave: Nanopartículas de Ni y Zn, Paraquat, Voltametría cíclica, Detección Electroquímica.

### ABSTRACT

The present thesis work aims to synthesize nickel nanoparticles (NPsNi) and zinc nanoparticles (NPsZn) by chemical process to generate electrochemical sensors and apply them in detection of paraquat herbicide (PQT) in standard aqueous solution, proposing a simple electrochemical methodology, inexpensive and affordable to detect PQT using NPsNi and NPsZn nanoparticle modified vitreous carbon electrode. These NPs were synthesized from their precursor salts by chemical processes using sodium borohydride ( $NaBH_4$ ) and dihydrated sodium citrate as reducing agent and dispersing agent, respectively. The NPs were characterized by X-ray diffraction techniques (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and cyclic voltammetry (VC). With a potential for Ni / CGE (-0.4 to 0.8V) in 0.1M NaOH solution and Zn / CGE was (-0.6 to 2.0V) in 0.1M  $H_2SO_4$  solution with a scan speed of 100 mV / s. The detection study was carried out using the Britton-Robinson (BR) buffer solution as a support electrolyte, a vitreous carbon working

electrode modified with NPsNi and NPsZn, platinum as an auxiliary electrode and Ag / AgCl as a reference electrode. PQT was detected by the techniques of cyclic voltammetry (VC), cyclic voltammetry in flow cell (VCF) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), for VC a potential window of (-1.0 V to 0.1 V) and ( -1.3 V to 0.0 V) with start and end potential of 0.0 V, obtaining correlation coefficients (0.9809 and 0.8992), as detection limit (5.1486 and 0.3354 ug / L) and quantification limit (6.111 and 1.118  $\mu\text{g/L}$ ) for Ni / CGE and Zn / CGE respectively. For VCF with a flow rate of 0.004667 mL / s, a potential window of (-1.0 V to 0.1 V) and (-1.3 V to 0.0 V) with initial and final potential of 0.0 V was used, obtaining correlation coefficients (0.9525 and 0.9182), as detection limit (0.9822 and 4.1377  $\mu\text{g/L}$ ) and quantification limit (3.2739 and 13.7925  $\mu\text{g/L}$ ) for Ni / CCE and Zn / CCE respectively. For EIS, the modeling of Nyquist and Bode diagrams was used in a frequency range of (0.01 to 100000 Hz), a sinusoidal disturbance with an amplitude of 10 mV, with OCP potentials (0.19 V and 0.142 V) vs Ag / AgCl, submerged in electrolytic solution of (BR) at pH 7 and pH 5 for Ni / CGE and Zn / CGE respectively at different concentrations of PQT, obtaining their equivalent circuits and being interpreted by resistance ( $\Omega$ ) vs concentration for Ni / CGE and capacitance ( $\mu\text{S.s}$ ) vs concentration, giving us a correlation coefficient (0.872 and 0.7232), as detection limit (2.0442 and 1.0086 ug / L) and quantification limit (6.8141 and 3.362  $\mu\text{g/L}$ ) for Ni / CGE and Zn / CGE respectively. According to the results obtained by the different techniques, we obtained electrochemical sensors capable of detecting the PQT herbicide, obtaining the best results for the Ni / CGE sensor with the VC electrochemical technique and for the Zn / CGE sensor with the VCF electrochemical technique.

Keywords: Ni and Zn Nanoparticles, Paraquat, Cyclic Voltammetry, Electrochemical Detection.

## ABREVIATURAS

<b>AOP</b>	Procesos de oxidación avanzada.
<b>CGE</b>	Electrodo de glassy carbón o electrodo de carbón vítreo.
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X.
<b>DSA</b>	Ánodos dimensionalmente estable.
<b>EAOP</b>	Procesos electroquímicos de oxidación avanzada.
<b>EIS</b>	Espectroscopía de transmisión electrónica.
<b>GC</b>	Glassy carbón o carbón vítreo.
<b>LMP</b>	Límite máximo permisible.
<b>MINAM</b>	Ministerio del ambiente.
<b>Ni/CGE</b>	Electrodo de carbón vítreo modificado con nanopartículas de níquel.
<b>Ni/CSE</b>	Electrodo serigrafiado de carbón modificado con nanopartículas de níquel.
<b>NPs</b>	Nanopartículas.
<b>NPsNi</b>	Nanopartículas de níquel.
<b>NPsZn</b>	Nanopartículas de zinc.
<b>OCP</b>	Potencial de circuito abierto.
<b>PQT</b>	Paraquat.
<b>TEM</b>	Microscopio electrónico de transmisión.
<b>VC</b>	Voltametría cíclica.

- VCF** Voltametría cíclica en celda de flujo.
- Zn/CGE** Electrodo de carbón modificado con nanopartículas de zinc.
- Zn/CSE** Electrodo serigrafiado de carbón modificado con nanopartículas de zinc.

## ÍNDICE DE GRÁFICAS Y FIGURAS

### GRÁFICAS

- Gráfica 1: Difractograma de NPsZn, extracción de datos a un ángulo  $2\theta$  (33.52984) y un FWHM (0.10129) con el programa Origin Pro 8.5 fuente: (elaboración propia).....86
- Gráfica 2 : Difractograma de la muestra de NPsNi fuente: (elaboración propia) .....109
- Gráfica 3: Difractograma de la muestra de NPsZn. Fuente: (elaboración propia) .....112
- Gráfica 4: Distribución de tamaños nanométricos (nm) de las Ni/CGE. ....115
- Gráfica 5: Distribución de tamaños de las nanopartículas de zinc (elaboración propia).....117
- Gráfica 6: Voltamogramas cíclicos de A) CGE 5 ciclos; velocidad de barrido de 0.1 V/s B) CGE 3 ciclos; velocidad de barrido de 0.25 V/s C) Ni/CGE 5 ciclos; velocidad de barrido de 0.1 V/s y D) Ni/CGE 3 ciclos; velocidad de barrido de 0.25 V/s. todos los Voltamogramas en solución electrolítica de NaOH 0.1 M.....119
- Gráfica 7: Voltamogramas cíclicos de A) CGE 5 ciclos; una velocidad de barrido de 0.1 V/s B) CGE 3 ciclos; una velocidad de barrido de 0.25 V/s C) Zn/CGE 5 ciclos; una velocidad de barrido de 0.1 V/s y D) Zn/CGE 3 ciclos; una velocidad de barrido de 0.25 V/s.....121
- Gráfica 8: Voltamograma cíclico de CGE (VC línea continua negra) a un potencial de (-1.5 V a 0.1V), Voltamograma cíclico de Ni/CGE (línea continua roja) en un rango de potencial (-1.0 V a 0.1 V), ambos voltamogramas en BR pH de 7, con 1 ciclo de escaneo y una velocidad de barrido de 0.1V/s.....123
- Gráfica 9: Voltamograma cíclico de Ni/CGE en BR pH de 7 sin presencia de Paraquat (línea azul) y a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm a 3.0 ppm) (líneas de colores) en un potencial de

barrido de -1.0 V a 0.1 V con un ciclo de escaneo en cada una de las concentraciones y una velocidad de barrido de 0.1V/s. ....	126
Gráfica 10: Curva de calibración de detección de Paraquat con Ni/CGE en solución electrolítica BR pH 7 a diferentes concentraciones de Paraquat. ....	127
Gráfica 11 : Voltamograma cíclico de CGE (VC línea continua azul) a un rango de potencial de (-1.5 V a 0.1V), Voltamograma cíclico de Zn/CGE (línea continua negra) en un rango de potencial de (-1.3 V a 0.0 V), ambos voltamogramas en BR pH de 5, con 1 ciclo de escaneo y una velocidad de barrido de 0.1V/s. ....	132
Gráfica 12: Voltamograma cíclico de Zn/CGE en BR pH de 5 sin presencia de Paraquat (línea negra) y a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1 ppm a 2.0 ppm) en un rango de potencial de -1.3 V a 0.0 V con un ciclo de escaneo en cada una de las concentraciones y una velocidad de barrido de 0.1V/s. ....	134
Gráfica 13: Curva de calibración de detección de Paraquat con Zn/CGE en solución electrolítica BR pH 5 a diferentes concentraciones de Paraquat. ....	135
Gráfica 14: Voltamograma cíclico en celda de flujo con Ni/CSE en BR pH de 7 sin presencia de Paraquat (línea azul) y voltamogramas en celda de flujo a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm a 3.0 ppm) (líneas de colores) en un potencial de -1.0 V a 0.1 V con un ciclo de escaneo en cada una de las concentraciones y una velocidad de barrido de 0.1V/s y una velocidad de flujo de 0.004667 ml/s. ....	140
Gráfica 15: Curva de calibración de detección de Paraquat con Ni/CCE en solución electrolítica BR pH 7 a diferentes concentraciones de Paraquat en celda de flujo.....	141

Gráfica 16: Voltamograma en celda de flujo con Zn/CSE en BR pH de 5 sin presencia de Paraquat (línea continua negra) y voltamogramas en celda de flujo a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1ppm a 2.0 ppm) (líneas de colores) en un rango de potencial de -1.3 V a 0.0 V con un ciclo de escaneo en cada una de las concentraciones y una velocidad de barrido de 0.01V/s, y una velocidad de flujo de 0.004667 ml/s. ....146

Gráfica 17: Curva de calibración de detección de Paraquat con Zn/CSE en solución electrolítica BR pH 5 a diferentes concentraciones de Paraquat. ....147

Gráfica 18: Test de impedancia: a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode fuente: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de Ciencias – Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco). .....151

Gráfica 19: Diagrama de Nyquist realizados en el electrodo de trabajo Ni/CGE en solución BR con pH de 7 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 a 3.0 ppm) con sus respectivas simulaciones. Fuente: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de Ciencias – Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio.....153

Gráfica 20: Diagrama de Bode realizados en el electrodo de trabajo Ni/CGE en solución BR con pH de 7 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 a 3.0 ppm) con sus respectivas simulaciones. Fuente: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de Ciencias – Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio.....155

Gráfica 21: Circuitos equivalentes de detección de Paraquat tomadas de las cinco simulaciones de las concentraciones de Paraquat en solución de Britton Robinson pH 7 con Ni/CGE fuente: (elaboración propia).....156

Gráfica 22: Curva de calibración para detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat por EIS con Ni/CGE.....	159
Gráfica 23: Diagrama de Nyquist realizados en el electrodo de trabajo Zn/CGE en solución BR con pH de 5 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1 ppm a 2.0ppm) con sus respectivas simulaciones. fuente: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de Ciencias – Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio. ....	162
Gráfica 24: Diagrama de Bode realizados en el electrodo de trabajo Zn/CGE en solución BR con pH de 5 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1 ppm a 2.0 ppm) con sus respectivas simulaciones. Fuente: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de Ciencias – Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio .....	164
Gráfica 25: Circuitos equivalentes tomadas de las cinco simulaciones de las concentraciones de Paraquat en solución de BR pH 5 fuente: (elaboración propia) .....	166
Gráfica 26: Curva de calibración para detección de Paraquat en solución Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat con Zn/CGE.....	169

## FIGURAS

Figura 1: Estructura molecular de Paraquat 1, 1'-dicloruro de dimetil-4,4'-bipiridilo (Fuente: (AG., 2017)).....	37
Figura 2: Métodos de síntesis generales para la obtención de nanoestructuras metálicas (Fuente: (Gómez, 2018)).....	38
Figura 3: (a) repulsión por cargas eléctricas y (b) adición de un material estabilizante (Fuente: (Do Couto, 2006)).....	39
Figura 4: Esquema del proceso de formación de nanopartículas metálicas por el método coloidal (reducción de iones metálicos) (Fuente: (Montaño, 2017)). .....	40
Figura 5: Esquema de difracción de rayos X (Fuente: (X-RAY, 2013)).....	42
Figura 6: Difracción de rayos X sobre la materia (Fuente: (LINAM-IPICYT, 2016)).....	43
Figura 7: Difractograma típico de rayos X (Fuente: (LINAM-IPICYT, 2016)). .....	43
Figura 8: Técnicas de difracción de rayos X (Fuentes: (Pérez, 2015)). .....	44
Figura 9: Equipo de microscopio electrónico de transmisión (Fuente: (SSTTI-UA, 2011)). .....	45
Figura 10: Esquema de microscopio electrónico de transmisión (Fuente: (Colonia, 2013)). .....	46
figura 11: Esquema de un cañón de electrones (Fuente: (Colonia, 2013)).....	47
Figura 12: Lente electromagnético y sus principales constituyentes (Fuente: (U.L.A., 2008)). ...	48
Figura 13: Patrón de difracción de una muestra monocristalina X (Fuente: (Alfonso & Corredor, 2010)).....	48

Figura 14: Celda Electroquímica - conducción iónica electrolítica (Fuente: (Kenneth, Raymond, & George, 2015)).	50
Figura 15: Esquema del electrodo de trabajo carbón vítreo (Fuente: (Restrepo, Cervera, & Hoyos, 2005)).	51
Figura 16: Electrodo de referencia de plata / cloruro de plata (Ag/AgCl) (Fuente: (Alcañiz, 2011)).	52
Figura 17: Electrodo auxiliar de alambre de platino (Fuente: (XRFSCIENTIFIC, ss.ff)).	53
Figura 18: Superficies de electrodos de carbón vítreo modificados (Fuente: (Garay & Camargo, 2018)).	54
Figura 19: Celda electrolítica, mostrando los electrodos y la fuente de alimentación que genera la corriente eléctrica (Fuente: (Barousse, 2004)).	57
Figura 20: Celda electroquímica de tres electrodos para voltametría cíclica (Fuente: (Ortiz, Galicia, Saucedo, & Ríos, 2013)).	60
Figura 21: Celda de flujo de chorro de pared DPR-FLWCL 70637(Fuente: (Metrohm, 2017))	61
Figura 22: Electrodos serigrafiados de carbono (Fuente: (Aranque, 2015)).	62
Figura 23: Voltametría cíclica obtenido sobre un electrodo de Pt en solución 0.001 M de $K_3Fe(CN)_6$ en KCl 0,10 M. velocidad de barrido 10 mV/s respecto al electrodo de Ag/AgCl saturado en dirección al potencial positivo (Fuente: (Tafur, y otros, 2018)).	65
Figura 24: magnitudes de un voltamograma cíclico (Fuente: (Gutierrez, 2017)).	67
Figura 25: Equipo Potenciostato/Galvanostato y conexiones armado para espectroscopía de impedancia electroquímica (Fuente: (Tristancho, Vásquez, & Peña, 2007)).	69

Figura 26: Esquema de lo que sucede en la espectroscopía de impedancia de un experimento X (Fuente: (Alberro, 2017)).....	70
Figura 27: Gráfico de Nyquist (Fuente: (Mendoza, Durán, & Genescá, 2012)). .....	72
Figura 28: Gráfico de Bode ángulo de fase vs frecuencia (Fuente: (Mendoza, Durán, & Genescá, 2012)).....	73
Figura 29: Circuitos equivalentes de Randles (Fuente: (Quispe, 2019)).....	74
Figura 30: Anillo metálico, placa circular y porta muestras del equipo de difracción de rayos X	84
Figura 31: Imágenes del pulido de carbón vítreo en forma de ocho sobre la alúmina (fuente: elaboración propia) .....	90
Figura 32: Modificación del electrodo de trabajo CGE con NPs de Ni y Zn (fuente: elaboración propia).....	91
Figura 33: Prueba de DUMMY CELL realizado en el potencióstato/galvanostato marca AUTOLAB antes de realizar cualquier prueba electroquímica fuente: (Laboratorio del grupo de Química, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco).....	92
Figura 34: Sistema armado para realizar la caracterización electroquímica (VC). A) Software Nova 2.1; B) Potencióstato/Galvanostato de marca AUTOLAB; C) Celda de tres electrodos fuente: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de ciencias – escuela profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco). .....	94
Figura 35: Sistema armado para realizar la caracterización electroquímica (VCF): A) bomba peristáltica B) Celda de flujo con electrodo serigrafiado fuente y C) cable conector compatible con	

el potenciostato: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de Ciencias – Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco). .....101

Figura 36: Armado de celda electroquímica de chorro de pared para un sistema de flujo. A) Electrodo serigrafiado de carbono fuente: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de Ciencias – Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco). .....102

Figura 37: Calibración del potenciostato para realizar el TEST FRA32M fuente:(Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de ciencias – escuela profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco). .....104

Figura 38: Nanopartículas sintetizadas de níquel y zinc rotuladas y almacenadas en viales de vidrio con tapas herméticas. ....107

Figura 39: Patrones de difracción de rayos X para muestra de níquel en polvo fuente: (Castillo, 2015). .....109

Figura 40. Patrón de Difractograma de ZnO fuente: ( (Aquino, Osorio, Ninan, & Torres, 2018)113

Figura 41: Micrografías TEM de NPsNi a diferentes escalas (A, C Y D) 100nm y B) 50 nm. ..114

Figura 42: Micrografía TEM de NPsZn a escalas diferentes A) 5nm, B) 20 nm, C) 100 nm y D) 200 nm. ....116

Figura 43: Circuito equivalente para las cinco concentraciones estudiadas) .....157

Figura 44: Circuito equivalente para las cinco concentraciones estudiadas.....167

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1: Diagrama de flujo a seguir para la síntesis de NPsNi y NPsZn, la modificación del electrodo de trabajo y la caracterización de NPs .....	83
Esquema 2: Diagrama de flujo de la espectroscopia de impedancia electroquímica .....	106

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Matriz vegetal y alimentos con (LMR) (Fuente: (DIGESA-MINSA, 2017)).	34
Tabla 2: Máximo límite de residuo en arroz ( <i>Oryza sativa</i> )(Fuente: (DIGESA-MINSA, 2017)).	35
Tabla 3: Máximo límite de residuo en café ( <i>Oryza sativa</i> )(Fuente: (DIGESA-MINSA, 2017)).	36
Tabla 4: condiciones de voltametría cíclica para detección de Paraquat con NPsNi	98
Tabla 5: condiciones de Voltametría cíclica en celda de flujo para detección de Paraquat con NPsNi	99
Tabla 6: condiciones de Voltametría cíclica para detección de Paraquat con NPsZn	100
Tabla 7: Condiciones de Voltametría cíclica en celda de flujo para detección de Paraquat con NPsZn	100
Tabla 8 : Ángulos de difracción principales para Ni y NiO reportados por International Centre for Diffraction Data JCPDS-ICDD 1955 fuente: (Cubillos , García , Delgado, & Giraldo, 2007).	110
Tabla 9: Datos obtenidos de DRX para NPsNi	110
Tabla 10: Ángulos de difracción principales para Ni y NiO reportados por International Centre for Diffraction Data JCPDS-ICDD 1955 fuente: (Cubillos , García , Delgado, & Giraldo, 2007)	112
Tabla 11: Datos obtenidos de DRX para NPsZn	113
Tabla 12: Concentración de Paraquat en solución electrolítica Britton Robinson (0.5 a 3.0 ppm) / intensidad de corriente de los picos de reducción de la detección de Paraquat ( $\mu\text{A}$ ).	128
Tabla 13: Concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) / concentración real	129

Tabla 14: Atributos obtenidos de la detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat con Ni/CGE .....	130
Tabla 15: Concentración de Paraquat en solución electrolítica Britton Robinson pH 5 (0.1 a 2.0 ppm) / intensidad de corriente de los picos de reducción de la detección de Paraquat ( $\mu\text{A}$ ). ....	135
Tabla 16: Concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) / concentración real de la detección de Paraquat por Voltametría cíclica con Zn/CGE. ....	136
Tabla 17: Atributos obtenidos de la detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson pH 5 a diferentes concentraciones con Zn/CGE .....	137
Tabla 18: Concentración de Paraquat en solución electrolítica Britton Robinson (0.5 a 3.0 ppm) / intensidad de corriente de los picos de reducción de la detección de Paraquat ( $\mu\text{A}$ ) de la voltametría cíclica en celda de flujo con Ni/CSE. ....	142
Tabla 19: Atributos obtenidos de la detección de Paraquat por voltametría cíclica en celda de flujo con Ni/CSE en solución electrolítica de Britton Robinson pH 7 a diferentes concentraciones de Paraquat. ....	144
Tabla 20: Concentración de Paraquat en solución electrolítica Britton Robinson pH 5 (0.1 a 2.0 ppm) / intensidad de corriente ( $\mu\text{A}$ ) de los picos de reducción de la detección de Paraquat por voltametría cíclica en celda de flujo con Zn/CSE. ....	147
Tabla 21: Concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) / concentración real (ppm) de la detección de Paraquat por Voltametría cíclica en celda de flujo con Zn/CCE.....	148
Tabla 22: Atributos obtenidos de la detección de Paraquat por voltametría cíclica en celda de flujo con Zn/CCE en solución electrolítica de Britton Robinson pH 5 a diferentes concentraciones de Paraquat .....	149

Tabla 23: Datos de los circuitos equivalentes de detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat con Ni/CGE.....158

Tabla 24: Atributos obtenidos de la detección de Paraquat por espectroscopía de impedancia electroquímica con Ni/CCE en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat.....160

Tabla 25: Datos de los circuitos equivalentes de detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat con Zn/CGE .....168

Tabla 26: Atributos de EIS obtenidos de la detección de Paraquat por espectroscopia de impedancia electroquímica con Zn/CCE en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat.....170

Tabla 27 : Atributos obtenidos en la detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat con diferentes técnicas electroquímica.....172

## CONTENIDO

RESUMEN .....	3
ABSTRACT .....	4
ÍNDICE DE GRÁFICAS Y FIGURAS.....	8
INTRODUCCIÓN.....	24
PROBLEMA .....	28
OBJETIVOS .....	29
OBJETIVO GENERAL .....	29
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	29
FORMULACIÓN DE HIPÓTESIS.....	30
CAPÍTULO I.....	31
1. MARCO TEÓRICO .....	31
1.1. ANTECEDENTES .....	31
1.2. USO DE HERBICIDAS EN EL PERÚ Y EL CUSCO.....	33
1.2.1. COMPUESTOS ORGÁNICOS TÓXICOS .....	33
1.2.2. PARAQUAT (dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridino).....	36
1.3. CONCEPTOS BÁSICOS .....	37
1.3.1. NANOPARTÍCULAS .....	37
1.3.2. MÉTODO QUÍMICO COLOIDAL .....	39
1.4. TÉCNICAS INSTRUMENTALES.....	41
1.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XDR).....	41
1.4.2. 1.4.2. MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES (TEM) .....	44
1.5. CONCEPTOS BÁSICOS DE ELECTROQUÍMICA.....	49
1.5.1. ELECTROQUÍMICA.....	49
1.5.2. ELECTRODOS DE TRABAJO Y ELECTRODOS MODIFICADOS .....	50
1.6. SENSORES QUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS .....	54
1.7. CELDA ELECTROQUÍMICA.....	56

1.7.1.	ÁNODO Y CÁTODO .....	57
1.7.2.	CONDUCCIÓN ELÉCTRICA DE UNA CELDA .....	57
1.7.3.	CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS (REDOX)..	58
1.7.4.	CELDA ELECTROQUÍMICA DE TRES ELECTRODOS .....	59
1.7.5.	CELDA ELECTROQUÍMICA DE FLUJO DE CHORRO DE PARED.....	60
1.7.6.	ELECTRODOS SERIGRAFIADOS.....	61
1.7.7.	MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DE UN ELECTRODO SERIGRAFIADO 63	
1.8.	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS .....	64
1.8.1.	VOLTAMETRIA CICLICA .....	64
1.8.2.	ESPECTROSCOPIA DE INPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	68
CAPÍTULO II.....		75
2.	DISEÑO METODOLÓGICO .....	75
2.1.	ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN.....	75
2.3.	MATERIALES NECESARIOS.....	78
2.3.1.	EQUIPOS Y MATERIALES .....	78
2.3.2.	REACTIVOS.....	79
2.4.	OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL (NPsNi) Y ZINC (NPsZn) ....	79
2.4.1.	SÍNTESIS QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL Y ZINC.....	79
2.5.	TÉCNICAS PARA LA CARECTERIZACIÓN DE ELECTRODOS .....	84
2.5.1.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	84
2.6.	MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES (TEM).....	86
2.7.	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS.....	87
2.7.1.	PREPARACIÓN Y CÁLCULOS DE SOLUCIONES ELECTROLITO PARA LA CARACTERIZAR LOS ELECTRODOS DE CARBÓN VÍTREO (CGE) Y LOS ELECTRODOS MODIFICADOS CON LAS NPSNI Y NPSZN.....	87
2.7.2.	Modificación del electrodo de trabajo carbón vítreo con NPs de níquel y zinc sintetizadas.....	89
2.7.3.	MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS PARA CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS DE TRABAJO POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	91

2.8.	PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS DE DETECCIÓN DE PARAQUAT.....	94
2.8.1.	PREPARACIÓN DE SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS BRITTON ROBINSON A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT.....	95
2.9.	VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	98
2.10.	ESPECTROSCOPIA DE INPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	102
CAPITULO III .....		106
3.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	107
3.1.	RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL Y ZINC.....	107
3.2.	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS.....	107
3.2.1.	RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	108
3.3.	RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	114
3.3.1.	CARACTERIZACIÓN POR TEM DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL (NPSNI) 114	
3.3.2.	CARACTERIZACIÓN POR TEM DE NANOPARTÍCULAS DE ZINC .....	116
3.4.	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS CON LAS NANOPARTÍCULAS DE NI Y ZN.....	118
3.4.1.	CARACTERIZACIÓN DE CGE Y NI/CGE EN SOLUCIÓN DE MEDIO BÁSICO (NAOH 0.1M).....	118
3.4.2.	CARACTERIZACIÓN DE CGE Y ZN/CGE EN SOLUCIÓN MEDIO ÁCIDO (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M).....	120
3.5.	RESULTADOS DE LA DETECCIÓN DEL PARAQUAT POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA, VOLTAMETRÍA CÍCLICA EN CELDA DE FLUJO Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	122
3.5.1.	RESULTADOS DE DETECCIÓN DE PARAQUAT CON NI/CGE MEDIANTE VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	122
3.5.2.	RESULTADOS DE DETECCIÓN DE PARAQUAT CON ZN/CGE MEDIANTE VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	131
3.6.	RESULTADO DE DETECCIÓN DE PARAQUAT EN BRITTON ROBINSON A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA EN CELDA DE FLUJO.....	138

3.6.1. RESULTADOS DE DETECCIÓN DE PARAQUAT CON ELECTRODO SERIGRAFIADO DE CARBONO MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL (NI/CSE) EN VOLTAMETRÍA CÍCLICA EN CELDA DE FLUJO .....	138
3.6.2. RESULTADOS DE DETECCIÓN DE PARAQUAT CON ELECTRODO SERIGRAFIADO MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE ZINC (ZN/CSE) EN VOLTAMETRÍA CÍCLICA EN CELDA DE FLUJO .....	144
3.7. RESULTADO DE DETECCIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	150
3.7.1. DIAGRAMA DE NYQUIST PARA Ni/CGE EN BR pH DE 7 A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT .....	152
3.7.2. DIAGRAMA DE BODE PARA Ni/CGE EN BR pH DE 7 A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT.....	154
3.7.3. MODELAMIENTO DE LOS DIAGRAMAS DE NYQUIST Y BODE DE Ni/CGE EN SOLUCION ELECTROLITICA BRITTON ROBINSON A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT.....	155
3.7.4. DIAGRAMA DE NYQUIST PARA Zn/CGE EN BR pH DE 5 A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT.....	161
3.7.5. DIAGRAMA DE BODE PARA Zn/CGE EN BRITTON ROBINSON pH DE 5 A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT.....	163
3.7.6. MODELAMIENTO DE LOS DIAGRAMAS DE NYQUIST Y BODE DE LA DETECCIÓN DE PARAQUAT EN SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA DE BRITTON ROBINSON pH 5 A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT CON Zn/CGE .....	165
3.8. CUADRO COMPARATIVO DE LOS ATRIBUTOS OBTENIDOS MEDIANTE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA DETECCIÓN DEL PARAQUAT. ....	170
CONCLUSIONES.....	173
RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO .....	177
BIBLIOGRAFÍA.....	178
ANEXOS .....	186

## INTRODUCCIÓN

En el Perú, hasta hace pocos años los recursos hídricos no eran tomados con importancia y no se consideraba su calidad como prioridad para los usos agrícolas como en el ámbito científico, posiblemente debido a la abundancia de agua que se tenía en el territorio nacional, pero a causa de los contaminantes y el mal uso de sustancias, el agua pasó a ser un factor limitante y contaminante para la salud de los seres vivos (Vilela de Resente, 2002).

La FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura – Food and Agriculture Organization of the United Nations) considera como plaguicida a cualquier sustancia o mezcla de sustancias capaz de controlar, prevenir o aniquilar cualquier plaga, refiriéndose a las especies no deseadas de plantas o animales que intervienen de alguna manera en la producción de alimentos, productos agrícolas y otros. La acumulación de estos contaminantes en aguas, suelos y otras fuentes pueden ser tóxicos en animales como en productos alimenticios ya que acumulan en sus tejidos cantidades que llegan a ser tóxicas, por esta razón ponen en peligro la salud de los consumidores (Torrino, 2003).

Como afirma Torrino (2003), “Actualmente se estima que unos mil de estos productos están en uso. A los plaguicidas usados en relación a las actividades agrarias los denominamos agroquímicos (AQ)”.

El Paraquat (dicloruro de 1, 1'- dimetil-4,4'-bipiridilo), también conocido como viológeno de metilo, es uno de los herbicidas de acción rápida, de contacto sistémico más tóxico y ampliamente utilizado en el mundo. Aunque está prohibido por la Unión Europea, todavía se usa en países en desarrollo localizados en otros continentes. Como herbicida de contacto no selectivo, el Paraquat ha estado disponible para los agricultores durante más de 40 años y está presente como un contaminante ambiental, tanto en el suelo como en las aguas superficiales. Representa una amenaza

para la salud de todos los habitantes, incluso en dosis muy bajas ya que está presente en la distribución del agua (Cartaxo et ál, 2015).

Hay una gran cantidad de estudios hace algunos años que demuestran la eficacia de los procesos de detección de herbicidas en la nanociencia con nanoestructuras, sintetizando diferentes nanopartículas de metales de transición mediante métodos químicos fácilmente caracterizables y reproducibles demostrando la correlación existente entre la presencia de nanopartículas y el reconocimiento o detección del agente activo del herbicida, donde su caracterización básica para comprobar su funcionalidad de las NPs se realiza a través de espectroscopia infrarroja, espectroscopia de masas, microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido (Ponce, 2011).

Los nanomateriales o NPs pueden ser obtenidas mediante procesos físicos o químicos, para un mayor control en su tamaño nanométrico y estabilidad se opta por un proceso químico. Estas NPs han atraído el interés gracias a sus propiedades y su mayor eficacia en distintos usos ópticos, electrónicos, magnéticos, catalíticos, sensores electroquímicos, etc. Entre estas NPs las más conocidas y comerciales son las de plata. El método utilizado para la reducción de tamaño físico o químico a escala nanométrica depende completamente de la composición química y de las características específicas de la nanopartícula que se desea obtener (Ricra, 2018).

Existen varias rutas de obtención de nanopartículas de níquel a través de precursores en solución las cuales han sido utilizadas en los últimos años, pretendiendo su viabilidad de utilización en electrocatálisis, detección y cuantificación de plaguicidas como el Glifosato (Romero, 2019). Las nanopartículas obtenidas permanecen dispersas en una solución con comportamiento similar a una solución homogénea. Sin embargo, tienen una forma de dispersión coloidal donde se forman las nanopartículas a escala nanométrica de entre 1 a 100 nm (Do Couto, 2006). Para la posible

detección de la molécula de Paraquat se modifica el electrodo de trabajo carbón vítreo con las nanopartículas sintetizadas y se obtienen los datos mediante diferentes técnicas como voltametría cíclica, voltametría de pulso diferencial y espectroscopía de impedancia electroquímica (Mendes, 2007), (Corrêa, 2013).

En la síntesis de partículas a escala nanométrica realizadas por reacciones químicas se requiere ser muy riguroso con los parámetros de la reacción, en especial cuando se quiere obtener NPs utilizando precursores de zinc. En 1998, Sakohara e Ishida sintetizaron NPsZn que sirvieron para luego estudiar la dependencia de las propiedades de la superficie de NPs de óxido de zinc y la luminiscencia en el estudio que estas exhibían. Las NPs de óxido de zinc que permiten la detección de pesticidas como glifosato, tetradifón y atrazina fueron estudiadas en un campo de investigación en ciencia de los materiales y caracterizadas mediante SEM, TEM, STEM, Difracción de rayos X, entre otros (Flores Mariños, 2017), (Sahoo et al., 2018).

En la búsqueda de métodos de análisis de bajo costo, sensibles y portátiles surgen los sensores electroquímicos con nuevas propiedades que presentan gracias a la relación de tamaño y superficie del material. Trabajando con electrodos serigrafiados y modificándolos con material nanoestructurado se aprovechan sus ventajas como el uso de cantidades menores de muestra y menor generación de residuos, con el fin de mejorar la capacidad analítica e incorporar alternativas. También se aprovechan sus aplicaciones en determinación de muestras ambientales con técnicas electroquímicas como la voltametría y comparando los resultados con técnicas como la de cromatografía líquida (Checa Orrego, 2019), (Morales Gomero & Pinilla Gil, 2014).

En este trabajo, se utilizó NPsNi y NPsZn sintetizadas químicamente por el método coloidal, el tamaño de NPs en una solución coloidal permanece en un rango nanométrico, las cuales fueron caracterizadas y utilizadas para el estudio y detección de herbicidas (Paraquat) (Álvarez, 2019),

(Zanella, 2012). El tamaño y la estabilidad de estas nanopartículas pueden ser controlados gracias a los agentes reductores y dispersantes. La caracterización es de vital importancia y por ende se realizó con técnicas como Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM), Microscopía de Escaneo de Electrones (SEM), Difracción de Rayos X (XRD) y otros.

En la síntesis de NPs por el método coloidal se utilizaron sales precursoras de cloruro de níquel y cloruro de zinc, un reductor y un dispersante para garantizar el tamaño nanométrico y la estabilidad de las NPs. En la síntesis se controlaron parámetros como el tiempo y el orden en el que se incorporan las soluciones, hasta lograr la obtención de NPs en un rango de tamaño de 1 a 100 nm.

En este trabajo de obtención de un sensor electroquímico se modificó el electrodo de carbón vitreo (electrodo de trabajo) con NPsNi y NPsZn para desarrollar sensores electroquímicos los cuales son pocos estudiados y desarrollados en el Perú, para así aplicarlos en la detección de herbicidas mediante voltametría cíclica, voltametría cíclica en celda de flujo y espectroscopía de impedancia electroquímica, específicamente los sensores electroquímicos serán aplicados en la detección del Paraquat el cual es tóxico para el ser humano y peligroso para los campos agrícolas por la utilización de cantidades no controladas (Castillo et ál, 2020), (Royano, 2020).

## **PROBLEMA**

En Cusco no se realizan análisis que puedan detectar herbicidas. Los herbicidas mayormente utilizados por los agricultores tienen como sustancia activa al dicloruro de 1, 1'- dimetil-4,4'-bipiridilo (Paraquat) y el uso descontrolado de éste y otros productos son altamente tóxicos y perjudiciales para la flora, fauna y el mismo consumidor puesto que algunos agricultores carecen de capacitaciones de uso de herbicidas. Por ese motivo nace el interés en la búsqueda, desarrollo y fabricación de sensores a base de electrodos de carbón vítreo modificados con NPsNi y NPsZn accesibles y de menor costo. En el Perú, es escaso el desarrollo de sensores electroquímicos, que puedan ser capaces de detectar estos productos orgánicos tóxicos, en este contexto esta investigación será beneficiosa para la región del Cusco y contribuirá en el estudio de este herbicida frecuentemente utilizado.

## **JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.**

En los últimos tiempos la contaminación con plaguicidas que se utilizan en la agricultura ha ido aumentando descontroladamente en la región del Cusco y en las zonas agrícolas de todo el Perú. Para lo cual es necesario realizar estudios que ayuden en el control de la contaminación de ambientes contaminados. Para esto, es necesario conocer cuantitativa y cualitativamente la presencia de herbicidas, específicamente el Paraquat que es un herbicida muy utilizado en nuestra región. Este trabajo de investigación, permitirá aplicar nuevos métodos científicos como la electroquímica para contribuir a la detección de los contaminantes en el agua y hacerlo extensivo a nivel nacional. De igual modo, se aportará la experiencia obtenida sobre el uso y conocimiento de la electroquímica como una nueva rama de la química que aún es poco desarrollada en nuestro país.

En el presente trabajo de investigación se dio énfasis en la fabricación de electrodos para la detección del Paraquat, tomando en cuenta el estado del arte sobre el tema.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar nanopartículas para la fabricación y desarrollo de sensores electroquímicos capaces de detectar Paraquat en solución acuosa estándar, a partir de sales de níquel y zinc soportadas en carbón vítreo, y realizar el análisis electroquímico para medir la efectividad de estos sensores.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar por el método químico coloidal nanopartículas para la fabricación de electrodos del tipo DSA (ánodos dimensionalmente estables) a partir de sales de níquel y zinc.
- Caracterizar las nanopartículas mediante las técnicas de Microscopía de transmisión de electrones (TEM) y Difracción de rayos X (XRD).
- Caracterizar electrodos de carbón vítreo modificados con las nanopartículas sintetizadas mediante la técnica de Voltametría cíclica (VC).
- Realizar espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), Voltametría cíclica (VC) y voltametría cíclica en celda de flujo (VCF) (electrodos serigrafiados de carbono), para la detección y cuantificación del Paraquat en las respectivas muestras.
- Comprobar la efectividad en la detección de Paraquat estándar en solución acuosa de diferentes concentraciones

## **FORMULACIÓN DE HIPÓTESIS**

La modificación de electrodos de carbón vítreo con nanopartículas de níquel y zinc que pueden mostrar propiedades químicas para detectar la molécula del Paraquat, permitirá una detección electroquímica del herbicida. Entonces, las técnicas electroquímicas brindarán la posibilidad de desarrollar un sensor electroquímico con características para detectar y/o cuantificar mediante una evaluación cuantitativa la presencia de Paraquat en muestras estándar en solución acuosa.

## CAPÍTULO I

### 1. MARCO TEÓRICO

#### 1.1. ANTECEDENTES

Los herbicidas de contacto para eliminación de las malas hierbas no deseadas se utilizan en todo tipo de cultivos donde es más propenso el crecimiento de estas hierbas. Teniendo en cuenta que el Paraquat y Diquat son eficientes en el uso agrícola, Elia Alejandra Teutli Sequeira, en su trabajo tuvo como objetivo determinar las condiciones para la degradación de Paraquat y Diquat con procesos electroquímicos empleando electrodo de diamante dopado con boro a pH natural, es decir entre un rango de pH de 8 y 9, durante las pruebas de degradación se determinaron los parámetros siguientes en tiempos diferentes: la concentración de los herbicidas por absorbancia en espectrofotómetro UV-vis, el grado de mineralización por concentración del carbono orgánico total (COT), la demanda química del oxígeno (DQO), de tal forma que se garantiza la mejor eficiencia posible para la degradación con los EDDB (Teutli Sequeira, 2017).

En la Universidad Federal de Paraná – Brasil, se realizó un trabajo cuyo objetivo principal fue el desarrollo, obtención, caracterización, estudio de propiedades y aplicaciones de materiales a escala nanométrica, en ese contexto se estudió la síntesis de nanopartículas de níquel y la viabilidad de usarlos como catalizadores para obtención de nanotubos de carbono. El método empleado consiste en la reducción de iones metálicos ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ), usando como precursores acetato de níquel y cloruro de níquel en diferentes condiciones experimentales utilizando borohidruro de sodio como agente reductor para la obtención de nanopartículas, estas nanopartículas obtenidas fueron analizadas por técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, etc (Do Couto, 2006).

Cahuantzi (2017) en su tesis “La detección electroquímica de glifosato en granos de maíz mediante la modificación de electrodos de grafito epoxi” tuvo como objetivo el desarrollo de un sensor electroquímico para la detección de residuos del herbicida en granos de maíz que consistió en desarrollar un sensor químico basado en electrodos de grafito modificados con nanopartículas de plata. Obteniendo una modificación del electrodo de trabajo con una suspensión estable de las nanopartículas de plata y construyendo electrodos con altos valores de área electroactiva. Mediante la técnica de voltametría cíclica obtuvieron resultados en rango de concentración de 1-9  $\mu\text{M}$  y la segunda de 20-90  $\mu\text{M}$ , obteniendo límites de detección (LD) de 0.45  $\mu\text{M}$  y 21.8  $\mu\text{M}$  y límites de cuantificación (LQ) de 2.56  $\mu\text{M}$  y 40  $\mu\text{M}$  concluyendo que ambos valores son indicativos que el sistema desarrollado resulta altamente sensible y con potencial aplicación para la detección del glifosato en muestras ambientales o de alimentación.

Cartaxo et ál, (2015) desarrolló procesos de oxidación avanzada (AOP). que consiste en un conjunto de procesos avanzados para el tratamiento efectivo de aguas subterráneas y superficiales contaminadas con un alto o bajo porcentaje de herbicidas específicamente Paraquat, se utilizaron electrodos de acero, Pt y  $\text{Co}_2\text{FeO}_4$  para la oxidación electroquímica de Paraquat en soluciones acuosas a temperatura ambiente y fueron caracterizados por voltametría cíclica, las técnicas electroquímicas generan procesos anódicos y catódicos que contribuyen a la oxidación electroquímica del Paraquat utilizando diferentes electrodos.

Un trabajo de investigación realizado en la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia como objetivo la determinación voltametría de Paraquat y Glifosato en aguas superficiales, el estudio fue descrito usando como electrolito la solución buffer Britton Robinson, un electrodo de referencia Ag/AgCl, un electrodo auxiliar como platino y un electrodo de trabajo de carbón vítreo, se validó los métodos de voltametría de onda cuadrada para ambos herbicidas dando un potencial de

-650 mV y -545 mV respectivamente, presentando un coeficiente de relación 0.9949 y 0.9919, límites de detección y cuantificación que fueron de 130 µg/L y 190 µg/L en Paraquat y de 40 µg/L y 50 µg/L para Glifosato, lo que indica la presencia de estos herbicidas (Alza, Garcia, & Chaparro , 2016).

Según la información recopilada, existe investigación sobre varios procesos de degradación electroquímica de herbicidas, pero no hay mucha información sobre la detección de herbicidas, específicamente Paraquat, usando esta técnica.

## **1.2. USO DE HERBICIDAS EN EL PERÚ Y EL CUSCO**

### **1.2.1. COMPUESTOS ORGÁNICOS TÓXICOS**

Los compuestos orgánicos tóxicos son componentes de muchos fertilizantes, plaguicidas y herbicidas de composición natural y de síntesis, los cuales son también considerados como contaminantes debido a que generan un desequilibrio en el ambiente por el exceso y el mal uso de estos, causando daños de suma toxicidad y a veces de tratamiento irreversible (Llanca, 2012).

“Todas estas sustancias tienen un límite máximo permisible (LMP) los cuales están reglamentados y controlados por las normas de la MINAM” (Peruano, 2015).

Según la Minsa/Digesa se pudo establecer una ley con decreto legislativo N°1062 de inocuidad de los alimentos agrarios con límites máximos de residuos de plaguicidas en los alimentos destinados a consumo humano como el arroz y el café en los que se usa frecuentemente el Paraquat (DIGESA-MINSA, 2017).

**NTS N° -MINSA/DIGESA-V.01**  
**NORMA SANITARIA QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS DE RESIDUOS (LMR) DE**  
**PLAGUICIDAS DE USO AGRARIO EN ALIMENTOS DE CONSUMO HUMANO**

<b>Clasificación</b>	<b>Alimento o Matriz vegetal</b>
Hortalizas de raíces y tubérculos	papa ( <i>solanum tuberosum</i> ) yuca ( <i>manihot esculenta</i> )
Hortalizas de bulbo	cebolla ( <i>allium cepa</i> )
Hortalizas de hoja (excepto hortalizas de hoja brassica)	lechuga ( <i>lactuca sativa</i> )
Hortalizas de tallo	alcachofa ( <i>cynara scolymus</i> ) espárrago ( <i>asparagus officinalis</i> )
Legumbres	frijol ( <i>phaseolus vulgaris</i> ) pallar ( <i>phaseolus lunatus</i> )
Hortalizas de fruto de piel comestible	paprika ( <i>capsicum annum</i> ) tomate ( <i>lycopersicum esculentum</i> )
Hortalizas de fruto de piel no comestible	melón ( <i>cucumis melo</i> ) sandía ( <i>citrullus lanatus</i> ) zapallo ( <i>cucurbita maxima</i> )
Frutos cítricos	limón ( <i>citrus limonium</i> ) limón sutil ( <i>citrus aurantifolia</i> ) mandarina ( <i>citrus reticulata</i> ) naranja dulce ( <i>citrus sinensis</i> )
Frutas de pepita	manzana ( <i>pyrus malus</i> )
Frutas pequeñas y bayas	fresa ( <i>fragaria vesca</i> ) uva ( <i>vitis vinifera</i> )
Frutas variadas de piel comestible	aceituna ( <i>olea europaea</i> )
Frutas variadas de piel no comestible	mango ( <i>manguifera indica</i> ) palto ( <i>persea americana</i> ) plátano ( <i>musa paradisiaca</i> )
Cereales	arroz ( <i>oryza sativa</i> ) maíz ( <i>zea mays</i> )
Semillas tropicales	café ( <i>coffea arabica</i> )

Tabla 1: Matriz vegetal y alimentos con (LMR) (Fuente: (DIGESA-MINSA, 2017)).

MATRIZ VEGETAL	PRINCIPIO ACTIVO	LMR (ppm)
ARROZ ( <i>Oryza sativa</i> )	2,4-D	0,05
	ALFA-CIPERMETRINA	0,05
	AZOXYSTROBIN	0,05
	BENSULFURON-METHYL	0,02
	BENTHIOCARB	0,2
	BROMUCONAZOLE	0,2
	BUTACHLOR	0,1
	CARBARYL	1
	CARBENDAZIM	0,1
	CARBOFURAN	0,02
	CARBOSULFAN	0,05
	CARPROPAMID	1
	CHLORPYRIFOS	0,5
	CLOMAZONE	0,01
	CYCLOSULFAMURON	0,1
	CYHALOFOP BUTYL	0,02
	CYPROCONAZOLE	0,1
	DIAZINON	0,02
	DIMETOATO	0,02
	DINICONAZOLE	0,05
	FENITROTION	0,3
	FENOXAPROP-P-ETHYL	0,1
	FENTION	0,01
	FLUFENACET	0,05
	GLIFOSATO	0,1
	IMIDACLOPRID	0,05
	ISOPROTHIOLANE	2
	KASUGAMYCIN	0,04
	MALATION	8
	MOLINATE	0,05
	OXADIARGYL	0,01
	OXADIAZON	0,05
	OXYFLUORFEN	0,05
PARAQUAT	10	
PENDIMETALIN	0,05	
PERMETRINA	0,05	
PROPANIL	0,2	
PROPICONAZOLE	7	

Tabla 2: Máximo límite de residuo en arroz (*Oryza sativa*)(Fuente: (DIGESA-MINSA, 2017)).

<b>CAFÉ (<i>Coffea arabica</i>)</b>	AMETRINA	0,25
	CARBOFURAN	1
	CHLOROTHALONIL	0,2
	CHLORPYRIFOS	0,05
	DINICONAZOLE	0,05
	ENDOSULFAN	0,2
	FENTION	0,1
	GLUFOSINATO DE AMONIO	0,1
	GLIFOSATO	0,1
	HIDROXIDO DE COBRE	NR
	OXICLORURO DE COBRE	0,5
	OXYFLUORFEN	0,05
	<b>PARAQUAT</b>	0,05
	TRIADIMEFON	0,5

Tabla 3: Máximo límite de residuo en café (*Oryza sativa*)(Fuente: (DIGESA-MINSA, 2017)).

### 1.2.2. PARAQUAT (dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridino)

El Paraquat se usa para el control de hierbas malas en distintas variedades de cultivos y es ampliamente utilizado y desarrollado en nuestro continente y ha estado disponible para los agricultores durante muchas generaciones, por esa razón está presente como un contaminante ambiental tanto en el suelo como en aguas superficiales por el mal control que se lleva de los herbicidas. Representa una amenaza para la salud de los humanos, ya que es clasificado en el 2009 por la Organización Mundial de la salud (OMS) y La Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) como “Moderadamente peligroso y tóxico categoría II”. Este herbicida puede evadir parámetros en una planta de tratamiento de agua y llegar a sistemas de distribución de agua. El Paraquat [C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] es un herbicida bipiridilo muy soluble en agua (625 mg/L a 25 °C), poco soluble en alcohol. Su nombre IUPAC es 1,1'-dicloruro de dimetil-4,4'-bipiridilo, también conocido como metilo hidrato de dicloruro de viológeno (MV) (AG., 2017).

El Paraquat pertenece al grupo de los bipyridilos siendo un herbicida de contacto potente que actúa sobre las plantas, puede hallarse en forma líquida como GRAMOXONE a diferentes concentraciones como 5 % para jardinería y 20 % para la agricultura.

Las intoxicaciones con mayor frecuencia se producen por la ingesta voluntaria de Paraquat, con fines suicidas. La dosis letal es de 10 a 20 mL o de 20 a 40 mg/kg vía oral. También existen casos de intoxicación por vía tópica y conjuntival (Hernández Obando, Zapata Ojeda, & Hurtado Aréstegui, 2019)

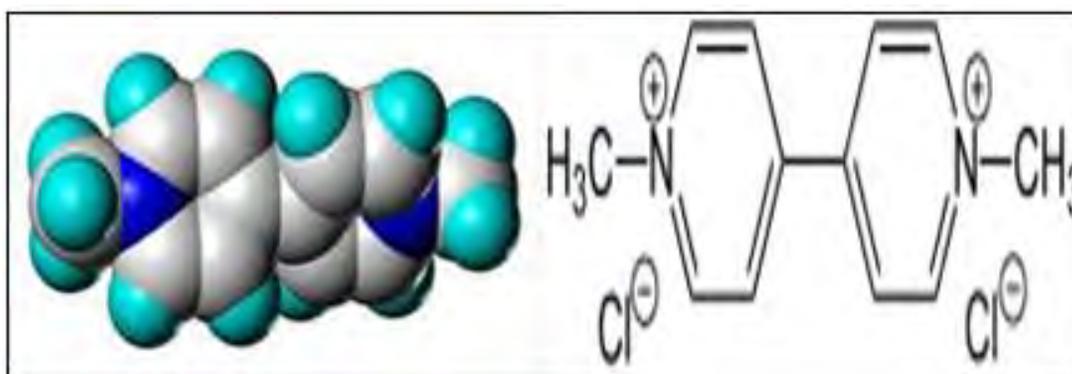


Figura 1: Estructura molecular de Paraquat 1, 1'- dicloruro de dimetil-4,4'-bipiridilo (Fuente: (AG., 2017)).

### 1.3. CONCEPTOS BÁSICOS

#### 1.3.1. NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas son compuestos formados por átomos o moléculas que tienen un tamaño muy pequeño, entre 1 a 100 nm, e intermedio entre el átomo y el sólido extendido.

El estudio de las nanopartículas no es trivial, tanto desde un punto de vista experimental como teórico, porque el tamaño extremadamente pequeño hace que sea difícil caracterizarlo de manera convencional. Además, es importante obtener muestras con distribución de tamaño estrecho para que sean muestras ideales. Los estudios demuestran que las nanopartículas en condiciones ideales

son capaces de formar matrices dimensionales. Estas estructuras aglomeradas tienen propiedades físicas y químicas diferentes de las nanopartículas aisladas, y también diferente del equivalente macroscópico (Do Couto, 2006).

En la actualidad nanopartículas de diferente naturaleza son utilizadas en muchas disciplinas, desde la química a la medicina, la óptica, la biología o la física gracias a sus excelentes propiedades y a las numerosas aplicaciones que nos brindan. (Juárez, 2011)

Obtener nanopartículas ideales es complicado, por ende, es un paso muy importante para su estudio. Para la obtención de nanopartículas existen dos vías de síntesis: método físico (top down) y método químico (bottom up). Usaremos el método químico para una manipulación monitoreada de las condiciones de síntesis que nos permite la eficacia en su estabilidad y se puede mantener la forma y tamaño de manera continua y replicable. Este método se basa en reacciones químicas usando precursores para la obtención de nanopartículas, éstas adquieren propiedades físicas y químicas únicas (Zanella, 2012).

