

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



“Sílice mesoporosa para la determinación electroquímica de cobre en agua”

TITULACIÓN

TESIS PROFESIONAL

QUE PRESENTA:

ING. JONATHAN CALOCA VALENZUELA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

DIRECTOR DE TESIS:

DR. LUIS ENRIQUE GÓMEZ PINEDA

TIJUANA, B.C.

JUNIO DE 2019

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

FOLIO No. 279

Tijuana, B. C., a 10 de Junio 2019

C. Jonathan Caloca Valenzuela
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente


El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS


Es propuesto, por el C. Dr. Luis Enrique Gómez Pineda


Quienes serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente,
referido al tema “Silice mesoporosa para la determinación
electroquímica de cobre en agua”

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- ANTECEDENTES
- III.- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS
- IV.- HIPÓTESIS
- V.- METODOLOGÍA
- VI.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- VII.- CONCLUSIONES
- VIII.- REFERENCIAS


Dra. Rocio Alejandra Chávez Santoscoy
Sub-Directora


Dr. Luis Enrique Gómez Pineda
Director de Tesis


Dr. José Luis González Vázquez
POSGRADO E INVESTIGACION

Contenido

Lista de Abreviaciones	vi
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Esquemas.....	x
Lista de Tablas	xi
Agradecimientos	xii
Reconocimientos Institucionales	xiii
Vita.....	xiv
Resumen	xv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES	9
3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	27
3.1. Justificación	27
3.2. Objetivos.....	29
3.2.1. General.....	29
3.2.2. Específicos	29
4. HIPÓTESIS.....	30
5. METODOLOGÍA.....	31
5.1. Reactivos	31
5.2. Materiales.....	31
5.3. Equipos	32
5.4. Síntesis de <i>NpSiCD</i>	32
5.5. Caracterización fisicoquímica.....	34

5.5.1. FTIR	34
5.5.2. XPS	35
5.5.3. SEM-EDX	35
5.5.4. Adsorción-desorción de N ₂	35
5.6. Caracterización electroquímica	35
5.6.1. Preparación de Soluciones	37
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
6.1. FTIR	39
6.2. Análisis XPS	40
6.3. FESEM-EDX	41
6.4. Adsorción-Desorción de N ₂	43
6.5. Análisis Electroquímico.....	45
6.5.1. Área Superficial Electroactiva.....	45
6.5.2. Electrolito Soporte	46
6.5.3. Efecto del pH	47
6.5.4. Tiempo de Depósito	48
6.5.5. Potencial de Depósito.....	49
6.5.6. Detección de Cobre y Plomo.....	50
6.5.7. Análisis de muestras reales	54
7. CONCLUSIONES.....	56
8. REFERENCIAS	57

Lista de Abreviaciones

BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
CTAB	Bromuro de hexadecilmetilamonio
Cu(II)	Estándar de cobre
CV	Voltamperometría Cíclica
ECV	Electrodo de Carbón Vítreo
EDX	Espectroscopia de dispersión de energía
EPA	Agencia de protección ambiental
FESEM	Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo
FTIR	Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier
H₂SO₄	Ácido Sulfúrico
HNO₃	Ácido Nítrico
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura Aplicada
NaOH	Hidróxido de Sodio
NOM	Norma Oficial Mexicana
<i>NpSiCD</i>	Nanopartículas de Sílice decoradas con β -Ciclodextrina
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos naturales
SWASV	Voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada
TEOS	Tetraetil Ortosilicato
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X
β-CD	β -Ciclodextrina