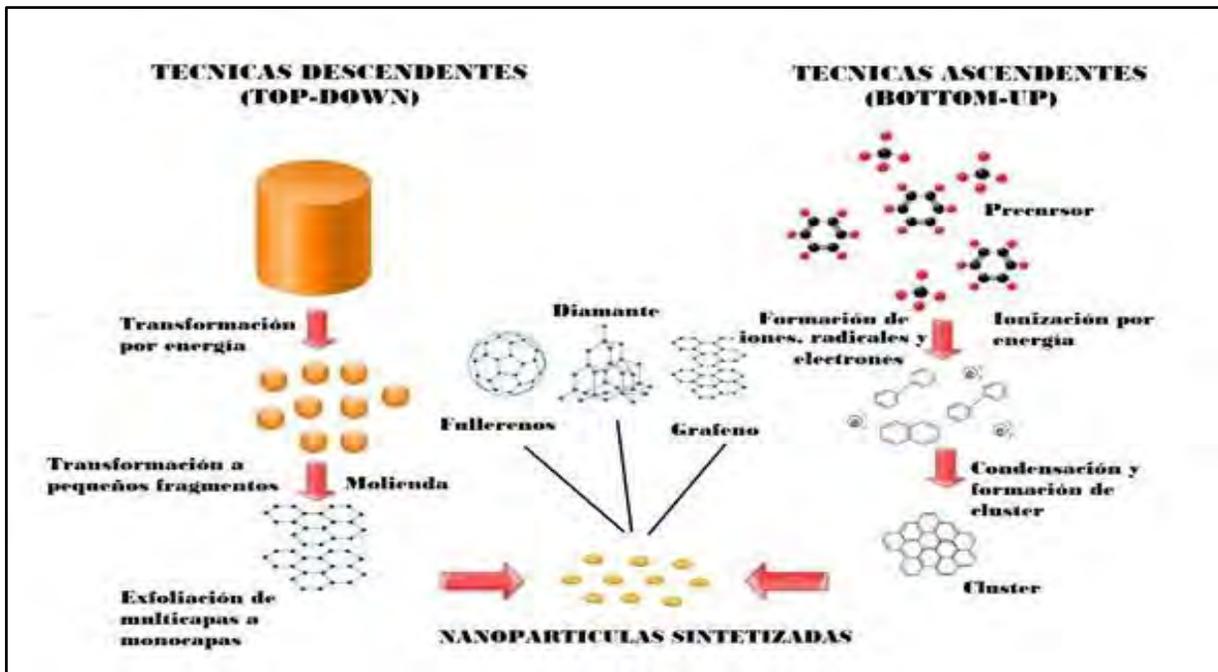


Figura 2: Métodos de síntesis generales para la obtención de nanoestructuras metálicas (Fuente: (Gómez, 2018)).

Durante la síntesis, las partículas tienden a aglomerarse y crecer de modo que disminuye la energía total del sistema. Para evitar el crecimiento incontrolado de partículas y producir nanopartículas no aglomeradas existen dos mecanismos básicos de estabilización: (a) repulsión por cargas eléctricas y (b) adición de un material estabilizante (Figura 3) (Do Couto, 2006).

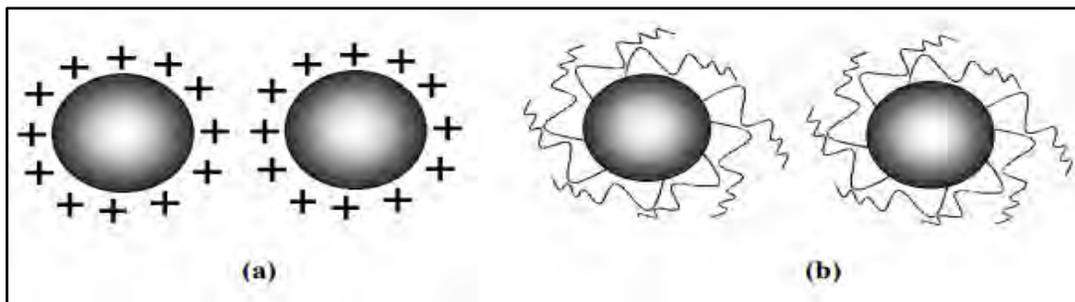


Figura 3:(a) Repulsión por cargas eléctricas y (b) Adición de un material estabilizante (Fuente: (Do Couto, 2006)).

### 1.3.2. MÉTODO QUÍMICO COLOIDAL

Los coloides siempre son partículas individuales, son más grandes que las dimensiones atómicas, pero suficientemente pequeñas para exhibir movimiento browniano y para tener un tamaño de escala nanométrica, si las partículas son lo suficientemente grandes en un intervalo de tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se producirá el fenómeno de sedimentación y si son lo suficientemente pequeñas para ser coloides, entonces su movimiento será browniano (Zanella, 2012).

El método coloidal consiste en disolver una sal precursora metálica, un reductor y un estabilizante o un dispersante que puede jugar el papel de reductor, estabilizante o ambos, el tamaño, la forma o morfología de las nanopartículas se pueden controlar variando las concentraciones del reductor, estabilizante o dispersante generando nanopartículas que permanecen estables (Zanella, 2012).

Uno de los métodos de reducción química más común es el método coloidal que utiliza las sales metálicas como precursores de los iones (Figura 4), donde los iones son reducidos a átomos neutros en un disolvente por medio de un agente reductor y un agente estabilizante (Figura 4(c)); las nanopartículas son formados cuando los átomos metálicos, al ser neutros, continuamente se enlazan y su aumento en el crecimiento se detiene gracias al agente estabilizador (Figura 4(d)), moléculas que se enlazan a la superficie de las nanopartículas y que también sirven para evitar su agregación (Figura 4(d)) . Usualmente el estabilizador se vierte antes del reductor para el mejor control de la formación de las nanopartículas (Figura 4(b)). Los disolventes que son empleados donde se lleva a cabo la reacción pueden ser agua, disolventes orgánicos polares y líquidos iónicos (Montaño, 2017)

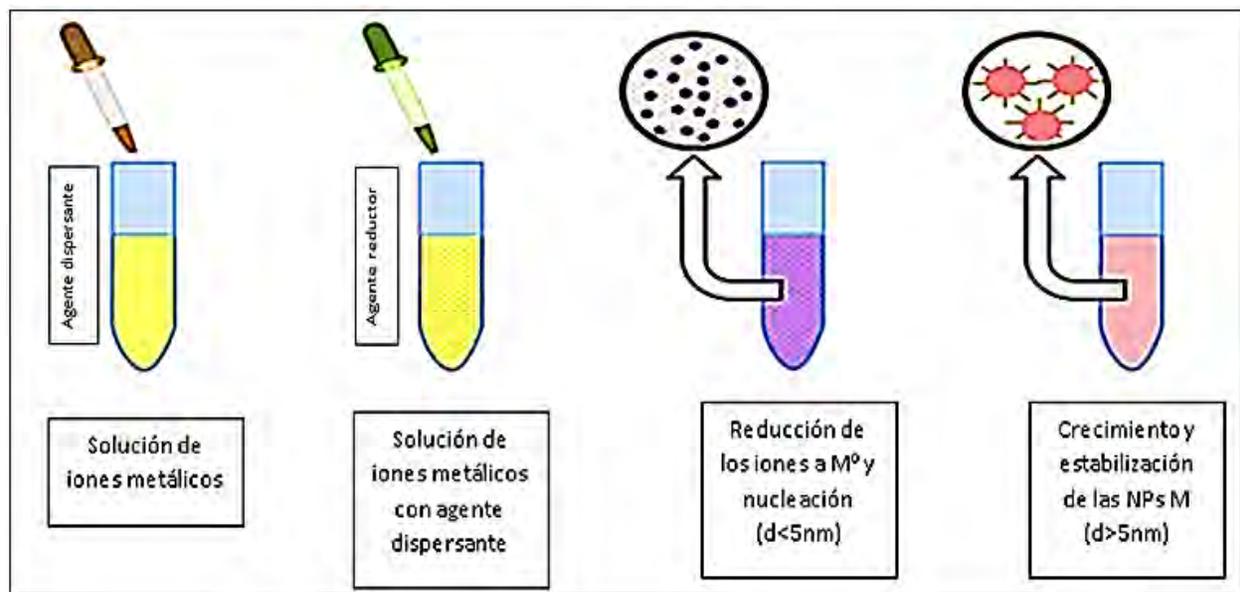


Figura 4: Esquema del proceso de formación de nanopartículas metálicas por el método coloidal (reducción de iones metálicos) (Fuente: Elaboración propia).

## **1.4.TÉCNICAS INSTRUMENTALES.**

### **1.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XDR)**

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Rontgen. En 1912 se llega a establecer de manera precisa la naturaleza de los rayos X y se descubre la difracción de rayos X en cristales y proporcionó un método nuevo para la investigación en la estructura de la materia de manera simultánea. Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz de longitud de onda más corta, con una unidad de medida en angstrom (Å) equivalente a  $10^{-10}$  m, los cuales se encuentran en un rango de longitud de onda de 0.5 a 2.5 Å. Sin embargo, la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å (Pérez, 2015).

Es una técnica ampliamente utilizada en el análisis de muestras sólidas, la difracción de rayos X se basa en hacer incidir un haz de rayos X en una muestra aparentemente cristalina, esta refleja en las propiedades de simetría del orden de los átomos en la muestra al producirse un efecto de interferencia de las ondas de rayos X dispersadas por cada átomo (Madrid, 2015).

Tiene la capacidad de detectar diferencias de los estados químicos con una sensibilidad superficial para el análisis general de superficies de la mayoría de elementos químicos en sus diferentes estados sólidos, líquidos o gaseosos exceptuando al hidrógeno y al helio. El patrón de difracción obtenido es característico de la naturaleza química de cada material analizado. Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnéticas, los rayos X atraviesan la muestra de tal manera que el vector eléctrico de radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión (figura 5) (Gutierrez, 2017).

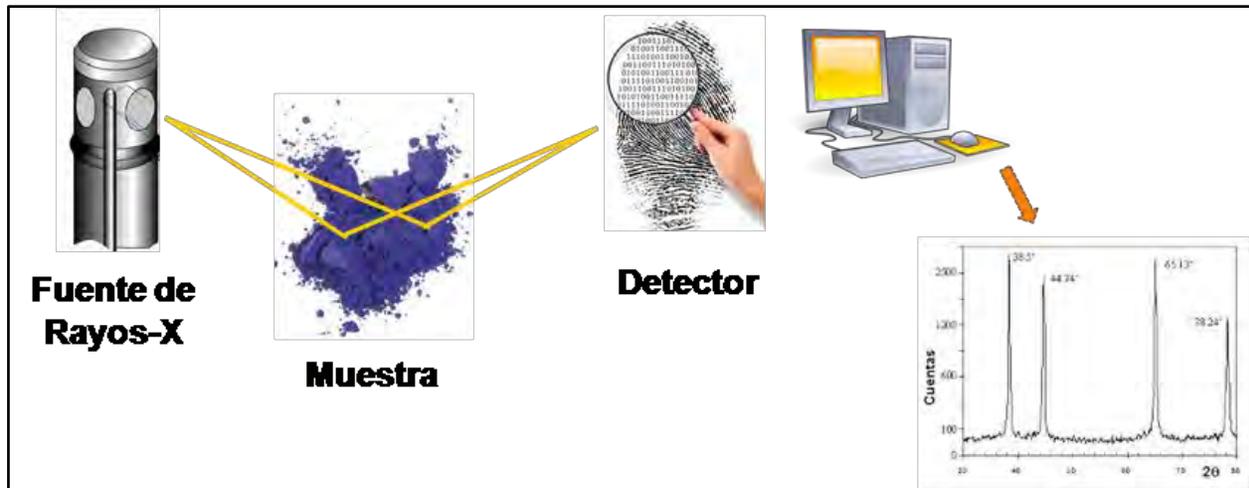


Figura 5: Esquema de difracción de rayos X (Fuente: (X-RAY, 2013)).

#### 1.4.1.1. INTERACCIÓN DE LOS RAYOS X CON LA MATERIA.

Existen dos procesos esenciales en la interacción de rayos X:

- a) Los fotones del haz incidente son desviados sin perder energía que constituye la radiación dispersada exactamente con la misma longitud de onda que la radiación incidente.
- b) Los fotones sufren una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y gracias a esto su energía tiene un aumento de temperatura de la muestra o da lugar a un fenómeno de fluorescencia.

En determinadas condiciones debido al orden de los átomos ocurre que las ondas dispersadas en fase se encuentren y se refuercen unas a otras dando origen al fenómeno de difracción. Todo esto se cumple cuando los rayos X difractados por los planos paralelos separados por una distancia presentan la diferencia del camino recorrido que será igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente (figura 6). Esto será traducido matemáticamente como la ley de Bragg (LINAM-IPICYT, 2016)

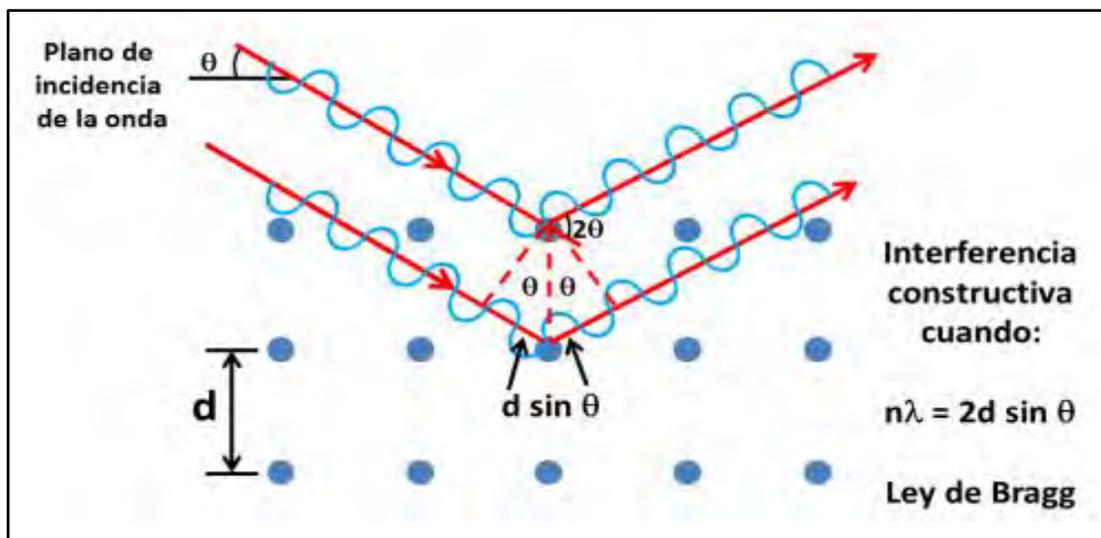


Figura 6: Difracción de rayos X sobre la materia (Fuente: (LINAM-IPICYT, 2016)).

Cuando se realiza un proceso de difracción de rayos X satisfaciendo la ley de Bragg el haz primario se difracta empezando por la muestra hacia el detector, midiendo la intensidad de la radiación y se despliega la posición angular de la reflexión en el controlador. De manera que se obtienen los datos de pulso que conforman el patrón de difracción de alguna muestra en polvo como el ejemplo que se muestra (figura 7) (LINAM-IPICYT, 2016).

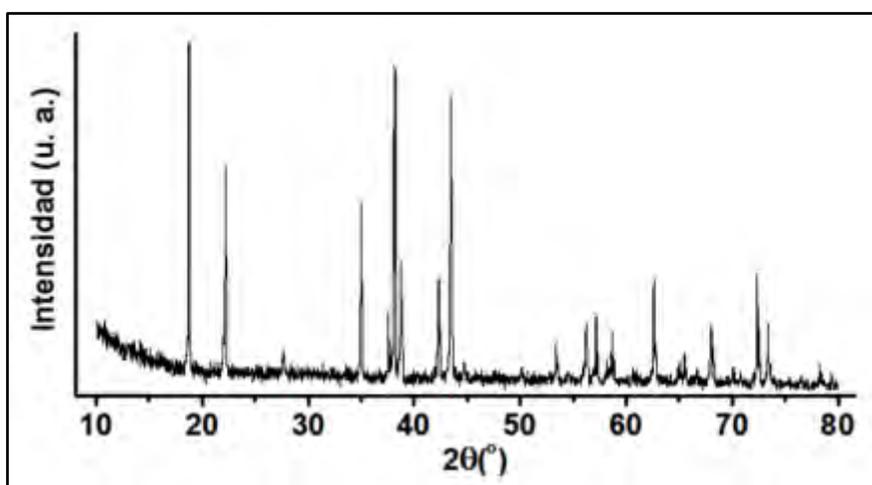


Figura 7: Difractograma típico de rayos X (Fuente: (LINAM-IPICYT, 2016)).

### 1.4.1.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES DE DIFRACCIÓN

El método experimental de difracción requiere una fuente de rayos X, la muestra que se analiza y un detector para recoger los rayos X difractados. Las variables que caracterizan las diferentes técnicas de rayos X (figura 8) son:

- a) Muestra: monocristal, polvo o pieza solida
- b) Radiación, monocromática o de longitud de onda variable
- c) Detector: contador o película fotográfica

<u>Longitud de onda</u>	<u>Muestra</u>	<u>Detector</u>	<u>Método</u>
Variable	Pieza sólida	Película	Laue
Fija	Monocristal	Película	Rotación (Oscilación)
		Contador	Weissenberg
	Polvo	Película	Precesión
		Contador	Difractométrico

Figura 8: Técnicas de difracción de rayos X (Fuentes: (Pérez, 2015)).

### 1.4.2. MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES (TEM)

La microscopía de transmisión de electrones TEM (Transmission Electron Microscopy) es una técnica de imagen aumentada, donde un haz de electrones primarios se centra en un espécimen. Los electrones son generados por una descarga termoiónica y acelerados por un campo eléctrico, un haz electrónico es creado termoiónicamente a partir de un cañón y es acelerado con energías cerca de los 100 KeV, el haz se centra por medio de lentes electromagnéticas (lentes condensadoras) (Colonia, 2013). Son concentrados por campos eléctricos y magnéticos que inciden en la muestra, la

intensidad de los electrones de transmisión se detecta usando una película fotográfica o pantalla fluorescente. La resolución de imagen en STEM es mejor que 0.2 nm que es comparable a distancias interatómicas en sólidos (Betrian, 2010).

Gracias a la probabilidad de conseguir enormes ampliaciones en las imágenes de la muestra, el TEM es uno de los equipos más relevantes de la caracterización microestructural de materiales sólidos (figura 9). El microscopio electrónico más sencillo es muy semejante al microscopio óptico. Los dos poseen lentes y condensadores para concentrar la iluminación sobre la muestra (Kunkle, 1995).



Figura 9: Equipo de microscopio electrónico de transmisión (Fuente: (SSTTI-UA, 2011)).

Un microscopio electrónico de transmisión se conforma por cuatro elementos primordiales: una columna de óptica electrónica, un sistema de vacío, la electrónica elemental y el software o programa de control (figura10) (Kunkle, 1995).

La columna es el componente primordial teniendo los mismos elementos que el microscopio óptico, como se puede observar en las trayectorias de los rayos de luz y de los electrones. La fuente de luz del microscopio óptico es remplazada por un caño incorporado en la columna. Las lentes de vidrio son remplazadas por lentes electromagnéticas y el ocular es sustituido por una pantalla fluorescente. A diferencia de las lentes de vidrio, las lentes electromagnéticas son cambiantes: modificando la corriente que entra por la bobina de la lente, es posible variar la distancia focal (la que determina el aumento) (Kunkle, 1995).

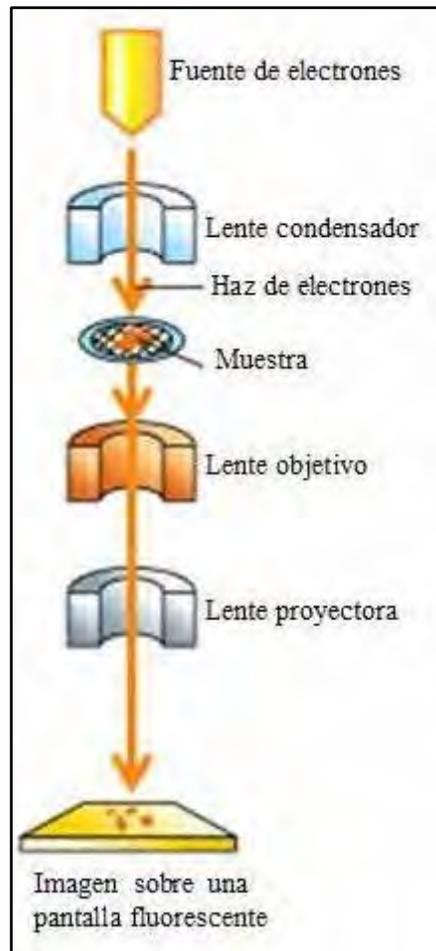


Figura 10: Esquema de microscopio electrónico de transmisión (Fuente: (Colonia, 2013)).

**Cañón electrónico:** está compuesto por un filamento, el denominado cilindro de Wehnelt y un ánodo. Dichos tres recursos juntos conforman un cañón tipo tríodo siendo una fuente de electrones bastante estable. El filamento de tungsteno tiene forma de horquilla y se calienta a unos 2700 °C. Implementando una diferencia de potencial positiva bastante alta entre el filamento y el ánodo, los electrones son extraídos de la nube electrónica que circunda al filamento y se aceleran hacia el ánodo (figura 11) (Calderón, 2020).

El ánodo tiene un orificio para que el haz electrónico viaje en un punto enfocado con exactitud. El haz de electrones que sale del cañón se reúne en un haz casi paralelo al espécimen, por medio de las lentes condensadoras y, luego de pasar por medio de este, se proyecta como imagen ampliada del espécimen sobre la pantalla fluorescente en la base de la columna (Calderón, 2020)

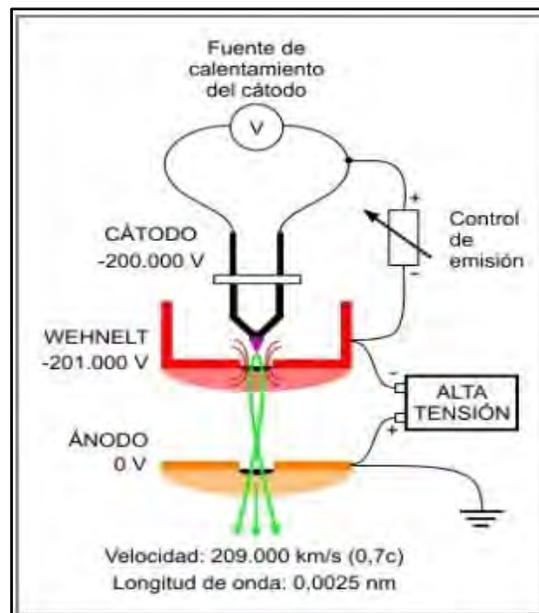


figura 11: Esquema de un cañón de electrones (Fuente: (Colonia, 2013)).

**Lentes electromagnéticas:** las lentes de un microscopio electrónico son equivalentes a las lentes de vidrio de un microscopio óptico, comportándose siempre como lentes convergentes y su

distancia focal es variable con respecto a la función de la corriente eléctrica que gira por su interior (figura 12) (Colonia, 2013).

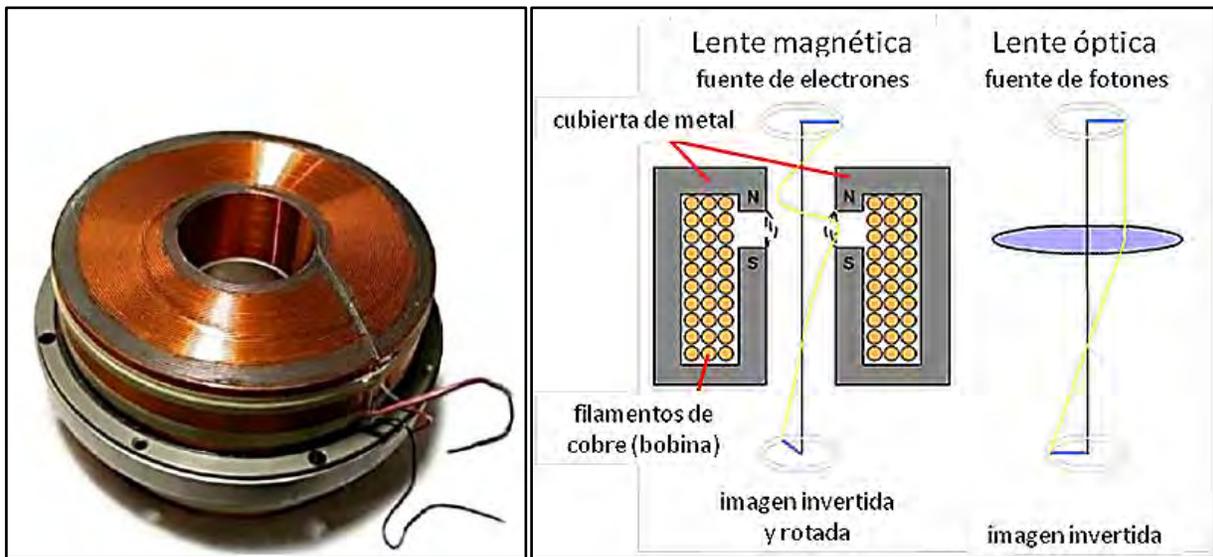


Figura 12: Lente electromagnético y sus principales constituyentes (Fuente: (U.L.A., 2008)).

Las imágenes que son generadas en el análisis con el instrumento STEM se forma en el campo claro usando el haz central con unos cuantos haces difractados y en el campo oscuro la imagen es formada usando uno de los haces dispersados. Debido a la dispersión del haz incidente en la muestra la formación de la imagen dependerá del contraste (figura 13) (Alfonso & Corredor, 2010).

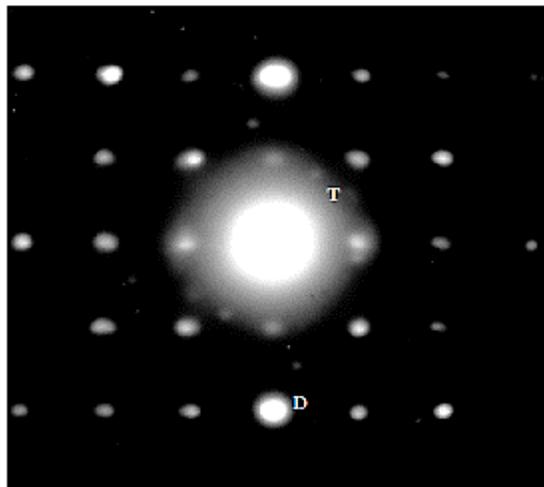


Figura 13: Patrón de difracción de una muestra monocristalina X (Fuente: (Alfonso & Corredor, 2010)).

## 1.5. CONCEPTOS BÁSICOS DE ELECTROQUÍMICA

### 1.5.1. ELECTROQUÍMICA

La electroquímica estudia la transformación de energía eléctrica y energía química producidos por la transferencia de electrones generando cambios en los estados de oxidación, muchos metales se purifican o son depositados en una superficie por métodos electroquímicos. Los relojes que dependen de la energía de sus baterías o la corrosión de los metales, ambos son procesos electroquímicos. En su totalidad las reacciones electroquímicas comprenden la transferencia de electrones, por eso son reacciones de oxidación-reducción (Kenneth, Raymond, & George, 2015).

El campo de la electroquímica abarca una gran variedad de diferentes fenómenos como electroforesis, corrosión, pantallas electrocrómicas, sensores electroanalíticos, baterías, pilas de combustible, galvanoplastia de metales, etc. Generalmente en las aplicaciones el sistema de reacción ocurre en una celda electroquímica ver (Figura 14), (Kenneth, Raymond, & George, 2015).

La electrolisis de agua es un ejemplo claro de una reacción REDOX en el campo de la electroquímica, obteniéndose al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos conductores (grafito, platino, etc.), en contacto con una solución electrolítica, si existe una diferencia alta de potencial se observará el desprendimiento de oxígeno e hidrógeno gaseoso en los electrodos (Huahuasoncco, 2019).



La electroquímica se divide en diferentes campos:

- a) **Electroquímica fundamental** (fundamentos químico-físico, modelización de mecanismos, electroquímica molecular)

- b) **Electroquímica aplicada:** Electroquímica aplicada preparativa (electrosíntesis, electrodeposición, limpieza electroquímica). Electroquímica analítica (métodos electroanalíticos)
- c) **Generación y almacenamiento de energía** (baterías, condensadores y supercondensadores, celdas de combustible, etc) (Huahuasoncco, 2019).

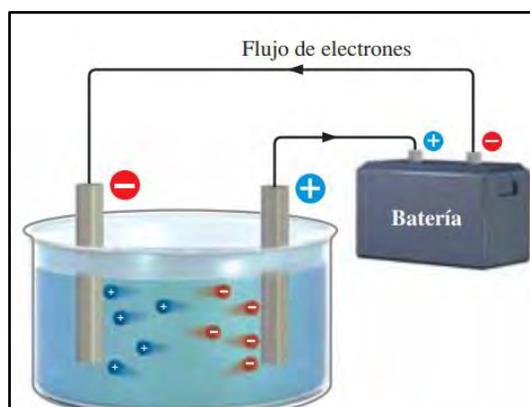


Figura 14: Celda Electroquímica - conducción iónica electrolítica (Fuente: (Kenneth, Raymond, & George, 2015)).

## 1.5.2. ELECTRODOS DE TRABAJO Y ELECTRODOS MODIFICADOS

### 1.5.2.1. ELECTRODOS DE TRABAJO

Los electrodos de trabajo (WE) más conocidos y utilizados son de oro, platino, plata, cobre y carbón vítreo, pero existen más electrodos como óxido de plomo, zinc, mercurio y electrodos modificados (enzimas, nanopartículas, péptidos, anticuerpos) (Galindo, 2014)

Es importante mencionar el carbón vítreo como electrodo de trabajo ya que es el electrodo que será modificado con las nanopartículas bajo condiciones de estudio en esta tesis. El carbón vítreo es un material de carbono puro producido gracias a la descomposición térmica de un polímero reticulado tridimensionalmente (figura 15) (Goodfellow, 2008). Este electrodo tiene una alta

resistencia a entornos químicos agresivos y siendo utilizados por su buena conductividad térmica y eléctrica debido a los enlaces C – C (Huahuasoncco, 2019).

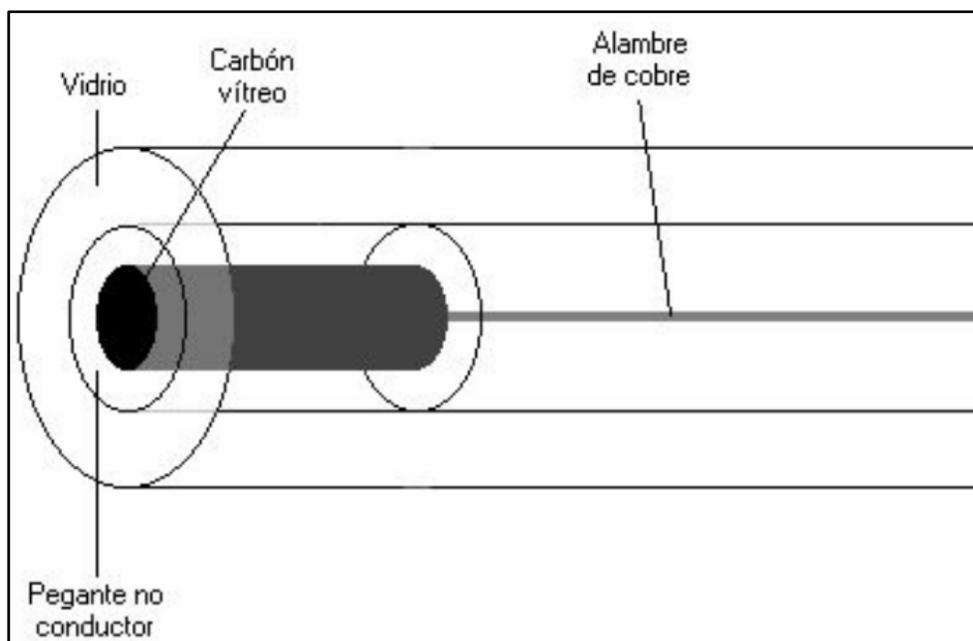


Figura 15: Esquema del electrodo de trabajo carbón vítreo (Fuente: (Restrepo, Cervera, & Hoyos, 2005)).

### 1.5.2.2. ELECTRODO DE REFERENCIA

El electrodo de referencia es el que debe proporcionar un potencial totalmente estable de manera que las variaciones que sean detectadas en el potencial de celda corresponderán al electrodo de trabajo (figura 16) (Alcañiz, 2011).

Entre los electrodos de referencia más comunes tenemos al electrodo de Ag/AgCl y calomelanos. En este trabajo de tesis se utilizó el electrodo de Ag/AgCl que consiste en un hilo de plata que en el extremo está recubierto por una capa fina de AgCl, el hilo está inmerso en una solución acuosa de KCl (saturada) teniendo un potencial estándar de + 0,197 V, la ventaja de este electrodo es que puede ser utilizado a altas temperaturas, pero es más propenso que reaccione con la

muestra y forme complejos insolubles de plata que interfieran y bloqueen el puente salino (Alcañiz, 2011).

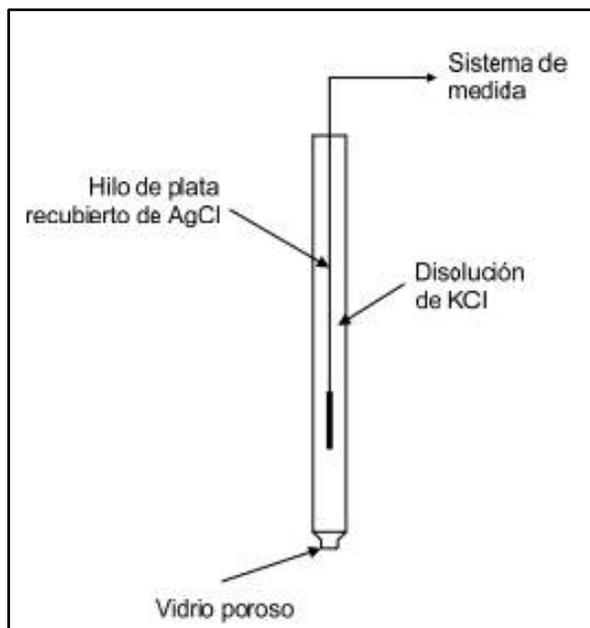


Figura 16: Electrodo de referencia de plata / cloruro de plata (Ag/AgCl) (Fuente: (Alcañiz, 2011)).

### 1.5.2.3. ELECTRODO AUXILIAR

Es aquel electrodo que ayuda con el paso de la corriente a través de la celda electroquímica y se encarga de cerrar el circuito eléctrico de la celda, esto se debe a que la corriente viaja a través del electrodo de trabajo y del electrodo auxiliar. Este electrodo participa como conductor de electrones, sin embargo, no participa en la reacción REDOX ya que es inerte (figura 17) (Baeza, 2011).



Figura 17: Electrodo auxiliar de alambre de platino (Fuente: (XRFSCIENTIFIC, ss.ff)).

#### 1.5.2.4. ELECTRODOS MODIFICADOS

Los electrodos convencionales son conductores eléctricos que suministran o atraen electrones a un medio y, con el objetivo de mejorar sus propiedades, el interés de los electrodos químicamente modificados va en aumento y tiene base en sus aplicaciones en diversos campos, como sensores, almacenamiento y conversión de energía, protección contra la corrosión, entre otros (Gooding, 2009).

En estos tiempos se tiene una extensa variedad de materiales adecuados para modificación de superficies de electrodos para fines electrocatalíticos con el fin de mejorar la sensibilidad y selectividad en la detección de diversos analitos, por lo tanto, debe ser sintetizado en laboratorio con las características adecuadas para evaluar diversas condiciones de síntesis(figura 18) (Gutierrez, 2017).

El material modificador se escoge de manera que sea apropiado para el analito, y que sea capaz de mediar con reacciones de oxidación y reducción sobre el electrodo sin modificar. Por esa razón, las

reacciones que ocurren entre el analito y el electrodo que se encuentran en una disolución son afectados por las características del modificador que se emplea como las nanopartículas soportadas en carbón vitreo (Cano L, 2008).



Figura 18: Superficies de electrodos de carbón vitreo modificados (Fuente: (Garay & Camargo, 2018)).

## 1.6. SENSORES QUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS

El interés por realizar el análisis de manera rápida y de bajo costo, ha guiado a los investigadores a realizar métodos analíticos para el estudio y detección de distintos compuestos químicos. Los sensores son aparatos que transforman la información física o química en una señal única útil la cual es procesada y facilita información, interpretación y análisis en un corto periodo de tiempo.

Los sensores se clasifican en dos, según el tipo de información que sean capaces de transformar:

- Físicos: aparatos capaces de detectar cambios en parámetros físicos.
- Químicos: aparatos capaces de detectar cambios de pH, concentración, composición, etc.

La aplicación de sensores químicos es muy limitada ya que suelen ser fabricados manualmente y con un costo elevado, se tiene la necesidad nuevos métodos de fabricación de sensores que permitan una producción automatizada y con costos mínimos para aprovechar la gran potencialidad analítica que nos brindan estos dispositivos (Cano L, 2008).

Un sensor electroquímico es un dispositivo que responde a un cambio de potencial o corriente eléctrica ocasionado por la presencia de una especie química que esta interactuando con el sensor de

manera selectiva. Estos dispositivos utilizan equipos de laboratorio como potenciómetros y potencióstatos. Idealmente, el sensor está formado por dos partes, un elemento de reconocimiento molecular o iónico (receptor) el cual interacciona selectivamente con un componente determinado del analito (muestra), y el transductor como segundo elemento que traduce la interacción en una señal procesable. Las dos partes del sensor se encuentran conectadas, por esa razón la primera señal será convertida por el transductor en una segunda señal que posteriormente será interpretada (Alegret, Del Valle, & Merkoçi, 2004).

En los últimos años, los sensores electroquímicos alcanzaron gran importancia, especialmente en sus aplicaciones industriales. Esto gracias a la aplicación de tecnologías y a la fabricación de electrodos en tamaños nanométricos, lo que facilita la producción de sensores, y una reducción en sus costos (Cano L, 2008).

Los sensores electroquímicos tienen características o atributos que debemos tomar en cuenta para poder afirmar la detección de la especie estudiada, y estos son:

- **Número de estándares:** Cantidad o número de soluciones con analito a analizar
- **Rango lineal:** Son las soluciones estudiadas desde la concentración mínima del analito hasta la concentración máxima del analito
- **Regresión lineal:** Es la relación lineal existente entre dos o más variables que consiste en generar una ecuación que permite predecir el valor de una variable
- **Coefficiente de correlación:** El coeficiente de correlación es la medida específica que cuantifica la intensidad de la relación lineal entre dos variables en un análisis de correlación
- **Límite de detección:** Se define como la menor cantidad de analito que puede detectarse en una muestra

- **Límite de cuantificación:** Se define como la cantidad más pequeña del analito que se puede cuantificar confiablemente por el instrumento
- **Sensibilidad:** Medida de la capacidad para diferenciar pequeñas variaciones en la concentración del analito
- **Reproducibilidad:** Expresa la precisión bajo las mismas condiciones de operación en un intervalo de tiempo (Alza, Garcia, & Chaparro , 2016).

### 1.7. CELDA ELECTROQUIMICA

La celda electroquímica de corriente continua es un aparato capaz de obtener energía eléctrica a partir de reacciones químicas o de producir reacciones químicas a través de la introducción de energía eléctrica (figura 19) (Alquímica, 2011).

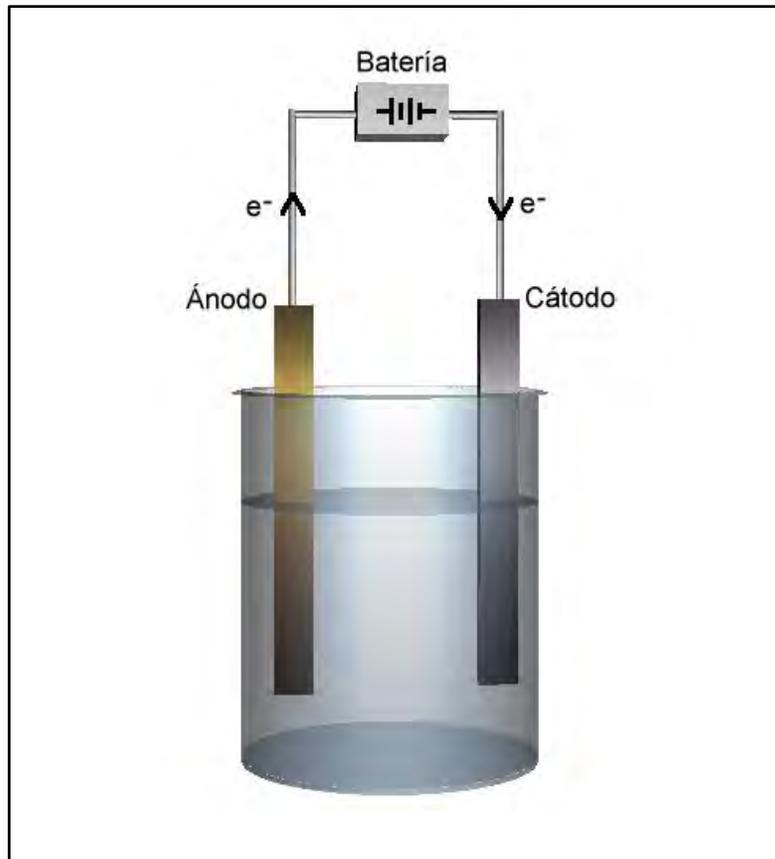


Figura 19: Celda electrolítica, mostrando los electrodos y la fuente de alimentación que genera la corriente eléctrica (Fuente: (Barousse, 2004)).

### 1.7.1. ÁNODO Y CÁTODO

El ánodo es el electrodo en el cual ocurre el proceso de oxidación y el cátodo es el electrodo donde ocurre el proceso de reducción, en las disoluciones el flujo de electricidad implica la migración tanto de aniones como de cationes que proporcionan un mecanismo mediante el cual la conducción iónica de la disolución se acopla con la conducción electrónica del electrodo para proporcionar un circuito completo para el flujo de carga (Cerón & Soto-Bubert, 2004).

### 1.7.2. CONDUCCIÓN ELÉCTRICA DE UNA CELDA

La conducción eléctrica en una celda electroquímica tiene los siguientes procesos:

- En los electrodos, los electrones provocan el movimiento de la corriente eléctrica desde el ánodo hasta el cátodo mediante un conductor externo (Morales Gil, 2001).
- En la celda electroquímica el flujo de la corriente eléctrica se debe a la migración de cationes (del ánodo al cátodo) y aniones (del cátodo al ánodo) (Morales Gil, 2001).
- El proceso de conducción de la corriente eléctrica se debe a la reacción REDOX (oxidación/reducción) en las superficies de los electrodos (Morales Gil, 2001).

### 1.7.3. CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS (REDOX)

Se pueden clasificar las reacciones electroquímicas oxidación/reducción (REDOX) en los siguientes tipos:

- Reacciones de oxidación. El reactivo pierde electrones.



- Reacciones de reducción. El reactivo adquiere electrones.



Una reacción electroquímica está definida por una serie de parámetros, siendo dos de las más importantes para la electrolisis de una sustancia electroactiva:

- El potencial necesario para que se produzca la reacción, presenta el factor termodinámico de una reacción electroquímica
- La intensidad generada en esa reacción electroquímica producida, que indica la cantidad de materia transformada por unidad de tiempo.

Una sustancia electroactiva puede clasificarse en función de la reversibilidad de su proceso electroquímico como proceso reversible o irreversible. Un proceso reversible, es aquel en el cual apreciamos la curva i-E de una voltametría cíclica, tanto un proceso anódico como otro proceso

catódico con una separación entre los potenciales de pico que obedece a la siguiente ecuación (Pingarrón & Sánchez, 1999).

$$E_{p_a} (V) - E_{p_c} (V) \leq 0.059 / n^\circ e^- \quad (\text{Ecu. 1})$$

Donde  $E_{p_a}$  y  $E_{p_c}$  corresponden a los potenciales de pico anódico y catódico respectivamente, sin embargo, los procesos totalmente irreversibles presentan solo un proceso de oxidación y/o reducción. También, existen casos intermedios de procesos irreversibles o cuasirreversibles en donde ocurre también el proceso REDOX con la diferencia de potencial mucho mayor que en el caso de un sistema reversible (Pingarrón & Sánchez, 1999).

#### 1.7.4. CELDA ELECTROQUÍMICA DE TRES ELECTRODOS

La celda electroquímica constituye el corazón de cualquier proceso electroquímico. Su importancia es tal que la viabilidad industrial de un proceso depende del diseño de la celda (transporte de materia, distribución hidráulica, de corriente y potencial, geometría, eliminación de calor, conexión eléctrica, etc.). Además, podemos indicar que hay celdas con compartimiento (separado con una membrana iónica) y sin compartimiento. Una de las celdas electroquímicas con mayor utilidad es la celda filtro-prensa. (Betrian, 2010)

Una celda electroquímica fabricada en vidrio pyrex que se compone de tres partes.

- Luggin: capilar que pone en contacto el electrodo de referencia con la disolución de trabajo.
- Pasador de gases: dispositivo que permite la desoxigenación de la disolución y la generación de una atmósfera inerte mediante el burbujeo de un gas inerte como nitrógeno o argón.

- Cuerpo de la celda: es un recipiente de vidrio que contiene la disolución de trabajo, de diferentes formas, cantidad y tamaño.
- Electrodo: electrodo de trabajo (ET) (ej. carbón vitreo), electrodo auxiliar (CE) (ej. alambre de platino) y electrodo de referencia (ER) (ej. Ag/AgCl) (figura 20).

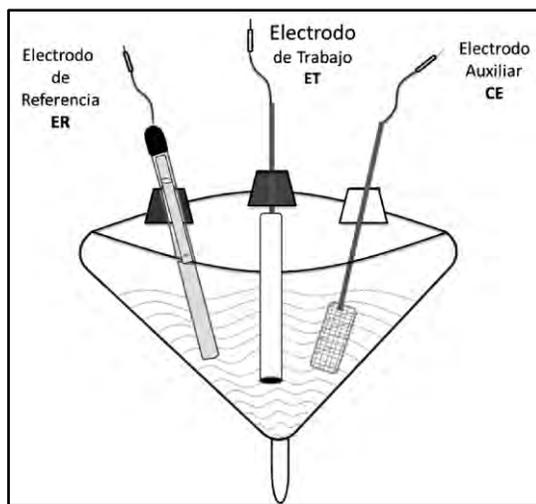


Figura 20: Celda electroquímica de tres electrodos para voltametría cíclica (Fuente: (Ortiz, Galicia, Saucedo, & Ríos, 2013)).

### 1.7.5. CELDA ELECTROQUÍMICA DE FLUJO DE CHORRO DE PARED

La celda electroquímica de flujo de chorro de pared está formada por un soporte para electrodos serigrafiados y una tapa que cierra contra el electrodo, creando una cavidad para el análisis que aloja parte del electrodo y donde se inyecta la solución electrolítica a analizar (figura 21). El uso de la celda electroquímica de flujo está siendo cada vez más común en una gran variedad de aplicaciones como la detección electroquímica en sistemas de flujo.

La celda de flujo de chorro de pared de metacrilato para análisis de inyección de flujo para electrodos serigrafiado se compone de:

- Electrodo: electrodo serigrafiado (electrodo auxiliar, electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contactos eléctricos)
- Celda de flujo de capa fina de metacrilato con sistema de cierre con potentes imanes.
- Un anillo junta-tórica generalmente de goma.
- Tapones de gomas con sus respectivas mangueras transparentes.
- Un cable conector compatible con el potencióstato para su fácil conexión.

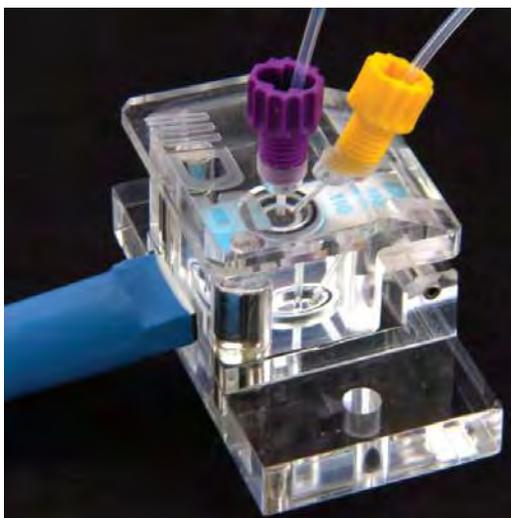


Figura 21: Celda de flujo de chorro de pared DPR-FLWCL 70637(Fuente: (Metrohm, 2017))

### 1.7.6. ELECTRODOS SERIGRAFIADOS

En la actualidad es necesario el diseño y uso de técnicas analíticas que permitan realizar cuantificación de una forma rápida y fiable. Los sensores electroquímicos comenzaron empleando técnicas electroquímicas ya que los sensores electroquímicos son capaces de brindarnos información más sensible y selectiva. Por otro lado, se buscó la miniaturización de sensores, así como evitar el pretratamiento en muestras con la finalidad de analizar volúmenes pequeños y de manera más rápida y reproducible (Sánchez, 2014).

Los electrodos serigrafiados fueron diseñados en base a los siguientes criterios:

- Automatización
- Miniaturización
- Fácil manejo de uso
- Bajo costo
- Generación mínima de residuos
- Consumo mínimo de reactivos
- Portabilidad

En base a estos criterios, se crearon los electrodos serigrafiados.

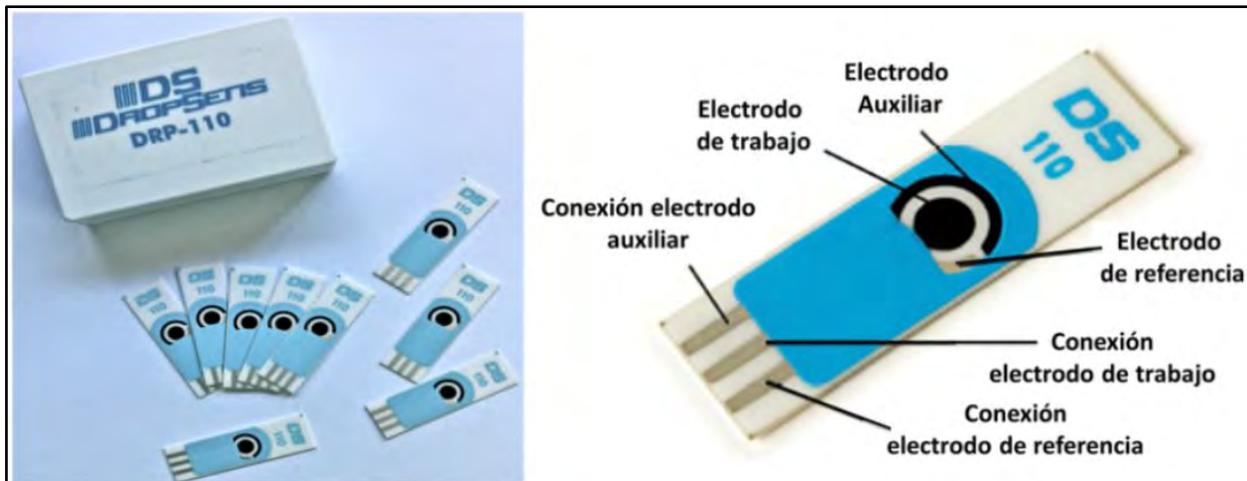


Figura 22: Electrodos serigrafiados de carbono (Fuente: (Aranque, 2015)).

Un electrodo serigrafiado consiste en una pequeña tarjeta donde se encuentra una celda electroquímica miniaturizada compuesta por electrodo de trabajo carbono, electrodo auxiliar carbono y electrodo de referencia de plata, siendo útil en diversas aplicaciones como en el desarrollo de sensores y biosensores, de forma que al ser modificados en la superficie del electrodo con determinados compuestos puede resultar en procesos con mejor comportamiento electroquímico (Rosas, 2017).

### 1.7.7. MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DE UN ELECTRODO SERIGRAFIADO

Los electrodos serigrafiados tienen un interés elevado gracias a las ventajas que pueden brindar en sus distintas aplicaciones. Sin embargo, algunos analitos tienen un comportamiento con una cinética lenta de transferencia de electrones, pero aun así se puede mejorar la cinética realizando la modificación de la superficie del electrodo.

La modificación de electrodos serigrafiados es fácil mediante la adición de nanomateriales de un tamaño de 1 a 100 nanómetros en al menos una de sus dimensiones, mejorando los procesos electroquímicos que ocurren en la parte modificada del electrodo ofreciendo muchas aplicaciones debido a sus siguientes características (Sánchez, 2014):

- Favorece la transferencia de electrones entre la disolución y el electrodo.
- Electrocatálisis: facilita el proceso redox a potenciales más favorables.
- Mejora la reversibilidad de un proceso electroquímico (potenciales de pico más cercanos).
- Favorecen procesos de adsorción para algunos analitos.
- Incrementa la superficie activa del electrodo por la alta área superficial de los nanomateriales.