Lista de Figuras

- Figura 1. Algunas ventajas y desventajas importantes de la sílice mesoporosa. 5
- Figura 2. Ilustración esquemática de las diferentes síntesis de varios tipos de sílice mesoporosa..... 6
- Figura 3. Estructura química de la β -Ciclodextrina..... 7
- Figura 4. Imágenes SEM de MSN producidas utilizando β -CD (MSN-4 (A, B)) y HP- β -CD (MSN-5 (A, D)). (A, B) $c_{\beta\text{-CD}} = 0.25$ (p/v) y r (CD/CTAC) = 2.5, y (C, D) $c_{\text{HP-}\beta\text{-CD}} = 0.25\%$ (w/v) y r (CD/CTAC) = 2.5. Las inserciones muestran las parcelas de distribución de tamaño de las partículas respectivas..... 12
- Figura 5. Imágenes de FESEM de (A) MSN y (B) ZM-1.0..... 15
- Figura 6. Imágenes SEM de sílice mesoporosa ((A) y (B)); Imágenes de TEM representativas de estructuras mesoporosas ordenadas junto con meso-canales ((C) y (D)) uniformemente dispuestos e imágenes STEM de adsorbente de conjugado inmovilizado con ligando TSNT ((E) y (F)). 16
- Figura 7. Imágenes TEM del SBA-15 libre (el haz de electrones incidente perpendicular (A) y paralelo (B) a los canales de poros) y SBA-TPED (C). 17
- Figura 8. Voltamperogramas de barrido lineal después de la preconcentración en una solución de NaAc-HAc 0.2 M pH 4.1 que contiene Cu^{2+} con diferentes concentraciones. El recuadro muestra la curva de calibración. Condiciones: el tiempo y el potencial de pre-concentración son 240 s y -0.6 V, respectivamente. 18
- Figura 9. Voltamperogramas representativos de la detección simultánea de 0.1 ppm de Hg(II), 0.1 ppm de Cd(II) y 0.02 ppm de Pb(II) y detección de 0.1 ppm de Hg(II) solo, medidos por voltamperometría de decodificación anódica de onda cuadrada después una preconcentración de 5 min y electrólisis de 60 s a -1 V en una solución de HCl (0.1 M). 19

Figura 10. Espectros de fluorescencia de TH-PMO en acetonitrilo / agua (v/v = 1/1) con diferentes concentraciones de Cu(II) (0 a 0.635 ppm). Recuadro: gráfico de calibración lineal para Cu(II) en baja concentración (0.006 a 0.063 ppm).	21
Figura 11. Espectros de fluorescencia de SB-HMM tras la adición de Cu(II) (0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 μ M).	22
Figura 12. Relación lineal de intensidad de fluorescencia de FH-SNPs con Cu(II) en 30% (v/v) de agua / CH ₃ CN (electrolito Trise-HCl 10 mM, pH=5.2) (negro) y sistema de agua (rojo).	23
Figura 13. Espectros de fluorescencia de SBA – P2 tras la adición de varias cantidades de Cu ⁺² en agua (pH≈7.3). Inserción: intensidades de emisión a 478 nm SBA-P2 en función del Cu(II) en el intervalo de concentración más bajo (0.1–0.7 ppb, 1.5x10 ⁻⁹ a 10.0x10 ⁻⁹ M). Excitación a 450 nm.	24
Figura 14. Imágenes SEM de OMC puro (A), óxido de OMC (B) y OMC/Magnetita (C).	26
Figura 15. Síntesis del material.	33
Figura 16. Material en solución después de la síntesis.	34
Figura 17. Imágenes del electrodo de carbón vitro antes (A), durante (B) y después (C) de la deposición de la tinta.	36
Figura 18. Espectro FT-IR del material.	39
Figura 19. Espectro XPS del material.	40
Figura 20. Imágenes FESEM del NpSiCD. En el recuadro se observa un acercamiento a 100 nm.	42
Figura 21. Espectro EDX del material.	43
Figura 22. Curva de adsorción-desorción de N ₂ del material.	44
Figura 23. Voltamperograma cíclico obtenido en solución K ₄ [Fe(CN) ₆]•H ₂ O 5 mM en KCl 0.1 M, a una velocidad de barrido de -100 mV/s.	45
Figura 24. Voltamperograma correspondiente a la selección del electrolito a 0 s (A) y a 60 s (B).	47
Figura 25. Gráfica de las intensidades de corriente a distintos valores de pH del electrolito de acetato.	48