En este trabajo de tesis nos centraremos en mejorar el comportamiento electroquímico del electrodo de carbón vítreo modificado y del electrodo serigrafiado de carbono modificados con nanopartículas de níquel y zinc de forma más eficiente que nos permita la detección del herbicida Paraquat.

## 1.8. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

### 1.8.1. VOLTAMETRIA CICLICA

Es una técnica usada para estudiar sistemas electroquímicos ya que brinda información rápida para estudios de procesos redox , mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, y otros según el sistema de estudio, la señal de perturbación de potencial se repite un número predeterminado de ciclos aplicando un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido de derecha como en el sentido de izquierda que podemos controlar entre los potenciales de inversión ( $E_{\lambda}$ ), el potencial varia con el tiempo y está definido por la velocidad ( $v = dE/dt$ ) (Gutierrez, 2017).

La voltametría cíclica se limita a análisis electroquímicos por su mínima medición de corriente farádica, y por la carga de la doble capa iónica, generando distintos fenómenos de carga y descarga creando una corriente capacitiva, gracias a este fenómeno la técnica es sensible con fines analíticos, a su vez, es una de las primeras técnicas que se utiliza en sistemas electroquímicos en investigación (Huahuasoncco, 2019).

Tomando como ejemplo un voltamograma cíclico con sistema conocido de  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  que nos permite observar la reversibilidad electroquímica con presencia de los picos catódicos y anódicos en múltiples barridos de potencia en la figura 23.

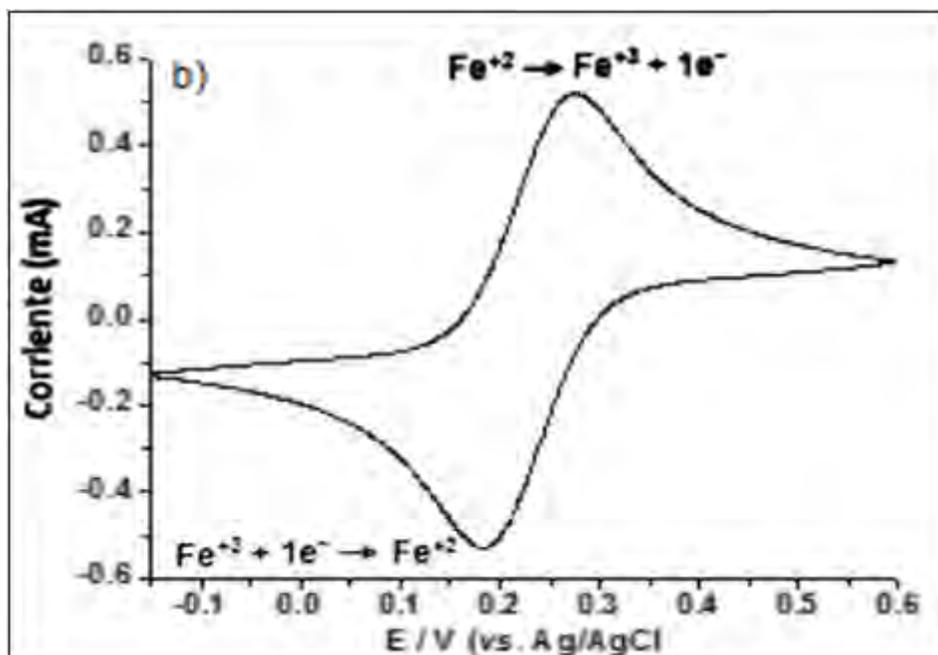


Figura 23: Voltametría cíclica obtenido sobre un electrodo de Pt en solución 0.001 M de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  en KCl 0,10 M. velocidad de barrido 10 mV/s respecto al electrodo de Ag/AgCl saturado en dirección al potencial positivo (Fuente: (Tafur, y otros, 2018))

Inicialmente la corriente empieza de cero, al comenzar el barrido de izquierda a derecha e ir acercándose al potencial de equilibrio del sistema se produce la oxidación de los iones de hierro  $\text{Fe}^{2+}$  a iones  $\text{Fe}^{3+}$  en la interfase disolución/electrodo:



De forma exponencial la corriente va en aumento hasta alcanzar un pico máximo debido al aumento de la concentración de iones de hierro  $\text{Fe}^{2+}$  junto al electrodo. El efecto causado es inversamente proporcional a la corriente, es decir, cuando el efecto aumente la corriente disminuye progresivamente tras el pico. En este rango de potencial la corriente estará determinada por la difusión de los iones hierro  $\text{Fe}^{2+}$  hacia el electrodo (Huahuasoncco, 2019).

Por consiguiente, cuando el barrido de potencial tiene dirección reversa de derecha a izquierda hacia valores negativos, los procesos inversos tienen lugar dominados ahora por la reducción de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  generados electroquímicamente en el barrido posterior (Huahuasoncco, 2019).

El voltamograma cíclico nos permite observar un pico catódico y un pico anódico muy bien definidos y de forma casi simétrica. Los datos del voltamograma nos permiten comprobar fácilmente dos relaciones que son características de los procesos con control difuso y una alta reversibilidad (Bard & Faulkner, 2001).

Las intensidades de los picos de corriente anódico y catódico son directamente proporcionales a la concentración de la especie electroactiva y a los coeficientes de difusión de la forma reducida/oxidada. Para la disolución estudiada, la ecuación de Randles – Sevcik (Ec.3) indica una dependencia lineal entre la intensidad de corriente del pico de corriente, la concentración y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, esto si los demás parámetros son constantes (Bard & Faulkner, 2001).

$$i_{pa} = 0.4463 n^{3/2} F^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2} / RT \quad \text{(Ecu. 3)}$$

Donde:

$i_{pa}$ : Intensidad de corriente de pico (A)

F: Constante de Faraday 96,485 C/mol

n: Numero de electrones transferidos

A: Área de superficie activa electroquímicamente del electrodo ( $\text{cm}^2$ )

D: Coeficiente de difusión de las especies electroactivas ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )

c: Concentración de las especies electroactivas ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

v: Velocidad de barrido ( $\text{Vs}^{-1}$ )

Según Gutierrez (2017), en la figura 24 se observa un voltamograma donde se indican las magnitudes físicas de este patrón de respuesta, en el voltamograma se observa un pico de corriente de una electro-oxidación (pico anódico) y otro pico de corriente conjugado de la correspondiente electro-reducción (pico catódico). La técnica de voltametría cíclica permite electrolizar una especie

e invertir el potencial para comprobar la formación de su par redox, de manera que es posible dilucidar los mecanismos de reacción. Por esa razón, al ir cambiando las velocidades de barrido es posible estudiar la cinética de las reacciones o bien, detectar señales de especies intermedias en procesos redox. Si se analiza alguna muestra con dos o más analitos presentes, su comportamiento será particular, por lo que el voltamograma resultante no es necesariamente la suma de los voltamogramas cíclicos individuales de cada analito.

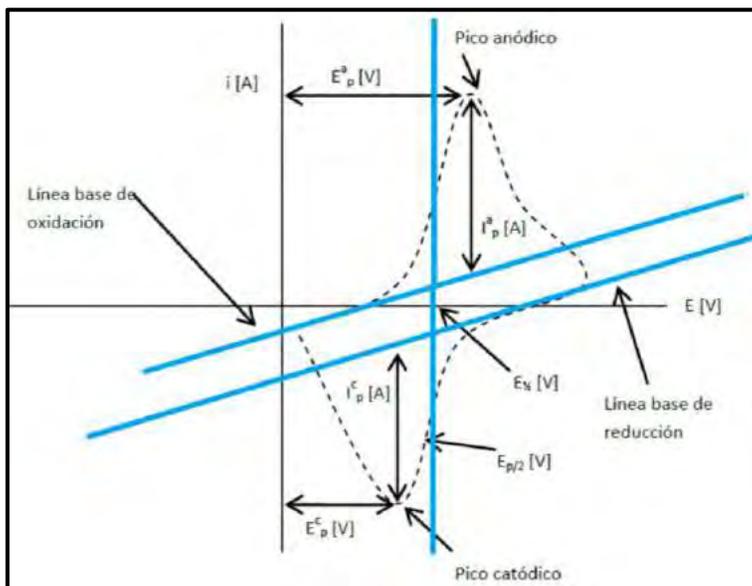


Figura 24: magnitudes de un voltamograma cíclico (Fuente: (Gutierrez, 2017)).

Los parámetros de un voltamograma cíclico son:

- $E_{pa}$  = potencial de pico anódico
- $E_{pc}$  = potencial de pico catódico
- $i_{pa}$  = intensidad de corriente de pico anódico
- $i_{pc}$  = intensidad de corriente de pico catódico

### **1.8.2. ESPECTROSCOPIA DE INPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)**

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) es una técnica relativamente moderna, la técnica se apoya en la aplicación sobre el electrodo de una perturbación de potencial eléctrico de frecuencia variable y el registro de los datos en corriente dentro de una celda electroquímica. En varios materiales y sistemas electroquímicos la impedancia cambia con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las características de estos materiales. Esto se debería a la composición física del material, a los procesos electroquímicos que tengan sitio a una combinación de ambos. Por lo tanto, si se hace una medida de impedancia en un rango de frecuencias conveniente nos ayudara a tener resultados desde las mediciones de desfase (entre perturbación y respuesta) y de la amplitud de la respuesta, es viable obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado. Por consiguiente, se caracterizarán todas las muestras a distinta concentración, llevando a cabo medidas de impedancia electroquímica a potencial de circuito abierto (Open circuito potencial, OCP). Por lo tanto, si se hace una medida de impedancia en un rango de frecuencias correctas y los resultados se representan en ejes conforme a los datos logrados, es viable relacionar los resultados con las características físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos (Gutierrez, 2017).

Potencial a circuito abierto (OCP). - El OCP es definido como el potencial de un electrodo de trabajo medido con respecto a un electrodo de referencia cuando no circula intensidad de corriente hacia o desde él (Mellado, 2011)

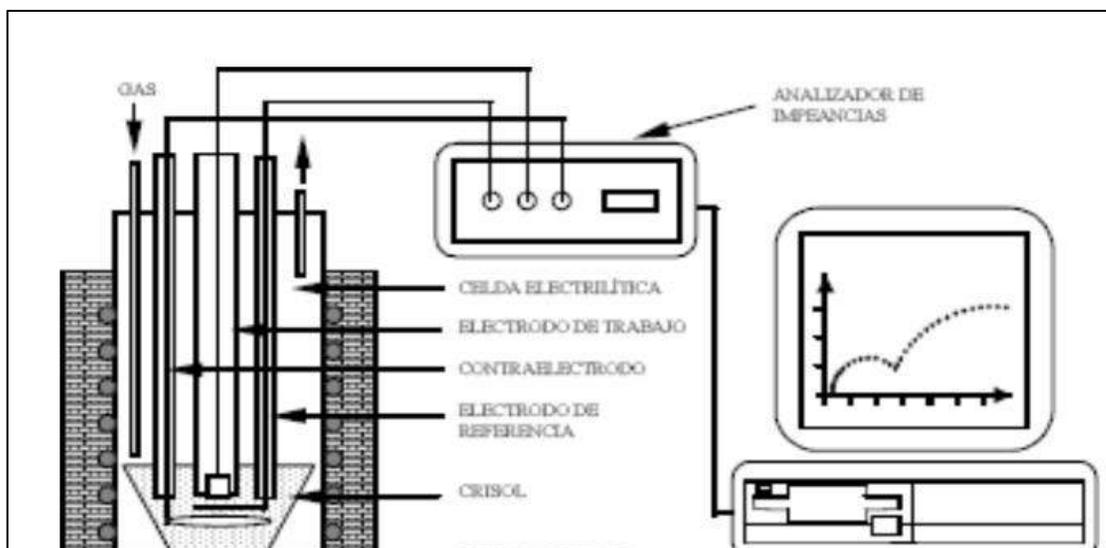


Figura 25: Equipo Potenciostato/Galvanostato y conexiones armado para espectroscopía de impedancia electroquímica (Fuente: (Tristancho, Vásquez, & Peña, 2007)).

La señal de corriente alterna sinusoidal  $I_{AC}$  (A) de amplitud y frecuencia conocidas, es definida como:

$$I = I_{AC} \sin(\omega t) \quad (\text{Ecu. 4})$$

Donde:

$I_{AC}$  = amplitud de la corriente alterna (A),

$$\omega = 2\pi f$$

$f$  = frecuencia (Hz),

$t$  = tiempo (s)

La señal de respuesta de potencial AC (corriente alterna) es:

$$V = V_{AC} \sin(\omega t - \phi) \quad (\text{Ecu. 5})$$

Donde:

$V_{AC}$  = amplitud del potencial AC (corriente alterna) de respuesta (V),

$\phi$  = ángulo de fase (rad)

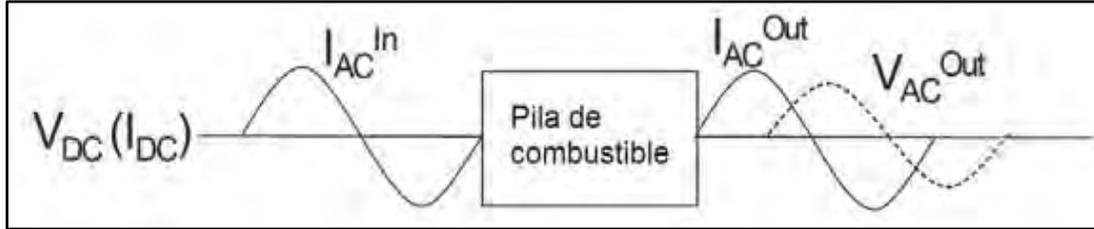


Figura 26: Esquema de lo que sucede en la espectroscopía de impedancia de un experimento X (Fuente: (Alberro, 2017)).

La Ley de Ohm para el caso de la señal AC se expresa de la siguiente manera:

$$\mathbf{Z(j\omega)} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad \text{(Ecu. 6)}$$

Donde:

- $Z(j\omega)$ : función de transferencia que relaciona el potencial de salida con la intensidad de entrada. Este término corresponde a una impedancia compleja, donde  $j$  es el número imaginario.
- En la ecuación antes mencionada (Ecu. 6) se puede ver que la impedancia es un valor complejo, debido a que presenta ambos componentes tanto imaginario como real. La relación compleja de la impedancia  $Z(j\omega)$  es implícita por lo que normalmente se expresa como  $Z(\omega)$ . La ecuación (Ecu. 6) nos indica la dependencia de la impedancia respecto a la frecuencia de la señal AC (Alberro, 2017).

Si expresamos la impedancia  $Z$ , en su forma de notación compleja, toma la siguiente forma:

$$\mathbf{Z = Z' + Z''} \quad \text{(Ecu. 7)}$$

Donde:

- la componente real (en fase) de la impedancia:  $\mathbf{Z' = Re(Z) = |Z| \cos\theta}$  (Ecu. 8)

- componente imaginario (desfasado) de la impedancia:  $Z'' = \text{Im}(Z) = |Z| \text{sen}\theta$  (Ecu. 9)
- Magnitud de la impedancia:  $|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$  (Ecu. 10)
- Angulo de fase de la impedancia:  $\theta = \text{tg}^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right)$  (Ecu. 11)

### 1.8.2.1. DIAGRAMA DE NYQUIST

El diagrama de Nyquist, es la relación entre la impedancia real ( $Z_{\text{real}}$ ) que está en el eje x con respecto a la impedancia imaginaria ( $-Z_{\text{img}}$ ) en el eje Y, se invierte la parte imaginaria de la impedancia cuando es negativa en el eje Y, para tener la gráfica en el primer cuadrante (Alberro, 2017).

Cada punto en la gráfica del diagrama de Nyquist es una impedancia a una frecuencia. En la figura 27 se ve el diagrama de Nyquist donde se observa un semicírculo correspondiente a un proceso simple controlado por activación de energía (Quispe, 2019).

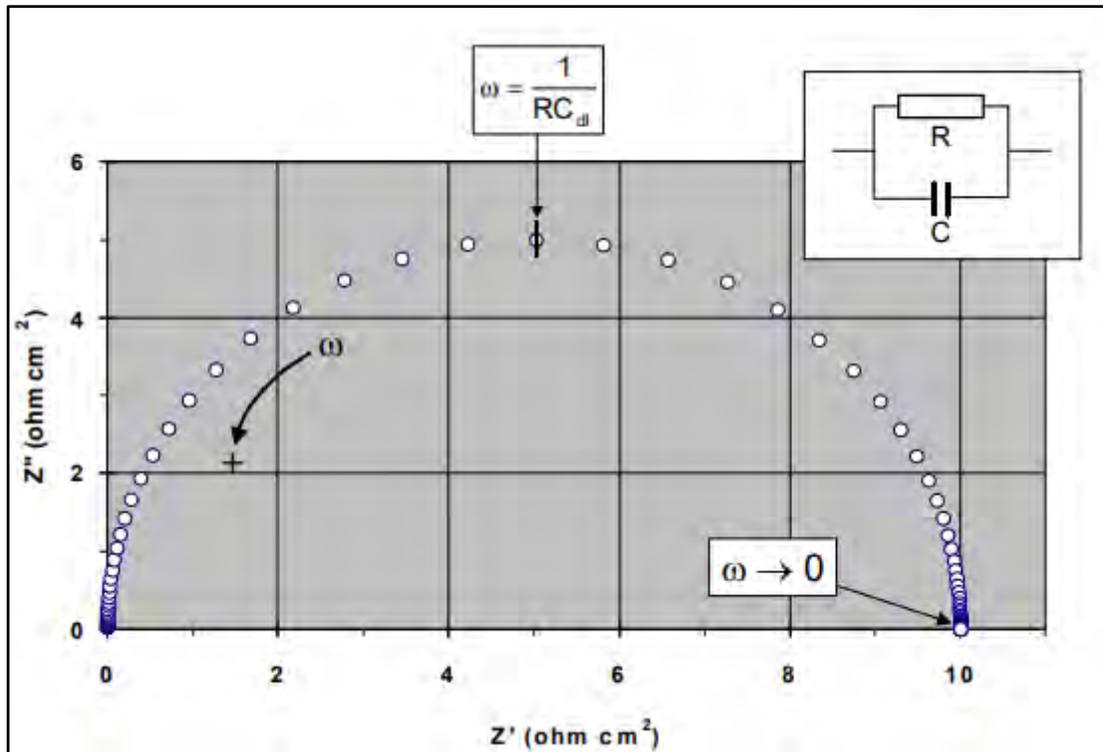


Figura 27: Gráfico de Nyquist (Fuente: (Mendoza, Durán, & Genescá, 2012)).

Se muestra la impedancia donde:

- $Z$  = Impedancia total del sistema
- $Z'$  = Componente real de la impedancia total
- $Z''$  = Componente imaginario de la impedancia total
- $R$  = Resistencia
- $C$  = Capacitancia
- $\omega$  = Frecuencia angular
- $I$  = Corriente
- $E$  = Potencial

### 1.8.2.2. DIAGRAMA DE BODE

El diagrama de Bode es una representación de datos obtenidos en una gráfica que sirve para identificar la respuesta en frecuencia de un sistema, mayormente es dividido en dos partes:

- a) Logaritmo (f) versus logaritmo (Z) primera parte
- b) Logaritmo (f) versus ángulo de fase ( $\phi$ ) segunda parte

En la figura 28 se ve un diagrama de Bode de una muestra X con relación de ángulo de fase ( $\phi$ ) versus logaritmo (f) (Quispe, 2019).

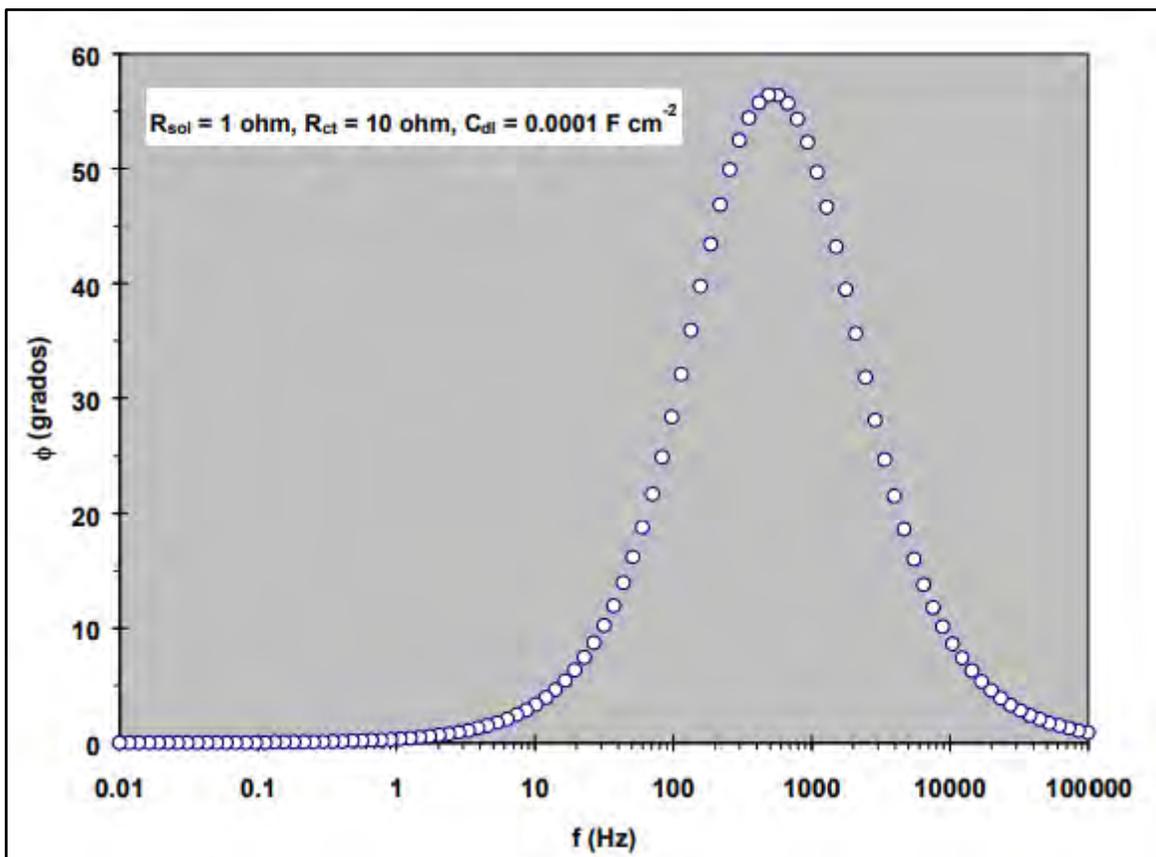


Figura 28: Gráfico de Bode ángulo de fase vs frecuencia (Fuente: (Mendoza, Durán, & Genescá, 2012)).

Se muestra la impedancia donde:

$\Phi$  = Ángulo de fase

$f$  = Frecuencia

$C_{dl}$  = Capacitancia de doble capa

$R_{ct}$  = Resistencia de transferencia de carga

$R_{sol}$  = Resistencia de la solución

### 1.8.2.3. CIRCUITOS EQUIVALENTES

Los circuitos equivalentes se utilizan para el modelamiento de los diagramas de Nyquist y Bode guiado de un modelo básico que es el circuito equivalente de Randles que está compuesto por los siguientes elementos:

- **$R_s$ : resistencia de la solución**
- **$R_p$  o  $R_{ct}$ : resistencia a la transferencia de carga o resistencia a la polarización**
- **$C_{dl}$ : Capacitancia de doble capa**
- **$W$  o  $Z_w$ : Impedancia de Warburg de longitud infinita**
- **$Q$  o  $Q_{dl}$  : elemento de fase constante de capa doble**

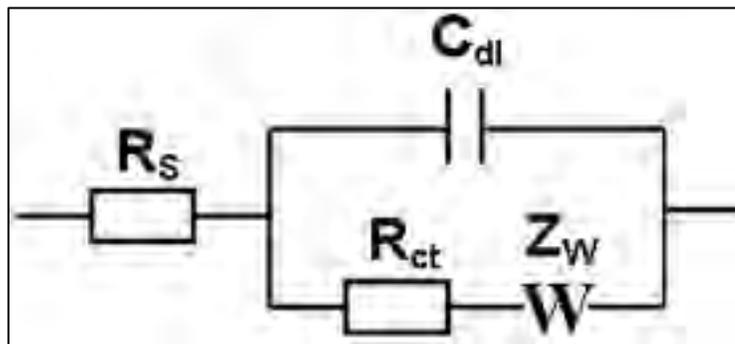


Figura 29: Circuitos equivalentes de Randles (Fuente: (Quispe, 2019)).

## CAPÍTULO II

### 2. DISEÑO METODOLÓGICO

#### 2.1. ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

Exploratorio y ambiental: Se plantea el presente proyecto sabiendo que en la actualidad no hay muchos estudios acerca de la detección de los residuos generados por el uso del herbicida Paraquat en la región y especialmente en el ámbito agrícola; pero, sí existen referencias de estudios realizados en otros países del mundo con una amplitud de desarrollo y una afinidad genérica a este tipo de investigación.

#### 2.2. DISEÑO DE INVESTIGACIÓN

Diseño experimental. - En el presente trabajo se realizó la síntesis de NPsNi y NPsZn a partir de las sales  $\text{NiCl}_2$  y  $\text{ZnCl}_2$  respectivamente, para la fabricación y caracterización de electrodos (ánodo) capaces de detectar el herbicida Paraquat. Estas nanopartículas se caracterizaron mediante técnicas electroquímicas como Voltametría Cíclica; técnicas espectroscópicas como Difracción de Rayos X y técnicas microscópicas como Microscopía Electrónica de Transmisión. Luego los electrodos ayudaron a detectar el Paraquat mediante las técnicas electroquímicas de Voltametría Cíclica, voltametría cíclica en celda de flujo y Espectroscopia de Impedancia electroquímica a diferentes concentraciones de Paraquat en solución acuosa Britton Robinson.

Variables:

Dependientes:

\*Eficiencia de cuantificación (Amperios)

Independientes:

\*[C] del Paraquat

\* pH

## Preparación de Soluciones Estándar de Paraquat

La muestra se preparó en el laboratorio con Paraquat grado estándar, con una pureza de 95-98 % de Sigma Aldrich, a partir de una solución estándar madre de 20.0 ppm de Paraquat y se prepararon soluciones a distintas concentraciones. Para realizar la curva de calibración de Paraquat para las técnicas de VC y EIS se prepararon 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 2.5 y 3.0 ppm a partir de la solución estándar madre en solución buffer Britton-Robinson. Estas soluciones se utilizaron en la celda estacionaria y la celda de flujo.

Las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica y espectroscopía impedancia electroquímica, se realizaron en soluciones de diferentes concentraciones de Paraquat en solución buffer Britton-Robinson como electrolito soporte por ser un tampón de pH universal utilizado de un rango de pH 2 a 12, para obtener el electrolito de soporte se preparó 0.618 g de ácido bórico 0.1 M, 0.52 mL de ácido orto fosfórico 0.1 M, 0.57 mL de ácido acético 0.1 M y completando con agua ultrapura para obtener un volumen total de 100 mL. Se lleva a pH de 5 y 7 con NaOH 0.1N y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, se tiene las soluciones con pH de 5 para las NPs de Zn y soluciones con pH 7 para las NPs de Ni.

### Ácido bórico 0.1 M

$$PM = 61.83 \text{ g/mol}$$

Fórmula

$$g = (M) \times (PM) \times (V)$$

$$X = (0.1 \text{ M}) \times (61.83 \text{ g/mol}) \times (0.1\text{L})$$

$$X = 0.618 \text{ g para } 100 \text{ mL.}$$

### Ácido acético 0.1 M

$$PM = 60.05 \text{ g/mol} \quad d = 1.05 \text{ g/mL}$$

Fórmula

$$mL = (M) \times (PM) \times (V) / (d)$$

$$X = (0.1 \text{ M}) \times (60.05 \text{ g/mol}) \times (0.1\text{L}) / (1.05 \text{ g/mL})$$

$$X = 0.57 \text{ mL para } 100 \text{ mL.}$$

### **Ácido orto fosfórico 0.1 M**

$$PM = 97.994 \text{ g/mol} \quad d = 1.88 \text{ g/mL}$$

Fórmula

$$mL = (M) \times (PM) \times (V) / (d)$$

$$X = (0.1 \text{ M}) \times (97.994 \text{ g/mol}) \times (0.1\text{L}) / (1.88 \text{ g/mL})$$

$$X = 0.52 \text{ mL para } 100 \text{ mL.}$$

Donde:

M = molaridad

PM = peso molecular

V = volumen

d = densidad

Para la curva patrón y la cuantificación con las técnicas de VC, VCF y EIS se usaron diferentes concentraciones entre 0.1 a 3.0 ppm de Paraquat estándar aforando con agua ultrapura 6 mL y solución buffer Britton Robinson 4 mL con un volumen total de 10 mL.

## 2.3. MATERIALES NECESARIOS

### 2.3.1. EQUIPOS Y MATERIALES

- Potenciostato / Galvanostato 128 N, marca AUTOLAB con software Nova 2. 1.
- Difractómetro de rayos X Bruker D8 - Eco Advance (XRD).
- Microscopio electrónico de transmisión JOEL JEM - 2010 (TEM)
- Celda electroquímica (cónica y de base abierta).
- Celda electroquímica de flujo DRP-FLWCL 70637.
- Electrodo de trabajo (carbón vítreo modificado con NPs de Ni y Zn).
- Electrodo de referencia (Ag/AgCl).
- Contraelectrodos / auxiliar (alambre de Pt).
- Electrodo serigrafiado de carbón.
- Conexiones cocodrilo.
- Sónica (baño ultrasónico) con accesorios, marca BIOBASE.
- Balanza analítica HR-250AZ marca AND rango (250 g/0.1 mg).
- Desecador.
- Accesorios para pulir electrodo de trabajo (alúmina etc.).
- Papel de pesar.
- Agitador magnético THERMO SCIENTIFIC.
- Barra magnética agitadora.
- Fiolas.
- Vasos de precipitado.
- Centrífuga.

### 2.3.2. REACTIVOS

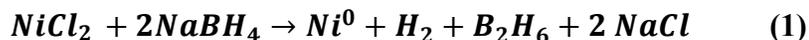
- Ácido sulfúrico, p.a. 95-97 %, Merck.
- Cloruro de níquel hexahidratado, p.a. Merck.
- Cloruro de zinc, p.a. Merck.
- Ácido bórico ACS, p.a. 99.6%, Fermont.
- Ácido acético (glacial), p.a. 100% Merck
- Ácido orto fosfórico P.A Yohisa.
- Acetona, p.a. Merck.
- Balon de gas nitrógeno.
- Paraquat estándar, 98 %, Sigma-aldrich.
- Borohidruro de sodio, 96 % P.A. Merck.
- Citrato de sodio grado reactivo de 99.5 % Scharlau.
- Agua ultrapura.
- Hidróxido de sodio, Pellets 98 % J.T. Baker.
- Alcohol isopropilico, J.T. Baker.
- Alcohol etílico absoluto, J.T. Baker.
- Nafion®.

## 2.4. OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL (NPsNi) Y ZINC (NPsZn)

### 2.4.1. SÍNTESIS QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL Y ZINC

Se empleó el método químico de síntesis a partir de precursores tales como sales de los metales zinc (Zn) y níquel (Ni), con citrato trisódico di hidratado ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ ) como agente dispersante y borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ) como agente reductor. Se utilizó el método coloidal para obtener partículas a nivel nanométrico. Se utilizó baño de ultrasonido para homogenizar la

solución en todo momento, desde antes de iniciar la reacción de precipitación posteriormente fue centrifugado, filtrado con bomba de vacío y secado en el desecador. Se utilizó baño de ultrasonido para homogenizar la solución en todo momento, desde antes de iniciar la reacción de precipitación posteriormente fue centrifugado, filtrado con bomba de vacío y secado en el desecador.



Ecuaciones generales para obtención de: (1) NPs Ni y (2) NPs Zn

### **Cálculos estequiométricos de las reacciones de las sales precursoras.**

- **Nanopartículas de níquel**



PM NiCl<sub>2</sub> = 129.6 g/mol

PM NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O = 237.66 g/mol

PM Ni = 58.69 g/mol

PM NaBH<sub>4</sub> = 37.83 g/mol

Por lo tanto: 129.6 g NiCl<sub>2</sub> -----58.69 g Ni

X g NiCl<sub>2</sub> -----1 g Ni

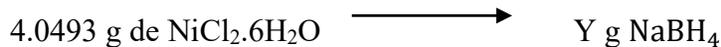
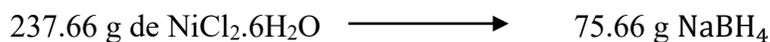
$$\mathbf{X=2.2082 \text{ g NiCl}_2}$$

237.66 g NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O -----129.6 g NiCl<sub>2</sub>

X g NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ----- 2.2082 g NiCl<sub>2</sub>

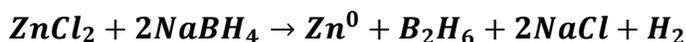
$$\mathbf{X= 4.0493 \text{ g NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}}$$

Cantidad de Borohidruro (**NaBH<sub>4</sub>**) para 4.0493 g de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O



$$Y = 1.2891 \text{ g NaBH}_4$$

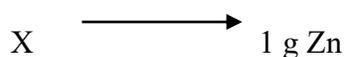
- **Nanopartículas de zinc**



PM  $\text{ZnCl}_2 = 136.30 \text{ g/mol}$

PM  $\text{Zn} = 65.409 \text{ g/mol}$

PM  $\text{NaBH}_4 = 37.83 \text{ g/mol}$



$$X = 2.0838 \text{ g ZnCl}_2$$

Cantidad de Borohidruro ( $\text{NaBH}_4$ ) para 2.0832 g de  $\text{ZnCl}_2$



$$Y = 1.5671 \text{ g NaBH}_4$$

**Diagrama de flujo de la síntesis química de nanopartículas de níquel (NPsNi) y nanopartículas de zinc (NPsZn)**

A partir de las sales precursoras de níquel y zinc se prepararon soluciones, las cuales se mezclan con el agente reductor y agente dispersante por separado y poco a poco al vaso que contiene la solución de la sal precursora y en constante agitación aproximadamente de 5 a 10 minutos, hasta

que la reacción química termine, posteriormente estas soluciones fueron lavadas con un litro de agua ultrapura, se filtra en un equipo de filtración con un filtro PVDF membrana de 0.45  $\mu\text{m}$  de tamaño, el proceso de filtrado duro varios días puesto que el material al filtrar es complejo y son secadas en el desecador a temperatura ambiente. Ya sintetizadas las NPsNi y NPsZn se llevaron a una dispersión en 2 mL de isopropanol y 8  $\mu\text{L}$  de Nafion (aglutinante conductor de iones), se llevó a baño ultrasónico durante 5 minutos para que las NPs se encuentren totalmente dispersadas en la solución, se utilizó una micropipeta de una capacidad de 10  $\mu\text{L}$  para colocar 8  $\mu\text{L}$  de las NPs dispersas en la superficie del electrodo de trabajo carbón vítreo. Teniendo los electrodos de trabajo modificados con NPsNi y NPsZn se caracterizaron utilizando el Potenciostato/Galvanostato en soluciones electrolíticas de NaOH 0.1M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M respectivamente como se representa en el diagrama de flujo siguiente.



Esquema 1: Diagrama de flujo a seguir para la síntesis de NPsNi y NPsZn, la modificación del electrodo de trabajo y la caracterización de NPs

## 2.5. TÉCNICAS PARA LA CARECTERIZACIÓN DE ELECTRODOS

### 2.5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La caracterización por difracción de rayos X de NPsNi y NPsZn se realizó empleando un difractómetro Bruker-D8-Eco Advance operado con una fuente de radiación de Cu ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) con un voltaje 40 kV, una corriente de 30 mA y a una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$ . El rango de escaneo de medición es  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  a un paso de barrido igual a  $0.02^\circ$ .

Para el análisis de NPsNi y NPsZn partiendo de las muestras secas y molidas en un polvo homogéneo se introdujo la muestra en el anillo por el orificio del medio de la placa circular, se aplanó la muestra con el cilindro de acero, se comprime la muestra durante aproximadamente 5 a 8 segundos y se quitó verticalmente la placa circular, se retiró el anillo con la muestra prensada y se retiró el exceso de muestra que sobrepase el anillo, se encajó el soporte y el conjunto anillo-base del porta muestras en el anillo, seguidamente se realizó el análisis por difracción de rayos X.



Figura 30: Anillo metálico, placa circulas y porta muestras del equipo de difracción de rayos X

Estos análisis fueron realizados en la Universidad Privada Antenor Orrego de Trujillo, lo que permitió observar la morfología, cristalinidad y tamaño aproximado de las NPsNi y NPsZn sintetizadas químicamente en este trabajo de tesis.

Con los datos que se obtuvieron en esta técnica, se puede determinar el tamaño de partícula. La ecuación de Scherrer es una fórmula utilizada en difracción de rayos X, que relaciona el tamaño de las NPs en una muestra sólida.

La ecuación de Scherrer es escrita de la forma siguiente.

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{Ecu. 13})$$

Donde:

D = tamaño de NPs

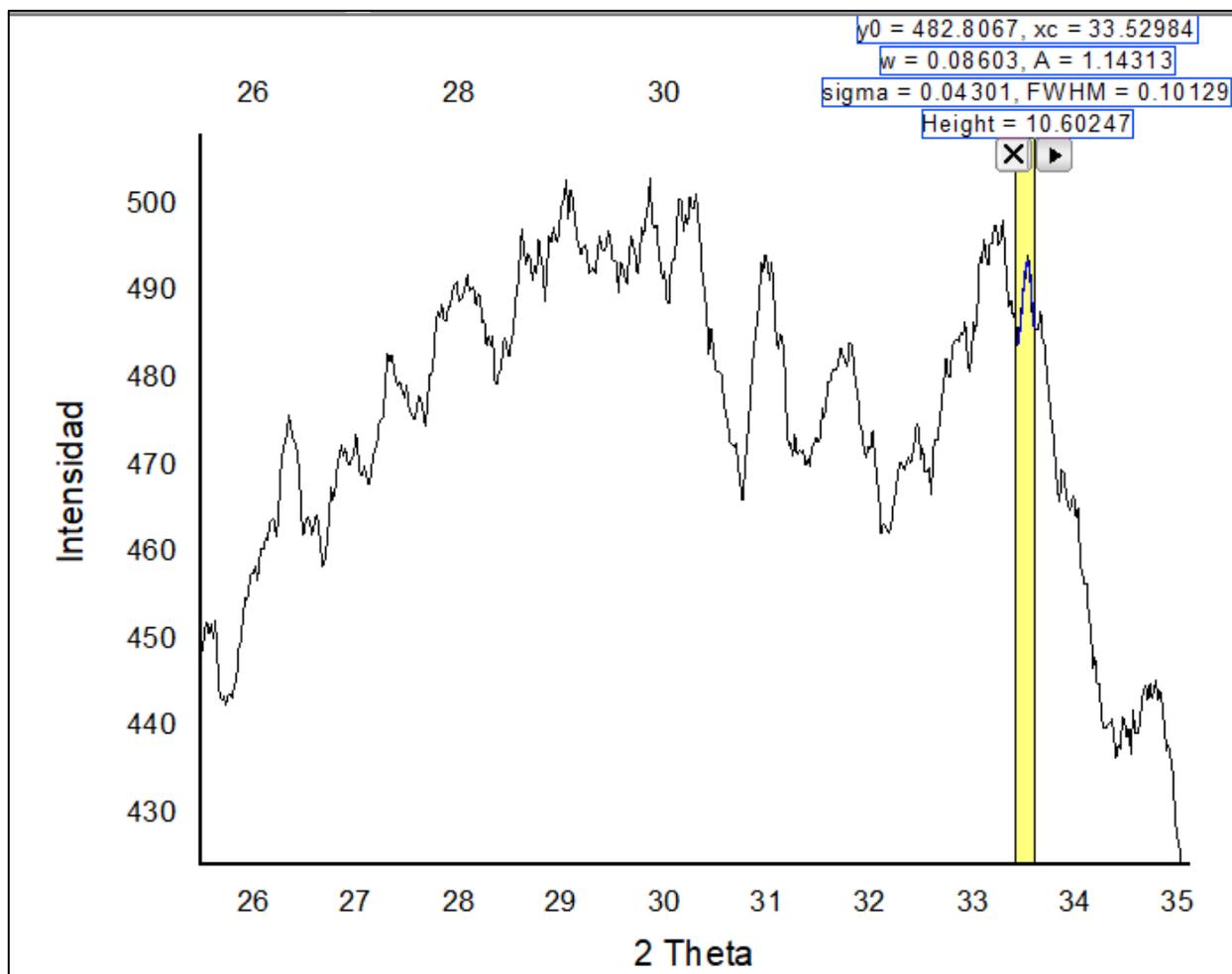
$\lambda$  = longitud de onda de la radiación de rayos X

$\theta$  = ángulo de difracción

K = constante de tamaño nano 0.9

$\beta$  = ancho del pico a altura media o conocido como FWHM.

Con el programa Origin Pro 8.5 seleccionando los datos del difractograma se dio clic en la herramienta Gadgets – Quick fit – Peak Gauss (System) y apareció una banda de ancho la que se puede manipular y obtener los siguientes datos de FWHM como se observa en la gráfica 1. Datos interpretados mediante la ecuación de Scherrer para obtener el tamaño de las NPsNi y NPsZn en los picos de mayor intensidad a un ángulo  $2 \theta$  específico.



Gráfica 1: Difractograma de NPsZn, extracción de datos a un ángulo 2 theta (33.52984) y un FWHM (0.10129) con el programa Origin Pro 8.5 fuente: (elaboración propia)

## 2.6. MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES (TEM)

Para la caracterización de NPs, se colocaron las muestras de níquel y zinc en un microscopio electrónico de transmisión TEM modelo JOEL JEM-2010. Se preparó una suspensión con pocos miligramos de nanopartículas (Ni y Zn) en etanol absoluto y se colocaron en baño ultrasónico alrededor de 5 minutos para separar las NPs que pudieran haber quedado aglomeradas, se retiró una gota de la suspensión de cada una de las muestras (NPsNi o NPsZn) para depositar en una grilla de cobre que fue colocada en el portamuestras del equipo, la lámpara que se utilizó es de lantano como

fuente de electrones y se realizó un vacío en todo el túnel del equipo TEM para limpiar todo material suspendido y evitar la variación de los resultados para su análisis.

Esta técnica realizada en el grupo de investigación de electrocatálisis y electroquímica de polímeros (GEPE) de la Universidad de Alicante-España nos permitió observar la morfología y tamaño de las NPsNi y NPsZn sintetizadas químicamente en este trabajo de tesis

## **2.7.CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS**

### **2.7.1. PREPARACIÓN Y CÁLCULOS DE SOLUCIONES ELECTROLITO PARA LA CARACTERIZAR LOS ELECTRODOS DE CARBÓN VÍTREO (CGE) Y LOS ELECTRODOS MODIFICADOS CON LAS NPSNI Y NPSZN.**

Para realizar la parte experimental de la voltametría y la cuantificación voltamétrica e realizado la preparación de las siguientes soluciones

#### **Solución de NaOH 0.1 M.**

Datos:

PM del NaOH = 40 g/mol

Cantidad de solución a preparar = 0.5 L

Cálculos:

$$M = \frac{X \text{ g de soluto}}{PM \text{ soluto} \times \text{Litros de solución}}$$

$$0.1 \text{ M} = \frac{X \text{ g de NaOH}}{40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0.5 \text{ L}} \longrightarrow X \text{ g de NaOH} = 0.1 \text{ mol/L} \times 40 \text{ g/mol} \times 1 \text{ L}$$

$$X = 2 \text{ g de NaOH}$$

Entonces, para una solución de NaOH 0.1 M en una cantidad de 0.5 litro de solución se pesó 2.0 g de NaOH grado reactivo, se aforó en una fiola de 0.5 litro.

### **Solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M.**

Datos:

PM del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 98.075 g/mol

Cantidad de solución a preparar = 0.5 L

Densidad del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1.84 g/mL

Pureza del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 96.5 % (p/p)

Cálculos:

$$M = \frac{X \text{ g de soluto}}{PM \text{ soluto} \times \text{Litros de solución}}$$

X g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.1 mol/L x 98.075 g/mol x 0.5 L

**X g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 4.90375**

Si:            1.84 g -----1 mL

                  4.90375 g -----Y mL

Y mL = 9.8075 g x 1 mL/1.84 g

**Y mL = 2.66 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Se calculó los mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> considerando su pureza.

2.66 mL x  $\frac{100}{96.5}$  = **2.756 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

Entonces, para preparar una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M se midió 2.756 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{c})$  en una pipeta y luego se aforó en una fiola de 0.5 litro.

### **2.7.2. Modificación del electrodo de trabajo carbón vítreo con NPs de níquel y zinc sintetizadas.**

#### **a) Limpieza del electrodo carbón vítreo**

La limpieza profunda del carbón vítreo es importante y se realizó rigurosamente debido a que la superficie tiene que estar libre de impurezas, limpia y uniforme para realizar su caracterización electroquímica y seguidamente se modifique con NPsNi y NPsZn sintetizadas anteriormente.

La limpieza profunda del carbón vítreo como se observa en la figura 31, se realizó mediante la técnica del pulido que consiste en presionar suavemente la varilla de carbón vítreo en forma de 8 sobre un paño de pulido donde se pone polvo de alúmina de diferentes tamaños (0.3 y 0.05  $\mu\text{M}$  de tamaño de partícula) con unas gotas de agua ultrapura, se realizó este proceso las veces que sean necesarias hasta que la superficie del carbón vítreo sea totalmente uniforme. El carbón vítreo ya pulido se enjuagó con agua ultrapura, después se sónico durante 5 minutos en NaOH 0.1 M y luego 5 minutos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M para quitar los restos de alúmina que pudieran estar adheridas a la varilla y finalmente se volvió a enjuagar con agua ultrapura.



Figura 31: Imágenes del pulido de carbón vítreo en forma de ocho sobre la alúmina (fuente: elaboración propia)

#### b) Modificación de EGC con NPsNi y NPsZn.

Para la modificación de los electrodos con NPsNi y NPsZn es de vital importancia tener en cuenta la preparación de la pasta de NPs de manera que sea reproducible y efectiva:

Se utilizó el método “**ink paste-method**” donde se suspendió 1 mg de NPsNi o NPsZn en 2 mL de isopropanol grado reactivo y 8  $\mu$ L de Nafion<sup>®</sup> en un vaso de precipitado de 5 mL, se llevó a baño sónico durante 10 minutos formándose una mezcla totalmente homogénea.

Luego, 8  $\mu$ L de la mezcla homogénea o pasta se colocó gota a gota sobre la superficie limpia del carbón vítreo con la ayuda de una micropipeta (rango de 0.5 a 10  $\mu$ L de capacidad), para una distribución uniforme de las NPs en toda la superficie del carbón vítreo como se muestra en la figura 32 y seguidamente se caracterizó electroquímicamente (VC).

Materiales y reactivos para la preparación de la pasta de Nps

- 1 mg de muestras de NPsNi o NPsZn.

- Nafion® (8  $\mu\text{L}$ , 5%)
- Isopropanol (2000  $\mu\text{L}$ )
- Vaso de precipitado

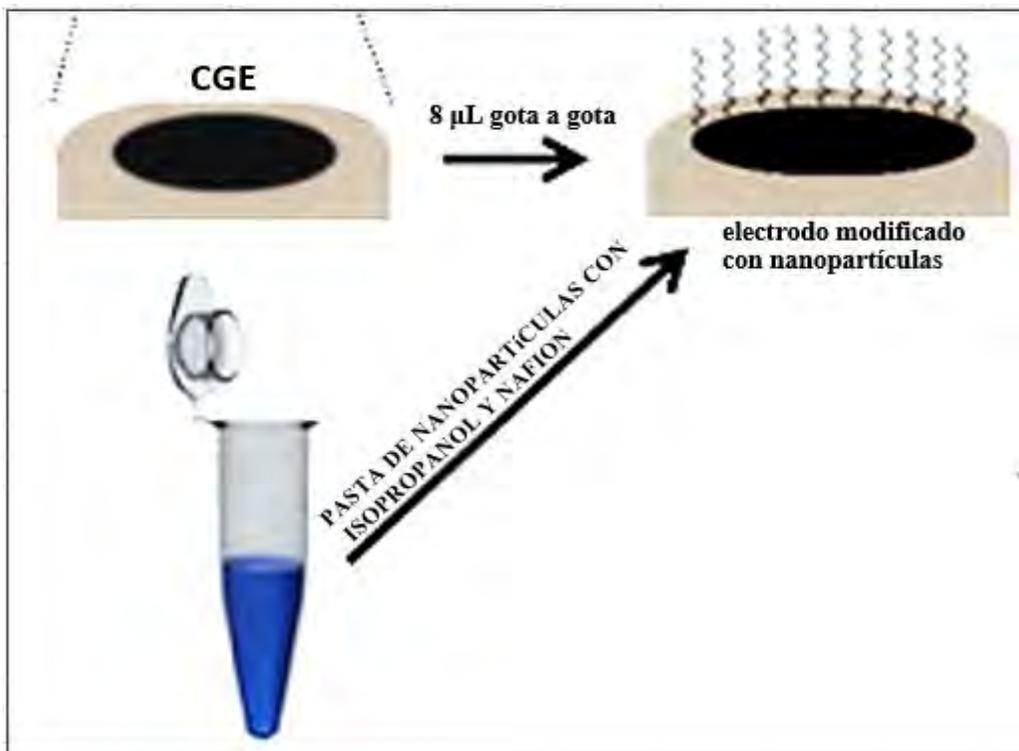


Figura 32: Modificación del electrodo de trabajo CGE con NPs de Ni y Zn (fuente: elaboración propia).

### 2.7.3. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS PARA CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS DE TRABAJO POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

La calibración del equipo se verificó con la prueba del DUMMY CELL (figura 33), que es la manera de poder garantizar que todas las conexiones del equipo estén correctas para su correspondiente manipulación posterior.

La caracterización por voltametría cíclica de los electrodos modificados se realizó considerando los voltamogramas encontrados en la bibliografía especializada (Sierra V. , Méndez , Sarria, & Cortés, 2008); (Badillo, 2016).

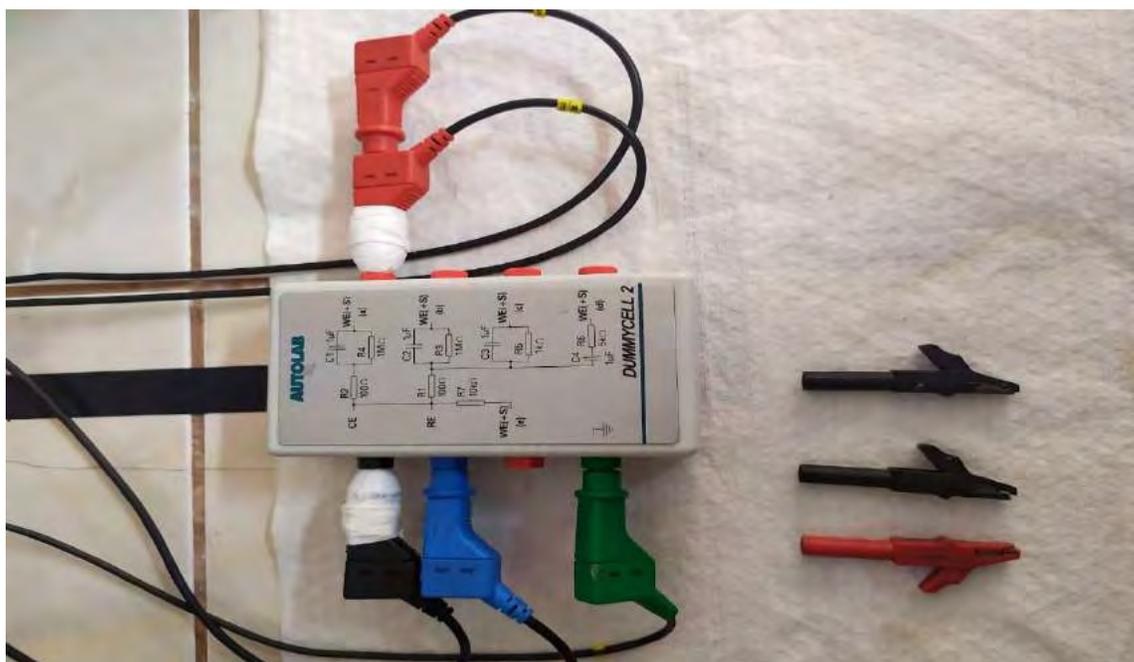


Figura 33: Prueba de DUMMY CELL realizado en el potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB antes de realizar cualquier prueba electroquímica fuente: (Laboratorio del grupo de Química, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco).

Para la caracterización CGE se realizó en una celda electroquímica de tres electrodos conectada a un Potenciostato/Galvanostato, se aplicó un potencial en el rango de (-0.4 V a 1.2 V) en solución electrolítica de NaOH 0.1 M y un potencial en el rango de (-0.6 V a 2.0 V) en solución electrolítica de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, se realizó los voltamogramas a 2 velocidades de barrido (100 mV/s y 250 mV/s), se realizó 3 ciclos para la primera velocidad de barrido y 5 ciclos para la segunda velocidad de barrido para cada solución electrolítica, después el electrodo de trabajo carbón vitreo limpio y correctamente caracterizado se modificó con NPsNi y NPsZn sintetizados químicamente con anterioridad en este trabajo de tesis.

Los análisis electroquímicos de caracterización de los electrodos modificados se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos (electrodos de trabajo carbón vítreo modificado con nanopartículas de zinc o níquel, electrodo de referencia Ag/AgCl y electrodo auxiliar alambre de platino), conectada a un Potenciostato/Galvanostato modular con una corriente máxima de 800 mA.

Se usaron soluciones electrolíticas específicas para cada electrodo de trabajo, solución de NaOH 0.1 M para el electrodo modificado con nanopartículas de níquel (Ni/CGE) y solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M para el electrodo modificado con nanopartículas de zinc (Zn/CGE). Se debe evitar interferencias cuando se hace la voltametría, las soluciones electrolíticas se prepararon con agua ultrapura (resistividad 18.2 MΩ.cm) y posteriormente se burbujeó las soluciones con gas nitrógeno, para que el sistema esté libre de oxígeno.

Para caracterizar los electrodos modificados, se utilizó la técnica electroquímica de voltametría cíclica. El electrodo de trabajo Ni/CGE se caracterizó en un rango de potencial de (-0.4 a 0.8 V vs Ag/AgCl) en una solución 0.1 M de NaOH a diferentes velocidades (100 mV/s y 250 mV/s) de escaneo de potencial, se realizó 3 ciclos para la primera velocidad de barrido y 5 ciclos para la segunda velocidad de barrido.

El electrodo de trabajo Zn/CGE se caracterizó en un rango de potencial de (-0.6 a 2.0 V vs Ag/AgCl) en una solución H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M a diferentes velocidades (100 mV/s y 250 mV/s) de escaneo de potencial, se realizó 3 ciclos para la primera velocidad de barrido y 5 ciclos para la segunda velocidad de barrido.

Se extrajo los datos en formato Excel para luego obtener gráfica del voltamograma cíclico en el programa de Origin Pro 8.5 o en el mismo programa de Excel (I/A vs (E/V vs Ag/AgCl))

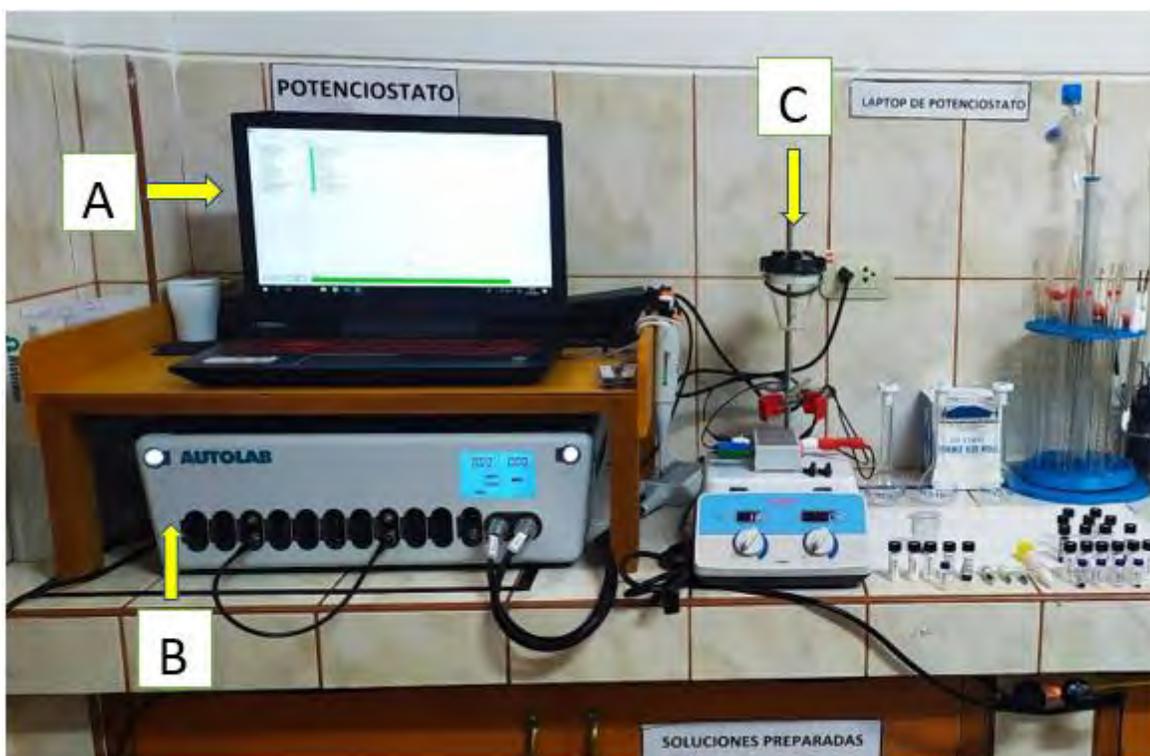


Figura 34: Sistema armado para realizar la caracterización electroquímica (VC). A) Software Nova 2.1; B) Potenciostato/Galvanostato de marca AUTOLAB; C) Celda de tres electrodos fuente: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de ciencias – escuela profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco).

## 2.8. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS DE DETECCIÓN DE PARAQUAT

En el proceso de detección del Paraquat se realizó pruebas con diferentes electrodos de trabajo modificados con las nanopartículas sintetizadas anteriormente y a distintas concentraciones de Paraquat en solución electrolítica Britton Robinson. Para lo cual se aplicó los siguientes métodos de detección electroquímica:

Los métodos electroquímicos son voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica, que nos permitió detectar el compuesto activo Paraquat en soluciones electrolíticas de Britton Robinson utilizando como electrodo de trabajo carbón vítreo modificado con las NPsNi y NPsZn sintetizadas químicamente con anterioridad.

El método electroquímico de voltametría cíclica en celda de flujo nos permitió detectar el compuesto activo Paraquat, en soluciones electrolíticas de Britton Robinson utilizando como electrodo de trabajo el electrodo serigrafiado de carbono modificado con las NPsNi y NPsZn sintetizadas con anterioridad.

En el transcurso del trabajo se detectó el compuesto activo Paraquat con las técnicas ya mencionadas para realizar un cuadro comparativo de sus atributos como límites de cuantificación y límites de detección.

### **2.8.1. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS BRITTON ROBINSON A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT**

#### **Para detección de Paraquat con electrodo modificado con nanopartículas de níquel**

Solución buffer Britton-Robinson pH = 7

Cálculos para diluciones a diferentes concentraciones a partir de una solución madre de Paraquat 20 ppm.

- Para 0.5 ppm de PQT en 10 mL

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$20 \text{ ppm} \times V_1 = 0.5 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0.25 \text{ mL}$$

- Para 1 ppm de PQT en 10 mL

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$20 \text{ ppm} \times V_1 = 1 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0.5 \text{ mL}$$

- Para 2 ppm de PQT en 10 mL

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$20 \text{ ppm} \times V_1 = 2 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 1 \text{ mL}$$

- Para 2.5 ppm de PQT en 10 mL

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$20 \text{ ppm} \times V_1 = 2.5 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 1.25 \text{ mL}$$

- Para 3 ppm de PQT en 10 mL

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$20 \text{ ppm} \times V_1 = 3 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 1.5 \text{ mL}$$

### **Para detección de Paraquat con electrodo modificado con NPsZn**

Solución buffer Britton-Robinson pH = 5

Cálculos para diluciones a diferentes concentraciones a partir de una solución madre de Paraquat 20 ppm.

- Para 0.1 ppm de PQT en 10 mL

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$20 \text{ ppm} \times V_1 = 0.1 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0.05 \text{ mL}$$

- Para 0.3 ppm de PQT en 10 mL

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$20 \text{ ppm} \times V_1 = 0.3 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V1= 0.15 \text{ mL}$$

- Para 0.5 ppm de PQT en 10 mL

$$C1xV1=C2xV2$$

$$20 \text{ ppm} \times V1=0.5 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V1= 0.25 \text{ mL}$$

- Para 1 ppm de PQT en 10 mL

$$C1xV1=C2xV2$$

$$20 \text{ ppm} \times V1=1 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V1= 0.5 \text{ mL}$$

- Para 2 ppm de PQT en 10 mL

$$C1xV1=C2xV2$$

$$20 \text{ ppm} \times V1=2 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V1= 1.0 \text{ mL}$$

Para las medidas electroquímicas de detección de Paraquat se agregó un volumen conocido de solución electrolítica Britton Robinson 4mL y completando a 10 mL con agua ultrapura a diferentes concentraciones de Paraquat (entre 0.1 ppm a 3.0ppm).

También es importante saber que se escogió las 5 concentraciones para cada electrodo de trabajo modificado con NPs con pruebas preliminares de voltametría cíclica en rango de concentraciones de 0.1 ppm a 3.0 ppm, teniendo mejor afinidad de detección para NPsNi en rango de concentración de 0.5 ppm a 3.0 ppm y teniendo mejor afinidad de detección para NPsZn en rango de concentración de 0.1 ppm a 2.0 ppm.

## 2.9. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Para la detección del Paraquat mediante voltametría cíclica y voltametría cíclica en celda de flujo se utilizó un potenciostato/galvanostato PGSTAT 128N, el cual debe estar programado el módulo de voltametría cíclica. Como electrodo de trabajo se utilizó carbón vítreo modificado NPsNi y NPsZn, como electrodo auxiliar se tiene al alambre de platino y como electrodo de referencia se usó Ag/AgCl para voltametría cíclica. Como electrodo de trabajo se utilizó electrodo serigrafado de carbono modificado con NPsNi y NPsZn, como electrodo auxiliar se tiene carbono y como electrodo de referencia se usó plata (Ag) para voltametría cíclica en celda de flujo. Se realizó en una solución electrolítica buffer Britton-Robinson controlando a un pH de 5 a 7 para NPsZn y NPsNi respectivamente y a diferentes concentraciones de Paraquat, se realizaron 10 pruebas de reproducibilidad de cada análisis, posteriormente se interpretaron los Voltamogramas obtenidos.

**Condiciones de análisis para detección de Paraquat para la técnica de voltametría cíclica y voltametría cíclica en celda de flujo.**

- **Voltametría cíclica para detección de Paraquat con Ni/CGE**

Para la detección de Paraquat en voltametría cíclica con el electrodo de trabajo de Ni/CGE se realizó el análisis en un rango de potencial de (-1.0 a 0.1 V vs Ag/AgCl) en una solución electrolítica de Britton Robinson pH 7 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5ppm, 1.0ppm, 2.0ppm, 2.5ppm y 3.0ppm) y una velocidad de barrido de escaneo de potencial de 100 mV/s, se realizó un único ciclo en un potencial de inicio y final de 0.0 V, todas estas condiciones se observa en la tabla 4.

Tabla 4: condiciones de voltametría cíclica para detección de Paraquat con NPsNi

VOLTAMETRÍA CÍCLICA	CONDICIONES
---------------------	-------------

Número de estándares	5
Rango de potencial	-1.0 V a 0.1 V
Velocidad de barrido	100 mV/s
Número de ciclos	1 (primer ciclo)
Potencial de inicio y final	0.0 V
Repeticiones	10 veces

- **Voltametría cíclica en celda de flujo para detección de Paraquat con Ni/CGE**

Para la detección de Paraquat en celda de flujo con el electrodo de trabajo de Ni/CCE se realizó en un rango de potencial de (-1.0 a 0.1 V vs Ag) en una solución electrolítica de Britton Robinson pH 7 a diferentes concentraciones (0.5ppm, 1.0ppm, 2.0ppm, 2.5ppm y 3.0ppm) y una velocidad de barrido de escaneo de potencial de 100 mV/s, se realizó un único ciclo siendo en un potencial de inicio y final de 0.0 V, todas estas condiciones se observan en la tabla 5.

Tabla 5: condiciones de Voltametría cíclica en celda de flujo para detección de Paraquat con NPsNi

VOLTAMETRÍA CÍCLICA	CONDICIONES
Número de estándares	5
Rango de potencial	-1.0 V a 0.1 V
Velocidad de barrido	100 mV/s
Número de ciclos	1 (primer ciclo)
Potencial de inicio y final	0.0 V
Repeticiones	10 veces

- **Voltametría cíclica para detección de Paraquat con Zn/CGE**

Para la detección de Paraquat en voltametría cíclica con el electrodo de trabajo de Zn/CGE se realizó el análisis en un rango de potencial de (-1.3 a 0.0 V vs Ag/AgCl) en una solución electrolítica de Britton Robinson pH 5 a diferentes concentraciones (0.1ppm, 0.3ppm, 0.5ppm, 1.0ppm y 2.0ppm) y una velocidad de barrido de escaneo de potencial de 100 mV/s, se realizó un único ciclo en un potencial de inicio y final de 0.0 V, todas estas condiciones se observa en la tabla 6.

Tabla 6: condiciones de Voltametría cíclica para detección de Paraquat con NPsZn

VOLTAMETRÍA CÍCLICA	CONDICIONES
Número de estándares	5
Rango de potencial	-1.3 V a 0.0 V
Velocidad de barrido	100 mV/s
Número de ciclos	1 (primer ciclo)
Potencial de inicio y final	0.0 V
Repeticiones	10 veces

- **Voltametría cíclica en celda de flujo para detección de Paraquat con electrodo serigrafiado de carbono modificado con nanopartículas de zinc (Zn/CSE)**

Para la detección de Paraquat en celda de flujo con el electrodo de trabajo de Zn/CSE se realizó en un rango de potencial de (-1.3 a 0.0 V vs Ag/AgCl) en una solución electrolítica de Britton Robinson pH 5 a diferentes concentraciones (0.1ppm, 0.3ppm, 0.5ppm, 1.0ppm y 2.0ppm) y una velocidad de barrido de escaneo de potencial de 10 mV/s, se realizó un único ciclo en un potencial de inicio y final de 0.0 V, todas estas condiciones se observa en la tabla 7.

Tabla 7: Condiciones de Voltametría cíclica en celda de flujo para detección de Paraquat con NPsZn

VOLTAMETRÍA CÍCLICA	CONDICIONES
Número de estándares	5
Rango de potencial	-1.3 V a 0.0 V
Velocidad de barrido	10 mV/s
Número de ciclos	1 (primer ciclo)
Potencial de inicio y final	0.0 V
Repeticiones	10 veces

En la figura 35 se muestra el sistema armado para una caracterización electroquímica mediante voltametría cíclica en celda de flujo conectado un Potenciostato/Galvanostato, teniendo una bomba peristáltica con velocidad de flujo de 0.004667 mL/s conectada mediante tapones de gomas con sus respectivas mangueras transparentes a la celda de flujo de chorro de pared y esta celda de flujo con

el electrodo serigrafiado modificado con nanopartículas de níquel y zinc conectado con un cable conector compatible con las conexiones del Potenciostato/Galvanostato.

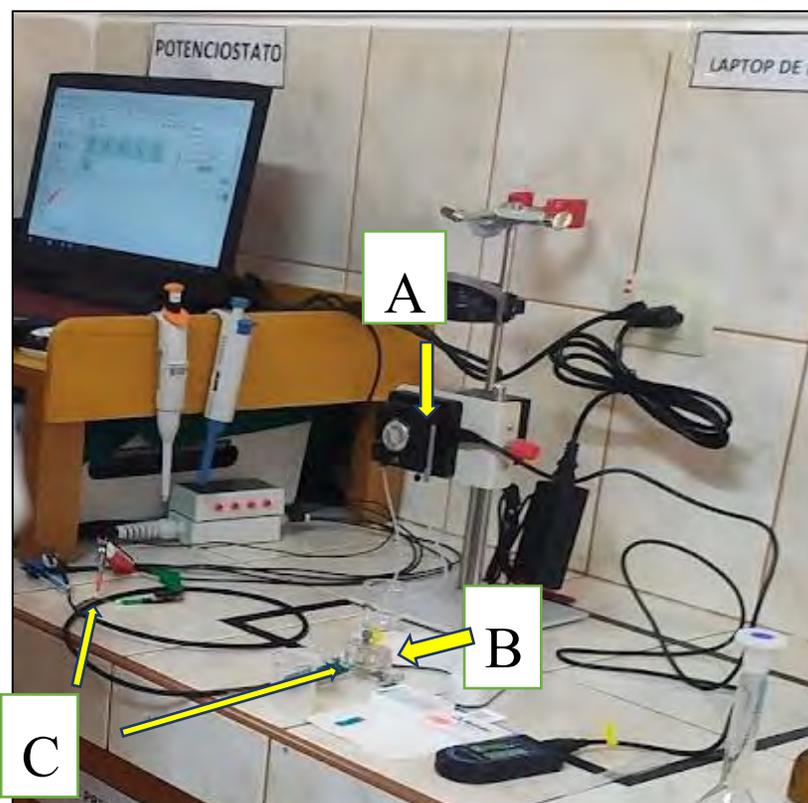


Figura 35: Sistema armado para realizar la caracterización electroquímica (VCF): A) bomba peristáltica B) Celda de flujo con electrodo serigrafiado fuente y C) cable conector compatible con el potenciostato: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de Ciencias – Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco).

En la figura 36 observamos la celda de flujo de chorro de pared de metacrilato con sistema de cierre con potentes imanes para análisis de inyección de flujo para electrodos serigrafiados de carbono DS 110 con electrodo de trabajo de carbono, electrodo auxiliar de carbono y electrodo de referencia de plata (Ag). La solución electrolítica ingresa por una de sus mangueras con tapón de goma morado y luego saliendo esta solución electrolítica por la otra manguera con tapón de goma amarillo, creando

un sistema de flujo cuando la celda esta correctamente cerrada, así la solución electrolítica fluye a través de la manguera (tapón de goma morado) pasando por la cavidad que se encuentra dentro del anillo negro de goma la cual aloja parte del electrodo serigrafiado ya modificado con las NPs sintetizadas permitiendo así, el análisis de detección del analito (Paraquat) y seguidamente la solución electrolítica en continuo sistema de flujo sigue fluyendo a través de la manguera (tapón de goma amarillo).



Figura 36: Armado de celda electroquímica de chorro de pared para un sistema de flujo. A) Electrodo serigrafiado de carbono fuente: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de Ciencias – Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco).

## 2.10. ESPECTROSCOPIA DE INPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Para la identificación del Paraquat mediante espectroscopía de impedancia electroquímica se utilizó un potenciostato/galvanostato AUTOLAB 128N, el cual debe estar programado con el módulo de analizador de frecuencia FRA 32M. Como electrodo de trabajo se utilizó Ni/CGE y Zn/CGE, como electrodo auxiliar se tiene al alambre de platino y como electrodo de referencia se usó Ag/AgCl, en una solución electrolítica buffer Britton-Robinson controlando a un pH de 5 y 7 para NPsZn y NPsNi respectivamente y a diferentes concentraciones de Paraquat. Finalmente se analizaron e interpretaron los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos.

### **Procedimiento de calibración del equipo de espectroscopia de impedancia mediante el TEST FRA32M**

- Cargar el procedimiento de la prueba
- Entrar en la carpeta Metrohm Autolab – Nova2.X – Shared Databases – Modulo de prueba – TestFRA.nox y cargar el procedimiento Test FRA.
- Conectar a la dummy cell Autolab.
- Tener la conexión del potenciostato al circuito C de la dummy cell como se observa en la siguiente figura.
- Hacer clic al botón inicio y al terminar el test los datos medidos serán procesados.
- El equipo estará calibrado y listo para las mediciones en la celda electrolítica de tres electrodos.

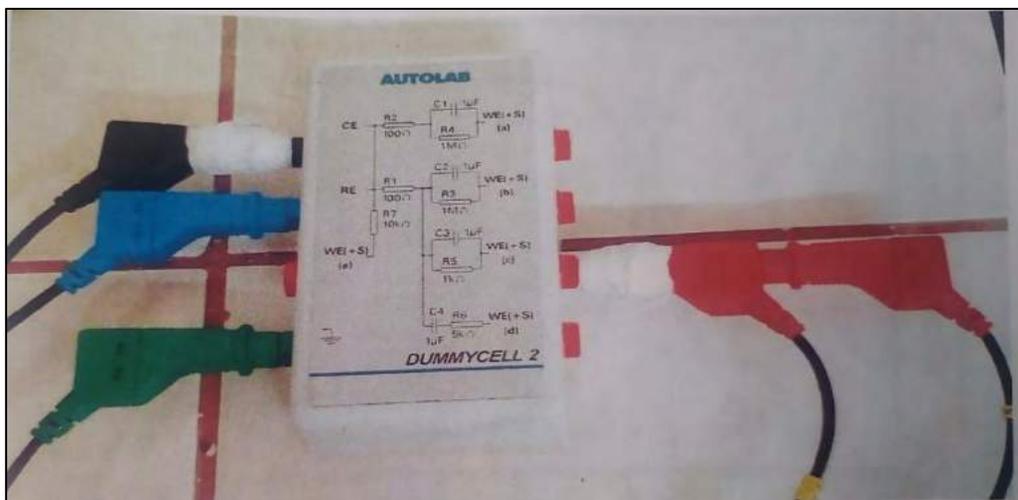
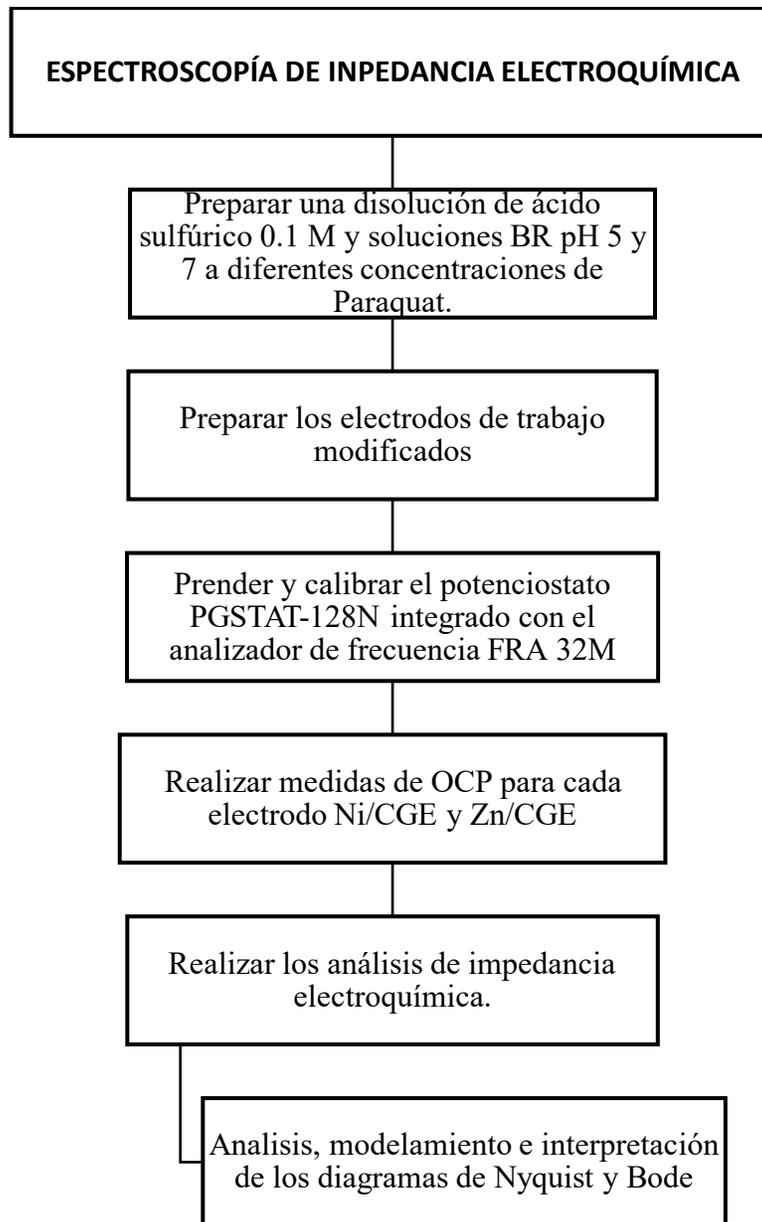


Figura 37: Calibración del potenciostato para realizar el TEST FRA32M fuente:(Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de ciencias – escuela profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco).

### Procedimiento para el análisis con espectroscopía de impedancia electroquímica

- Como solución electrolítica se prepararon soluciones acuosas de Britton Robinson pH 7 para el electrodo de Ni/CGE a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm, 1.0 ppm, 2.0 ppm, 2.5 ppm y 3.0 ppm) y soluciones acuosas de Britton Robinson pH 5 para el electrodo de Zn/CGE con diferentes concentraciones de Paraquat (0.1 ppm, 0.3 ppm, 0.5 ppm, 1.0 ppm y 2.0 ppm).
- Se realizó el burbujeo con gas de nitrógeno para eliminar el exceso de oxígeno que pueda interferir en el análisis.
- Se realizó el Test FRA 32M y el blanco del electrodo de carbón vítreo.
- Se realizó impedancia del carbón vítreo en solución electrolítica de  $H_2SO_4$  a 1.0 M, rango de frecuencia utilizado fue de 0.01 a 100000 Hz con una perturbación sinusoidal de amplitud de 10 mV y un potencial de 0.0 V vs Ag/AgCl para luego poder ser modificado con NPsNi y NPsZn.

- La celda electroquímica utilizada fue de tres electrodos con un electrodo auxiliar de alambre de platino, un electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl 3M) y un electrodo de trabajo carbón vítreo modificado con las NPsNi y NPsZn sintetizadas anteriormente.
- El rango de frecuencia utilizado fue de 0.01 a 100000 Hz con una perturbación sinusoidal de amplitud de 10 mV a un potencial de circuito abierto (OCP) vs Ag/AgCl al introducir el electrodo de trabajo en el electrolito.
- El potencial de circuito abierto (OCP) se obtuvo al realizar la prueba en el potenciostato en un tiempo de duración de 300 segundos y un intervalo de tiempo de 0.1 segundo. Obteniendo un potencial OCP de 0.19 V vs Ag/AgCl para Ni/CGE y un potencial OCP de 0.142 V vs Ag/AgCl para Zn/CGE.
- Se realizó 10 repeticiones con el fin de ser reproducible para cada una de las soluciones al realizar la espectroscopía de impedancia electroquímica, antes de cada prueba se realizó el auto calibrado del equipo.



Esquema 2: Diagrama de flujo de la espectroscopia de impedancia electroquímica

Estos análisis se realizaron en el Laboratorio del Grupo de Investigación de Electroquímica y Materiales (GIE&M) de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.

### CAPITULO III

### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 3.1. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL Y ZINC

Se puede observar en la figura 38 que las NPsNi son opacas (negro) de lado izquierdo de la figura y las NPsZn son blancas de lado derecho de la figura, se puede notar que están aglomeradas en pequeños grupos. Una de las posibles razones del aglomeramiento es que se puede deber a que las nanopartículas de sales metálicas tienden a tener propiedades magnéticas, otra de las posibles razones tiende a ser la poca actividad del agente dispersante, también el aglomeramiento puede ser a razón de presencia de impurezas.

El etiquetado, guardado y almacenado de las NPs son muy importantes por lo que se guardaron en pequeños viales con tapa hermética y se puso directo a un desecador para evitar que ganen humedad para las técnicas a usarse, como VC, DRX, TEM, VCF y EIS.



Figura 38: Nanopartículas sintetizadas de níquel y zinc rotuladas y almacenadas en viales de vidrio con tapas herméticas.

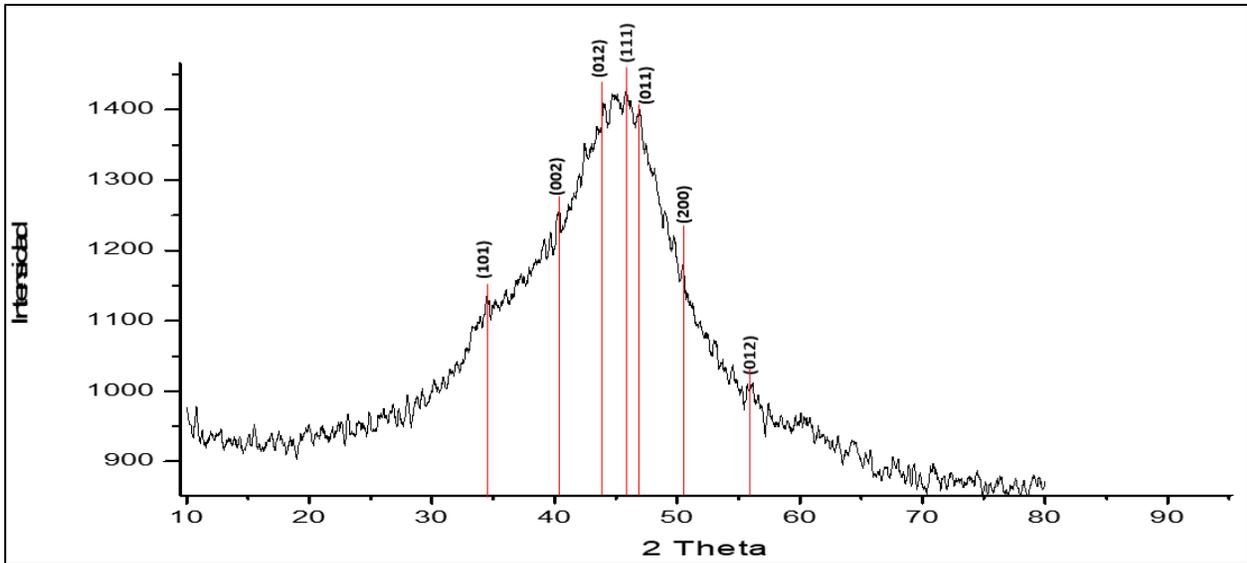
#### 3.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

### 3.2.1. RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

- **Interpretación del difractograma de NPsNi**

En la gráfica 2 se observa el difractograma de las NPsNi, donde se observan 5 picos de intensidad correspondientes a Ni<sup>0</sup> en los ángulos  $2\theta$  (44.51, 45.88, 46.86, 51.78 y 56.12), con índices de Miller (012, 111, 011, 200 y 012) y otros 2 picos de intensidad correspondiente para NiO en los ángulos  $2\theta$  (34.77, 40.34) con índices de Miller (111, 001). Además, Las NPs pueden mostrar facetas de estructuras hcp (red hexagonal) y fcc (red cúbica) contrastados con las bibliografías, (Cubillos , García , Delgado, & Giraldo, 2007), y (Morales, Ramírez, Carrillo, Martínez, & Vite, 2010) . se midieron para cada uno el ancho del pico a la altura media FWHM (Full Width at Half Maximum) con la ayuda del programa Origin Pro 8.5 obteniendo los siguientes datos de FWHM (2.36, 0.26, 0.16, 1.34, 0.43, 1.26 y 0.27) y usando la ecuación de Scherrer (Ecu. 13) se obtuvo los siguientes tamaños de NPsNi (3.54 nm, 45.56 nm, 53.39 nm, 6.39 nm, 19.78 nm, 6.98 nm y 32.47 nm) respectivamente a los ángulos  $2\theta$  y los FWHM como se observa en la tabla 9. Siendo estas estructuras policristalinas y a su vez amorfas por el ruido (Amigó, 2002) que se puede notar en el difractograma que se tuvo en la gráfica 2, en general el tiempo de análisis influye en la relación intensidad/ruido, por otro lado, gracias a la ecuación de Scherrer pudimos medir el tamaño de las NPsNi sintetizadas.

La figura 39 y la tabla 8 muestran los patrones de difracción obtenidos por International Centre for Diffraction Data JCPDS-ICDD 1955 y los autores (M. Richard et al, 2007) para níquel y óxido de níquel, los mismos que fueron comparados con el difractograma obtenido como se muestra en la gráfica 2, en los cuales se pudo observar la presencia de picos que se asemejan en las posiciones e intensidades con los patrones de los índices de Miller.



Gráfica 2 : Difractograma de la muestra de NPsNi fuente: (elaboración propia)

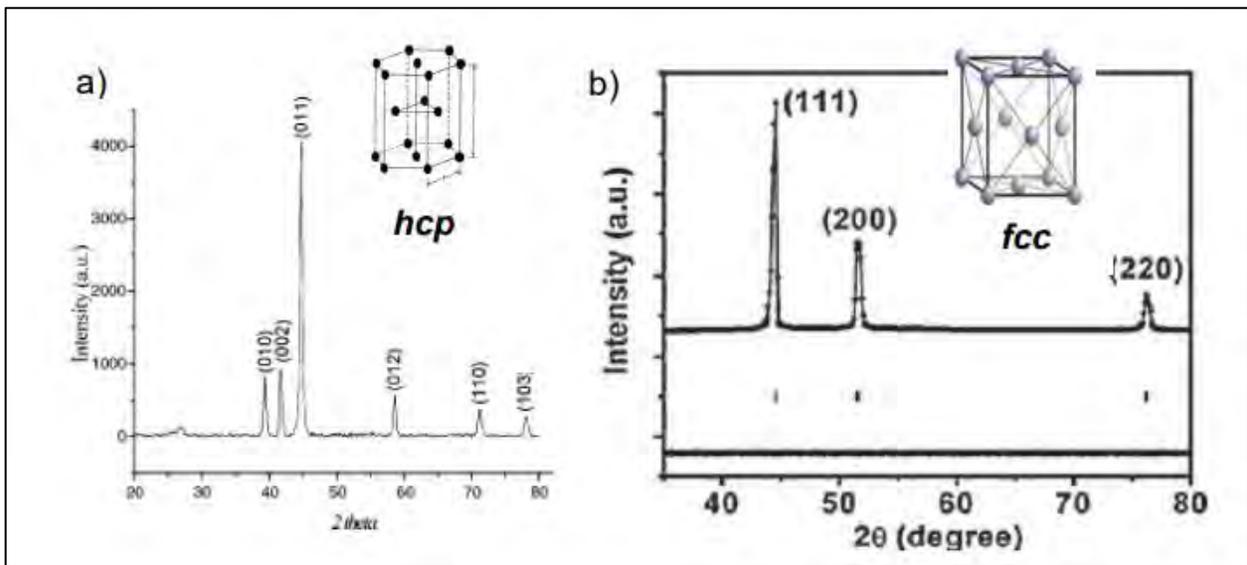


Figura 39: Patrones de difracción de rayos X para muestra de níquel en polvo fuente: (Castillo, 2015).

Tabla 8 : Ángulos de difracción principales para Ni y NiO reportados por International Centre for Diffraction Data JCPDS-ICDD 1955 fuente: (Cubillos , García , Delgado, & Giraldo, 2007).

	d Å	I	2q	h k l
Ni $\lambda = 1,5495 \text{ nm}$	2.034	100	44.505	1 1 1
	1.762	42	51.844	2 0 0
	1.246	21	76.366	2 2 0
	1.062	20	92.985	3 1 1
	1.017	7	98.466	2 2 2
NiO $\lambda = 1,5405 \text{ nm}$	2.412	60	37.248	1 0 1
	2.089	100	43.287	0 1 2
	1.477	30	62.856	1 1 0

Donde:

$\lambda$  = Longitud de onda

d Å = Ancho del pico a la altura media

I = Intensidad (en unidades arbitrarias)

2q = Angulo / 2  $\theta$

h k l = índices de Miller

### Determinación del tamaño de nanopartículas de níquel

Aplicando la ecuación de Scherrer (Ecu. 13) se obtuvo los siguientes datos de DRX para NPsNi

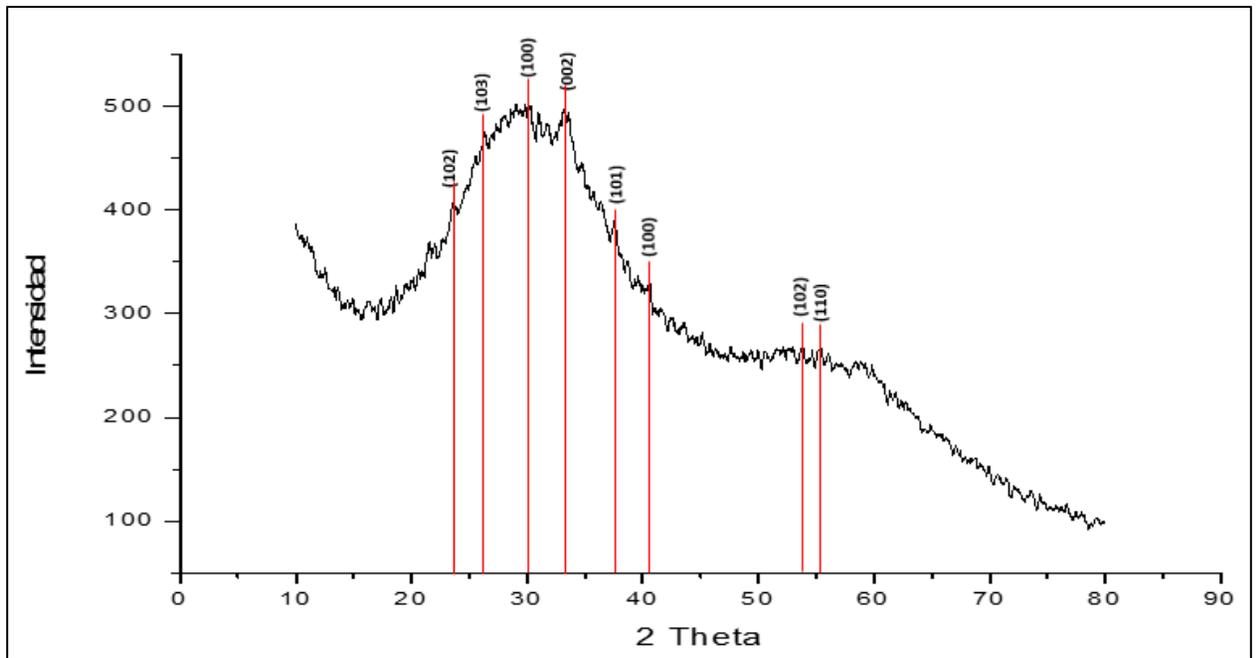
Tabla 9: Datos obtenidos de DRX para NPsNi

2 theta /ángulo	$\beta$ o FWHM	Tamaño/nm	h k l
34.52175	2.36344	3.54683556	1 1 1
40.34712	0.26443	45.5636573	0 0 2
44.51923	0.16077	53.3930116	0 1 2
45.88656	1.3482	6.3987	1 1 1
46.8615	0.43756	19.7875499	0 1 1
51.78521	1.26511	6.98024184	2 0 0
56.1209	0.27811	32.4712438	0 1 2

- **Interpretación del difractograma de NPsZn**

En la gráfica 3 se muestra el difractograma de las NPsZn, donde se observan 4 picos de intensidad característicos de Zn<sup>0</sup> en los ángulos  $2\theta$  (34.52, 38.09, 40.31 y 54.23) con índices de Miller (002, 101, 100 y 102) y 4 picos de intensidad característicos de ZnO en los ángulos  $2\theta$  (24.04, 26.58, 30.03 y 55.48) con índices de Miller (102, 103, 100 y 110), contrastados con la bibliografía (Cubillos, García, Delgado, & Giraldo, 2007) y (Aquino, Osorio, Ninan, & Torres, 2018), obteniendo para cada uno el ancho del pico a la altura media FWHM (5.03, 4.03, 2.19, 0.91, 1.42, 1.21, 1.71 y 6.04) y usando la ecuación de Scherrer (Ecu. 13) se obtuvo los siguientes tamaños de NPsZn (1.61 nm, 2.02 nm, 3.75, 9.16 nm, 5.93 nm, 6.98 nm, 5.19 nm y 1.48 nm) respectivamente a los ángulos  $2\theta$  y los FWHM como se observa en la tabla 11. Siendo estas estructuras policristalinas y también amorfas por el ruido en el difractograma de NPsZn (Amigó, 2002) que se puede notar en el difractograma que se tuvo en la gráfica 3, en general el tiempo de análisis influye en la relación intensidad/ruido, por otro lado, gracias a la ecuación de Scherrer pudimos medir el tamaño de las NPsZn sintetizadas.

La tabla 10 y la figura 40 muestra los patrones de difracción obtenidos por International Centre for Diffraction Data JCPDS-ICDD 1955 y los autores (Aquino, Osorio, Ninan, & Torres, 2018) para zinc y óxido de zinc, los mismos que fueron comparados con nuestro difractograma de NPsZn obtenido como se muestra en la gráfica 3, donde se observa la presencia de picos que correlacionan bien en las posiciones e intensidades con los patrones de Zn y ZnO de los índices de Miller.



Gráfica 3: Difractograma de la muestra de NPsZn. Fuente: (elaboración propia)

Tabla 10: Ángulos de difracción principales para Ni y NiO reportados por International Centre for Diffraction Data JCPDS-ICDD 1955 fuente: (Cubillos , García , Delgado, & Giraldo, 2007)

	<b>d Å</b>	<b>l</b>	<b>2θ</b>	<b>h k l</b>
Zn $\lambda = 1,5406 \text{ nm}$	2.091	100	43.232	1 0 1
	2.473	53	36.298	0 0 2
	2.308	40	38.994	1 0 0
	1.687	28	54.336	1 0 2
	1.342	25	70.058	1 0 3
	2.338	100	38.473	1 1 1

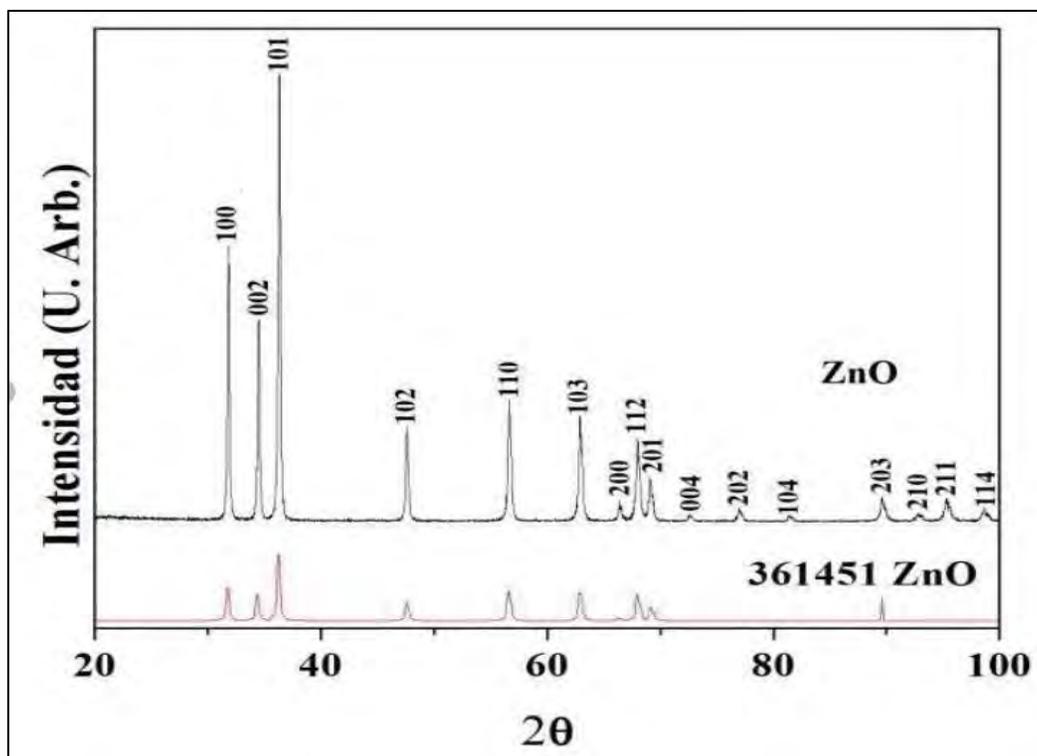


Figura 40. Patrón de Difractograma de ZnO fuente: ((Aquino, Osorio, Ninan, & Torres, 2018))

### Determinación del tamaño de NPsZn

Aplicando la ecuación de scherrer se obtuvo los siguientes datos de DRX para NPsZn

Tabla 11: Datos obtenidos de DRX para NPsZn

2 $\theta$ /ángulo	FWHM	Tamaño/nm	h k l
24.042	5.03704	1.61479	1 0 2
26.5819	4.03763	2.02171	1 0 3
30.034	2.191	3.754079	1 0 0
34.289	0.91191	9.16780401	0 0 2
38.094	1.42051	5.93275121	1 0 1
40.3155	1.21212	6.98169	1 0 3
54.236	1.7196	5.190433	1 0 2
55.4823	6.048	1.484126	1 1 0

### 3.3. RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

#### 3.3.1. CARACTERIZACIÓN POR TEM DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL (NPSNI)

En la figura 41 se observan las imágenes TEM de las NPsNi a escalas de 100 nm y 50 nm, distribuidas heterogéneamente sobre la malla de cobre con holey carbon, donde se puede observar las NPs dispersas y agrupadas en otras zonas. También, se puede notar que las NPsNi son de diferentes tamaños. Estos conglomerados de tamaños grandes son consecuencia de la aglomeración entre las NPs y de posibles impurezas que aún permanecen y deben ser eliminadas.

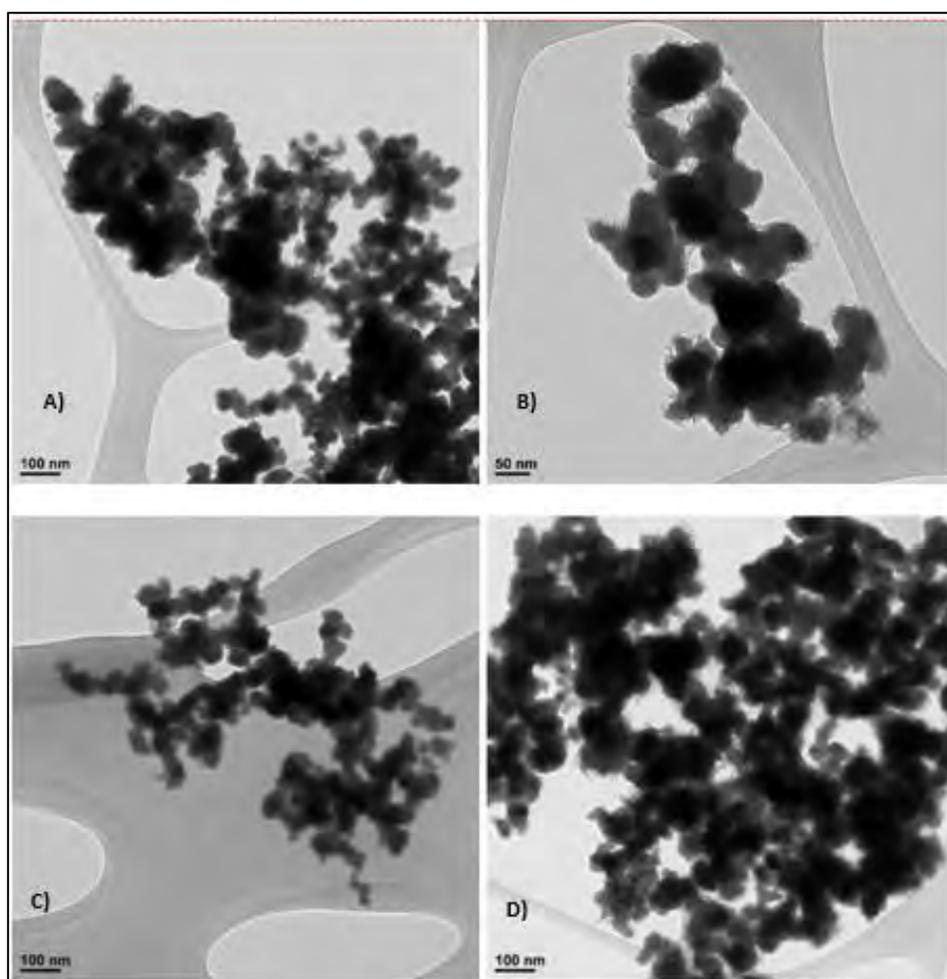
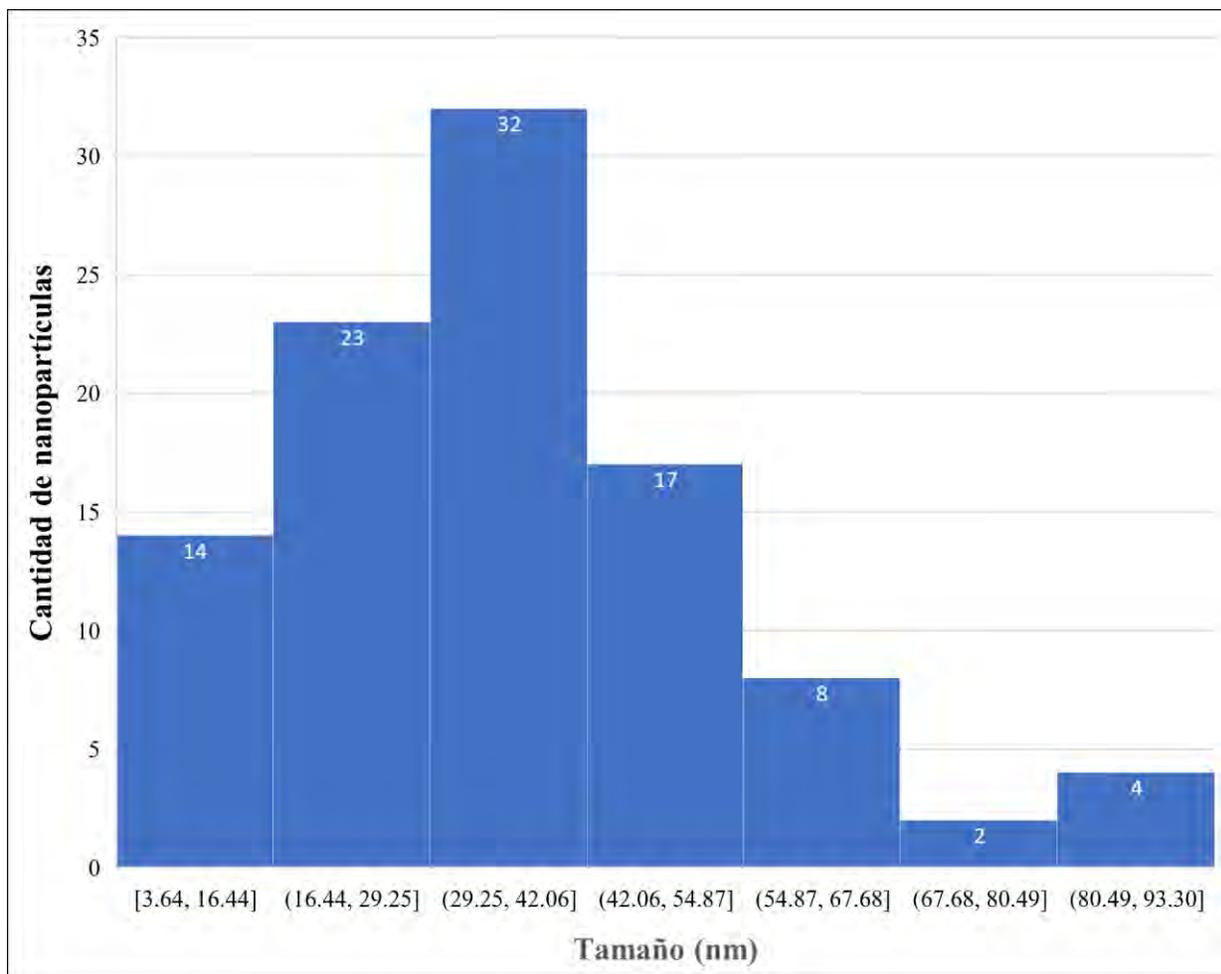


Figura 41: Micrografías TEM de NPsNi a diferentes escalas (A, C Y D) 100nm y B) 50 nm.

Se determinó el rango de tamaños de 100 NPsNi que varían de 3 a 94 nm como se observa en la gráfica 4. De la misma gráfica podemos indicar la presencia de NPsNi en rango de tamaños entre 16.44 nm a 42.06 nm en mayor proporción y en rangos de tamaños de 67.68 nm a 93.3 nm en menores proporciones, todos estos tamaños fueron determinados usando el software de ImageJ tomando en cuenta 100 NPsNi analizadas.



Gráfica 4: Distribución de tamaños nanométricos (nm) de las Ni/CGE.

### 3.3.2. CARACTERIZACIÓN POR TEM DE NANOPARTÍCULAS DE ZINC

En la figura 42 se observan las imágenes TEM de las nanopartículas de zinc a escalas de 5 nm, 20 nm, 100 nm y 200 nm, distribuidas heterogéneamente sobre la malla de cobre con holey carbon, donde se puede ver las nanopartículas de zinc dispersas y agrupadas en otras zonas. También, se puede notar que las NPsZn son de diferentes tamaños. Se Observó conglomerados de que son consecuencia de la aglomeración entre las mismas NPs y de posibles impurezas que aún permanecen y deben ser eliminadas.