Figura 26. Gráfica de la optimización del tiempo desde 60 s hasta 600 s.....	49
Figura 27. Gráfica del promedio obtenido del triplicado para la optimización del potencial de depósito.....	50
Figura 28. Voltamperograma de la adición de los estándares de cobre. Comenzando con una concentración total de cobre de 0.005 ppm hasta 0.240 ppm. ...	51
Figura 29. Gráfica de calibración correspondiente de la corriente del pico de redisolución en contra las concentraciones de Cu(II).	52
Figura 30. Gráfica de calibración correspondiente a la corriente del pico de redisolución en contra las concentraciones de Pb(II).	53
Figura 31. (A) Voltamperograma y (B) gráfica de calibración correspondiente a la corriente del pico de redisolución en contra las concentraciones de Cu(II) en una muestra real.....	55

Lista de Esquemas

- Esquema 1. Síntesis de NpSi y las nanopartículas funcionalizadas con β -CD denotadas como nCDMSN y con HP- β -CD, denotadas como HPCDMSN..... 10
- Esquema 2. Representación esquemática de los pasos de preparación de β CD-SNHS. 13
- Esquema 3. Mecanismo de formación plausible de nanopartículas de sílice irregulares con una estructura no dendrítica..... 14
- Esquema 4. Sistema electroquímico de tres electrodos, con su respectiva conexión al Multipotenciostato/Galvanostato Epsilon..... 36

Lista de Tablas

Tabla 1. Límites máximos permisibles para metales pesados.	2
Tabla 2. OMCs sintetizados a partir de sílice mesoporosa.....	9
Tabla 3. Comparación de señales de Cd, Pb y Cu, detectadas en un sensor con Nafion® y un sensor con SH-SAMMS™-Nafion®.	25
Tabla 4. Determinación simultánea de Pb ⁺² , Cu ⁺² y Cd ⁺² en suero y solución de lixiviación del suelo (SLS).....	26
Tabla 6. Área superficial, volumen de poro y tamaño promedio de poro del material.	44
Tabla 7. Comparación de la sensibilidad de corriente y el LOD del presente trabajo con otros valores reportados para la detección electroquímica de Cu(II) y Pb(II).....	54

Agradecimientos

Al Dr. Luis E. Gómez Pineda por todo el apoyo brindado durante toda la investigación, y fuera de ella durante clases, además de impulsar y motivar a dedicarle tiempo al proyecto.

Al Dr. Sergio Pérez Sicaños por tomarse el tiempo de revisar cuidadosamente el escrito de este proyecto, y por el apoyo que brindó durante la escritura de la tesis.

Al Dr. Juan Cruz por el apoyo brindado durante clases, y el resolver algunas dudas durante la escritura de la tesis. Al igual, por tomarse el tiempo de revisar detenidamente el escrito de este proyecto.

A la Dra. Claudia María Quiroa Montalván por su apoyo en la caracterización electroquímica.

Al Dr. Ricardo Valdez por los análisis de adsorción-desorción de N₂ y XPS realizados en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Dr. José Manuel Cornejo por los análisis realizados de FT-IR en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California.

Al Dr. Ignacio Rivero por los análisis de FESEM-EDS realizados en el Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana.

A la Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán por brindarnos accesibilidad al multipotenciostato/Galvanostato Epsilon, que se encuentra en el Laboratorio de Nanomateriales del Instituto Tecnológico de Tijuana.

Reconocimientos Institucionales

El presente trabajo se realizó en la Escuela de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, bajo la dirección del Dr. Luis E. Gómez Pineda.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada al CVU 755561, para los estudios de la Maestría en Ciencias.