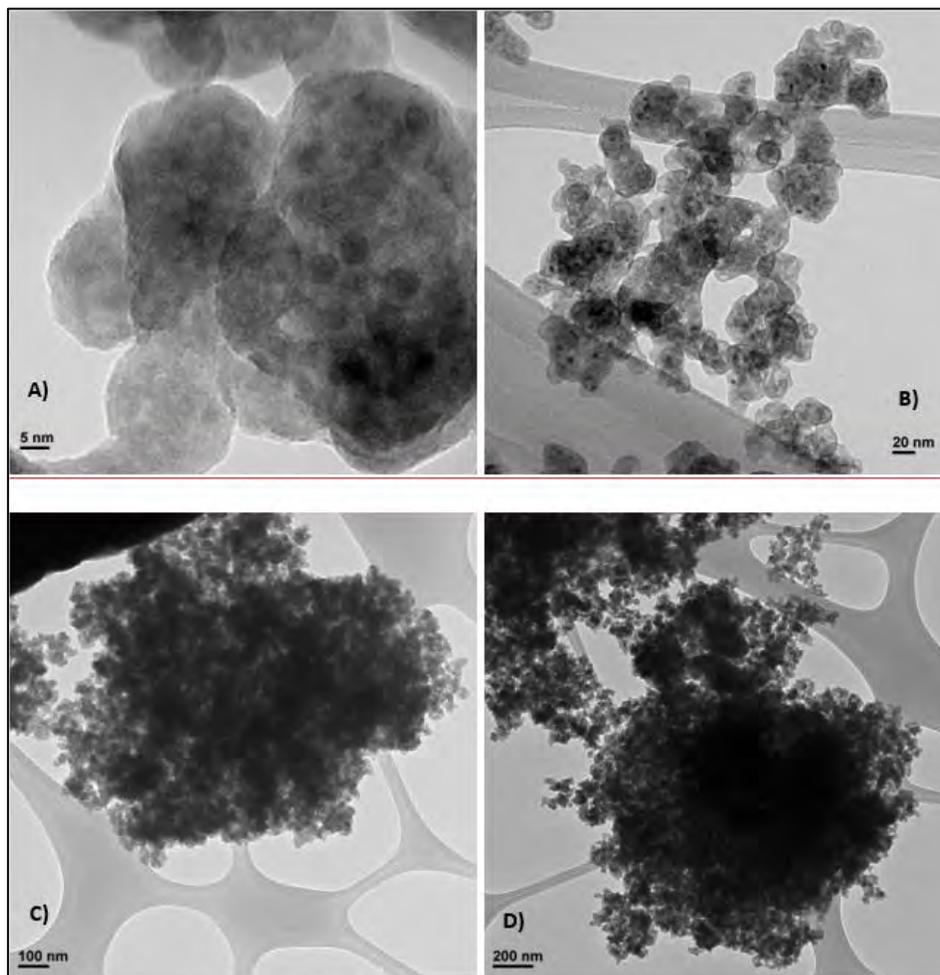
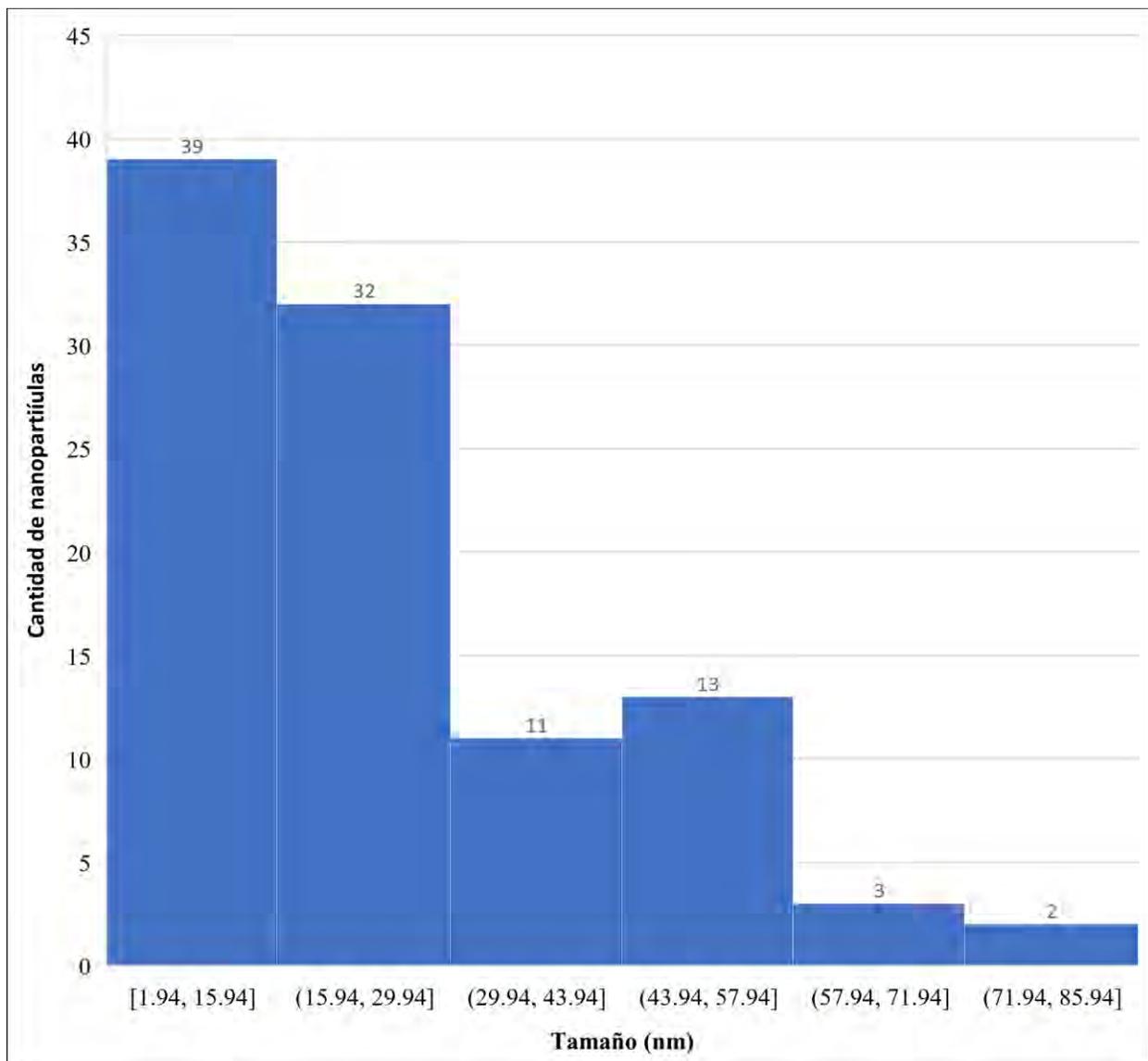


Figura 42: Micrografía TEM de NPsZn a escalas diferentes A) 5nm, B) 20 nm, C) 100 nm y D) 200 nm.

Se determinó el rango del tamaño de 100 NPsZn que varían de 1.94 a 86 nm como se observa en la gráfica 5. De la gráfica 5 se puede indicar la presencia de NPsZn en rango de tamaños entre 1.94nm a 29.94 nm en mayor proporción y en rangos de tamaños de 57.94nm a 85.94 nm en menores proporcione, estos tamaños se determinaron usando el software de ImageJ tomando en cuenta 100 NPs analizadas.



Gráfica 5: Distribución de tamaños de las nanopartículas de zinc (elaboración propia)

### **3.4. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS CON LAS NANOPARTÍCULAS DE NI Y ZN**

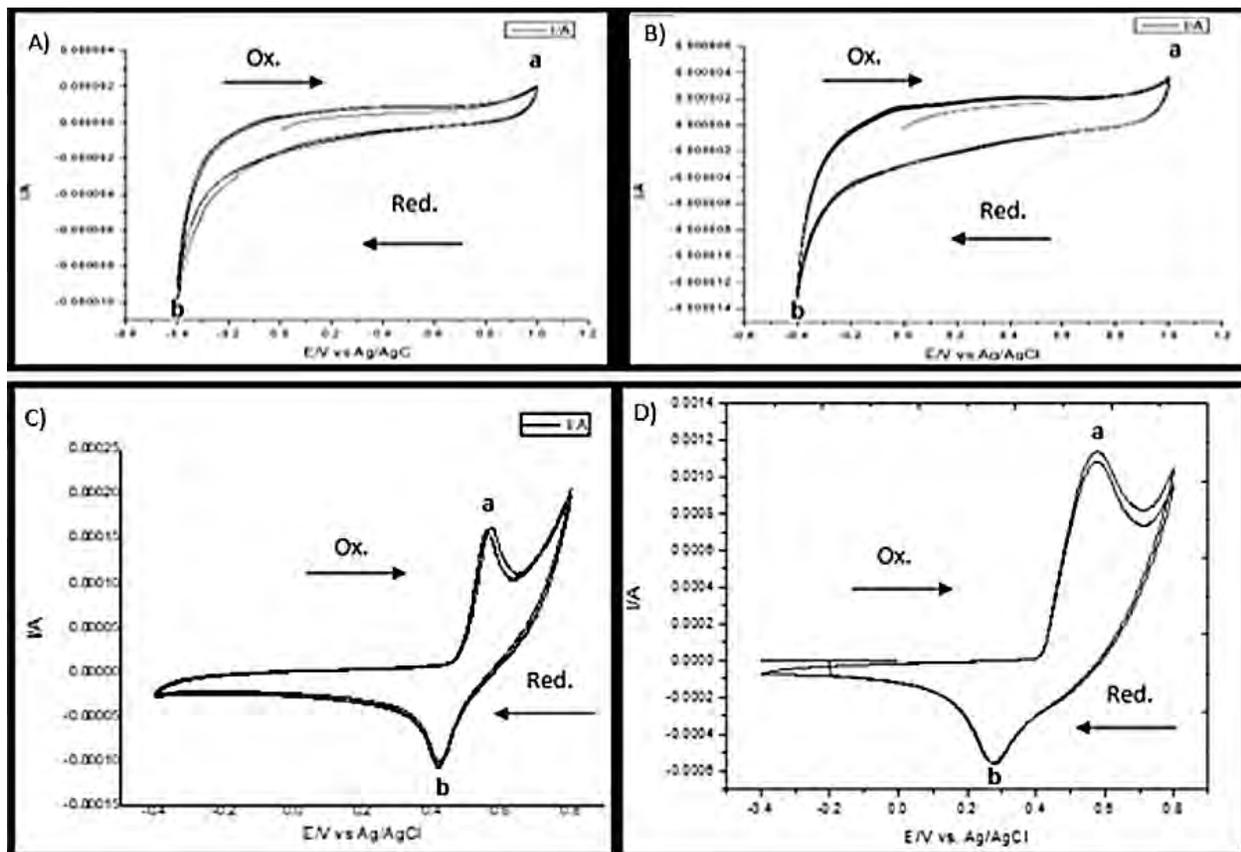
#### **3.4.1. CARACTERIZACIÓN DE CGE Y NI/CGE EN SOLUCIÓN DE MEDIO BÁSICO (NAOH 0.1M)**

En la gráfica 6 se muestran voltamogramas de los electrodos Ni/CGE y CGE a diferentes velocidades 0.1V/s y 0.25V/s de las cuales podemos interpretar:

En la gráfica 6A y 6B para caracterización de CGE, se observa que los picos de corriente de oxidación y reducción del electrolito soporte NaOH 0.1 M en respuesta de la generación de oxígeno (a) en el CGE actuando como ánodo en un potencial de 1.0 V y generación hidrógeno (b) en el electrodo de alambre de platino actuando como cátodo en un potencial de -0.4 V, esto ocurre debido a que en la superficie de los electrodos se generan reacciones al aplicar un potencial positivo o un potencial negativo, teniendo en cuenta que a mayor velocidad de barrido los picos de generación de oxígeno (a) e hidrógeno (b) tienen mayor intensidad de corriente y entonces se puede concluir que el CGE en el intervalo de pico de corriente de oxidación que empieza en 0.8 V a el intervalo de pico de corriente de reducción que empieza en -0.1 V está en una ventana de potencial donde el electrolito soporte NaOH 0.1 M no genera oxidación o reducción con respecto al electrodo de trabajo, confirmando que el CGE está limpio y puede ser modificado con NPsNi.

La gráfica 6C y 6D permiten interpretar la caracterización por voltametría cíclica del electrodo de carbón vitreo modificado con NPsNi, notando la intensidad del pico de corriente anódico y del pico de corriente catódico de Ni/CGE en ambos Voltamogramas, teniendo en cuenta que a menor velocidad de barrido la intensidad de los picos de corriente de oxidación y reducción de Ni/CGE son mayores. Se tiene la intensidad de pico de corriente de oxidación de Ni/CGE en el punto (a) en

un potencial de 0.57 V donde el níquel se oxida al aplicar un potencial positivo pasando de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{3+}$  y a una intensidad de pico de corriente de reducción que se observa en el punto (b) en un potencial de 0.41 V donde el níquel se reduce al aplicar un potencial negativo pasa de  $\text{Ni}^{3+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$ , como indica Edgar Sierra y compañía (Sierra E. , Méndez, Sarria, & Cortés, 2008).



Gráfica 6: Voltamogramas cíclicos de A) CGE 5 ciclos; velocidad de barrido de 0.1 V/s B) CGE 3 ciclos; velocidad de barrido de 0.25 V/s C) Ni/CGE 5 ciclos; velocidad de barrido de 0.1 V/s y D) Ni/CGE 3 ciclos; velocidad de barrido de 0.25 V/s. todos los Voltamogramas en solución electrolítica de NaOH 0.1 M

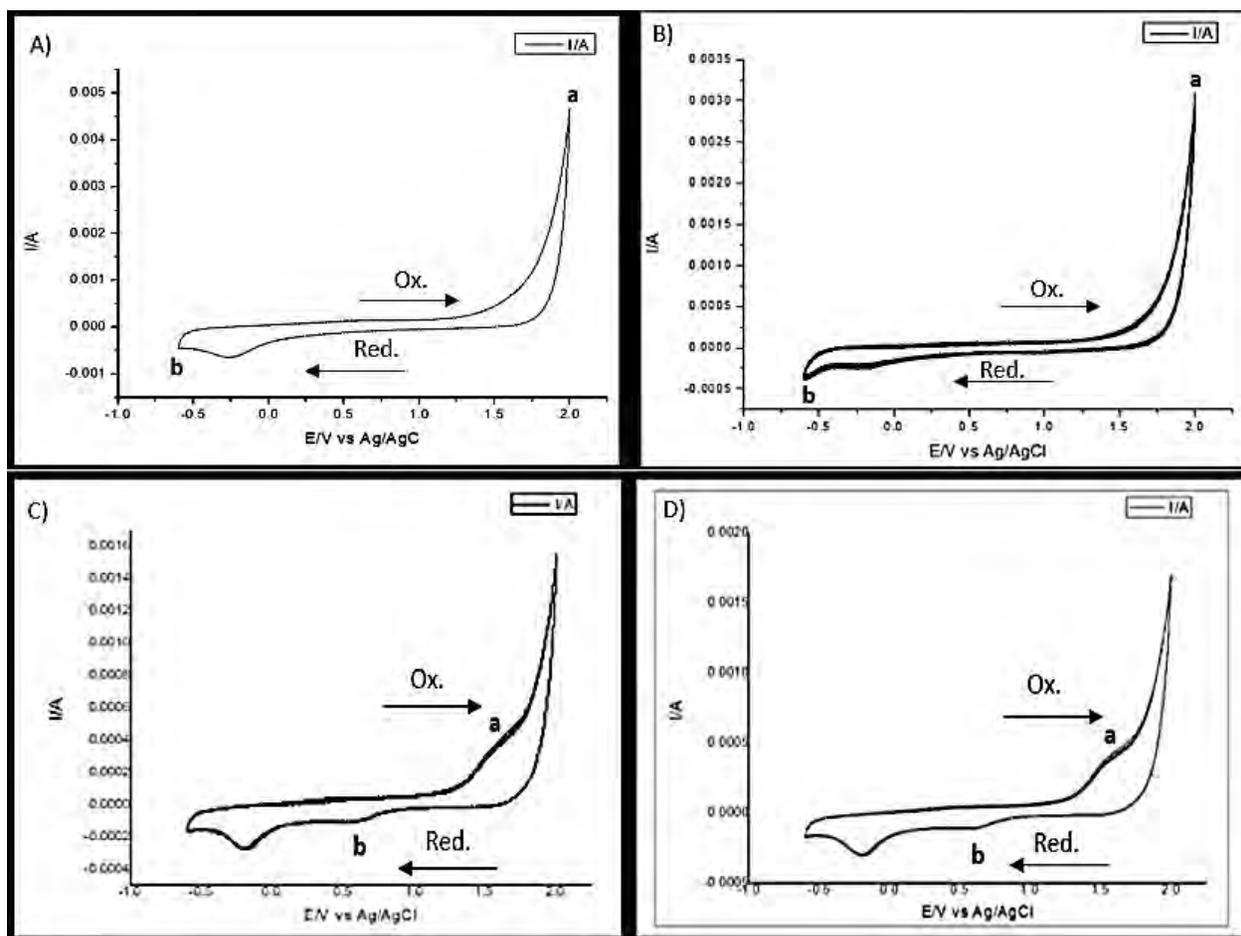
### 3.4.2. CARACTERIZACIÓN DE CGE Y Zn/CGE EN SOLUCIÓN MEDIO ÁCIDO ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1M)

En la gráfica 7 se muestran voltamogramas de los electrodos CGE y Zn/CGE a dos diferentes velocidades 0.1V/s y 0.25V/s en solución electrolítica  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M de las cuales se pueden interpretar:

En la gráfica 7A y 7B para caracterización de CGE se observa que los picos de corriente de oxidación y reducción del electrolito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M en respuesta de la generación de oxígeno (a) en el CGE actuando como ánodo en un potencial de 2.0 V y generación de hidrógeno (b) en el electrodo de alambre de platino actuando como cátodo en un potencial de -0.6 V, esto ocurre debido a que en la superficie de los electrodos se generan reacciones al aplicar un potencial positivo o un potencial negativo, teniendo en cuenta que a mayor velocidad de barrido los picos de generación de oxígeno (a) e hidrógeno (b) tienen menor intensidad de corriente, también podemos analizar un pico de corriente en el lado negativo a un potencial de -0.3 V aparentemente siendo la reducción de una especie del electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M, entonces se puede concluir que el electrodo de carbón vitreo en el intervalo de pico de corriente de oxidación que empieza en 1.5 V a el intervalo de pico de corriente de reducción que empieza en -0.15 V está en una ventana de potencial donde el electrolito soporte no genera oxidación o reducción con respecto al electrodo de trabajo, confirmando que el CGE está limpio y puede ser modificado con NPsZn.

La gráfica 7C y 7D permiten interpretar la caracterización por voltametría cíclica del electrodo de carbón vitreo modificado con NPsZn, notando la intensidad del pico de corriente anódico y del pico de corriente catódico de Zn/CGE en ambos Voltamogramas, teniendo en cuenta que a menor velocidad de barrido la intensidad de los picos de corriente de oxidación y reducción de Zn/CGE son mayores. Se tiene la intensidad de pico de corriente de oxidación de Zn/CGE en el punto (a) en

un potencial de 1.5 V donde el zinc se oxida al aplicar un potencial positivo pasando de  $Zn^0$  a  $Zn^{2+}$  y a una intensidad de pico de corriente de reducción que se observa en el punto (b) en un potencial de 0.6 V donde el zinc se reduce al aplicar un potencial negativo pasa de  $Zn^{2+}$  a  $Zn^0$ , también notamos que el pico de corriente de reducción que aparece en las figuras anteriores ahora aparece con más intensidad en -0.3 V, esto puede ser debido a la reducción de una especie de  $H_2SO_4$  0.1 M con ayuda de las NPsZn, basándonos en los numerosos estudios que se realizaron con óxido de zinc según los autores Huey Goh y compañía (Huey, Rohana, & Muhammad, 2011), Diana Díaz y compañía (Díaz, Kramer, Traid, Méndez, & Ares, 2018) y Daniela Badillo (Badillo, 2016).



Gráfica 7: Voltamogramas cíclicos de A) CGE 5 ciclos; una velocidad de barrido de 0.1 V/s B) CGE 3 ciclos; una velocidad de barrido de 0.25 V/s C) Zn/CGE 5 ciclos; una velocidad de barrido de 0.1 V/s y D) Zn/CGE 3 ciclos; una velocidad de barrido de 0.25 V/s.

### **3.5. RESULTADOS DE LA DETECCIÓN DEL PARAQUAT POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA, VOLTAMETRÍA CÍCLICA EN CELDA DE FLUJO Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.**

A fin de realizar el análisis para detección electroquímica fue necesario calibrar el Potenciostato/Galvanostato realizando la prueba DUMMY CELL con el programa Diagnostics 2.1, que es la manera de asegurar que las conexiones de todo el equipo sean óptimas para su uso como se muestra en la figura 35.

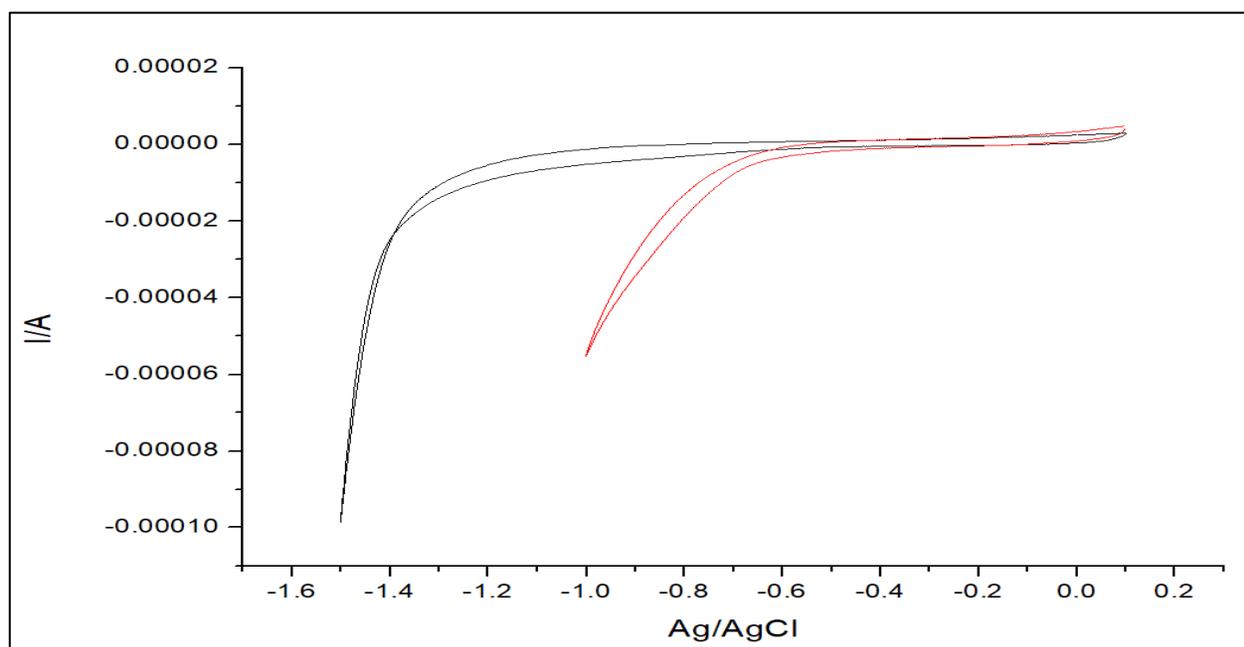
Para los análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica se calibró con el Tes FRA-32M utilizando la DUMMY CELL conectado con el Potenciostato/Galvanostato marca Autolab PGSTAT 128N que se muestra en la figura 37.

#### **3.5.1. RESULTADOS DE DETECCIÓN DE PARAQUAT CON NI/CGE MEDIANTE VOLTAMETRÍA CÍCLICA**

En la gráfica 8 se observa los voltamogramas de CGE y Ni/CGE en solución electrolítica Britton Robinson en un pH de 7, se ve que el voltamograma para CGE (voltamograma de línea continua color negro) en un rango de potencial de (-1.5 V a 0.1 V), presentando un pico de corriente de reducción que comienza en -1.2 V por la generación de hidrogeno al aplicar un potencial negativo , pero se observa que no tiene presencia de alguna intensidad de corriente de otra especie en una ventana de potencial de 1.2 V a 0.1 V o alguna interferencia a una velocidad de barrido de 0.1 V/s, también se observa el voltamograma para Ni/CGE (voltamograma de línea continua color rojo) en un rango de potencial -1.0 V a 0.1 V, de igual manera notamos presencia de un pico de corriente de corriente de reducción que comienza en -0.5 V por la generación de hidrogeno al aplicar un potencial negativo, pero se observa que no tiene ninguna intensidad de pico de corriente

de oxidación o reducción a una velocidad de barrido de 0.1 V/s en una ventana de potencial de -0.5 V a 0.1V.

Es importante hacer mención en el voltamograma de Ni/CGE mostrado en la gráfica 8, al no presentar ningún pico de oxidación o reducción en una ventana de potencial de -0.7 V a 0.1V es óptimo para continuar la detección de Paraquat en las pruebas de voltametría cíclica con Ni/CGE en solución electrolítica de Britton Robinson pH 7 a diferentes concentraciones de Paraquat



Gráfica 8: Voltamograma cíclico de CGE (VC línea continua negra) a un potencial de (-1.5 V a 0.1V), Voltamograma cíclico de Ni/CGE (línea continua roja) en un rango de potencial (-1.0 V a 0.1 V), ambos voltamogramas en BR pH de 7, con 1 ciclo de escaneo y una velocidad de barrido de 0.1V/s.

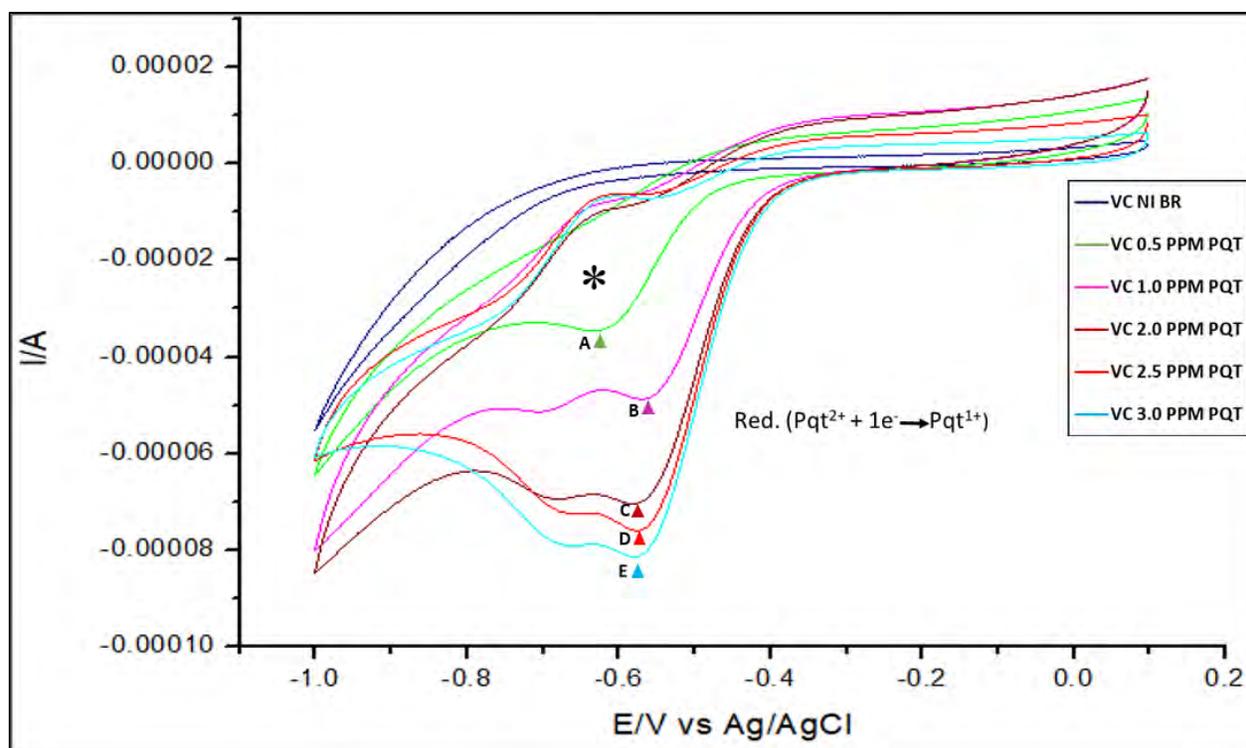
Se seleccionó un pH de trabajo de 7 observando los Voltamogramas de CGE y Ni/CGE en una solución de Britton Robinson a pH de 7 en la gráfica 8. El comportamiento electroquímico de la detección de Paraquat se evaluó en la solución electrolítica de trabajo ya mencionada en un rango de concentraciones de 0.5 ppm a 3.0 ppm de Paraquat y este procedimiento repetido 10 veces en cada concentración donde se obtuvo el promedio de potencial e intensidad de pico de corriente de

reducción de cada uno y se graficó el primer voltamograma de cada concentración en la gráfica 9, se observó un comportamiento de reproducibilidad como se observa en el anexo 1.

Los potenciales promedio de pico de corriente de reducción de detección de Paraquat en solución electrolítica Britton Robinson pH 7 a concentraciones de 0.5 a 3 ppm de Paraquat obtenidos en la gráfica 9 son: A (-0.615 V) de una concentración de 0.5 ppm (línea verde), B (-0.555 V) de una concentración de 1.0 ppm (línea rosada), C (-0.559 V) de una concentración de 2.0 ppm (línea granate), D (-0.556 V) de una concentración de 2.5 ppm (línea roja) y E (-0.557 V) de una concentración de 3.0 ppm (línea celeste) pasando de  $\text{Pqt}^{2+}$  a  $\text{Pqt}^+$ , por otro lado se observa la presencia de un segundo pico de corriente de reducción (Alza, Garcia, & Chaparro , 2016) en potenciales que varían entre -0.685 V a -0.71 V a partir de la concentración de 1.0 ppm a 3.0 ppm pasando de  $\text{Pqt}^+$  a  $\text{Pqt}^0$ , para nuestra detección con el electrodo Ni/CGE tomamos en cuenta solo el primer pico de corriente al tener mayor intensidad y sensibilidad siendo contrastado con otros reportes, presenta una similitud de potenciales de reducción mediante la técnica electroquímica de voltametría de onda cuadrada en la detección de el herbicida Paraquat -0.545 V y -0.7 V (Alza, Garcia, & Chaparro , 2016). Según lo reportado por Souza y Machado (2005) en su trabajo de investigación hallaron potenciales de reducción para el Paraquat en -0.60 V y -1.40 V, mediante el empleo de microelectrodos de oro en medio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a pH 5 por la técnica de voltametría de onda cuadrada, en otro trabajo de investigación mediante voltametría de onda cuadrada hallaron Paraquat en potenciales de reducción de -0.64 y -0.94 V. (Monk et al. 1999), también estudiaron el comportamiento electroquímico del Paraquat empleando electrodo de carbón vítreo en medio acuoso con la técnica electroquímica de voltametría cíclica detectando dos picos de reducción en potenciales de -0.70 V y -1.2 V, según lo indicado por los autores.

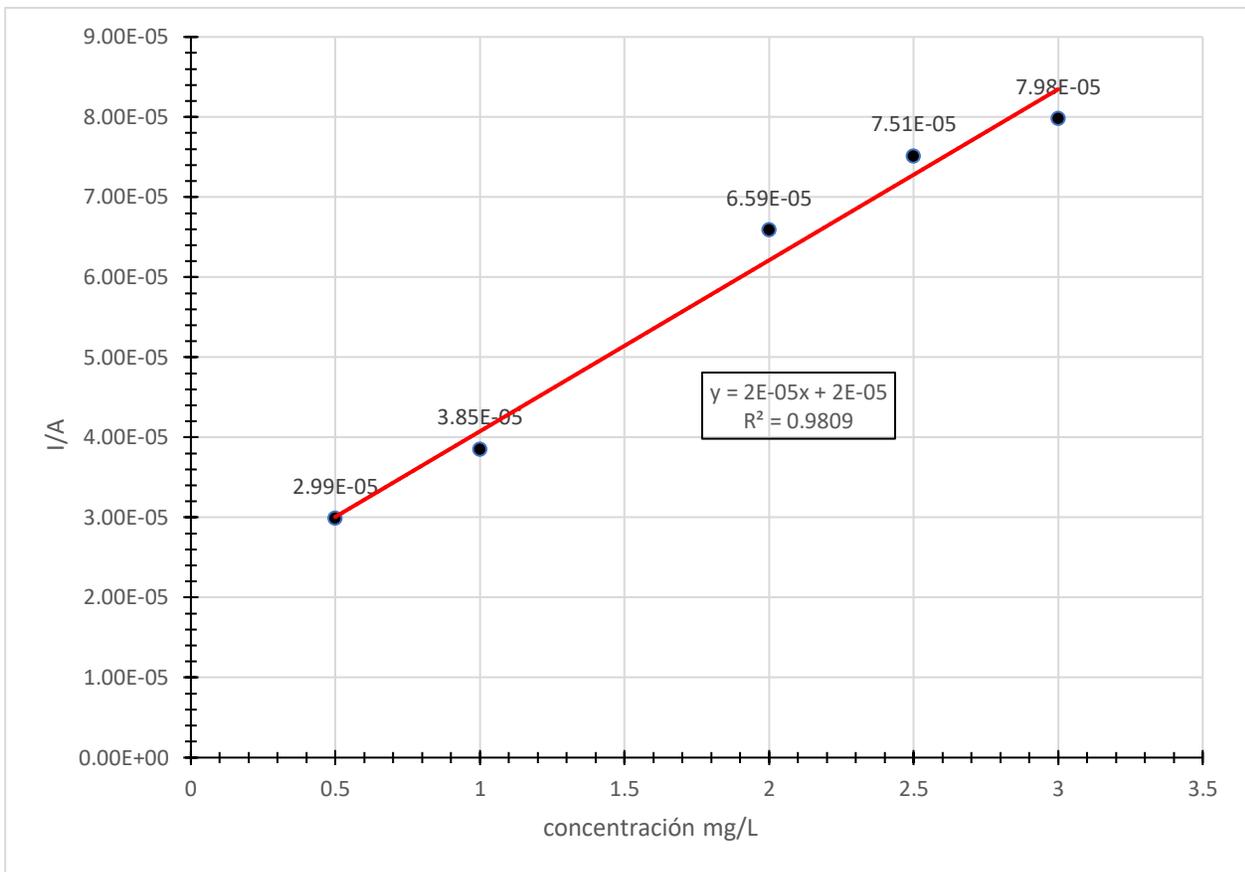
En la gráfica 9 se observa que los potenciales de reducción para la determinación cuantitativa del Paraquat fueron tomados en el pico de reducción máximo de la intensidad de corriente promedio de cada concentración analizada, como se observa la intensidad de los picos de reducción es mayor cuando la concentración de Paraquat va en aumento en solución electrolítica de Britton Robinson en pH de 7.

De la gráfica 9 generada por los Voltamogramas (I/A vs (E/V vs Ag/AgCl)) con electrodo Ni/CGE nos permitió medir la intensidad de corriente máxima de los picos de reducción de cada concentración de Paraquat disuelto en solución electrolítica de Britton Robinson de pH 7 las cuales son. A) 29.93 uA en concentración de 0.5 ppm (línea verde), B) 38.53 uA en concentración de 1.0 ppm (línea rosada), C) 65.92 uA en una concentración de 2.0 ppm (línea granate), D) 75.15 uA en una concentración de 2.5 ppm (línea roja) y E) 79.84 uA en una concentración de 3.0 ppm (línea celeste).



Gráfica 9: Voltamograma cíclico de Ni/CGE en BR pH de 7 sin presencia de Paraquat (línea azul) y a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm a 3.0 ppm) (líneas de colores) en un potencial de barrido de -1.0 V a 0.1 V con un ciclo de escaneo en cada una de las concentraciones y una velocidad de barrido de 0.1V/s.

Se graficó la curva de calibración en Excel (intensidad de corriente I/A vs concentración ppm) obteniendo en el eje Y las intensidades de corrientes (29.93  $\mu$ A, 38.53  $\mu$ A, 65.92  $\mu$ A, 75.15  $\mu$ A y 79.84  $\mu$ A) y en el eje X las concentraciones de Paraquat en solución Britton Robinson (0.5ppm, 1.0 ppm, 2.0 ppm, 2.5 ppm y 3.0 ppm) respectivamente, al graficar la curva de calibración de la detección de Paraquat con electrodo de Ni/CGE se obtiene los datos de regresión lineal ( $Y = 2E-05x + 2E-05$ ) y el coeficiente de correlación ( $R^2 = 0.9809$ ), como se puede verificar en la gráfica 11.



Gráfica 10: Curva de calibración de detección de Paraquat con Ni/CGE en solución electrolítica BR pH 7 a diferentes concentraciones de Paraquat.

En la tabla 12 se tiene los datos de concentración de Paraquat (ppm) en solución Britton Robinson pH 7 e intensidad de corriente (uA) de los picos de corriente de reducción de la detección de Paraquat extraídos de la gráfica 10.

Tabla 12: Concentración de Paraquat en solución electrolítica Britton Robinson (0.5 a 3.0 ppm) / intensidad de corriente de los picos de reducción de la detección de Paraquat ( $\mu\text{A}$ ).

Concentración PPM	Intensidad de picos ( $\mu\text{A}$ )
0.5 ppm	29.9314286 $\mu\text{A}$
1.0 ppm	38.531792 $\mu\text{A}$
2.0 ppm	65.928571 $\mu\text{A}$
2.5 ppm	75.15625 $\mu\text{A}$
3.0 ppm	79.8411765 $\mu\text{A}$

Despejando de la ecuación de Randles – Sevcik (Ecu. 3, Pg. 66) se obtiene los datos de concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) que actúa sobre la superficie del Ni/CGE, esta interacción depende de la concentración de Paraquat disuelto en el electrolito de soporte Britton Robinson. Así mismo, se calculó las concentraciones reales (ppm) de Paraquat disueltas en el electrolito soporte con la ecuación de la regresión lineal ( $Y = 2 \text{ E-}05 x + 2 \text{ E-}05$ ) generada de la curva de calibración como se observa en la gráfica 10, estos datos de concentraciones se observan en la tabla 13.

Entonces la tabla 13 presenta datos de 2 concentraciones que se relacionan según la cantidad de Paraquat disuelto en la solución electrolítica de Britton Robinson pH 7 para Ni/CGE, del lado izquierdo de la tabla 13 tenemos las concentraciones ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) de la especie electroactiva que es la interacción entre las NPsNi con el electrolito indicándonos la detección de Paraquat que obtuvimos con la ecuación de Randles – Sevcik y del lado derecho de la tabla 13 tenemos las concentraciones reales (ppm) de Paraquat que obtuvimos con la ecuación de la regresión lineal que se relaciona con la interacción con las concentraciones de la especie electroactiva .

Tabla 13: Concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) / concentración real

c = concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ )	Concentración real PPM
1.4E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	0.49194611 ppm
1.8 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	0.89449062 ppm
3.08 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	2.17681119 ppm
3.5 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	2.60871753 ppm
3.7 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	2.82799796 ppm

La cuantificación del Paraquat permitió presentar los atributos determinados de la detección de Paraquat con Ni/CGE mediante Voltametría cíclica en solución electrolítica de Britton Robinson con pH de 7 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm a 3.0 ppm) como se presenta a continuación en la tabla 14.

Para el número de estándares se preparó 5 soluciones en solución electrolítica de Britton Robinson pH 7 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm, 1.0 ppm, 2.0 ppm, 2.5 ppm y 3.0 ppm), de estas concentraciones se establece el rango lineal que es de 0.5 ppm a 3.0 ppm.

Se obtuvo la regresión lineal, el coeficiente de correlación y la sensibilidad mediante el manejo del programa de Excel al realizar la curva de calibración intensidad (amperios) vs concentración (ppm o mg/L), teniendo como resultado de coeficiente de correlación ( $R^2 = 0.9809$ ), se obtuvo la regresión lineal ( $y = 2 \text{ E-}05 x + 2 \text{ E-}05$ ) y de esta ecuación tenemos el resultado de la sensibilidad expresado en intensidad vs concentración de Paraquat (I/ppm) que es igual a la pendiente teniendo como resultado  $2.0 \text{ E-}05$  (I/ppm).

Para el resultado de límite de detección se tiene que:

$$\text{Límite de detección} = \frac{3 \times \text{desviación estandar}}{\text{pendiente}} \quad (\text{Ecu. 14}) \quad (\text{Quino et al, 2007})$$

dando como resultado límite de detección = 154.46  $\mu\text{g/L}$  y para el resultado de límite de cuantificación se tiene que

$$\text{Límite de cuantificación} = \frac{10 \times \text{desviación estándar}}{\text{pendiente}} \quad (\text{Ecu. 15}) \quad (\text{Quino et al, 2007})$$

dando como resultado límite de cuantificación = 514.86  $\mu\text{g/L}$ .

Tabla 14: Atributos obtenidos de la detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat con Ni/CGE

ATRIBUTO	PARAQUAT
Número de estándares	5
Rango lineal (ppm)	0.5 – 3.0
Regresión lineal	$y = 2 \text{ E-}05 \text{ x} + 2 \text{ E-}05$
Coefficiente de correlación	$R^2 = 0.9809$
Límite de detección ( $\mu\text{g/L}$ )	154.46
Límite de cuantificación ( $\mu\text{g/L}$ )	514.86
Sensibilidad (I/ppm)	2.0 E-05

De esta tabla de atributos obtenidos se interpretó que el sensor de Ni/CGE es capaz de detectar la presencia de Paraquat presente en solución electrolítica de Britton Robinson pH 7, los resultados son buenos contrastado con la técnica de voltametría de onda cuadrada presentando límites de detección de 130  $\mu\text{g/L}$  pero también afirmando que están dentro de los valores de detección de otros pesticidas reportados con límite de detección (120  $\mu\text{g/L}$  – 260  $\mu\text{g/L}$ ) por espectrofotometría cinética (Ni et al.2004) y (300  $\mu\text{g/L}$  - 800  $\mu\text{g/L}$ ) por técnicas voltamétricas (Dos Santos et al. 2010). Los resultados revelaron que la técnica de voltametría cíclica con Ni/CGE está en un rango de

detección bueno comparado con bibliografía, es decir tiene una sensibilidad mayor y registra concentraciones bajas del Paraquat.

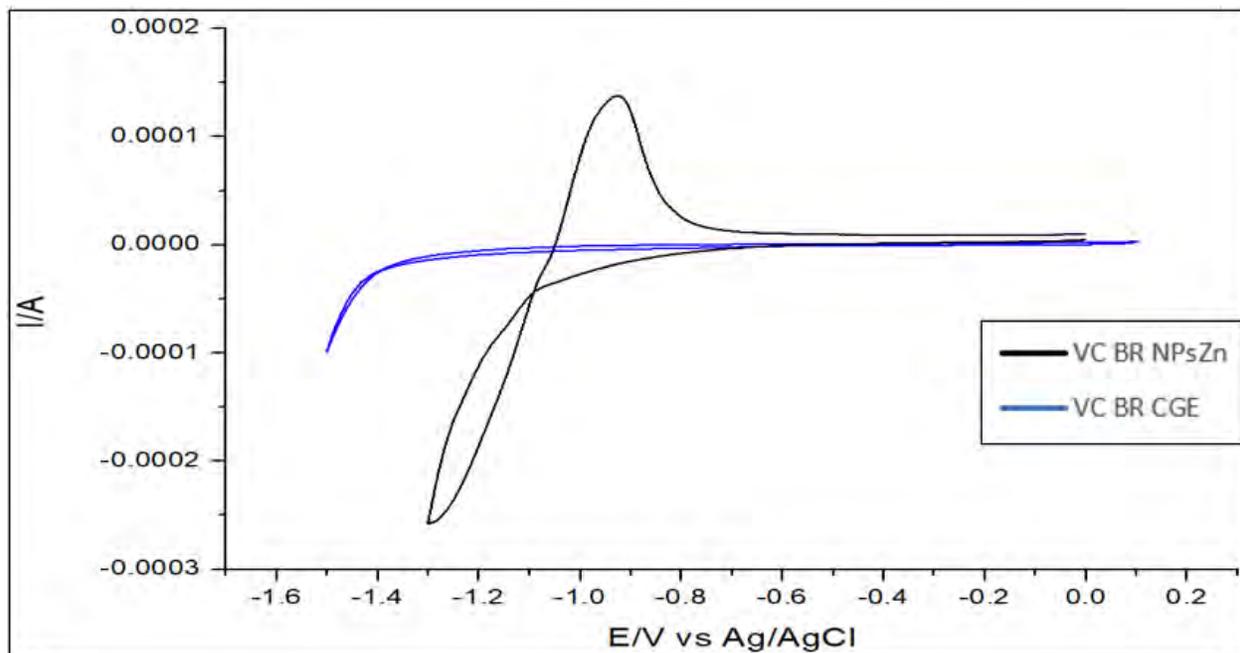
Es importante mencionar que solo se compara el límite de detección porque en su ecuación entra la desviación estándar y la sensibilidad como en la ecuación del límite de cuantificación por ende el parámetro que sirve para validar la eficiente detección del electrodo de trabajo (sensor electroquímico) es el límite de detección.

### **3.5.2. RESULTADOS DE DETECCIÓN DE PARAQUAT CON ZN/CGE MEDIANTE VOLTAMETRÍA CÍCLICA**

En la gráfica 11 se observan los voltamogramas de CGE y Zn/CGE en solución electrolítica de Britton Robinson en un pH de 5, se observa que el voltamograma para CGE (voltamograma de línea continua color azul) en un rango de potencial de (-1.5 V a 0.1 V) presentando un pico de corriente de reducción que comienza en -0.8 V por la generación de hidrogeno al aplicar un potencial negativo, pero se observa que no tiene presencia de alguna intensidad de corriente de otra especie en una ventana de potencial de -0.8 V a 0.1 V o alguna interferencia a una velocidad de barrido de 0.1 V/s, también se observa el voltamograma para Zn/CGE (voltamograma de línea continua color negro) en un rango de potencial de (-1.0 V a 0.1 V), notamos presencia de un pico de corriente de reducción que comienza en -1.0 V por la generación de hidrogeno al aplicar un potencial negativo, pero también, se observa que no tiene un pico de corriente de oxidación en potencial de -0.8 V, aparentemente pico generado por la oxidación de alguna especie de electrolito soporte Britton Robinson con la interacción de las NPsZn.

Es importante hacer mención en el voltamograma de Zn/CGE mostrado en la grafica 11, al no presentar ningun pico de oxidacion o reducción en una ventana de potencial de -0.8 V a 0.0V es

óptimo para continuar la detección de Paraquat en las pruebas de voltametría cíclica con Zn/CGE en solución electrolítica de Britton Robinson pH 5 a diferentes concentraciones de Paraquat.



Gráfica 11 : Voltamograma cíclico de CGE (VC línea continua azul) a un rango de potencial de (-1.5 V a 0.1V), Voltamograma cíclico de Zn/CGE (línea continua negra) en un rango de potencial de (-1.3 V a 0.0 V), ambos voltamogramas en BR pH de 5, con 1 ciclo de escaneo y una velocidad de barrido de 0.1V/s.

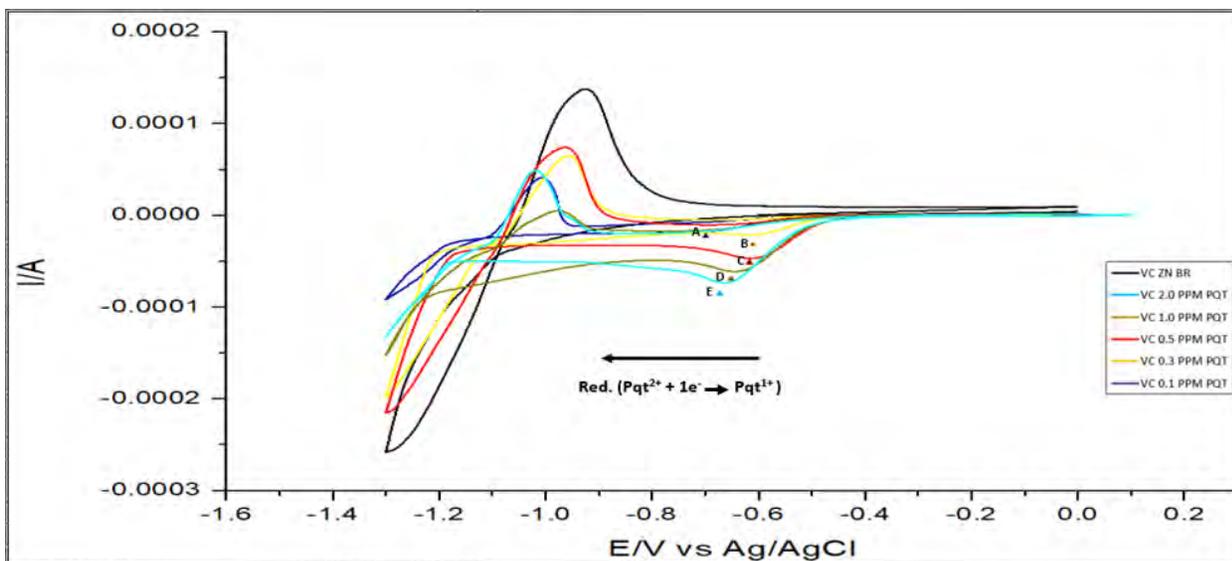
Se seleccionó un pH de trabajo de 5 observando los voltamogramas de CGE y Zn/CGE en una solución de Britton Robinson a pH de 7 en la gráfica 11. El comportamiento electroquímico de la detección de Paraquat se evaluó en la solución electrolítica de trabajo ya mencionada en un rango de concentraciones de 0.1 ppm a 2.0 ppm de Paraquat y este procedimiento repetido 10 veces tal como se explicó en el caso de Ni/CGE, y como se observa en el anexo 2.

Los potenciales promedio de pico de corriente de reducción de detección de Paraquat en solución electrolítica Britton Robinson pH 5 a concentraciones 0.1 ppm a 2.0 ppm de Paraquat obtenidos en la gráfica 12 son: A (-0.681 V) de una concentración de 0.1 ppm (línea morada), B (-

0.627 V) de una concentración de 0.3 ppm (línea amarilla), C (-0.6 V) de una concentración de 0.5 ppm (línea roja), D (-0.651 V) de una concentración de 1.0 ppm (línea mostaza) y E (-0.659 V) de una concentración de 2.0 ppm (línea celeste) pasando de  $Pqt^{2+}$  a  $Pqt^+$  siendo contrastado con otros reportes (Pg. 124) según lo indicado por los autores, por otro lado se observa la presencia de picos de corriente de reducción que comienza en -1.0 V por la generación de hidrogeno al aplicar un potencial negativo, también se observó la presencia de picos de corriente de oxidación en un rango de potencial entre -1.025 V a -0.905 V generados por la oxidación de alguna especie de electrolito soporte Britton Robinson con la interacción de las NPsZn que comienza en -1.1 V al aplicar un potencial positivo.

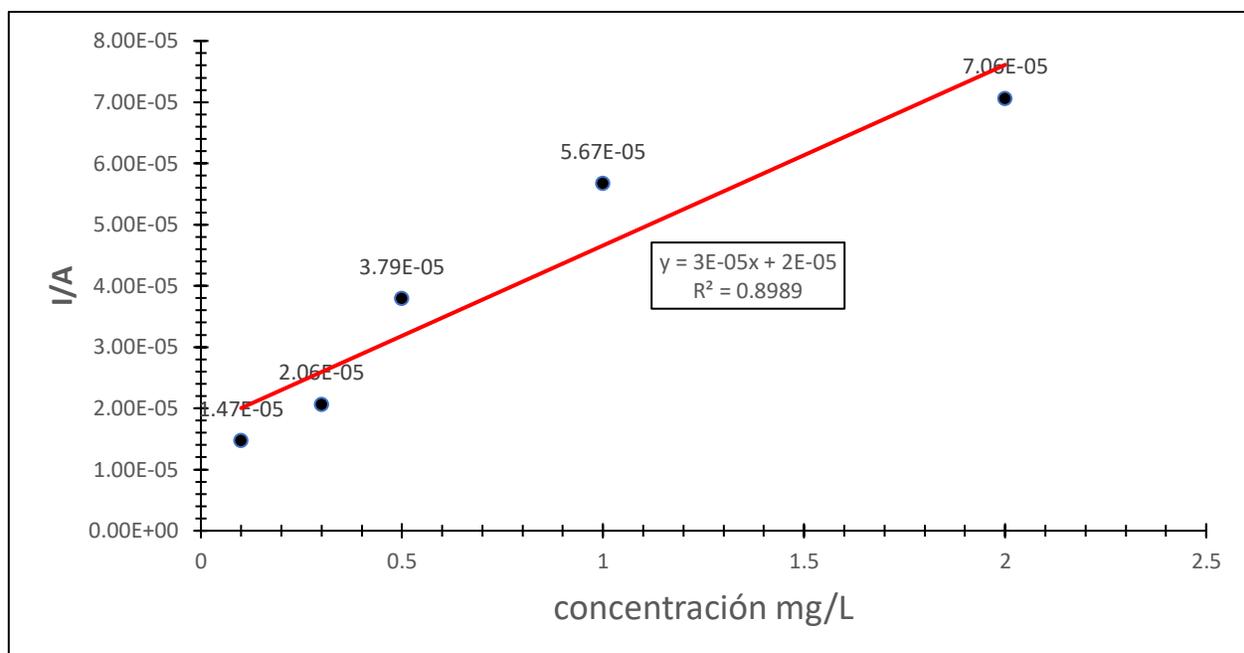
En la gráfica 12 se observó que los potenciales de reducción para la determinación cuantitativa del Paraquat fueron tomados en el pico de reducción máximo de la intensidad de corriente promedio de cada concentración analizada, como se observa la intensidad de los picos de corriente de reducción es mayor cuando la concentración de Paraquat va en aumento en solución electrolítica de Britton Robinson en pH de 5.

De la gráfica 12 generada por los Voltamogramas ( $I/A$  vs  $(E/V$  vs  $Ag/AgCl)$ ) con Zn/CGE nos permitió medir la intensidad de corriente promedio máxima de los picos de corriente de reducción de cada concentración de Paraquat disuelto en solución electrolítica de Britton Robinson de pH 5 las cuales son. A) 14.792  $\mu A$  en concentración de 0.1 ppm (línea morada), B) 20.645  $\mu A$  en concentración de 0.3 ppm (línea amarilla), C) 37.975  $\mu A$  en una concentración de 0.5 ppm (línea roja), D) 56.74  $\mu A$  en una concentración de 1.0 ppm (línea mostaza) y E) 70.6908  $\mu A$  en una concentración de 2.0 ppm (línea celeste).



Gráfica 12: Voltamograma cíclico de Zn/CGE en BR pH de 5 sin presencia de Paraquat (línea negra) y a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1 ppm a 2.0 ppm) en un rango de potencial de -1.3 V a 0.0 V con un ciclo de escaneo en cada una de las concentraciones y una velocidad de barrido de 0.1V/s.

Se graficó la curva de calibración en Excel (intensidad de corriente I/A vs concentración ppm) obteniendo en el eje Y las intensidades de corrientes (14.792  $\mu$ A, 20.6451  $\mu$ A, 37.975  $\mu$ A, 56.74  $\mu$ A y 70.69  $\mu$ A) y en el eje X las concentraciones de Paraquat en solución Britton Robinson pH 5 (0.1 ppm, 0.3 ppm, 0.5 ppm, 1.0 ppm y 2.0 ppm) respectivamente, al graficar la curva de calibración de la detección de Paraquat con Zn/CGE se obtiene los datos de regresión lineal ( $Y = 3E-05x + 2E-05$ ) y el coeficiente de correlación ( $R^2 = 0.8989$ ). Como se muestra en la gráfica 13.



Gráfica 13: Curva de calibración de detección de Paraquat con Zn/CGE en solución electrolítica BR pH 5 a diferentes concentraciones de Paraquat.

En la tabla 15 se tiene los datos de concentración de Paraquat (ppm) en solución Britton Robinson pH 5 e intensidad de corriente ( $\mu\text{A}$ ) de los picos de corriente de reducción de la detección de Paraquat extraídos de la gráfica 13.

Tabla 15: Concentración de Paraquat en solución electrolítica Britton Robinson pH 5 (0.1 a 2.0 ppm) / intensidad de corriente de los picos de reducción de la detección de Paraquat ( $\mu\text{A}$ ).

Concentración PPM	Intensidad de picos ( $\mu\text{A}$ )
0.1 ppm	14.792 $\mu\text{A}$
0.3 ppm	20.6451 $\mu\text{A}$
0.5 ppm	37.9756 $\mu\text{A}$
1.0 ppm	56.7404 $\mu\text{A}$
2.0 ppm	70.6908 $\mu\text{A}$

Despejando de la ecuación de Randles – Sevcik (Ecuac. 3, Pg. 66) se obtiene los datos de concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) que actúa sobre la superficie de Zn/CGE, esta interacción depende de la concentración de Paraquat disuelto en el electrolito de soporte Britton Robinson pH 5. Así mismo, se calculó las concentraciones reales (ppm) de Paraquat disueltas en el electrolito de soporte con la ecuación de la regresión lineal ( $Y = 3E-05x + 2E-05$ ) generada de la curva de calibración como se observa en la gráfica 13, estos datos se observan en la tabla 16.

Entonces la tabla 16 presenta datos de 2 concentraciones que se relacionan según la cantidad de Paraquat disuelto en la solución electrolítica de Britton Robinson pH 5 para Zn/CGE, del lado izquierdo de la tabla 16 tenemos las concentraciones ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) de la especie electroactiva que es la interacción entre las NPsZn con el electrolito que obtuvimos con la ecuación de Randles – Sevcik indicándonos la detección de Paraquat y del lado derecho de la tabla 16 tenemos las concentraciones reales (ppm) de Paraquat que obtuvimos con la ecuación de la regresión lineal que se relaciona con la interacción con las concentraciones de la especie electroactiva .

Tabla 16: Concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) / concentración real de la detección de Paraquat por Voltametría cíclica con Zn/CGE.

c = concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ )	Concentración real PPM
0.501 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	0.079 ppm
0.69 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	0.118 ppm
1.28 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	0.705 ppm
1.92 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	1.341 ppm
2.39 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	1.814 ppm

La cuantificación del Paraquat permitió presentar los atributos determinados de la detección de Paraquat con Zn/CGE mediante Voltametría cíclica en solución electrolítica de Britton Robinson

con pH de 5 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm a 3.0 ppm) como se presenta a continuación en la tabla 17.

Para el número de estándares se preparó 5 soluciones en solución electrolítica de Britton Robinson pH 5 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1 ppm, 0.3 ppm, 0.5 ppm, 1.0 ppm y 2.0 ppm), de estas concentraciones se establece el rango lineal que es de 0.1 ppm a 2.0 ppm.

Se obtuvo la regresión lineal, el coeficiente de correlación y la sensibilidad mediante el manejo del programa de Excel al realizar la curva de calibración intensidad (amperios) vs concentración (ppm o mg/L), teniendo como resultado de coeficiente de correlación ( $R^2 = 0.8989$ ), se obtuvo la regresión lineal ( $y = 3 \text{ E-}05 x + 2 \text{ E-}05$ ) y de esta ecuación tenemos el resultado de la sensibilidad (I/ppm) que es igual a la pendiente teniendo como resultado  $3.0 \text{ E-}05$  (I/ppm).

Para el resultado de límite de detección (Ecu. 14, Pg.129) se tuvo como resultado límite de detección =  $33.54 \mu\text{g/L}$  y para el resultado de límite de cuantificación (Ecu. 15, Pg.130) se tiene como resultado límite de cuantificación =  $111.8 \mu\text{g/L}$

Tabla 17: Atributos obtenidos de la detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson pH 5 a diferentes concentraciones con Zn/CGE

ATRIBUTO	PARAQUAT
Número de estándares	5
Rango lineal (ppm)	0.1 – 2.0
Regresión lineal	$y = 3 \text{ E-}05 x + 2 \text{ E-}05$
Coeficiente de correlación	$R^2 = 0.8989$
Límite de detección ( $\mu\text{g/L}$ )	33.54
Límite de cuantificación ( $\mu\text{g/L}$ )	111.8
Sensibilidad (I/ppm)	$3.0 \text{ E-}05$

De esta tabla de atributos obtenidos se interpretó que el sensor de Zn/CGE es capaz de detectar la presencia de Paraquat presente en solución electrolítica de Britton Robinson pH 5, los resultados son buenos comparando límite de detección con las bibliografías (Pg. 130), es decir tiene una buena sensibilidad y registra concentraciones bajas del Paraquat.

### **3.6.RESULTADO DE DETECCIÓN DE PARAQUAT EN BRITTON ROBINSON A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA EN CELDA DE FLUJO**

#### **3.6.1. RESULTADOS DE DETECCIÓN DE PARAQUAT CON ELECTRODO SERIGRAFIADO DE CARBONO MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL (NI/CSE) EN VOLTAMETRÍA CÍCLICA EN CELDA DE FLUJO**

En la gráfica 14 se observa el voltamograma para Ni/CSE (voltamograma de línea continua color azul) en un rango de potencial de (-1.0 V a 0.1 V) presentando un pico de corriente de reducción que comienza en -0.76 V por la generación de hidrogeno al aplicar un potencial negativo, pero se observa que no tiene presencia de alguna intensidad de corriente de otra especie o alguna interferencia en una ventana de potencial de -0.76 V a 0.1 V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s. Se observa los voltamogramas de detección de Paraquat a diferentes concentraciones de 0.5 ppm a 3.0 ppm en solución electrolítica de Britton Robinson a pH 7 para Ni/CSE (voltamogramas de líneas continuas de colores) en un rango de potencial (-1.0 V a 0.1 V) a una velocidad de barrido de 0.1 V/s y una velocidad de flujo de 0.004667 ml/s.

El comportamiento electroquímico del Paraquat con voltametría cíclica en celda de flujo para el electrodo serigrafiado de carbono modificado con nanopartículas de níquel se realizó en condiciones similares de voltametría cíclica, en un rango de concentraciones de 0.5 ppm a 3.0 ppm

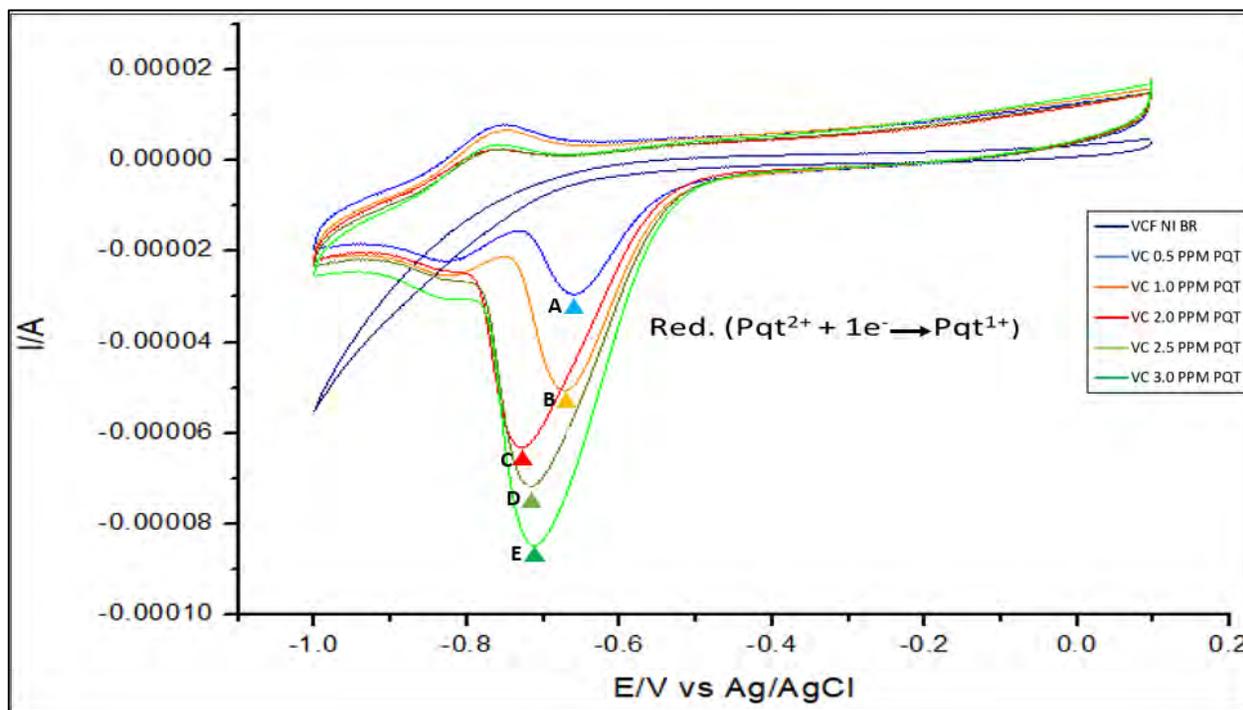
y este procedimiento repetido 10 veces tal como se explicó en el caso de Ni/CGE, como se observa en el anexo 3.

Los potenciales promedio de pico de corriente de reducción de detección de Paraquat en solución electrolítica Britton Robinson pH 7 a concentraciones de 0.5 a 3 ppm de Paraquat obtenidos en la gráfica 14 son: A (-0.669 V) de una concentración de 0.5 ppm (línea celeste), B (-0.678 V) de una concentración de 1.0 ppm (línea naranja), C (-0.742 V) de una concentración de 2.0 ppm (línea roja), D (-0.717 V) de una concentración de 2.5 ppm (línea verde claro) y E (-0.708 V) de una concentración de 3.0 ppm (línea verde) pasando de  $Pqt^{2+}$  a  $Pqt^+$  contrastado con otros reportes bibliográficos (Pg. 124) según lo indicado por los autores, por otro lado, se observa la presencia de un segundo pico de corriente de reducción en un rango de potencial de -0.835 V a -0.818 V pasando de  $Pqt^+$  a  $Pqt^0$ , para nuestra detección con el electrodo Ni/CSE tomamos en cuenta solo el primer pico de corriente al tener mayor intensidad de corriente y sensibilidad, también se observó en la gráfica 14 la presencia de picos de corriente de oxidación en un rango de potencial de -0.781 V a -0.747 V generados por la oxidación de alguna especie de electrolito soporte Britton Robinson con la interacción de las NPsNi que comienza en -0.8 V al aplicar un potencial positivo.

En la gráfica 14 se observó que los potenciales de reducción para la determinación cuantitativa del Paraquat fueron tomados en el pico de reducción máximo de la intensidad de corriente promedio de cada concentración analizada, como se observa la intensidad de los picos de corriente de reducción es mayor cuando la concentración de Paraquat va en aumento en solución electrolítica de Britton Robinson en pH de 7 para voltametría cíclica en celda de flujo.

De la gráfica 14 generada por los Voltamogramas (I/A vs (E/V vs Ag/AgCl)) con Ni/CSE nos permitió medir la intensidad de corriente promedio máxima de los picos de reducción de cada concentración de Paraquat disuelto en solución electrolítica de Britton Robinson de pH 7 las cuales

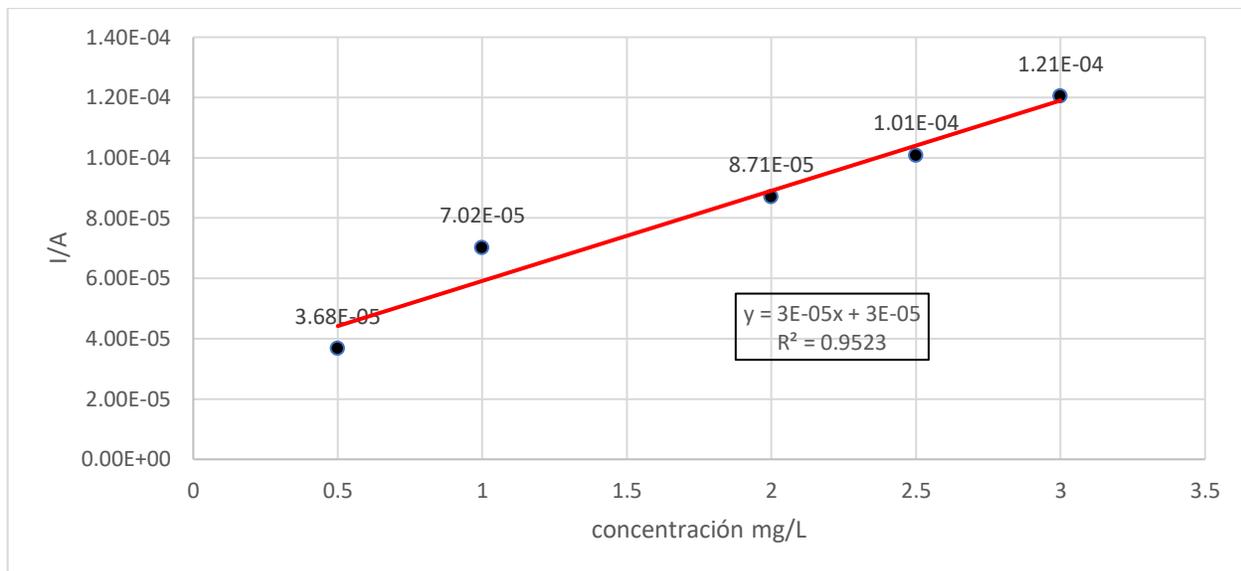
son: A) 36.842  $\mu\text{A}$  en concentración de 0.5 ppm (línea celeste), B) 70.2302  $\mu\text{A}$  en concentración de 1.0 ppm (línea naranja), C) 87.171  $\mu\text{A}$  en una concentración de 2.0 ppm (línea roja), D) 100.98  $\mu\text{A}$  en una concentración de 2.5 ppm (línea verde clara) y E) 120.559  $\mu\text{A}$  en una concentración de 3.0 ppm (línea verde).



Gráfica 14: Voltamograma cíclico en celda de flujo con Ni/CSE en BR pH de 7 sin presencia de Paraquat (línea azul) y voltamogramas en celda de flujo a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm a 3.0 ppm) (líneas de colores) en un potencial de -1.0 V a 0.1 V con un ciclo de escaneo en cada una de las concentraciones y una velocidad de barrido de 0.1V/s y una velocidad de flujo de 0.004667 ml/s.

Se graficó la curva de calibración en Excel (intensidad de corriente I/A vs concentración ppm) obteniendo en el eje Y las intensidades de corrientes (36.842  $\mu\text{A}$ , 70.2302  $\mu\text{A}$ , 87.171  $\mu\text{A}$ , 100.98  $\mu\text{A}$  y 120.559  $\mu\text{A}$ ) y en el eje X las concentraciones de Paraquat en solución Britton Robinson pH 7 (0.5 ppm, 1.0 ppm, 2.0 ppm, 2.5 ppm y 3.0 ppm) respectivamente, al graficar la curva de calibración de la detección de Paraquat con Ni/CSE se obtiene los datos de regresión lineal ( $Y =$

$3E-05x + 3E-05$ ) y el coeficiente de correlación ( $R^2 = 0.9523$ ) como se puede verificar en la gráfica 15.



Gráfica 15: Curva de calibración de detección de Paraquat con Ni/CCE en solución electrolítica BR pH 7 a diferentes concentraciones de Paraquat en celda de flujo.

En la tabla 18 se tiene los datos de concentración de Paraquat (ppm) en solución Britton Robinson pH 7 e intensidad de corriente ( $\mu A$ ) de los picos de reducción de la detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson pH 7 en celda de flujo a diferentes concentraciones extraídos de la gráfica 15.

Tabla 18: Concentración de Paraquat en solución electrolítica Britton Robinson (0.5 a 3.0 ppm) / intensidad de corriente de los picos de reducción de la detección de Paraquat ( $\mu\text{A}$ ) de la voltametría cíclica en celda de flujo con Ni/CSE.

Concentración PPM	Intensidad de picos ( $\mu\text{A}$ )
0.5 ppm	36.842 $\mu\text{A}$
1.0 ppm	70.23 $\mu\text{A}$
2.0 ppm	87.171 $\mu\text{A}$
2.5 ppm	100.98 $\mu\text{A}$
3.0 ppm	120.559 $\mu\text{A}$

Despejando de la ecuación de Randles – Sevcik (Ecuac. 3, Pg. 66) se obtiene los datos de concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) que actúa sobre la superficie de Ni/CSE, esta interacción depende de la concentración de Paraquat disuelto en el electrolito de soporte Britton Robinson pH 7. Así mismo, se calculó las concentraciones reales de Paraquat disueltas en el electrolito de soporte con la ecuación de la regresión lineal ( $Y = 3 \text{ E-}05 x + 3 \text{ E-}05$ ) generada de la curva de calibración como se observa en la gráfica 15, estos datos se observan en la tabla 19.

Entonces la tabla 19 presenta datos de 2 concentraciones que se relacionan según la cantidad de Paraquat disuelto en la solución electrolítica de Britton Robinson pH 7 para Ni/CSE, del lado izquierdo de la tabla 19 tenemos las concentraciones ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) de la especie electroactiva que obtuvimos con la ecuación de Randles – Sevcik indicándonos la detección de Paraquat y del lado derecho de la tabla 19 tenemos las concentraciones reales (ppm) de Paraquat que obtuvimos con la ecuación de la regresión lineal que se relaciona con la interacción con las concentraciones de la especie electroactiva .

Tabla 19 : Concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) / concentración real de la detección de Paraquat por Voltametría cíclica con Ni/CSE.

c = concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ )	Concentración real PPM
1.23 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	0.2527 ppm
2.34 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	1.368 ppm
2.91 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	1.934 ppm
3.37 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	2.39 ppm
4.02 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	3.049 ppm

La cuantificación del Paraquat permitió presentar los atributos determinados de la detección de Paraquat con Ni/CSE mediante Voltametría cíclica en celda de flujo en solución electrolítica de Britton Robinson con pH de 7 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm a 3.0 ppm) como se presenta a continuación en la tabla 20.

Para el número de estándares se preparó 5 soluciones en solución electrolítica de Britton Robinson pH 7 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm, 1.0 ppm, 2.0 ppm, 2.5 ppm y 3.0 ppm), de estas concentraciones se establece el rango lineal que es de 0.5 ppm a 3.0 ppm.

Se obtuvo la regresión lineal, el coeficiente de correlación y la sensibilidad mediante el manejo del programa de Excel al realizar la curva de calibración intensidad (amperios) vs concentración (ppm o  $\mu\text{g/L}$ ), teniendo como resultado de coeficiente de correlación ( $R^2 = 0.9523$ ), se obtuvo la regresión lineal ( $Y = 3 \text{ E-}05 x + 3 \text{ E-}05$ ) y de esta ecuación tenemos el resultado de la sensibilidad (I/ppm) que es igual a la pendiente teniendo como resultado  $3.0 \text{ E-}05$  (I/ppm).

Para el atributo de límite de detección (Ecu. 14, Pg.129) se tuvo como resultado límite de detección =  $98.22 \mu\text{g/L}$  y para el atributo de límite de cuantificación (Ecu. 15, Pg130) se tiene como resultado límite de cuantificación =  $327.39 \mu\text{g/L}$ .

Tabla 20: Atributos obtenidos de la detección de Paraquat por voltametría cíclica en celda de flujo con Ni/CSE en solución electrolítica de Britton Robinson pH 7 a diferentes concentraciones de Paraquat.

ATRIBUTO	PARAQUAT
Velocidad de flujo	0.004667 mL/s
Número de estándares	5
Rango lineal (ppm)	0.5 – 3.0
Regresión lineal	$y = 3 \text{ E-}05 \text{ x} + 3 \text{ E-}05$
Coefficiente de correlación	$R^2 = 0.9523$
Límite de detección ( $\mu\text{g/L}$ )	98.22
Límite de cuantificación ( $\mu\text{g/L}$ )	327.39
Sensibilidad (I/ppm)	$3.0 \text{ E-}05$

De esta tabla de atributos obtenidos se interpretó que el sensor de Ni/CSE es capaz de detectar la presencia de Paraquat presente en solución electrolítica de Britton Robinson pH 5, los resultados son buenos comparando límite de detección con las bibliografías (Pg. 130), es decir tiene una buena sensibilidad y registra concentraciones bajas del Paraquat.

### **3.6.2. RESULTADOS DE DETECCIÓN DE PARAQUAT CON ELECTRODO SERIGRAFIADO MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE ZINC (ZN/CSE) EN VOLTAMETRÍA CÍCLICA EN CELDA DE FLUJO**

En la gráfica 16 se observa el voltamograma para Zn/CSE (voltamograma de línea continua color negro) en un rango de potencial de (-1.3 V a 0.1 V) presentando un pico de corriente de reducción que comienza en -0.65 V por la generación de hidrogeno al aplicar un potencial negativo, pero se observa que no tiene presencia de alguna intensidad de corriente de otra especie o alguna

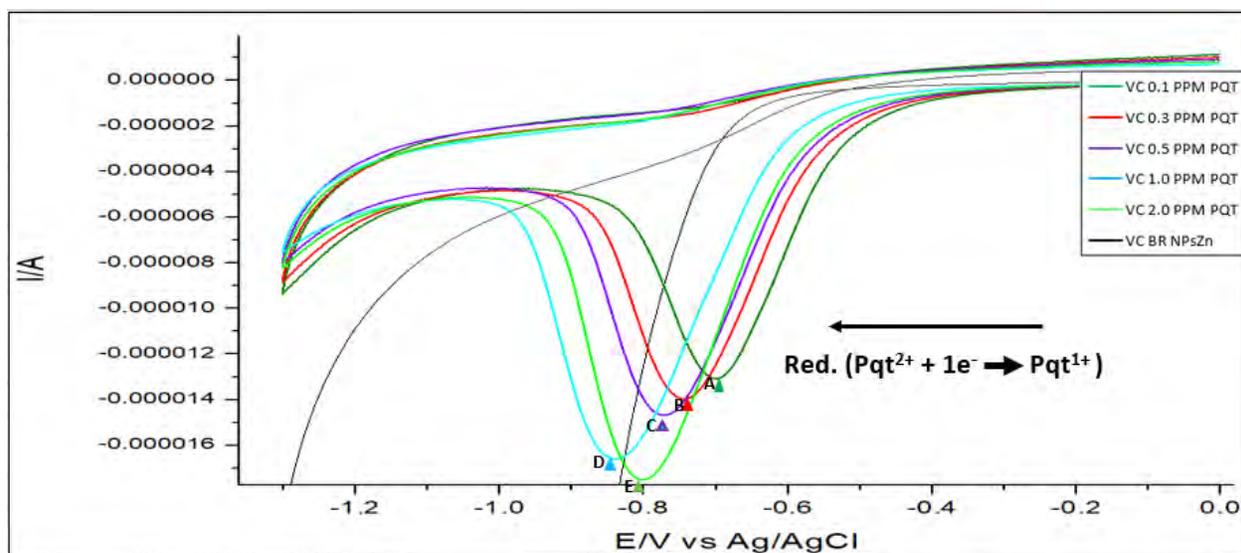
interferencia en una ventana de potencial de -0.65 V a 0.1 V a una velocidad de barrido de 0.01 V/s. En la gráfica 16 se observan los voltamogramas de detección de Paraquat a diferentes concentraciones de 0.1 ppm a 2.0 ppm en solución electrolítica de Britton Robinson a pH 5 para Zn/CSE (voltamogramas de líneas continuas de colores) en un rango de potencial (-1.3 V a 0.0 V) a una velocidad de barrido de 0.01 V/s y una velocidad de flujo de 0.004667 mL/s.

El comportamiento electroquímico del Paraquat con voltametría cíclica en celda de flujo para Zn/CSE se realizó en condiciones similares de voltametría cíclica, en un rango de concentraciones de 0.1 ppm a 2.0 ppm y este procedimiento repetido 10 veces tal como se explicó en el caso de Ni/CGE, como se observa en el anexo 4.

Los potenciales promedio de pico de corriente de reducción de detección de Paraquat en solución electrolítica Britton Robinson pH 5 a concentraciones 0.1 ppm a 2.0 ppm de Paraquat obtenidos en la gráfica 17 son: A (-0.722 V) de una concentración de 0.1 ppm (línea verde), B (-0.734 V) de una concentración de 0.3 ppm (línea roja), C (-0.786 V) de una concentración de 0.5 ppm (línea morada), D (-0.827 V) de una concentración de 1.0 ppm (línea celeste) y E (-0.798 V) de una concentración de 2.0 ppm (línea verde suave) pasando de  $\text{Pqt}^{2+}$  a  $\text{Pqt}^+$  contrastado con otros reportes bibliográficos (Pg. 124) según lo indicado por los autores.

En la gráfica 16 se observó que los potenciales de reducción para la determinación cuantitativa del Paraquat fueron tomados en el pico de reducción máximo de la intensidad de corriente promedio de cada concentración analizada, como se observa la intensidad de los picos de corriente de reducción es mayor cuando la concentración de Paraquat va en aumento en solución electrolítica de Britton Robinson en pH de 5 para voltametría cíclica en celda de flujo.

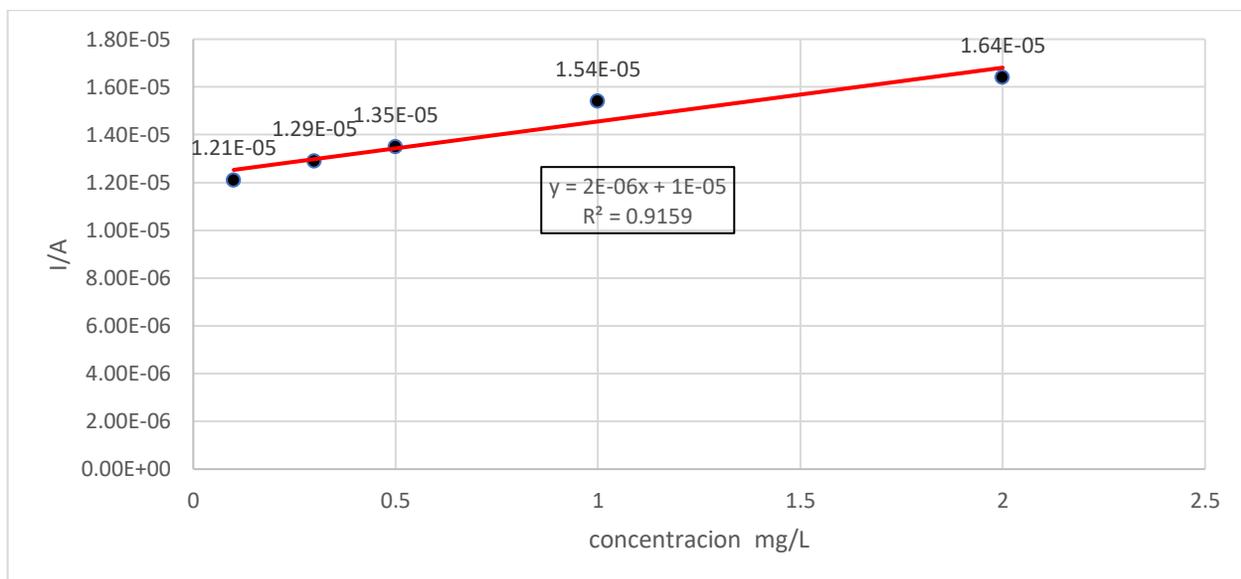
De la gráfica 16 generada por los Voltamogramas (I/A vs (E/V vs Ag/AgCl)) con Zn/CSE nos permitió medir la intensidad de corriente promedio máxima de los picos de reducción de cada concentración de Paraquat disuelto en solución electrolítica de Britton Robinson de pH 5 las cuales son: A) 12.11  $\mu\text{A}$  en concentración de 0.1 ppm (línea verde), B) 12.95  $\mu\text{A}$  en concentración de 0.3 ppm (línea roja), C) 13.52  $\mu\text{A}$  en una concentración de 0.5 ppm (línea morada), D) 15.4  $\mu\text{A}$  en una concentración de 1.0 ppm (línea celeste) y E) 16.42  $\mu\text{A}$  en una concentración de 2.0 ppm (línea verde suave).



Gráfica 16: Voltamograma en celda de flujo con Zn/CSE en BR pH de 5 sin presencia de Paraquat (línea continua negra) y voltamogramas en celda de flujo a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1 ppm a 2.0 ppm) (líneas de colores) en un rango de potencial de -1.3 V a 0.0 V con un ciclo de escaneo en cada una de las concentraciones y una velocidad de barrido de 0.01 V/s, y una velocidad de flujo de 0.004667 ml/s.

Se graficó la curva de calibración en Excel (intensidad de corriente I/A vs concentración ppm) obteniendo en el eje Y las intensidades de corrientes (12.11  $\mu\text{A}$ , 12.95  $\mu\text{A}$ , 13.52  $\mu\text{A}$ , 15.4  $\mu\text{A}$  y 16.42  $\mu\text{A}$ ) y en el eje X las concentraciones de Paraquat en solución Britton Robinson pH 5 (0.1 ppm, 0.3 ppm, 0.5 ppm, 1.0 ppm y 2.0 ppm) respectivamente, al graficar la curva de calibración de

la detección de Paraquat con Zn/CSE se obtiene los datos de regresión lineal ( $Y = 2E-06x + 1E-05$ ) y el coeficiente de correlación ( $R^2 = 0.9159$ ) Como se verifica en la gráfica 17.



Gráfica 17: Curva de calibración de detección de Paraquat con Zn/CSE en solución electrolítica BR pH 5 a diferentes concentraciones de Paraquat.

En la tabla 21 se tiene los datos de concentración de Paraquat (ppm) en solución Britton Robinson pH 5 e intensidad de corriente ( $\mu\text{A}$ ) de los picos de corriente de reducción de la detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson pH 5 en celda de flujo a diferentes concentraciones extraídos de la gráfica 17.

Tabla 21: Concentración de Paraquat en solución electrolítica Britton Robinson pH 5 (0.1 a 2.0 ppm) / intensidad de corriente ( $\mu\text{A}$ ) de los picos de reducción de la detección de Paraquat por voltametría cíclica en celda de flujo con Zn/CSE.

Concentración PPM	Intensidad de picos ( $\mu\text{A}$ )
0.1 ppm	12.119 $\mu\text{A}$
0.3 ppm	12.952 $\mu\text{A}$
0.5 ppm	13.5238 $\mu\text{A}$
1.0 ppm	15.40476 $\mu\text{A}$
2.0 ppm	16.4219 $\mu\text{A}$

Despejando de la ecuación de Randles – Sevcik (Ecu. 3, Pg. 66) se obtiene los datos de concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) que actúa sobre la superficie de Zn/CSE, esta interacción depende de la concentración de Paraquat disuelto en el electrolito de soporte Britton Robinson pH 5. Así mismo, se calculó las concentraciones reales (ppm) de Paraquat disueltas en el electrolito de soporte con la ecuación de la regresión lineal ( $Y = 2E-06x + 1E-05$ ) generada de la curva de calibración como se observa en la gráfica 17, estos datos se observan en la tabla 22.

Entonces la tabla 22 presenta datos de 2 concentraciones que se relacionan según la cantidad de Paraquat disuelto en la solución electrolítica de Britton Robinson pH 5 para Zn/CSE, del lado izquierdo de la tabla 22 tenemos las concentraciones ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) de la especie electroactiva que obtuvimos con la ecuación de Randles – Sevcik y del lado derecho de la tabla 22 tenemos las concentraciones reales (ppm) de Paraquat que obtuvimos con la ecuación de la regresión lineal.

Tabla 22: Concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) / concentración real (ppm) de la detección de Paraquat por Voltametría cíclica en celda de flujo con Zn/CCE.

c = concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ )	Concentración real PPM
5.39 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	0.095213 ppm
5.76 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	0.2754 ppm
6.01 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	0.52981 ppm
6.85 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	1.3666 ppm
7.30 E-6 $\text{mol cm}^{-3}$	1.822 ppm

La cuantificación del Paraquat permitió presentar los atributos determinados de la detección de Paraquat con Zn/CSE mediante Voltametría cíclica en celda de flujo en solución electrolítica de Britton Robinson con pH de 5 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm a 3.0 ppm) como se presenta a continuación en la tabla 23.

Para el número de estándares se preparó 5 soluciones en solución electrolítica de Britton Robinson pH 5 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1 ppm, 0.3 ppm, 0.5 ppm, 1.0 ppm y 2.0 ppm), de estas concentraciones se establece el rango lineal que es de 0.1 ppm a 2.0 ppm.

Se obtuvo la regresión lineal, el coeficiente de correlación y la sensibilidad mediante el manejo del programa de Excel al realizar la curva de calibración intensidad (amperios) vs concentración (ppm o mg/L), teniendo como resultado de coeficiente de correlación ( $R^2 = 0.9159$ ), se obtuvo la regresión lineal ( $Y = 2 \text{ E-}06 x + 1 \text{ E-}05$ ) y de esta ecuación tenemos el resultado de la sensibilidad (I/ppm) que es igual a la pendiente teniendo como resultado  $2.0 \text{ E-}06$  (I/ppm).

Para el atributo de límite de detección (Ecu. 14, Pg.129) se tuvo como resultado límite de detección =  $41.3 \mu\text{g/L}$  y para el atributo de límite de cuantificación (Ecu. 15, Pg.130) se tiene como resultado límite de cuantificación =  $137.9 \mu\text{g/L}$ .

Tabla 23: Atributos obtenidos de la detección de Paraquat por voltametría cíclica en celda de flujo con Zn/CCE en solución electrolítica de Britton Robinson pH 5 a diferentes concentraciones de Paraquat

ATRIBUTO	PARAQUAT
Velocidad de flujo (mL/s)	0.004667
Número de estándares	5
Rango lineal (ppm)	0.1 – 2.0
Regresión lineal	$y = 2 \text{ E-}06 x + 1 \text{ E-}05$
Coefficiente de correlación	$R^2 = 0.9159$
Límite de detección ( $\mu\text{g/L}$ )	41.3
Límite de cuantificación ( $\mu\text{g/L}$ )	137.9
Sensibilidad	$2.0 \text{ E-}06$

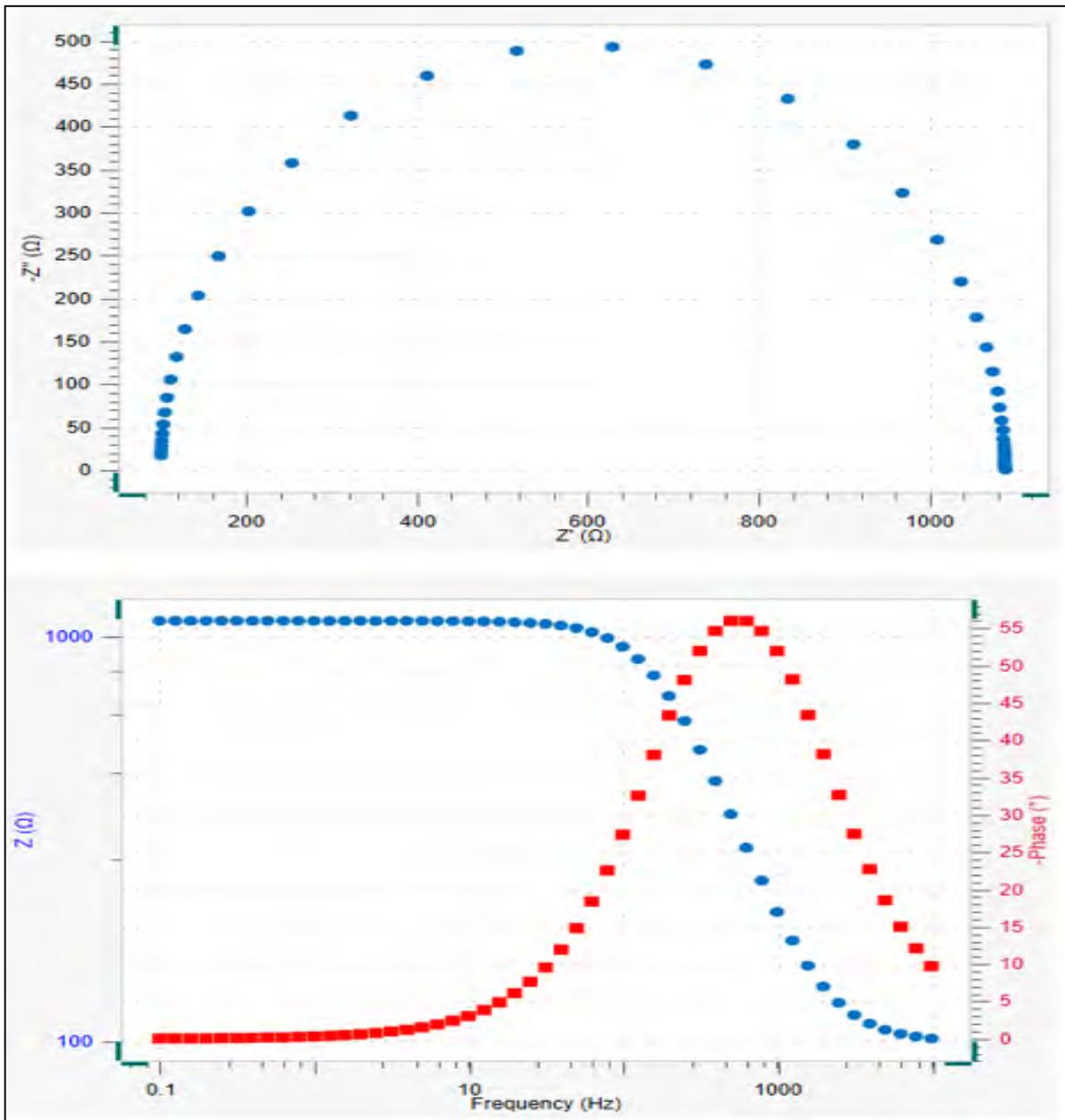
De esta tabla de atributos obtenidos se interpretó que el sensor de Ni/CSE es capaz de detectar la presencia de Paraquat presente en solución electrolítica de Britton Robinson pH 5, los resultados son buenos comparando límite de detección con las bibliografías (Pg. 130), es decir tiene una buena sensibilidad y registra concentraciones bajas del Paraquat.

### **3.7.RESULTADO DE DETECCIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA**

#### **PRUEBA DE CALIBRACIÓN DEL POTENCIOSTATO**

En la gráfica 18 se muestran los diagramas obtenidos mediante Test FRA32M, se tiene el diagrama de Nyquist en función del eje Y (componente real  $Z'$ ) vs el eje X (componente imaginario  $Z''$ ), también observamos el diagrama de bode en función de (módulo de impedancia  $|Z|$  / ángulo de fase  $\phi$ ) vs frecuencia.

Los diagramas obtenidos en la prueba de Test FRA32M conectados a la Dummy Cell muestran que el equipo del Potenciostato/Galvanostato están calibrados para las mediciones por espectroscopia de impedancia electroquímica que se realizó para la detección de Paraquat presente en las soluciones electrolíticas de Britton Robinson en pH 5 y 7.

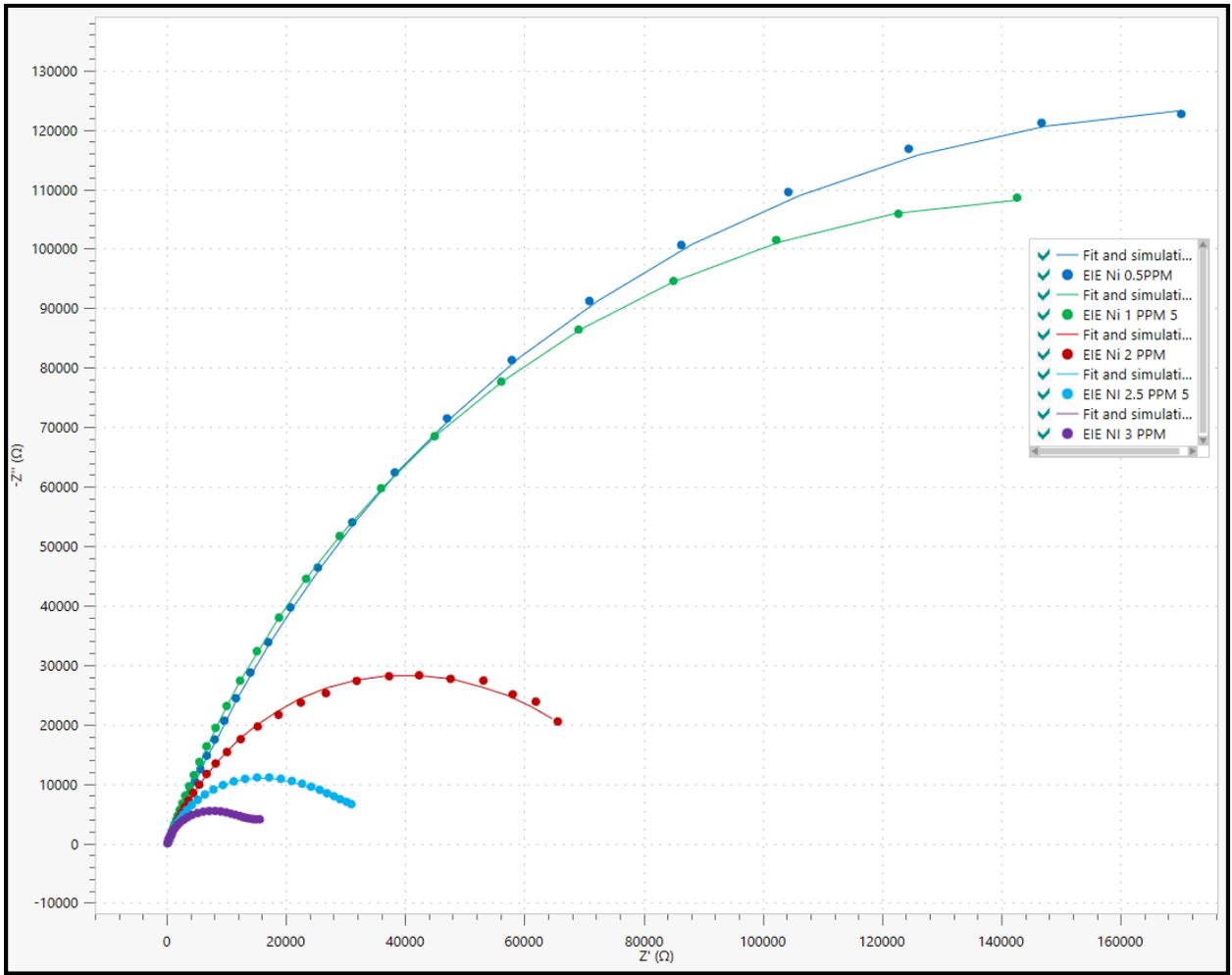


Gráfica 18: Test de impedancia: a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode fuente: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de Ciencias – Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco).

### 3.7.1. DIAGRAMA DE NYQUIST PARA Ni/CGE EN BR pH DE 7 A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT

La gráfica 19 muestra el diagrama de Nyquist en solución electrolítica de Britton Robinson a pH de 7 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm, 1.0 ppm, 2.0 ppm, 2.5 ppm y 3.0 ppm). Las mediciones de espectroscopia de impedancia (puntos continuos de colores) junto a las simulaciones (líneas continuas de colores) están descritas por el componente real  $Z'$  en el eje X vs el componente imaginario  $Z''$  en el eje Y, en un rango de frecuencia utilizado fue de 0.01 a 100000 Hz con una perturbación sinusoidal ac amplitud de 10mV (pico a pico) con un potencial de circuito abierto OCP de 0.19V vs Ag/AgCl, sumergido en una solución acuosa de Britton Robinson a pH 7 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm a 3.0 ppm). Se repitió 10 veces en cada concentración donde se obtuvo el promedio de cada uno y se graficó el primer diagrama de cada concentración como se ve en la gráfica 19, se observó un comportamiento de reproducibilidad (anexo 5) en el análisis de cada solución electrolítica a diferentes concentraciones de Paraquat con Ni/CGE.

Se observa la variación de los diagramas de Nyquist promedio según su concentración de Paraquat en solución de Britton Robinson pH 7, se nota la disminución de la resistencia tanto en el eje X componente real  $Z'$  como en el eje Y componente imaginario  $Z''$ , esto indica que a mayor concentración de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson con pH 7 el semicírculo con respecto al componente real  $Z'$  y al componente imaginario  $Z''$  es más pequeño indicando una menor resistencia entre el electrodo Ni/CGE y la solución electrolítica. Los puntos continuos corresponden al electrodo de trabajo Ni/CGE y la línea continua corresponde a la simulación del diagrama de Nyquist como se observa en la gráfica 19. Este espectro puede ser modelado utilizando circuitos eléctricos simples que se utiliza en diferentes casos de detección llamados circuitos equivalentes de Randles.

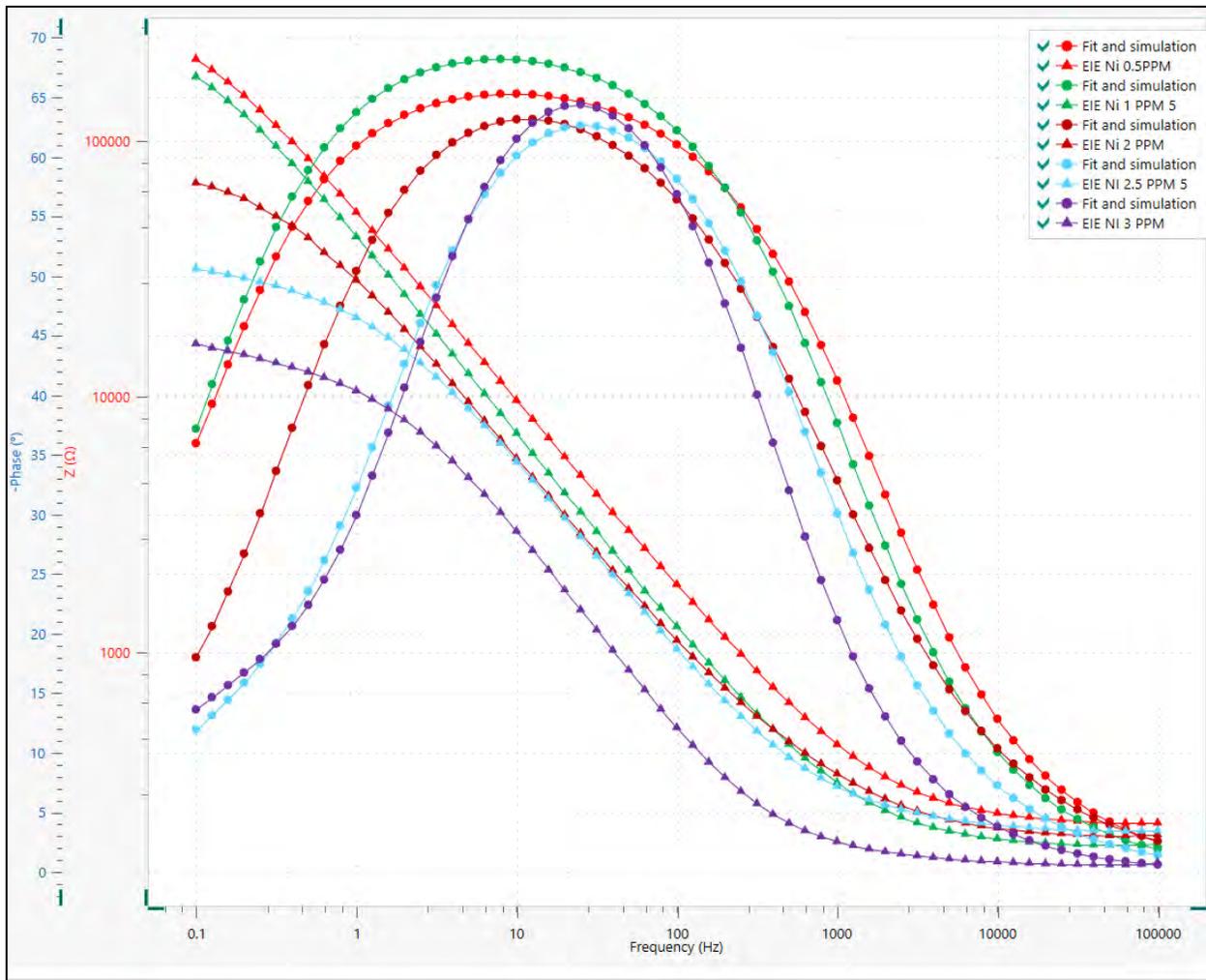


Gráfica 19: Diagrama de Nyquist realizados en el electrodo de trabajo Ni/CGE en solución BR con pH de 7 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 a 3.0 ppm) con sus respectivas simulaciones. Fuente: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de Ciencias – Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio

### 3.7.2. DIAGRAMA DE BODE PARA Ni/CGE EN BR pH DE 7 A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT.

En la gráfica 20 se observa el diagrama de Bode como la variación del logaritmo del módulo de impedancia  $Z$  ( $\Omega$ ) en el eje Y con respecto de la frecuencia (Hz) en el eje X en las mediciones de impedancia en un electrodo de carbón vitreo modificado con nanopartículas de níquel a concentraciones de (0.5 a 3.0 ppm) y sus simulaciones respectivas. En la gráfica 20 se observa que los puntos continuos son las lecturas que nos brinda nuestro electrodo de carbón vitreo modificado con nanopartículas de níquel y las líneas continuas son las simulaciones del diagrama de Bode, notamos que a mayor concentración de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson el diagrama cada vez disminuye en el módulo del potencial  $Z$  ( $\Omega$ ) eje Y pero se mantiene una misma frecuencia, esto con respecto al electrodo de trabajo nos indica que la impedancia disminuye en la interacción entre el electrodo de trabajo con el electrolito, se observó que el valor de la impedancia decrece hasta alcanzar su límite en un rango de frecuencia eje X entre 0.1 Hz hasta aproximadamente 10000 Hz y a partir de este punto limite se puede interpretar que la concentración se mantiene relativamente constante, eso quiere indicar que mientras la curva decrece según el módulo de potencial  $Z$  ( $\Omega$ ) eje Y el electrodo de trabajo está detectando el analito en este caso el Paraquat.