El sustentante agradece el financiamiento brindado para el desarrollo de la investigación, a través del proyecto 3590 de la 19ª Convocatoria de Apoyo a Proyectos de Investigación de la UABC.

Al Instituto Tecnológico de Tijuana por la facilitación del equipo para la mediciones electroquímicas.

Vita

25 de Mayo de 1992	Tijuana, Baja California, México.
2016	Ingeniero en Nanotecnología, Instituto Tecnológico de Tijuana (ITT).
2019	Maestro en Ciencias, Universidad Autónoma de Baja California, Campus Tijuana (UABC).

Presentación en Congresos

1. “Preparación y caracterización de compósitos de nanopartículas de plata-membranas poliméricas de ultrafiltración” X Simposio Internacional de Química en la Frontera, Noviembre 2015, Instituto Tecnológico de Tijuana. (Presentación en Cartel).

Publicaciones

1. “Development of an enantioselective membrane from cellulose acetate propionate/cellulose acetate, for the separation of *trans*-stilbene oxide”, Lucía Z. Flores-López*, Jonathan Caloca, Eduardo Rogel-Hernández, Heriberto Espinoza-Gómez. *Cellulose* **2014**, 21, 1987-1995.
2. “Silver nanoparticles supported on polyethylene glycol/cellulose acetate ultrafiltration membranes: preparation and characterization of composite” Jonathan Caloca, Lucía Z. Flores*, Heriberto Espinoza-Gómez, Erika Lis Sotelo-Barrera, Alfredo Nuñez-Rivera, Rubén Darío Cadena-Nava. *Cellulose* 2017, 24, 4997-5012.

Resumen

“Sílice mesoporosa para la determinación electroquímica de Cu(II) en agua”

Por:

Ing. Jonathan Caloca Valenzuela

Universidad Autónoma de Baja California, 2018.

Dr. Luis Enrique Gómez Pineda

Director de Tesis

En las últimas décadas se ha incrementado la cantidad de desechos industriales, donde los metales pesados representan un riesgo ambiental de consideración. La determinación de metales pesados es primordial para el cuidado del medio ambiente y para la salud humana.

En este proyecto se sintetizó sílice mesoporosa decorada con β -ciclodextrina para la determinación electroquímica de Cu(II) y Pb(II) en medios acuosos. La ruta de síntesis se realizó por el método de auto-ensamble a partir de TEOS y, CTAB como surfactante. La incorporación de la β -ciclodextrina a la matriz de sílice, se comprobó mediante los análisis de FTIR y XPS. La morfología del material se estudió a por SEM. El material presentó una elevada área superficial y una histéresis H1, característica de los materiales mesoporosos.

La determinación se realizó por voltamperometría de onda cuadrada de redisolución anódica utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado con el material sintetizado. Se optimizaron los parámetros experimentales, tales como: electrolito soporte, pH, tiempo y potencial de depósito. Adicionalmente, se calculó el límite de detección y sensibilidad, así como, el análisis de cobre en agua potable.

1. INTRODUCCIÓN

La existencia de metales pesados en las aguas naturales plantea serias amenazas para la salud humana y el medio ambiente. La contaminación causada por los metales pesados es cada vez más severa en todo el mundo, lo cual ha promovido una gran atención al mejoramiento de métodos analíticos, los cuales sean más sensibles, confiables y rápidos. Las principales fuentes de contaminación de su emisión se deben a la actividad industrial, a las aguas residuales y a los efluentes domésticos. Además, otras fuentes naturales como el agua de lluvia, la intemperie y la erosión de las rocas y el suelo también pueden liberar metales pesados al medio ambiente. Según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), el arsénico, el mercurio, el plomo, el cobre, el cadmio, el níquel y el cromo se clasifican entre los metales pesados más tóxicos. La ingestión de estos metales, a pesar de una concentración menor, puede causar numerosos problemas de salud o efectos tóxicos para la salud humana.