Se realizó 10 veces el diagrama de Bode donde se obtuvo el promedio para cada concentración de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson pH de 7 mostrando un comportamiento de reproducibilidad como se ve en el anexo 5 y graficando solo el primer análisis de cada solución electrolítica Ni/CGE en la gráfica 20, estos diagramas también fueron modelados por los circuitos equivalentes de Randles.



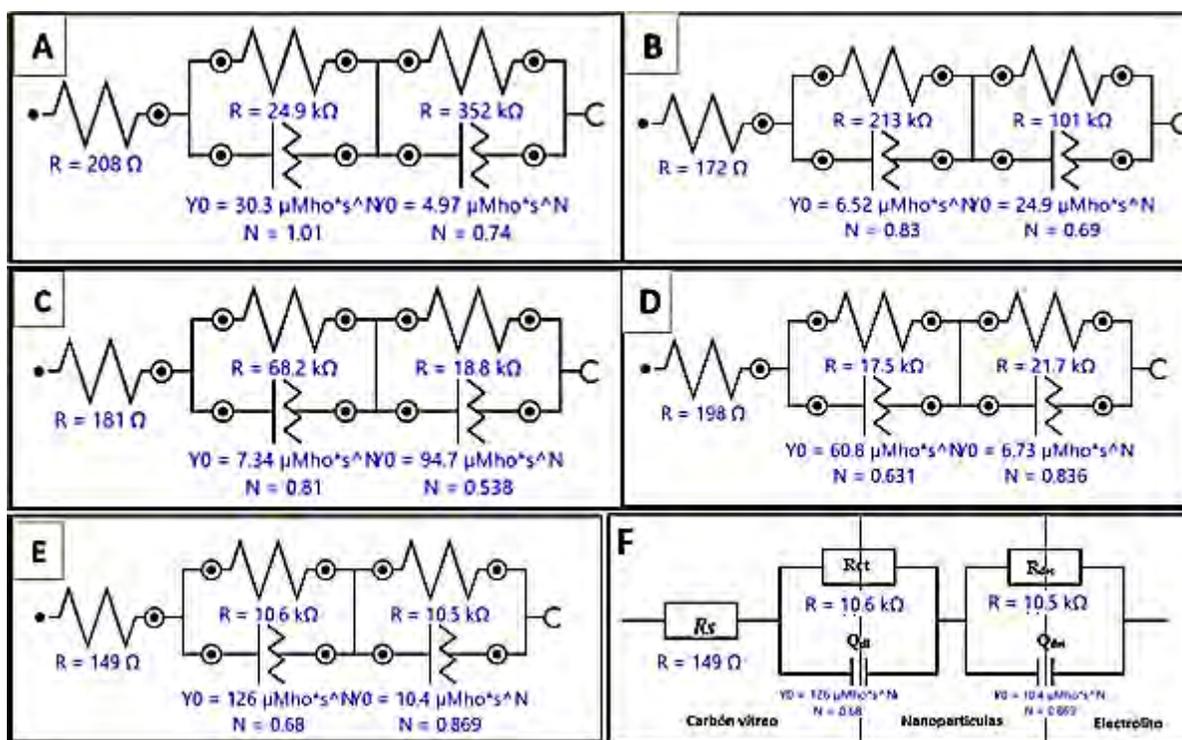
Gráfica 20: Diagrama de Bode realizados en el electrodo de trabajo Ni/CGE en solución BR con pH de 7 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 a 3.0 ppm) con sus respectivas simulaciones. Fuente: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de Ciencias – Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio.

### 3.7.3. MODELAMIENTO DE LOS DIAGRAMAS DE NYQUIST Y BODE DE Ni/CGE EN SOLUCION ELECTROLITICA BRITTON ROBINSON A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT.

Para el caso de la detección, la parte experimental puede ser modelada utilizando los circuitos equivalentes de Randles de los diagramas de Nyquist y Bode promedios obtenidos en solución electrolítica de Britton Robinson pH de 7 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm, 1.0

ppm, 2.0 ppm, 2.05 ppm y 3.0 ppm) de las cinco concentraciones se modelaron los circuitos en el mismo programa del potenciostato NOVA 2.1.4. utilizando el Fit and Simulation – Circuit description.

En la gráfica 21 se puede observar los circuitos equivalentes de detección de Paraquat con Ni/CGE de (A) primera simulación para una concentración de 0.5 ppm, (B) segunda simulación para una concentración de 1.0 PPM, (C) tercera simulación para una concentración de 2.0 ppm, (D) cuarta simulación para una concentración de 2.5 ppm y (E) quinta simulación para una concentración de 3.0 ppm, todas estas concentraciones en solución electrolítica de Britton Robinson pH 7, Tenemos en la gráfica 21 (F) el tipo de circuito equivalente representativo de todas las simulaciones anteriores.



Gráfica 21: Circuitos equivalentes de detección de Paraquat tomadas de las cinco simulaciones de las concentraciones de Paraquat en solución de Britton Robinson pH 7 con Ni/CGE fuente: (elaboración propia)

Los espectros de impedancia electroquímica son modelados empleando los circuitos eléctricos equivalentes para los diagramas de Nyquist y Bode siguiendo el modelo del circuito de Randles, la resistencia de solución ( $R_s$ ), combinada en una serie de una resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) en paralelo con el elemento de fase constante interfacial de doble capa de interfaz ( $Q_{dl}$ ), añadiendo una combinación paralela de resistencia ( $R_{det}$ ) y un elemento capacitivo ( $Q_{det}$ ) representativo de la resistencia en paralelo de carga en la capa de detección como se presenta en la figura 43.

En la figura 43 se muestra el tipo de circuito equivalente de Randles de las simulaciones para la detección de las cinco concentraciones de Paraquat en solución de Britton Robinson pH 7 con Ni/CGE, donde también se pudo observar la interacción entre CGE con las NPsNi y el electrolito de trabajo con presencia de Paraquat.

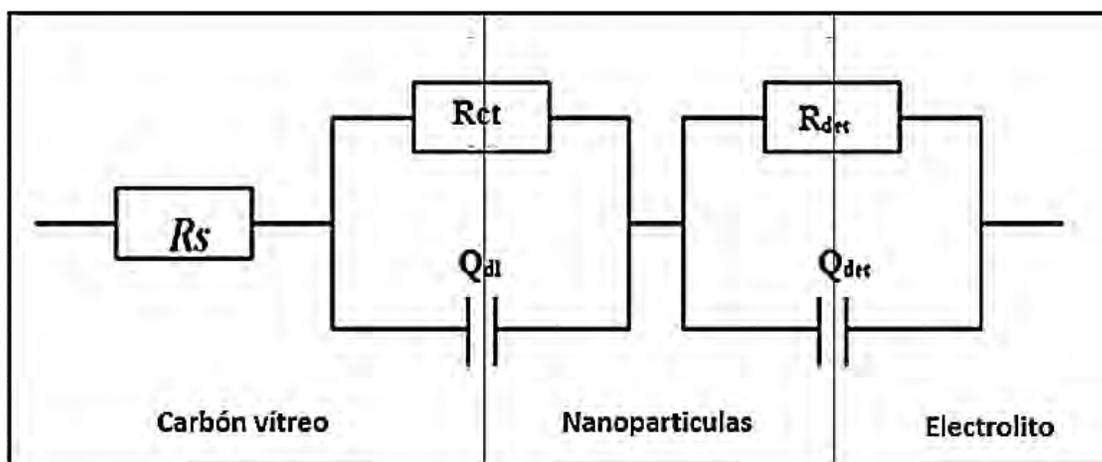


Figura 43: Circuito equivalente para las cinco concentraciones estudiadas fuente: (elaboración propia)

Donde:

Magnitud	Símbolo	Unidad
Resistencia de la solución	$R_s$	( $\Omega$ )
Resistencia de transferencia de carga	$R_{ct}$	( $\Omega$ )

Elemento de fase constante de capa doble	$Q_{dl}$	( $\mu S \cdot s$ )
Resistencia de la capa de detección	$R_{det}$	( $\Omega$ )
Elemento de la fase constante de la capa de detección	$Q_{det}$	( $\mu S \cdot s$ )

Los valores presentados en la tabla 24 vienen dados de los circuitos equivalentes de Randles modelados en la gráfica 21, donde  $R_s$  representa la resistencia óhmica entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia englobando la resistencia del electrolito,  $R_{ct}$  representa la resistencia de transferencia de carga en la interfase del carbón vítreo/NPsNi,  $Q_{dl}$  representa elemento de la fase constante de doble capa que se forma en la interfase del carbón vitreo/NPsNi,  $R_{det}$  representa la resistencia de transferencia de carga en la interfase NPsNi/electrolito y  $Q_{det}$  representa elemento de la fase constante de doble capa que se forma en la interfase NPsNi/electrolito.

Tenemos que los elementos de fase contante  $Q_{dl}$  y  $Q_{det}$  se comportan como resistencia para  $n = 0$ , como capacitancia para  $n = 1$  o como elemento de Warburg semi infinito para  $n = 1/2$ , teniendo en cuenta esto podemos observar en la tabla 24 los valores de  $n_{dl}$  correspondientes a  $Q_{dl}$  y los valores de  $n_{det}$  correspondientes a  $Q_{det}$ .

Tabla 24: Datos de los circuitos equivalentes de detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat con Ni/CGE

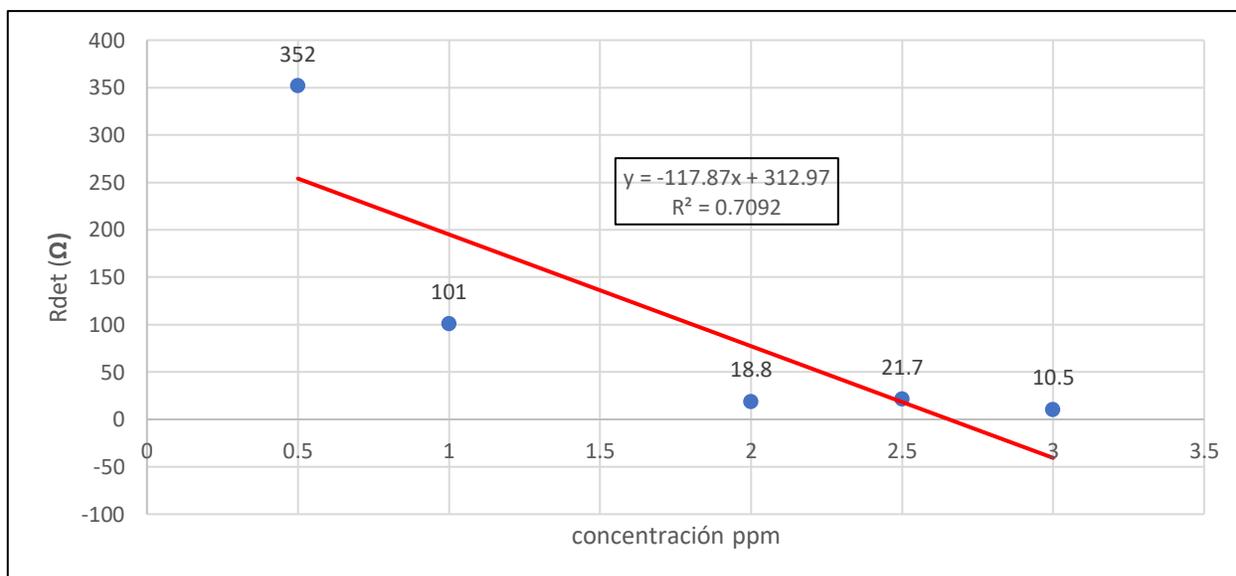
Muestra (C)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$Q_{dl}$ ( $\mu S \cdot s$ )	$n_{dl}$	$R_{det}$ ( $\Omega$ )	$Q_{det}$ ( $\mu S \cdot s$ )	$n_{det}$
1 <sup>ra</sup> medida	208	24.9	30.3	1.01	352	4.97	0.74
2 <sup>da</sup> medida	172	213	6.52	0.83	101	24.9	0.69
3 <sup>ra</sup> medida	181	68.2	7.34	0.81	18.8	94.7	0.538
4 <sup>ta</sup> medida	198	17.5	60.8	0.631	21.7	6.73	0.836

5 <sup>ta</sup> medida	149	10.6	126	0.68	10.5	10.4	0.869
------------------------	-----	------	-----	------	------	------	-------

Fuente: Elaboración propia

De nuestros datos recopilados obtenemos las resistencias ( $R_{det}$ ) Vs concentración (ppm o mg/L), se graficó la curva de calibración de la detección de Paraquat en solución Britton Robinson pH de 7 a diferentes concentraciones de Paraquat con electrodo de carbón vitreo modificado con nanopartículas de níquel como se ve en la gráfica 22.

Para graficar la curva de calibración de detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones se tomó en cuenta los datos que la resistencia de capa de detección ( $R_{det}$ ) donde interactúa el electrodo de carbón vitreo modificado con nanopartículas de níquel con la solución electrolítica a diferentes concentraciones de Paraquat, donde se obtiene algunos atributos de detección de Paraquat como la regresión lineal ( $Y = -0.1179X + 0.313$ ) y un coeficiente de correlación ( $R^2 = 0.7092$ ).



Gráfica 22: Curva de calibración para detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat por EIS con Ni/CGE

La cuantificación del Paraquat permitió presentar los atributos determinados de la detección de Paraquat con Ni/CGE mediante EIS en solución electrolítica de Britton Robinson con pH de 7 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm a 3.0 ppm) como se presenta a continuación en la tabla 25.

Para el número de estándares se preparó 5 soluciones en solución electrolítica de Britton Robinson pH 5 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.5 ppm, 1.0 ppm, 2.0 ppm, 2.5 ppm y 3.0 ppm), de estas concentraciones se establece el rango lineal que es de 0.5 ppm a 3.0 ppm.

Se obtuvo la regresión lineal, el coeficiente de correlación y la sensibilidad mediante el manejo del programa de Excel al realizar la curva de calibración intensidad (amperios) vs concentración (ppm o mg/L), teniendo como resultado de coeficiente de correlación ( $R^2 = 0.7092$ ), se obtuvo la regresión lineal ( $Y = -117.9X + 312.97$ ).

Para el atributo de límite de detección (Ecu. 14, Pg.129) se tuvo como resultado límite de detección = 369.25  $\mu\text{g/L}$  y para el atributo de límite de cuantificación (Ecu. 15, Pg.130) se tiene como resultado límite de cuantificación = 1230.85  $\mu\text{g/L}$ .

Tabla 25: Atributos obtenidos de la detección de Paraquat por espectroscopía de impedancia electroquímica con Ni/CCE en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat.

ATRIBUTO	PARAQUAT
Número de estándares	5
Rango lineal (ppm)	0.5 – 3.0
Regresión lineal	$Y = -117.9X + 312.97$
Coeficiente de correlación	$R^2 = 0.7092$
Límite de detección ( $\mu\text{g/L}$ )	369.25
Límite de cuantificación ( $\mu\text{g/L}$ )	1230.8526

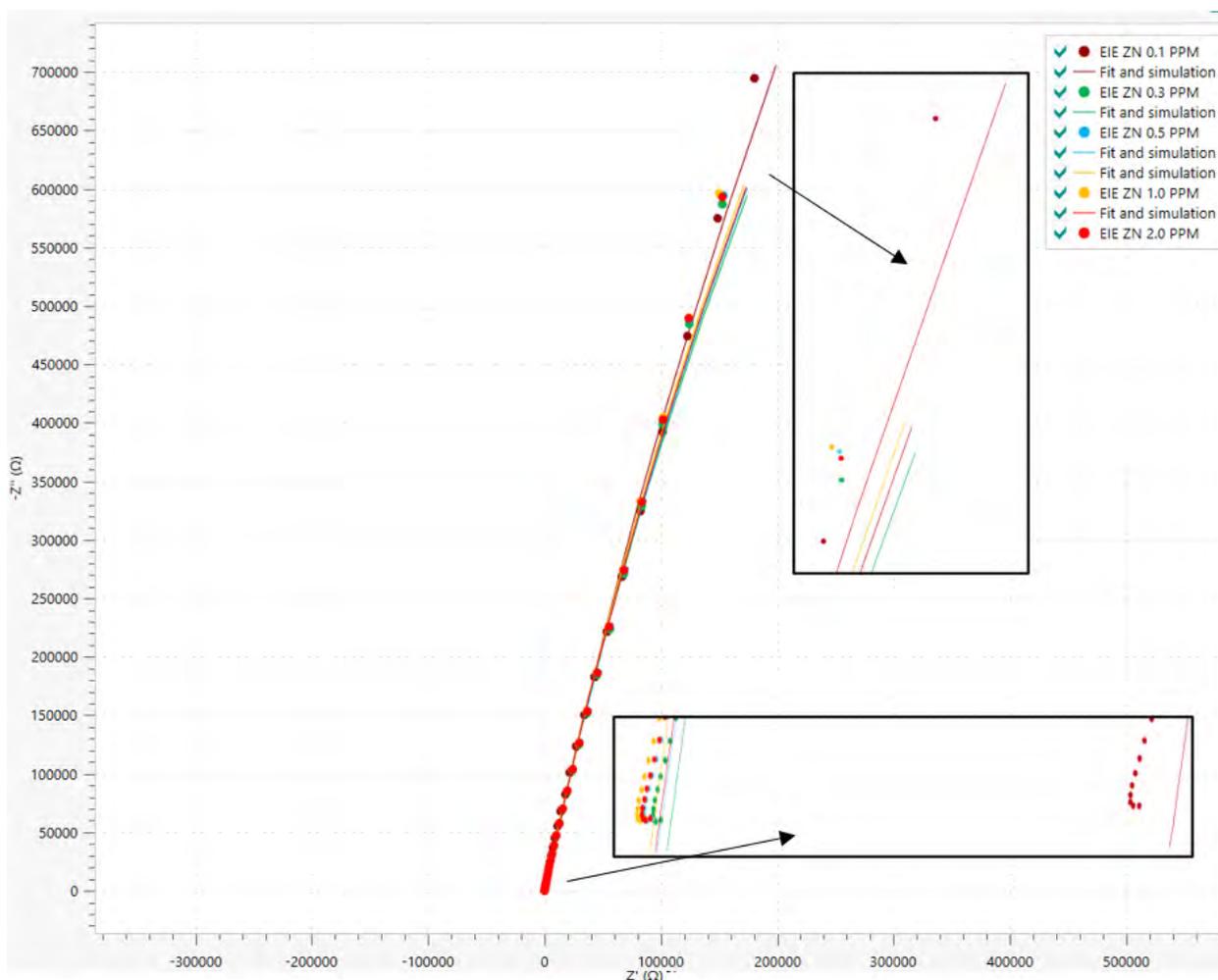
### 3.7.4. DIAGRAMA DE NYQUIST PARA Zn/CGE EN BR pH DE 5 A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT.

La gráfica 23 muestra el diagrama de Nyquist en solución electrolítica de Britton Robinson a pH de 5 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1 ppm, 0.3 ppm, 0.5 ppm, 1.0 ppm y 2.0 ppm). las cinco mediciones de impedancia (puntos continuos de colores) junto a las simulaciones (líneas continuas de colores) están descritas por el componente real  $Z'$  en el eje X vs el componente imaginario  $Z''$  en el eje Y, en un rango de frecuencia utilizado fue de 0.01 a 100000 Hz con una perturbación sinusoidal ac amplitud de 10mV (pico a pico) con un potencial de circuito abierto OCP de 0.142V vs Ag/AgCl, sumergido en una solución acuosa de Britton Robinson a pH 5 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1a 2.0 ppm). Se repitió 10 veces en cada concentración donde se obtuvo el promedio de cada uno y se graficó el primer diagrama de cada concentración como se ve en la gráfica 23, se observó un comportamiento de reproducibilidad (anexo 6) en el análisis de cada solución electrolítica a diferentes concentraciones de Paraquat con Zn/CGE.

Se observa la variación de los diagramas de Nyquist promedio según su concentración de Paraquat en solución de Britton Robinson pH 5, se nota la ligera disminución de la resistencia  $\Omega$  tanto en el eje X componente real  $Z'$  como en el eje Y componente imaginario  $Z''$ , esto indica que a mayor concentración de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson con pH 5 los diagramas con respecto al componente real  $Z'$  y al componente imaginario  $Z''$  son ligeramente más pequeños indicando una menor resistencia entre el electrodo Zn/CGE y la solución electrolítica con presencia de Paraquat, sin embargo, puede observarse en la gráfica 23 donde no se tiene la semicircunferencia esto se debe a que el valor del elemento constante de capa doble alcanza valores próximos a la unidad o también dependerá de muchos factores como, el potencial del electrodo de

trabajo, la temperatura, concentraciones de iones, capas de oxido en la interacción del electrodo con el electrolito, aspereza del electrodo de trabajo, absorción de impurezas, etc (Sagués, 1993).

En la gráfica 23 los puntos continuos corresponden al electrodo de trabajo Zn/CGE y las líneas continuas corresponde a la simulación del diagrama de Nyquist. Este espectro puede ser modelado utilizando circuitos eléctricos simples que se utilizó en diferentes casos de detección llamados circuitos equivalentes de Randles.

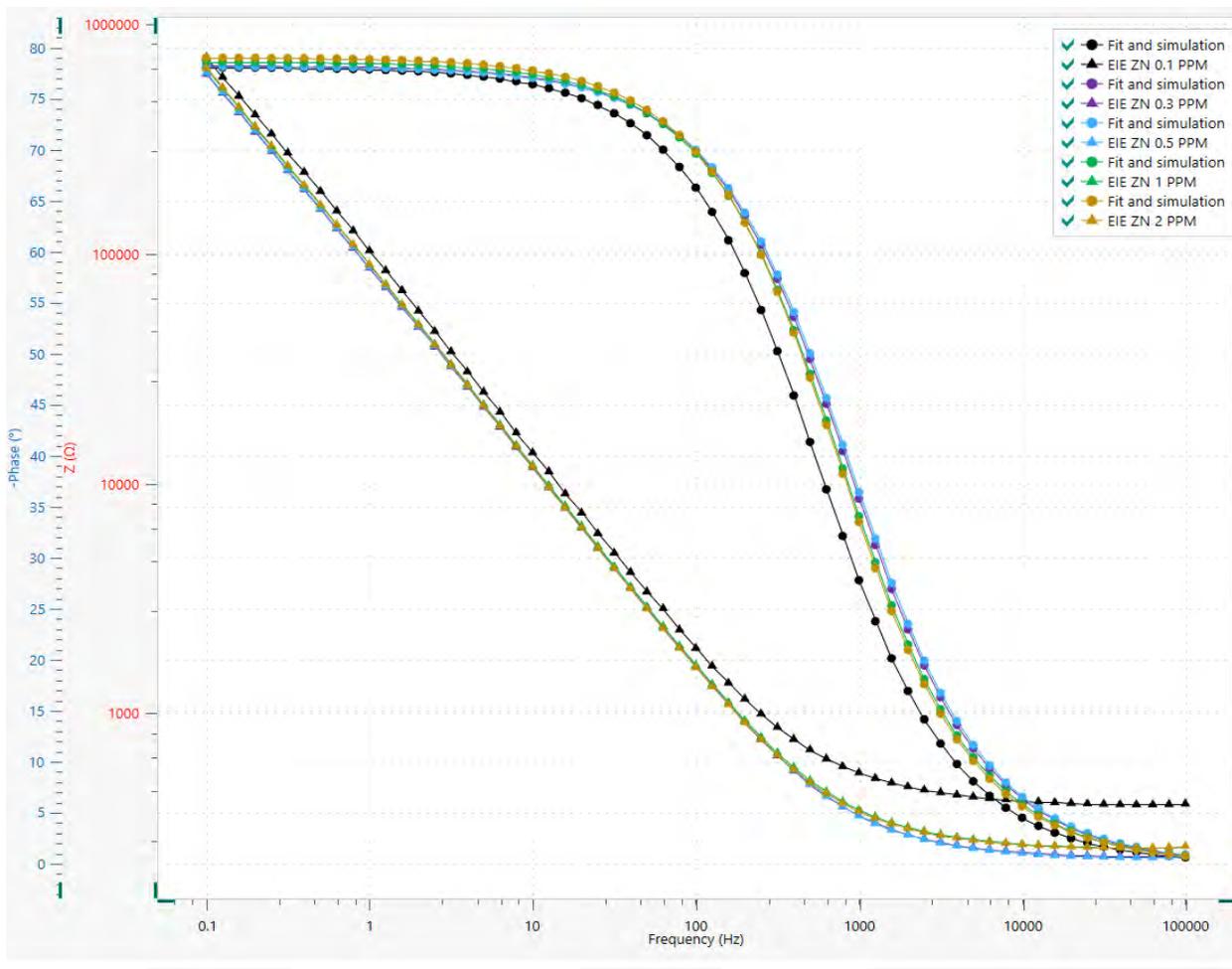


Gráfica 23: Diagrama de Nyquist realizados en el electrodo de trabajo Zn/CGE en solución BR con pH de 5 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1 ppm a 2.0ppm) con sus respectivas simulaciones. fuente: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de Ciencias – Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio.

### **3.7.5. DIAGRAMA DE BODE PARA Zn/CGE EN BRITTON ROBINSON pH DE 5 A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT.**

En la gráfica 24 se observa el diagrama de Bode como la variación del logaritmo del módulo de impedancia  $Z$  ( $\Omega$ ) en el eje Y con respecto de la frecuencia (Hz) en el eje X en las mediciones de impedancia en un Zn/CGE a concentraciones de (0.1 a 2.0 ppm) y sus simulaciones respectivas. En la gráfica 24 se observa que los puntos continuos son las lecturas que nos brinda nuestro electrodo Zn/CGE y las líneas continuas son las simulaciones del diagrama de Bode, notamos que a mayor concentración de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson el diagrama disminuye en el módulo del potencial  $Z$  ( $\Omega$ ) eje Y pero se mantiene una misma frecuencia, esto con respecto al electrodo de trabajo nos indica que la impedancia disminuye en la interacción entre el electrodo de trabajo con el electrolito, se observó que el valor de la impedancia decrece hasta alcanzar su límite en un rango de frecuencia eje X entre 0.1 Hz hasta aproximadamente 1000 Hz y a partir de este punto límite se puede interpretar que la concentración se mantiene relativamente constante, eso quiere indicar que mientras la curva decrece según al módulo del potencial  $Z$  ( $\Omega$ ) eje Y el electrodo de trabajo está detectando el analito en este caso el Paraquat.

Se realizó 10 veces el diagrama de Bode donde se obtuvo el promedio para cada concentración de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson pH de 5 mostrando un comportamiento de reproducibilidad como se ve en el anexo 6 y graficando solo el primer análisis de cada solución electrolítica Zn/CGE en la gráfica 24, estos diagramas también fueron modelados por los circuitos equivalentes de Randles.

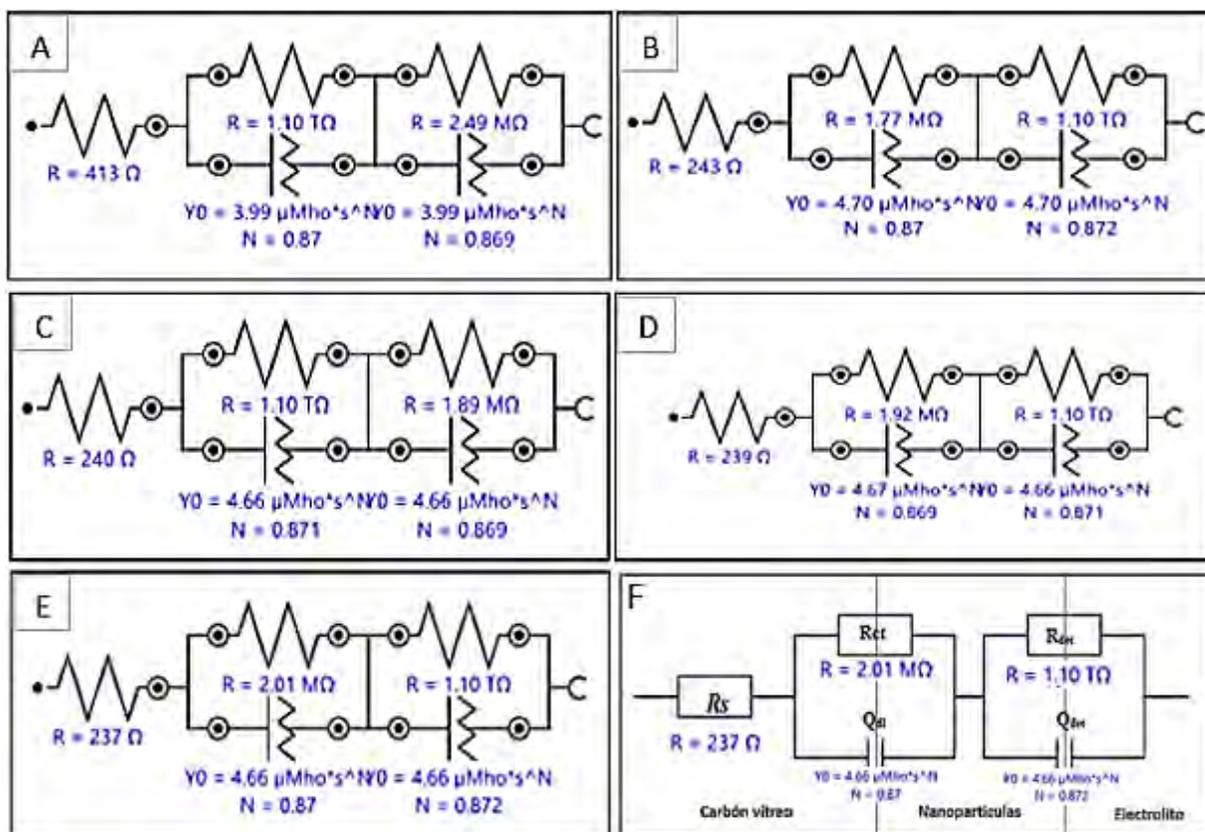


Gráfica 24: Diagrama de Bode realizados en el electrodo de trabajo Zn/CGE en solución BR con pH de 5 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1 ppm a 2.0 ppm) con sus respectivas simulaciones. Fuente: (Laboratorio del grupo de investigación en electroquímica y materiales (GIE&M), Facultad de Ciencias – Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de San Antonio

### **3.7.6. MODELAMIENTO DE LOS DIAGRAMAS DE NYQUIST Y BODE DE LA DETECCIÓN DE PARAQUAT EN SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA DE BRITTON ROBINSON pH 5 A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PARAQUAT CON Zn/CGE**

Para el caso de la detección, la parte experimental puede ser modelada utilizando los circuitos equivalentes de Randles de los diagramas de Nyquist y Bode promedio obtenidos en solución electrolítica de Britton Robinson pH de 5 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1 ppm, 0.3 ppm, 0.5 ppm, 1.0 ppm y 2.0 ppm) de las cinco concentraciones se modelaron los circuitos en el mismo programa del potenciostato NOVA 2.1.4. utilizando el Fit and Simulation – Circuit description.

En la gráfica 25 se observa los circuitos equivalentes de detección de Paraquat con electrodo de carbón vitreo modificado con nanopartículas de zinc de (A) primera simulación para una concentración de 0.1 ppm, (B) segunda simulación para una concentración de 0.3 PPM, (C) tercera simulación para una concentración de 0.5 ppm, (D) cuarta simulación para una concentración de 1.0 ppm y (E) quinta simulación para una concentración de 2.0 ppm, todas estas concentraciones en solución electrolítica de Britton Robinson pH 5, Tenemos en la gráfica 25 (F) el tipo de circuito equivalente representativo de todas las simulaciones anteriores.



Gráfica 25: Circuitos equivalentes tomados de las cinco simulaciones de las concentraciones de Paraquat en solución de BR pH 5 fuente: (elaboración propia)

Los espectros de impedancia electroquímica son modelados empleando los circuitos eléctricos equivalentes para los diagramas de Nyquist y Bode siguiendo el modelo del circuito de Randles, la resistencia de solución ( $R_s$ ), combinada en una serie de una resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) en paralelo con el elemento de fase constante interfacial de doble capa de interfaz ( $Q_{dl}$ ), añadiendo una combinación paralela de resistencia ( $R_{det}$ ) y un elemento capacitivo ( $Q_{det}$ ) representativo de la resistencia en paralelo de carga en la capa de detección como se presenta en la figura 44.

En la figura 44 se muestra el tipo de circuito equivalente de Randles de las simulaciones para la detección de las cinco concentraciones de Paraquat en solución de Britton Robinson pH 5 con

Zn/CGE, donde también se pudo observar la interacción entre CGE con las NPsZn y el electrolito de trabajo con presencia de Paraquat.

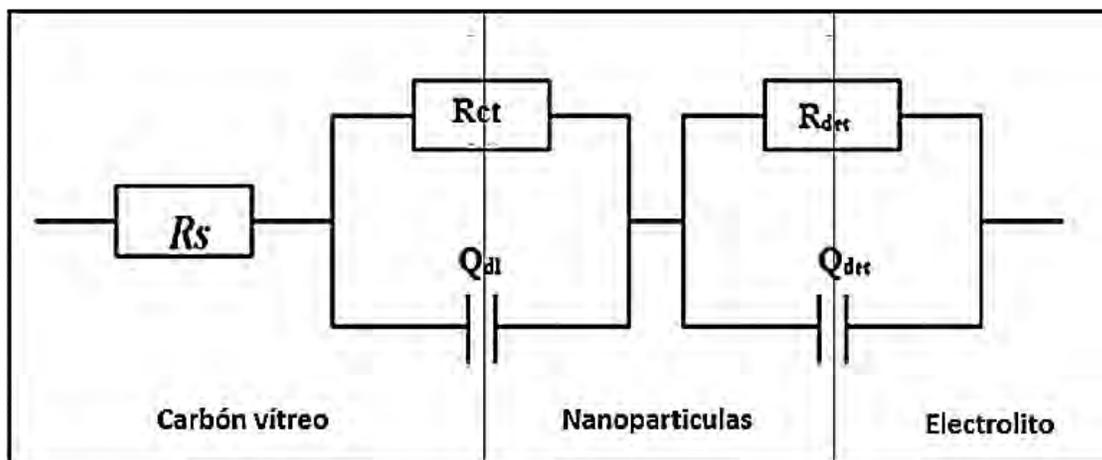


Figura 44: Circuito equivalente para las cinco concentraciones estudiadas fuente: (elaboración propia)

Donde:

Magnitud	Símbolo	Unidad
Resistencia de la solución	$R_s$	( $\Omega$ )
Resistencia de transferencia de carga	$R_{ct}$	( $\Omega$ )
Elemento de fase constante de capa doble	$Q_{dl}$	( $\mu S \cdot s$ )
Resistencia de la capa de detección	$R_{det}$	( $\Omega$ )
Elemento de la fase constante de la capa de detección	$Q_{det}$	( $\mu S \cdot s$ )

Los valores presentados en la tabla 26 vienen dados de los circuitos equivalentes de Randles modelados en la gráfica 25, donde  $R_s$  representa la resistencia óhmica entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia englobando la resistencia del electrolito,  $R_{ct}$  representa la resistencia de transferencia de carga en la interfase del carbón vítreo/NPsZn,  $Q_{dl}$  representa elemento de la fase

constante de doble capa que se forma en la interfase del carbón vítreo/NPsZn,  $R_{det}$  representa la resistencia de transferencia de carga en la interfase NPsZn/electrolito y  $Q_{det}$  representa elemento de la fase constante de doble capa que se forma en la interfase NPsZn/electrolito.

Tenemos que los elementos de fase constante  $Q_{dl}$  y  $Q_{det}$  se comportan como resistencia para  $n = 0$ , como capacitancia para  $n = 1$  o como elemento de Warburg semi infinito para  $n = 1/2$ , teniendo en cuenta esto podemos observar en la tabla 26 los valores de  $n_{dl}$  correspondientes a  $Q_{dl}$  y los valores de  $n_{det}$  correspondientes a  $Q_{det}$ .

Tabla 26: Datos de los circuitos equivalentes de detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat con Zn/CGE

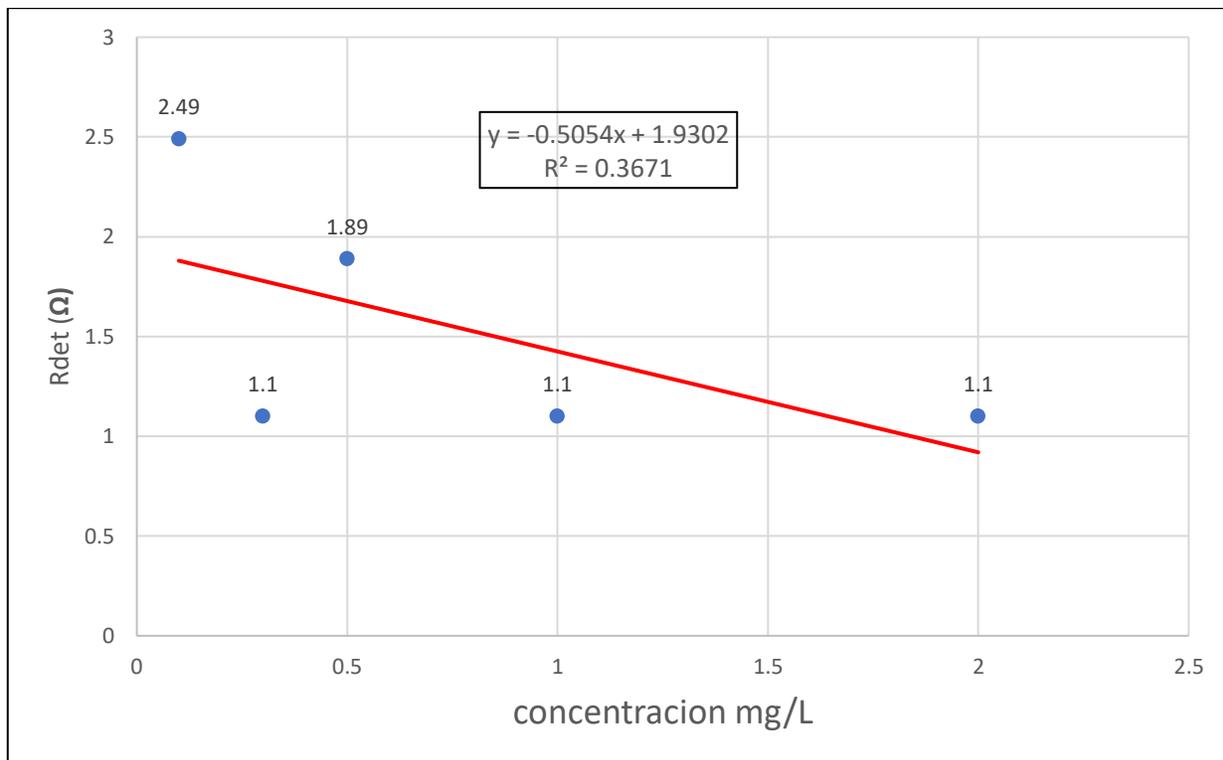
Muestra (C)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$Q_{dl}$ ( $\mu S \cdot s$ )	$n_{dl}$	$R_{det}$ ( $\Omega$ )	$Q_{det}$ ( $\mu S \cdot s$ )	$n_{det}$
1 <sup>ra</sup> medida	413	1.10	3.99	0.87	2.49	3.99	0.869
2 <sup>da</sup> medida	243	1.77	4.70	0.87	1.10	4.70	0.872
3 <sup>ra</sup> medida	240	1.10	4.66	0.871	1.89	4.66	0.869
4 <sup>ta</sup> medida	239	1.92	4.67	0.869	1.10	4.66	0.871
5 <sup>ta</sup> medida	237	2.01	4.66	0.87	1.10	4.66	0.872

Fuente: propia

De nuestros datos recopilados obtenemos las resistencias ( $R_{det}$ ) Vs concentración (ppm o mg/L), se graficó la curva de calibración de la detección de Paraquat en solución Britton Robinson pH de 5 a diferentes concentraciones de Paraquat con electrodo Zn/CGE como se ve en la gráfica 26.

Para graficar la curva de calibración de detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones se tomó en cuenta los datos que la resistencia de capa de detección ( $R_{det}$ ) donde interactúa el electrodo Zn/CGE con la solución electrolítica a diferentes

concentraciones de Paraquat, donde se obtiene algunos atributos de detección de Paraquat como la regresión lineal ( $Y = -0.5054x + 1.9302$ ) y un coeficiente de correlación ( $R^2 = 0.3671$ )



Gráfica 26: Curva de calibración para detección de Paraquat en solución Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat con Zn/CGE

La cuantificación del Paraquat permitió presentar los atributos determinados de la detección de Paraquat con Zn/CGE mediante EIS en solución electrolítica de Britton Robinson con pH de 5 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1 ppm a 2.0 ppm) como se presenta a continuación en la tabla 27.

Para el número de estándares se preparó 5 soluciones en solución electrolítica de Britton Robinson pH 5 a diferentes concentraciones de Paraquat (0.1 ppm, 0.3 ppm, 0.5 ppm, 1.0 ppm y 2.0 ppm), de estas concentraciones se establece el rango lineal que es de 0.1 ppm a 2.0 ppm.

Se obtuvo la regresión lineal, el coeficiente de correlación y la sensibilidad mediante el manejo del programa de Excel al realizar la curva de calibración intensidad (amperios) vs concentración (ppm o

mg/L), teniendo como resultado de coeficiente de correlación ( $R^2 = 0.3671$ ), se obtuvo la regresión lineal ( $Y = -0.5054X + 1.9302$ ).

Para el atributo de límite de detección (Ecu. 14, Pg.129) se tuvo como resultado límite de detección = 71.23  $\mu\text{g/L}$  y para el atributo de límite de cuantificación (Ecu. 15, Pg.130) se tiene como resultado límite de cuantificación = 237.43  $\mu\text{g/L}$ .

Tabla 27: Atributos de EIS obtenidos de la detección de Paraquat por espectroscopia de impedancia electroquímica con Zn/CCE en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat

ATRIBUTO	PARAQUAT
Número de estándares	5
Rango lineal (ppm)	0.1 – 2.0
Regresión lineal	$y = -0.5054x + 1.9302$
Coefficiente de correlación	$R^2 = 0.3671$
Límite de detección ( $\mu\text{g/L}$ )	71.23
Límite de cuantificación ( $\mu\text{g/L}$ )	237.43

### 3.8.CUADRO COMPARATIVO DE LOS ATRIBUTOS OBTENIDOS MEDIANTE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA DETECCIÓN DEL PARAQUAT.

En la tabla 28 se observó los diferentes atributos obtenidos durante las diferentes técnicas electroquímicas que se aplicaron para determinar la detección de Paraquat en un medio electrolítico de Britton Robinson con presencia de Paraquat a diferentes concentraciones.

Los sensores electroquímicos, Ni/CGE y Ni/CSE en las técnicas de Voltametría Cíclica, Voltametría Cíclica en celda de flujo respectivamente y el Ni/CGE para Espectroscopia de

Impedancia Electroquímica fueron realizados en solución electrolítica de Britton Robinson a pH 7 a cinco diferentes concentraciones (0.5 ppm, 1.0 ppm, 2.0 ppm, 2.5 ppm y 3.0 ppm) teniendo como resultados sus límites de detección (154.46  $\mu\text{g/L}$ , 98.22  $\mu\text{g/L}$  y 369.25  $\mu\text{g/L}$ ), límite de cuantificación (514.86  $\mu\text{g/L}$ , 327.39  $\mu\text{g/L}$  y 1230.8526  $\mu\text{g/L}$ ) y una sensibilidad de (2.0 E-05 I/ppm y 3.0 E-05 I/ppm) respectivamente de cada técnica realizada.

Los sensores electroquímicos, Zn/CGE y Zn/CGE en las técnicas de Voltametría Cíclica, Voltametría Cíclica en celda de flujo respectivamente y el Zn/CGE para Espectroscopia de Impedancia Electroquímica fueron realizados en solución electrolítica de Britton Robinson a pH 5 a cinco diferentes concentraciones (0.1 ppm, 0.3 ppm, 0.5 ppm, 1.0 ppm y 2.0 ppm) teniendo como resultados sus límites de detección (33.54  $\mu\text{g/L}$ , 41.377  $\mu\text{g/L}$  y 71.23  $\mu\text{g/L}$ ), límite de cuantificación (111.8  $\mu\text{g/L}$ , 137.925  $\mu\text{g/L}$  y 237.43  $\mu\text{g/L}$ ) y una sensibilidad de (3.0 E-05 I/ppm y 2.0 E-06 I/ppm) respectivamente de cada técnica realizada.

De la tabla 28 se puede decir que para la detección de Paraquat las técnicas que nos brinda mejores resultados en ambos sensores de Ni y Zn son las técnicas de voltametría cíclica y voltametría cíclica en celda de flujo, se nota que los sensores modificados con NPsNi y NPsZn tienen mejor sensibilidad y límite de detección a comparación de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Comparando entre voltametría cíclica y voltametría cíclica en celda de flujo se demostró que el sensor Ni/CGE mediante voltametría cíclica tiene una sensibilidad 2.0E-05 (I/ppm) mayor al sensor Zn/CGE 3.0E-05 (I/ppm). También se demostró que los sensores mediante voltametría cíclica en celda de flujo Ni/CSE tiene una sensibilidad 3.0E-05 (I/ppm) y Zn/CSE tiene una sensibilidad mayor de 2.0E-06 (I/ppm). También, comparando entre los límites de detección se demostró que el sensor de Ni/CGE mediante VC tiene un límite de detección de 154.46  $\mu\text{g/L}$  y el sensor de Ni/CSE mediante VCF tiene un límite de detección de 98.22  $\mu\text{g/L}$ , determinando que el

mejor sensor modificado con NPsNi para detección de Paraquat es el sensor de Ni/CSE. Por otro lado, comparando entre los límites del sensor de Zn/CGE mediante VC tiene un límite de detección de 33.54  $\mu\text{g/L}$  y el sensor de Zn/CSE mediante VCF tiene un límite de detección de 41.37  $\mu\text{g/L}$ , determinando que el mejor sensor modificado con NPsZn para detección de Paraquat es el sensor de Zn/CGE.

Tabla 28 : Atributos obtenidos en la detección de Paraquat en solución electrolítica de Britton Robinson a diferentes concentraciones de Paraquat con diferentes técnicas electroquímica.

ATRIBUTO	VC – Ni/CGE	VC – Zn/CGE	VCF – Ni/CCE	VCF – Zn/CCE	EIS – Ni/CGE	EIS – Zn/CGE
Número de estándares	5	5	5	5	5	5
Rango lineal (ppm)	0.5 – 3.0	0.1 – 2.0	0.5 – 3.0	0.1 – 2.0	0.5 – 3.0	0.1 – 2.0
Regresión lineal	$y = 2 \text{ E-}05 \text{ x} + 2 \text{ E-}05$	$y = 3 \text{ E-}05 \text{ x} + 2 \text{ E-}05$	$y = 3 \text{ E-}05 \text{ x} + 3 \text{ E-}05$	$y = 2 \text{ E-}06 \text{ x} + 1 \text{ E-}05$	$y = -117.9X + 312.97$	$y = -0.5054x + 1.9302$
Coefficiente de correlación	$R^2 = 0.9809$	$R^2 = 0.8989$	$R^2 = 0.9523$	$R^2 = 0.9159$	$R^2 = 0.7092$	$R^2 = 0.367$
Límite de detección ( $\mu\text{g/L}$ )	154.46	33.54	98.22	41.377	369.25	71.23
Límite de cuantificación ( $\mu\text{g/L}$ )	514.86	111.8	327.39	137.925	1230.8526	237.43
Sensibilidad (I/ppm)	2.0E-05 (I/ppm)	3.0E-05 (I/ppm)	3.0E-05 (I/ppm)	2.0E-06 (I/ppm)		

## CONCLUSIONES

1. La síntesis química de material de tamaño nanométrico de níquel y zinc fue muy rápida y fácil de obtener por el método coloidal, utilizando  $\text{NiCl}_2$  y  $\text{ZnCl}_2$  como sales precursoras, concluyéndose que la síntesis se realizó con éxito y que la posibilidad de su reproducibilidad es factible.
2. En la caracterización de difracción de rayos X (DRX) las nanopartículas muestran picos característicos para las nanopartículas de níquel y zinc, y también presentan picos característicos de óxidos de níquel y óxidos de zinc, sin embargo, por el ruido que se presenta en los difractogramas de las nanopartículas de níquel y zinc se puede decir que se trata de estructuras policristalinas y amorfas.
3. Teniendo en cuenta el ancho del pico a altura media y aplicando la ecuación de Scherrer se determinó los tamaños promedio de nanopartículas de níquel y zinc sintetizadas confirmando la obtención de material de tamaño nanométrico.
4. En la caracterización de microscopía de transmisión electrónica (TEM), tenemos las imágenes analizadas por el programa imageJ afirmando que la mayor cantidad de nanopartículas de níquel están en un rango de tamaño nanométrico de 29.25 nm a 42.06 nm y la mayor cantidad de las nanopartículas de zinc se encuentran en un rango tamaño nanométrico de 1.94 nm a 15.94 nm, confirmando la correcta obtención de nanopartículas de níquel y nanopartículas de zinc con formas mayormente esféricas.
5. De la comparación de difracción de rayos X (DRX) y microscopía de transmisión electrónica (TEM) se concluye que los tamaños de las nanopartículas de níquel que fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) están en un rango de tamaño de 3.54 nm a 53.39 nm y los tamaños de las nanopartículas de zinc están en un rango de tamaño

de 1.48 nm a 9.16 nm, corresponden a los observados en microscopía de transmisión (TEM).

6. La modificación del electrodo de trabajo carbón vítreo es óptima por que la pasta de nanopartículas queda fuertemente adherida a la superficie del electrodo de carbón vítreo. Por otro lado, la modificación del electrodo serigrafiado de carbono fue eficaz al quedar la pasta con una fuerte adherencia en la superficie del electrodo, obteniéndose los sensores de trabajo modificado con las nanopartículas sintetizadas.
7. La caracterización electroquímica por voltametría cíclica de NPsNi y NPs/Zn muestran que los voltamogramas obtenidos son similares a los picos de corriente encontrados en la bibliografía, obteniéndose los picos de corriente de potencial de oxidación en 0.5V y 1.5 V y los picos de corriente de potencial de reducción en 0.36V y 0.6V para NPsNi y NPsZn respectivamente.
8. Mediante el análisis de detección de Paraquat por voltametría cíclica (VC) con Ni/CGE y Zn/CGE se afirmó el aumento de intensidad de pico de corriente de reducción y el aumento de la concentración de la especie electroactiva que actúa sobre la superficie del electrodo (interacción del electrodo de trabajo con el electrolito) a mayor concentración de Paraquat disuelto en solución electrolítica Britton Robinson, también, podemos afirmar que los límites de detección (154.46 ppm y 33.54 ppm) y cuantificación (514.86 ppm y 111.8 ppm) de níquel y zinc respectivamente están dentro de los valores de detección de otros pesticidas reportados en la bibliografía, por ende, los resultados son óptimos contrastados con técnicas como voltametría de onda cuadrada y voltametría de pulso, en conclusión, el sensor (electrodo de trabajo carbón vítreo modificado con nanopartículas sintetizadas) es capaz de detectar el herbicida Paraquat.

9. De igual forma, la detección de Paraquat por voltametría cíclica en celda de flujo (VCF) con electrodo serigrafiado de carbono modificado con nanopartículas de níquel y serigrafiado de carbono modificado con nanopartículas de zinc se confirmó con el aumento de intensidad de corriente de pico de reducción y el aumento de la concentración de la especie electroactiva que actúa sobre la superficie del electrodo (interacción del electrodo con el electrolito en celda de flujo) a mayor concentración de Paraquat disuelto en solución electrolítica Britton Robinson,
10. También, podemos afirmar que los límites de detección (98.22 ppm y 41.37 ppm) y cuantificación (327.39 ppm y 137.92 ppm) de níquel y zinc respectivamente en la celda electroquímica de flujo, se encuentran dentro del rango de los valores de detección de otros pesticidas reportados, en conclusión, el sensor (electrodo serigrafiado de carbono modificado con nanopartículas sintetizadas) es capaz de detectar el herbicida Paraquat en cantidades pequeñas de muestra entre 1mL a 2 mL. Además, el uso de estos sensores serigrafiados descartables es factible y de menor costo.
11. En el análisis de detección de Paraquat por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) con electrodo de carbón vítreo modificado con nanopartículas de níquel y electrodo de carbón vítreo modificado con las nanopartículas de zinc se obtuvo los diagramas de Nyquist y bode para cada concentración de Paraquat disuelto en solución electrolítica de Britton Robinson, de estos diagramas se realizó el modelamiento utilizando circuitos equivalentes de Randles para ambos sensores (electrodos de trabajo), permitiendo interpretar los datos del elemento de la fase constante de la doble capa de detección ( $Q_{det}$ ) que interactúa entre la superficie del electrodo de trabajo modificado con las nanopartículas sintetizadas y el electrolito de trabajo con presencia de Paraquat,

en este sentido, concluimos que la detección de Paraquat mediante la técnica de EIS es posible, contrastando los límites de detección (369.25 ppm y 71.23 ppm) y cuantificación (1230.85 ppm y 237.43 ppm) con la técnica electroquímica de voltametría cíclica teniendo como resultado límite de detección (154.46 ppm y 33.54 ppm) y límite de cuantificación (514.86 ppm y 111.8 ppm). También, con la técnica electroquímica de voltametría cíclica de flujo se tuvo como resultado límite de detección (98.22 ppm y 41.37 ppm) y límite de cuantificación (327.39 ppm y 137.92 ppm) de níquel y zinc respectivamente.

12. En cuanto lo dicho hasta ahora es posible concluir que se ha conseguido determinar la eficacia de la sensibilidad de detección de Paraquat de cada sensor electroquímico, por tanto el electrodo de carbón vítreo modificado con nanopartículas de níquel y el electrodo de carbón vítreo modificado con nanopartículas de zinc mediante VC tienen una sensibilidad de  $2.0E-05$  (I/ppm) y  $3.0E-05$  (I/ppm) respectivamente, de igual manera el electrodo serigrafiado de carbono modificado con nanopartículas de níquel y electrodo serigrafiado de carbono modificado con nanopartículas de zinc mediante VCF tienen una sensibilidad de  $3.0E-05$  (I/ppm) y  $2.0E-06$  (I/ppm) respectivamente, siendo estos valores similares o mejores a la bibliografía reportada.

## SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

En el presente trabajo de tesis se desarrolló síntesis de nanopartículas para ser aplicadas como sensores en detección de herbicidas, en este contexto se lograron los objetivos planteados, pero aún queda mucho camino por recorrer en esta investigación por lo que se recomienda.

1. Llevar a cabo nuevos métodos de fabricación de sensores para detección de compuestos activos en aguas, suelos y alimentos.
2. Validar el método voltamétrico de detección de Paraquat con muestras reales, determinando los límites de cuantificación, límite de detección, sensibilidad, precisión con coeficiente de variación y exactitud con porcentaje de recuperación específicamente en la flora y fauna de nuestra ciudad del Cusco.
3. Si se desea estandarizar el método, es recomendable comparar con otras técnicas electroquímicas ya establecidas como la voltametría de onda cuadrada, voltametría diferencial de pulso, y a su vez comparando la eficacia con otras técnicas instrumentales como espectroscopia UV o cromatografía líquida de alta eficacia HPLC.
4. Utilizar programas o softwares más actuales para la obtención más precisa de datos como Minitab, SPSS, SAS, Tableau, entre otras.
5. En trabajos futuros se recomendaría la reestructuración de un laboratorio con más capacidad de investigación en técnicas electroquímicas en beneficio del Cusco.

## BIBLIOGRAFÍA

- AG., S. C. (23 de agosto de 2017). Centro de Información sobre Paraquat. Obtenido de El Centro de Información del Paraquat proporciona datos e información sobre el paraquat: [www.paraquat.com](http://www.paraquat.com)
- Alberro, M. (2017). espectroscopia de impedancia electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC). (Tesis de doctorado). Universidad del País Vasco, San Sebastian, Donostia.
- Alcañiz, M. (2011). Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ambito agroalimentario. (Tesis de doctorado). Universidad Politecnica de Valecia, Valencia.
- Alegret, S., Del Valle, m., & Merkoçi, A. (2004). Sensores electroquimicos. En S. Alegret, m. Del Valle, & A. Merkoçi, Sensores electroquimicos (págs. 14-16). Ballaterra: Univercidad Autonoma de Barcelona.
- Alfonso, J., & Corredor, D. (2010). Teoría básica de microscopía electrónica de transmisión. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Alquímica. (3 de marzo de 2011). Química y ciencia. Obtenido de Celdas Electroquímicas: <https://laquimicaylaciencia.blogspot.com/2011/03/1-celdas-electroquimicas.html>
- Álvarez, R. A. (2019). Modelación, Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Bimetáticas. (Tesis de Doctorado). Universidad de Sonora, Hermosillo.
- Alvarez-La Inez, M. L., Martinez Tejada, H. v., & Jaramillo Isaza, F. (2019). Nanotecnología Fundamentos y Aplicaciones. Medellin, Colombia: Universidad de Antioquia.
- Alza, W. R., Garcia, j. M., & Chaparro , S. P. (2016). Determinación Voltamétrica de Paraquat y Glifosato en aguas superficiales. Gestión y sostenibilidad ambiental, 331-345.
- Amigó, J. (2002). La Difracción de Rayos X de Materiales Policristalinos Desde la Época del Profesor Amorós Hasta la Actualidad. Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural. Sección geológica, 97(1-4), 97-112.
- Anissa Dhaouadi, N. A. (2009). Degradación del herbicida paraquat por métodos electroquímicos de oxidación avanzada. Revista de Química Electroanalítica, 33-42.
- Aquino, P., Osorio, A., Ninan, E., & Torres, F. (2018). CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO Sintetizadas por el método de precipitación y su evaluación en la incorporación en pinturas esmalte. Sociedad Química Del Perú, 5-17.
- Aranque, E. (2015). Nanomateriales híbridos de óxido de grafeno y polímeros hidrosolubles para el diseño de plataformas biosensoras electroquímicas. (Tesis de doctorado). UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, Madrid.

- Badillo, D. (2016). "CONSTRUCCIÓN DE UN FOTOÁNODO DE ZnO/Au/PEDOT:PSS Para su posible aplicación en celdas fotoelectroquímicas. universidad autónoma del estado de méxico, Toluca.
- Baeza, A. (2011). Principios de la electroquímica analítica. México: UNAM.
- Bard, A., & Faulkner, L. (2001). Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. Texas: Department of Chemistry and Biochemistry University of Texas at Austin.
- Barousse, M. (16 de mayo de 2004). Wikipedia. Obtenido de Proceso de Electrolisis: [https://es.wikipedia.org/wiki/Celda\\_electroqu%C3%ADmica#/media/Archivo:Electr%C3%B3lisis.png](https://es.wikipedia.org/wiki/Celda_electroqu%C3%ADmica#/media/Archivo:Electr%C3%B3lisis.png)
- Betrian, R. B. (2010). Nuevos métodos electroquímicos de regeneración de carbón activado y tratamiento de fenol en aguas residuales industriales. Universidad de Alicante .
- C. Ainhoa rubio, E. C. (2013). Procesos de tratamiento de aguas reciduales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes. Ambiente & Água vol.8 no.3.
- Cahuantzi, L. s. (2017). Detección electroquímica de glisofato en granos de maíz mediante la modificación de eelctrodos de grafito epoxi. (Tesis de Maestria), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla , instituto de ciencias, Puebla.
- Calderón, H. (2020). Microscopía electrónica de transmisión para observar átomos: principios y desarrollo. Mundo Nano, 137-140.
- Cano L, M. (2008). Diseño y aplicación de sensores electroquímicos basados en moléculas orgánicas conductoras. Córdoba: Servicio de publicaciones de la universidad de cordoba.
- Cartaxo et ál. (2015). Electrochemical oxidation of paraquat in neutral medium. ELSEVIER, 1010-1018.
- Castillo et ál. (2020). Contaminación por Plagucidas Agrícolas en Los Campos de Cultivos en Cañete (Perú). ESPACIOS, 11.
- Castillo, C. (2015). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL, COBALTO Y MEZCLAS NÍQUEL-COBALTO DISPERSADAS EN DIFERENTES MATRICES. (Tesis de doctorado). UNIVERSIDAD DE CHILE, Santiago.
- Cerón, M., & Soto-Bubert, A. (2004). Elementos de Electroquímica. Obtenido de Academia: [https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/52036767/Elementos\\_de\\_Electroquimica\\_-\\_Maria\\_Luisa\\_Ceron\\_2004-with-cover-page-v2.pdf?Expires=1627570120&Signature=W1yl7ShMao3weI2-WZ4wsWFfe11AILsS1k2oElyVDjTTrAKo5InWDS1Ujfe3KNnhvP7LJBI7T5IITxoMqNTB9rzFmgt3QWK3wxcYNX](https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/52036767/Elementos_de_Electroquimica_-_Maria_Luisa_Ceron_2004-with-cover-page-v2.pdf?Expires=1627570120&Signature=W1yl7ShMao3weI2-WZ4wsWFfe11AILsS1k2oElyVDjTTrAKo5InWDS1Ujfe3KNnhvP7LJBI7T5IITxoMqNTB9rzFmgt3QWK3wxcYNX)
- Checa Orrego, B. I. (2019). Desarrollo y Puesta a Punto de Inmunosensores Electroquímicos para la Detección de Plagucidas (Tesis de maestria). Universidad de Panamá, Pnamá.

- Colonia, R. (2013). Síntesis y Caracterización de nanopartículas de ZnO<sub>2</sub> y su actividad antimicrobiana. (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional de Ingeniería, Lima.
- Corrêa, G. T. (2013). Determinação de paraquat em eletrodos de carbono vítreo modificados com ftalocianina tetrassulfonada de níquel em filme de poli-L-lisina. (Tesis de Maestría). Universidade Federal do Maranhão, São Luis.
- Cubillos, G., García, J., Delgado, C., & Giraldo, L. (2007). Estudio DRX en Materiales Catalicadores Cu-Ni-SiO<sub>2</sub> para Hidrogenación de Aceite de Soya. Desarrollo de estructura Cristalina y Actividad Catalítica. *Revista Colombiana de Química*, 36(3), 323-334.
- De Souza, D., & Machado, S. (2005). Electrochemical detection of the herbicide paraquat in natural water and citric fruit juices using microelectrodes. *EL SERVIER*, 85-91.
- Díaz, D., Kramer, G., Traid, H., Méndez, C., & Ares, A. (2018). Caracterización electroquímica de películas de óxido de zinc obtenidas por anodizado en medio alcalino. *Revista Materia*.
- DIGESA-MINSA. (2017). Dirección general de salud ambiental. Obtenido de Límites máximos permisibles: [http://www.digesa.minsa.gob.pe/publicaciones/Norma\\_Sanitaria\\_Residuos.pdf](http://www.digesa.minsa.gob.pe/publicaciones/Norma_Sanitaria_Residuos.pdf)
- Do Couto, G. G. (2006). Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propiedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono. (Tesis de Maestría). Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- Flores Mariños, B. M. (2017). Síntesis de Nanopartículas de Óxido de Cinc Para la Detección de Huellas Dactilares Latentes. (Tesis de Maestría). Pontificia Universidad Católica de Perú, San Miguel.
- Galindo, M. (2014). Caracterización Electroquímica de Celdas Solares. México: Centro de investigaciones en óptica, A.C. Obtenido de [https://www.cio.mx/invest\\_13/gpom/archivos/Taller%20\\_CaracterizacionEQ\\_sesion1.pdf](https://www.cio.mx/invest_13/gpom/archivos/Taller%20_CaracterizacionEQ_sesion1.pdf)
- Garay, F., & Camargo, L. (junio de 2018). Avances en electrodos y biosensores elaborados con nanotubos de carbono. *Revista de ingeniería y desarrollo*, 36. Obtenido de <https://link.gale.com/apps/doc/A603845064/IFME?u=anon~de921881&sid=googleScholar&xid=eb4afbcb>
- Gómez, M. (15 de Agosto de 2018). Nanomateriales, Nanopartículas y Síntesis Verde. *Revista Repertorio de Medicina y Cirugía*.
- González Fernández, J. A. (1984). Teoría y práctica de la Lucha Contra la Corrosión. Madrid, España: GRAFIMAD, S. A.
- Goodfellow. (2008). Goodfellow. Obtenido de División Cerámica y vidrio: <https://www.goodfellow-ceramics.com/sp/productos/vidrio/carbono-vitreo/>
- Gooding, J. J. (2009). Nanostructured Electrodes with Unique Properties for Biological and Other Applications. *Chemically Modified Electrodes*. vol. 11.

- Guillermo, P. (26 de junio de 2008). Espectrometría ultravioleta-visible. Obtenido de ESPECTROMETRIA .COM: [https://www.espectrometria.com/espectrometra\\_ultravioleta-visible](https://www.espectrometria.com/espectrometra_ultravioleta-visible)
- Gutierrez, E. A. (2017). Ingeniería de superficies de electrodo modificadas mediante materiales poliméricos responsivos y nanopartículas metálicas. UNLP, 30-33.
- Hernández Obando, E., Zapata Ojeda, Y., & Hurtado Aréstegui, A. (09 de enero de 2019). Intoxicación por Paraquat. Revista De La Sociedad Peruana De Medicina Interna, 27(2), 84-89. Obtenido de <https://doi.org/10.36393/spmi.v27i2.153>
- Huahuasoncco, W. (2019). Caracterización Electroquímica de Pigmentos en Las Cerámicas Inca del Recinto Qotakalli Cusco - Perú. (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Cusco.
- Huey, G., Rohana, A., & Muhammad, F. (2011). ZnO nanoflake arrays prepared via anodization and their performance in the photodegradation of methyl orange. TUBITAK, 375-391.
- Instruments, H. (1 de enero de 2017). Guía para el análisis de la demanda química de oxígeno (DQO). Obtenido de HANNA Instruments: <https://www.hannacolombia.com/blog/post/115/guia-para-el-analisis-la-demanda-quimica-oxigeno-dqo>
- Juárez, B. (2011). Nanopartículas semiconductoras coloidales y aplicaciones. (R. S. Química, Ed.) In Anales de la Real Sociedad Española de Química, 3, 229-236. Obtenido de [file:///C:/Users/PC/Downloads/Dialnet-NanoparticulasSemiconductorasColoidalesYAplicacion-3754112%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/PC/Downloads/Dialnet-NanoparticulasSemiconductorasColoidalesYAplicacion-3754112%20(1).pdf)
- Kenneth, W., Raymond, D., & George, S. (2015). QUÍMICA. En R. E. Kenneth W. Whitten, QUÍMICA (págs. 803-807). México: Cengage Learning.
- Kunkle, G. (1995). Technology in the Seamless Web: "Success" and "Failure" in the History of the (Vol. 36). The Johns Hopkins University Press. doi:10.2307/3106342
- Largo T, W. A., & Rosero M, M. H. (2016). Determinación de compuestos fenólicos mediante microextracción con solvente bar usando HPLC-UV en muestras de aguas residuales contaminadas con vinazas. Instituto internacional de cromatografía, 121-127.
- Lázaro Rubio, P. d., & Toro Gómez, A. I. (2013). Fabricación y evaluación de electrodos SnO<sub>2</sub>, dopados con Sb, Ru y TiO<sub>2</sub> por método Pechini. Revista de la Sociedad Química del Perú, 150-161.
- LINAM-IPICYT. (2016). Manual de Operación del difractor de rayos X. México: México.
- Llanca, C. C. (25 de octubre de 2012). Compuestos Orgánicos Tóxicos. Obtenido de Slideshare: [https://es.slideshare.net/bio\\_claudia/toxico-quimico-organicos](https://es.slideshare.net/bio_claudia/toxico-quimico-organicos)

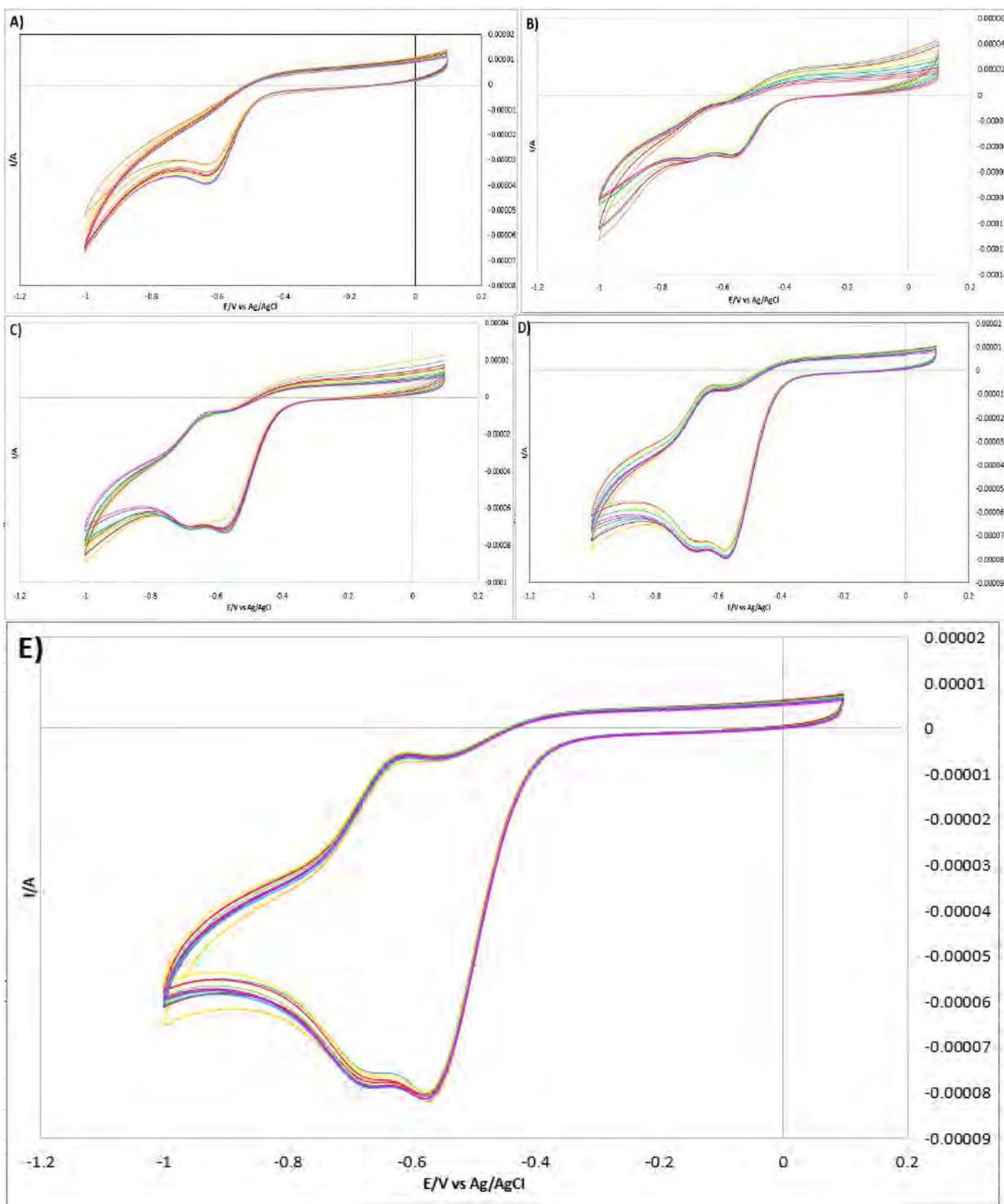
- Madrid, U. C. (2015). Centro de Apoyo a la Investigación e Instalación Científico Tecnológica Singular. Obtenido de Arqueometría y Análisis Arqueológico: <https://www.ucm.es/arqueoanalisis/difraccion-por-rayos-x>
- Mellado, A. (2011). Corrosión Galvánica entre Implantes Dentales y Supraestructuras Protésicas Diseñadas con Aleaciones de Distinta Naturaleza. (Tesis de Maestría). Universidad de Valencia, Valencia.
- Mendes, C. A. (2007). Determinação de paraquat em eletrodos de carbono vítreo modificados com ftalocianina tetrassulfonada de níquel em filme de poli-l-lisina. (Tesis de Maestría). Universidade Federal do Maranhão, São Luis.
- Méndez M, E., Briceño J, I., & González A, M. (2009). Oxidación electroquímica de compuestos orgánicos de un efluente proveniente de una planta procesadora de productos lácteos. Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela.
- Mendoza, J., Durán, R., & Genescá, J. (2012). Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Obtenido de Facultad de Química, UNAM: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>
- Metrohm. (13 de marzo de 2017). Metrohm México. Obtenido de Metrohm México: <https://twitter.com/MetrohmMex/status/841411085114712064>
- Montaño, J. L. (2017). Fabricación de Nanopartículas Compuestas Tipo Multicapa y Estudio de Sus Propiedades Ópticas. (Tesis de doctorado). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla.
- Montilla, F. (2004). Fabricación y Caracterización de Nuevos Materiales Electrónicos para la Transformación-Eliminación de Compuestos Aromáticos en Disolución Acuosa. (Tesis Doctoral). Universidad de Alicante., Alicante, Valencia, España.
- Morales Gil, P. (2001). Síntesis y caracterización de óxidos cobalto - níquel para la reacción de formación de oxígeno. (Tesis de maestría). Universidad Autónoma del Estado de México, México.
- Morales Gomero, J. C., & Pinilla Gil, E. (2014). Sensores Electroquímicos a Base de Nanopartículas para el Monitoreo de Metales Pesados en Muestras Ambientales. (reseña de investigación). Universidad de Lima, Lima. Obtenido de <https://hdl.handle.net/20.500.12724/2094>
- Morales, Á., Ramírez, A., Carrillo, F., Martínez, G., & Vite, P. (2010). Caracterización de productos metálicos de catalizadores gastados utilizados en la industria petrolera. Avances en Ciencias e Ingeniería, 1(2), 15-24.
- Noemie Elgrishi, J. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. Journal of Chemical Education, 197-200.

- Ortiz, C., Galicia, M., Saucedo, R., & Ríos, J. (2013). Modificación de grafito con quitosano y nanotubos de carbono para aplicación en celdas de combustible microbianas. *Internac Contam Ambie*, 305.
- Pérez, J. (2015). Difracción de Rayos X. (ensayo científico). Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena.
- Peruano, E. (19 de diciembre de 2015). Normas Legales. *Diario Oficial El Peruano*.
- Pingarrón, J., & Sánchez, P. (1999). *Química Electroanalítica Fundamentos y Aplicaciones*. (Síntesis, Ed.) España: España.
- Ponce, M. G. (2011). Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ni y NiMo en medio acuoso. (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional, Altamira.
- Quino, I., Ramos, O., & Guisbert, E. (2007). Determinación del Límite de Detección Instrumental (LDI) y Límite de Cuantificación Instrumental (LCI) en Elemento Traza de Agua Subterránea. *Revista Boliviana de Química*.
- Quispe, M. (2019). Caracterización de piezas metálicas inkas del recinto arqueológico de Qotakalli - Cusco mediante técnicas electroquímicas y espectroscopia raman. (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Cusco.
- Rai, M., Das, J., & Gupta, V. (1997). A sensitive determination of paraquat by spectrophotometry. *Talanta*, 45(2), 343-348.
- Renau, J., & Faura, M. (2021). Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. Valencia: Centro de Investigación. Hospital "La Fé".
- Restrepo, H., Cervera, J., & Hoyos, B. (noviembre de 2005). Síntesis de Poloanilina por Electroquímico Oxidación. *Research Gate*, 57-63.
- Ricra, W. (2018). *Nanopartículas Metálicas*. (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima.
- Romero, A. (2019). Desarrollo de un método para la detección y cuantificación del plaguicida glifosato y su aplicación en muestras de agua de San Simón Atzitzintla, Puebla. (Tesis de doctorado). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla.
- Rosas, E. (2017). Desarrollo de un biosensor enzimático para cuantificación de mercurio(II) en medio acuoso. (Tesis de maestría). universidad autónoma del estado de México, México.
- Royano, S. (2020). Biosensores Electroquímicos Para La Determinación de Pesticidas en Agua. (Tesis de Maestría). Universidad Nacional de Educación a Distancia Master Universitario en Ciencia y Tecnología Química, Madrid.
- Sagués, A. (1993). Corrosion Measurement Techniques For Steel in Concrete. (U. o. Florida, Ed.) *The NACE Annual Conference and Corrosion Show*(353).

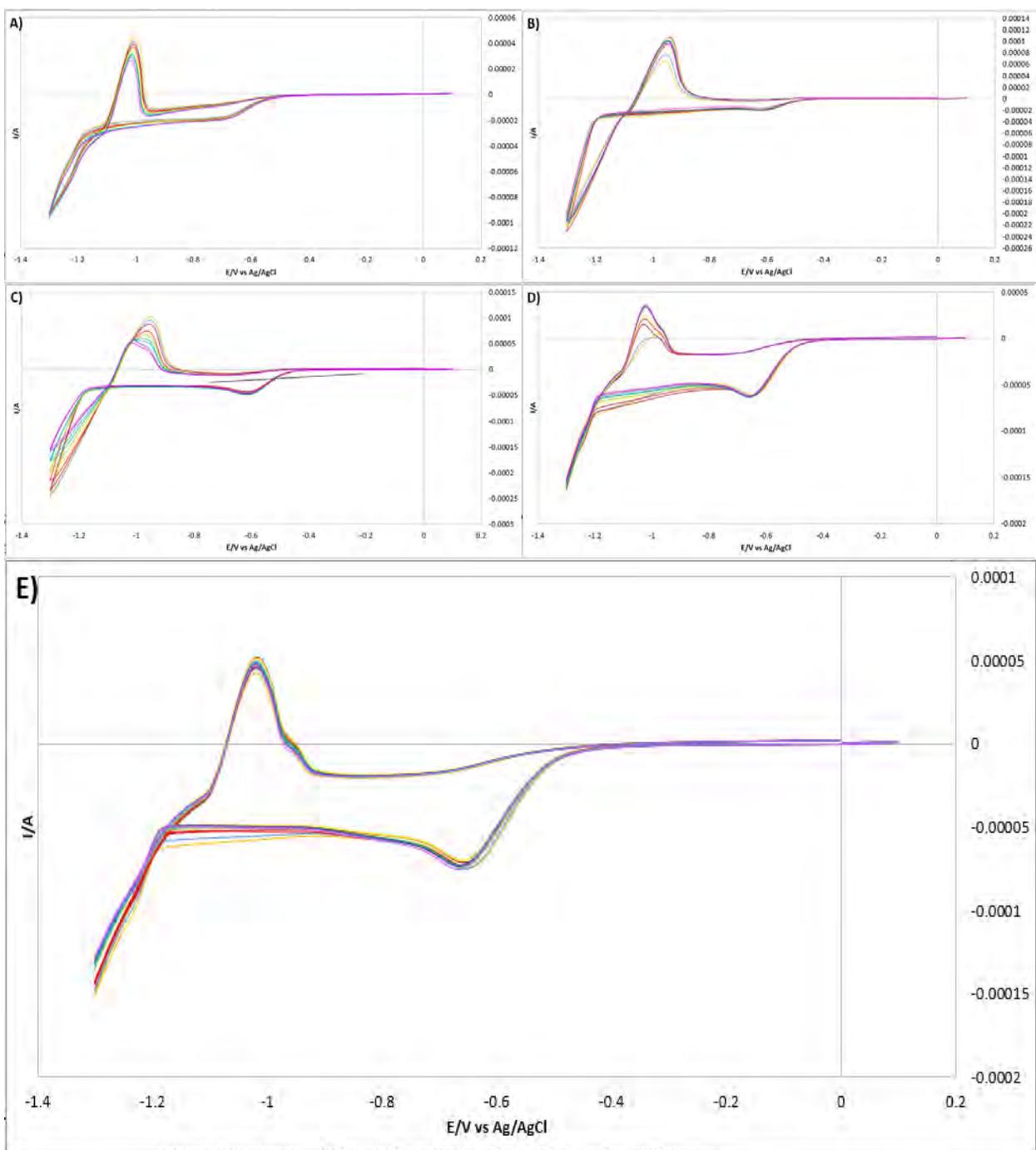
- Sahoo, D., Mandal, A., Mitra, T., Chakraborty, K., Bardhan, M., & Dasgupta, A. (2018). Nanosensing of Pesticides by Zinc Oxide Quantum Dot: An Optical and Electrochemical Approach for the Detection of Pesticides in Water. *Journal of agricultural and food chemistry*, 414-423. doi:10.1021 / acs.jafc.7b04188
- Sánchez, A. (2014). Estudio de Distintos Transductores Grafénico en Electrodo Serigrafados. (Tesis de maestría). Universidad de Oviedo, Oviedo.
- Santibáñez, L., & Fuentes, J. (2013). La enseñanza de los conceptos de oxidación y de reducción contextualizados en el estudio de la corrosión. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias*, 110-119.
- Sierra, E., Méndez, M., Sarria, V., & Cortés, M. (2008). Electrooxidación de Glifosato Sobre Electrodo de Níquel y Cobre. *Química Nova*, 220-226.
- Sierra, V., Méndez, M., Sarria, V., & Cortés, M. (2008). Electrooxidación de glifosato sobre electrodo de níquel y cobre. *Quim. Nova*, 220-226.
- SSTTI-UA. (8 de septiembre de 2011). Universidad de Alicante. Obtenido de Microscopía electrónica de transmisión : <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopia-electronica-de-transmision.html>
- Tafur, J., Espinoza, P., Manciat, C., Fierro, C., Awain, G., & Fernández, L. (Agosto de 2018). Evaluation of BDD electrode in the determination of Cd(II), Pb(II) and Hg(II) in wastewater mining (Portovelo – Zaruma, Provincia de El Oro, Ecuador). *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia*, 41(2), 104-112.
- Teutli Sequeira, E. A., Vásquez Medrano, R. C., & Ibañez Cornejo, J. (2017). Optimización de la degradación de herbicidas bipiridilos usando oxidación electroquímica con electrodo de diamante dopado con boro aplicando la metodología de superficie de respuesta. MEXICO C.P.: Barranca del Muerto.
- Teutli Sequeira, E. A. (2017). Optimización de la degradación de herbicidas bipiridilos usando oxidación electroquímica con electrodo de diamante dopado con boro aplicado la metodología de superficie de respuesta. Colección memorias de los congresos de la sociedad de México, 39.
- Torrino, A. (2003). Agroquímicos y Salud. *Sitio Argentino De Producción Animal*, 1.
- Tristancho, J., Vásquez, C., & Peña, D. (12 de Febrero de 2007). Hot Corrosion Study of Aisi-sae 304h alloy, by using the electrochemical impedance spectroscopy technique. *Revista de la Universidad Nacional de Colombia*.
- U.L.A. (14 de Agosto de 2008). Universidad de los Andes. Obtenido de Histología Medicina: <http://www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/imagenes/capitulo5/?C=S;O=D>

- UNAM. (2021). Universidad Nacional Autónoma de México. Obtenido de Facultad de Química:  
[https://quimica.unam.mx/investigacion/servicios-para-la-investigacion/usaii/microscopia-electronica/tem\\_s/](https://quimica.unam.mx/investigacion/servicios-para-la-investigacion/usaii/microscopia-electronica/tem_s/)
- Vilela de Resente, Á. (2002). Agricultura e Qualidade da Água: Contaminação da Água por Nitrato. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 09-12.
- X-RAY. (24 de mayo de 2013). X-RAY DATA SERVICES. Obtenido de Difracción de rayos x:  
<https://www.xdataser.com/difraccion-de-rayos-x/>
- XRFSCIENTIFIC. (ss.ff). XRFSCIENTIFIC. Obtenido de Gama de electrodos:  
<https://es.xrfscientific.com/products/gama-de-electrodos/>
- Yerga, D. M. (23 de marzo de 2012). Curiosidades de un Químico Soñador. Obtenido de Electrodo Serigrafiados Como Plataforma Analítica:  
<https://quimicosonador.wordpress.com/2012/03/23/electrodos-serigrafiados-como-plataforma-analitica/>
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la Síntesis de Nanopartículas Controlando Forma y Tamaño. Mundo Nano, 72.

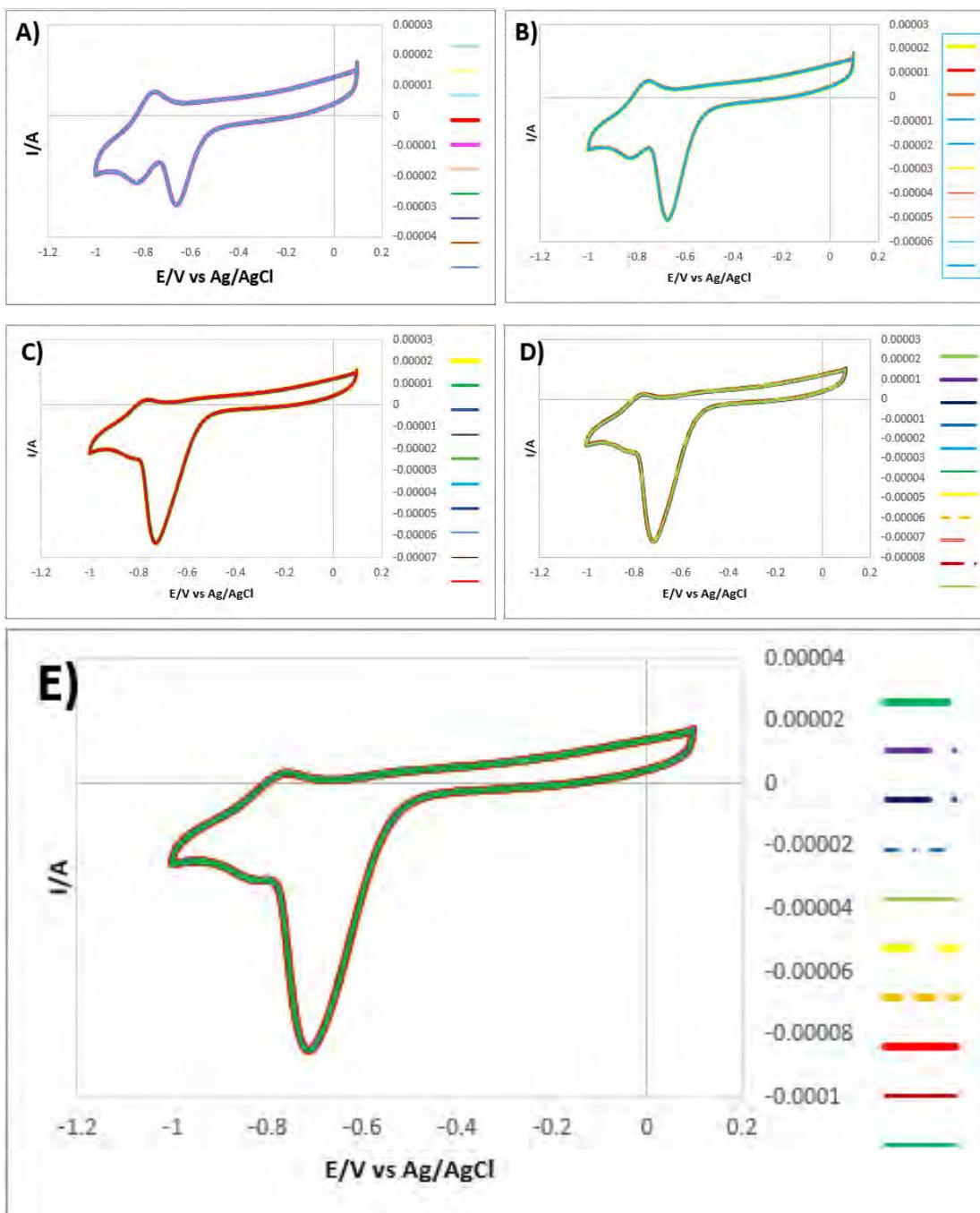
# ANEXOS



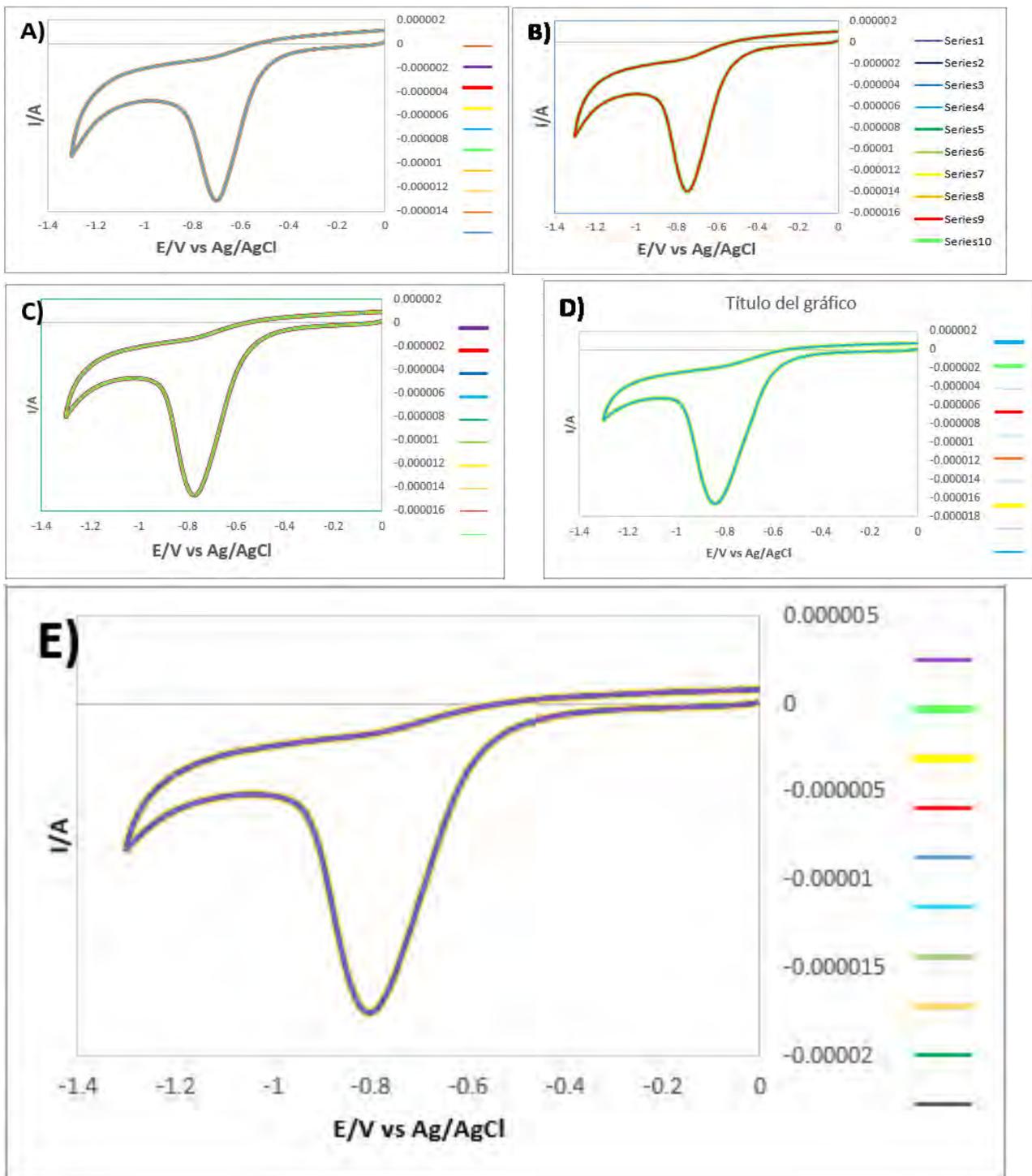
Anexo 1: 10 Repeticiones de VC para detección de Paraquat con Ni/CGE en Britton Robinson pH 7 a diferentes concentraciones: A) 0.5 PPM, B) 1.0 PPM, C) 2.0 PPM, D) 2.5 PPM y E) 3.0 PPM.



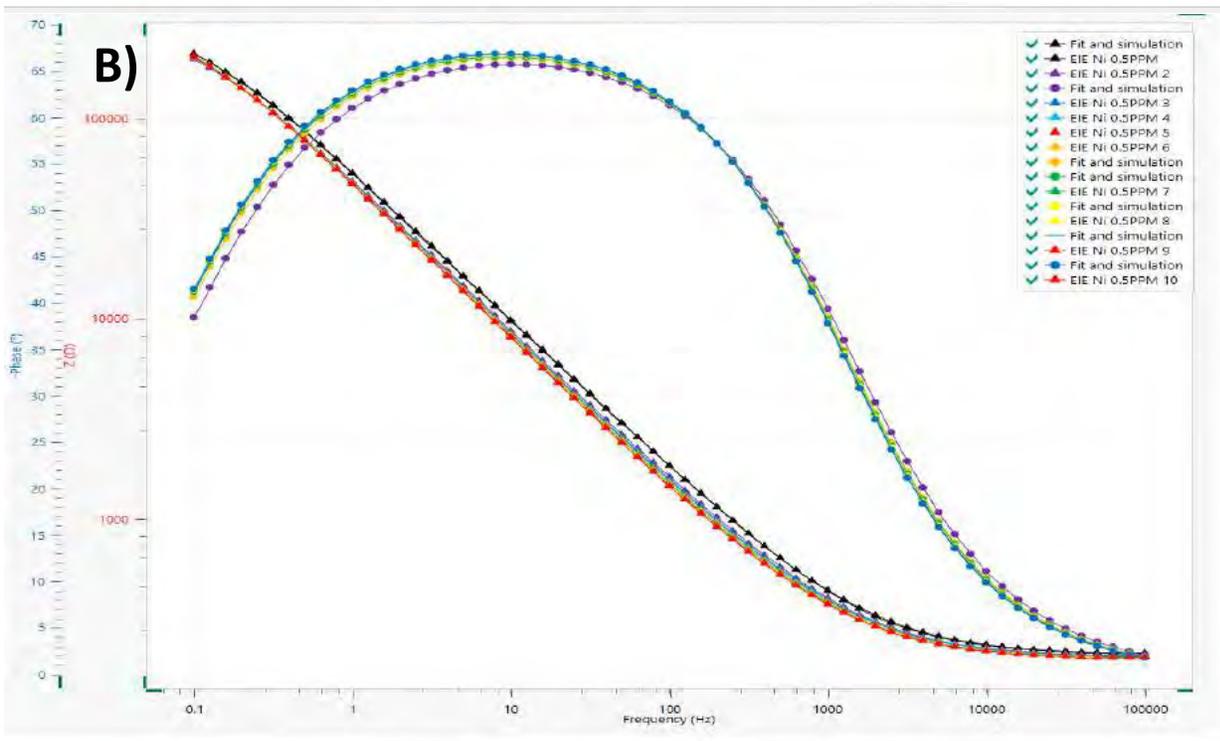
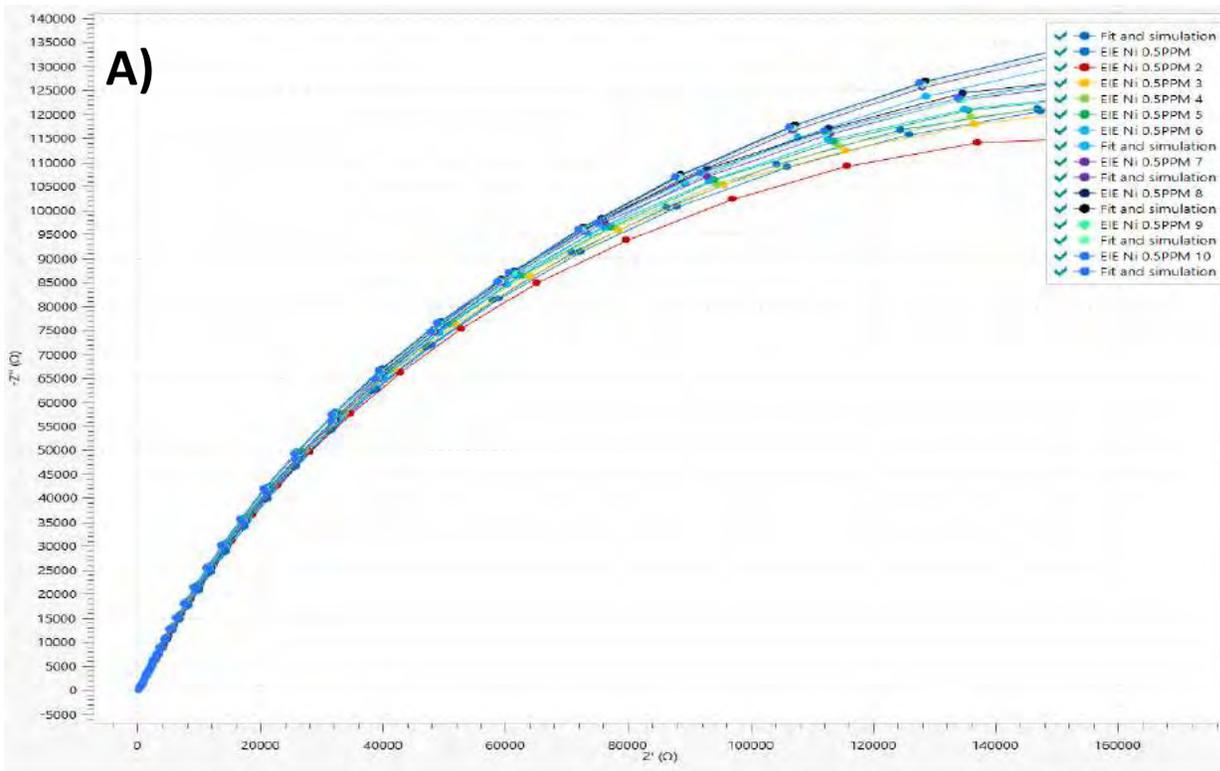
Anexo 2: 10 Repeticiones de VC para detección de Paraquat con Zn/CGE en Britton Robinson pH 5 a diferentes concentraciones: A) 0.1 PPM, B) 0.3 PPM, C) 0.5 PPM, D) 1.0 PPM y E) 2.0 PPM.



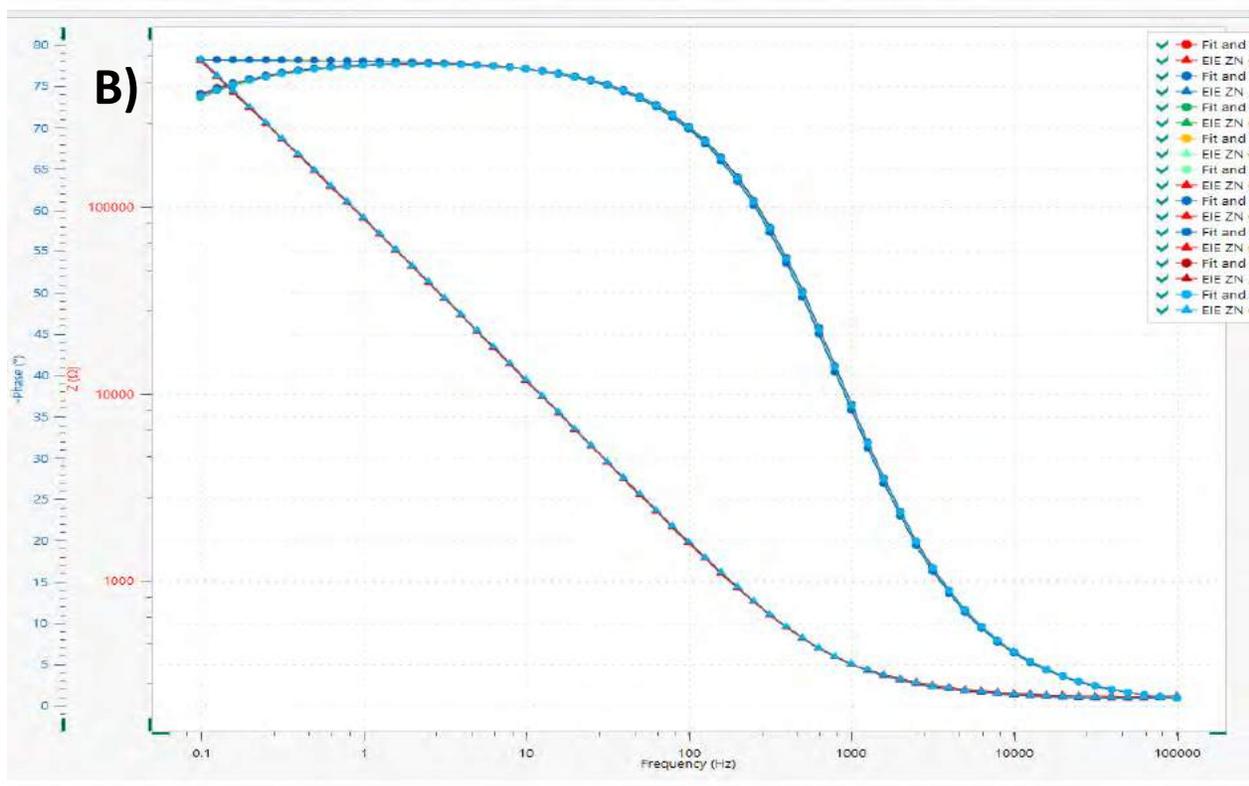
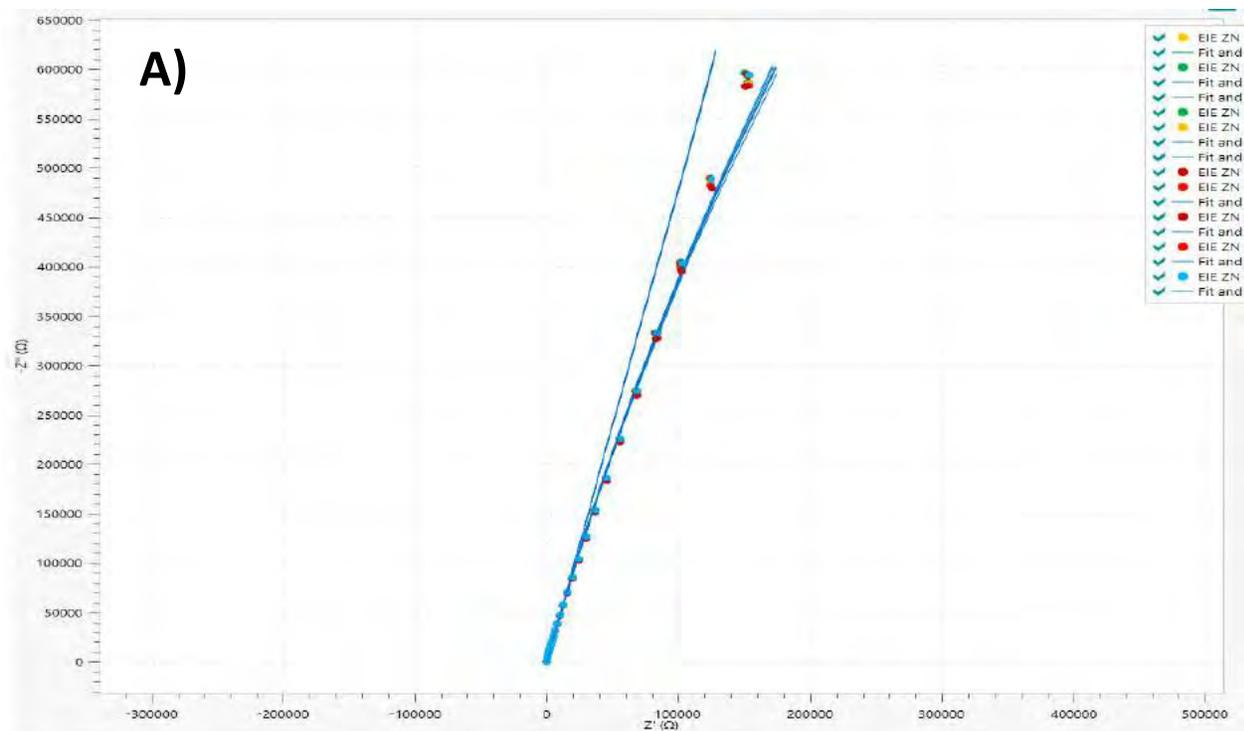
Anexo 3: 10 Repeticiones de VC para detección de Paraquat con Ni/CSE en Britton Robinson pH 7 a diferentes concentraciones: A) 0.5 PPM, B) 1.0 PPM, C) 2.0 PPM, D) 2.5 PPM y E) 3.0 PPM.



Anexo 4: 10 Repeticiones de VC para detección de Paraquat con Zn/CSE en Britton Robinson pH 5 a diferentes concentraciones: A) 0.1 PPM, B) 0.3 PPM, C) 0.5 PPM, D) 1.0 PPM y E) 2.0 PPM.



Anexo 5: 10 repeticiones para el diagrama de Nyquist y Bode en Briton Robinson pH 7 con Ni/CGE. A) Diagrama de Nyquist para 0.5 ppm de Paraquat presente y B) Diagrama de Bode para 0.5 ppm de Paraquat presente.



Anexo 6: 10 repeticiones para el diagrama de Nyquist y Bode en Briton Robinson pH 5 con Zn/CGE. A) Diagrama de Nyquist para 0.3 ppm de Paraquat presente y B) Diagrama de Bode para 0.3 ppm de Paraquat presente.



Anexo 7: Certificado por la participación como expositor en el segundo congreso internacional de la Sociedad Dominicana de Física en el mes de enero del 2021.