Unos de los metales pesados más comunes es el plomo [Pb(II)], el cual es tóxico y está relacionado con diversas enfermedades para la salud. El Pb(II) se acumula fácilmente en el medio ambiente y no es biodegradable.¹ Por otro lado, el cobre (Cu(II)) es el tercer elemento más abundante (después de Fe(II) y Zn(II)) en el cuerpo humano y desempeña un papel importante en una gran cantidad de regulaciones en varios sistemas biológicos. Sin embargo, el aumento de la concentración de Cu(II) en el cuerpo provoca un desequilibrio en los procesos celulares que a su vez resultan en patogénesis, como la enfermedad de Wilson, la esclerosis lateral amiotrófica, el síndrome de Menkes, la enfermedad de Alzheimer y se sospecha que causa daño hepático infantil en los últimos años.²

Según la Comisión Nacional del Agua, y su norma NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-127-SSA1-1994, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en agua residuales, bienes nacionales y en el agua de uso y consumo humano, los cuales se puede observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Límites máximos permisibles para metales pesados.

Parámetros (mg/L)	Ríos	Embalses naturales	Aguas Costeras	Suelo	Agua Potable
Cadmio	0.1	0.1	0.1	0.05	0.005
Cobre	4.00	4.00	1.00	4.00	2.00
Mercurio	0.005	0.005	0.01	0.005	0.001
Plomo	0.02	0.2	0.2	5.00	0.01

Los métodos comunes para el análisis de metales pesados incluyen la espectrometría de absorción atómica (AAS)³, la espectrometría de emisión atómica (AES)⁴, el análisis colorimétrico,⁵ la espectrometría de fluorescencia atómica⁶ y la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).⁷ Pese a que estos métodos poseen alta sensibilidad y selectividad, el uso generalizado de estas técnicas es limitado debido a que el análisis en línea es relativamente costoso y difícil. Además, la preparación de la muestra es complicada, es necesario contar con personal especializado, la restricción de la detección de una sola composición y los procedimientos de preconcentración que los hacen inadecuados para aplicaciones de monitoreo continuo y en tiempo real.⁸

Por lo tanto, el desarrollo de métodos de detección para el monitoreo de estos metales pesados es crucial. Las técnicas electroquímicas para la detección de metales pesados ofrecen varias ventajas, tales como bajo costo, simplicidad, precisión, notable sensibilidad, alta estabilidad, capacidad para detección de múltiples analitos, la capacidad de monitoreo ambiental en línea⁹ y la capacidad de preconcentrar analitos en la superficie del electrodo de trabajo, lo que permite cuantificar incluso nanogramos por litro.¹⁰ Las diversas técnicas empleadas en la detección electroquímica incluyen voltamperometría, potenciometría, impedimetría, amperometría y conductometría.¹¹

La voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV, por sus siglas en inglés) es una técnica electroquímica ideal para la determinación de bajas concentraciones de iones metálicos,¹² esto debido a que, entre las técnicas

electroquímicas, esta es la que posee una alta sensibilidad. En los últimos años, se han utilizado predominantemente los electrodos de mercurio en SWASV, esto se debe a las propiedades de éste, como por ejemplo: fácil formación de amalgama con los residuos metálicos, excelente reproducibilidad y fácil renovación de la superficie. La sensibilidad y la selectividad de la plataforma de detección electroquímica pueden mejorarse aún más mediante la modificación química del electrodo desnudo con mediadores de electrones eficientes.

Sin embargo, como bien es sabido el mercurio es tóxico, por lo cual, se han realizado numerosos esfuerzos para desarrollar electrodos sólidos que no posean mercurio.¹ Con los años, los sensores electroquímicos basados en nanomateriales se han empleado ampliamente para la detección de iones de metales pesados. Los electrodos fabricados ofrecen varias ventajas y un rendimiento mejorado debido al diseño de la superficie del electrodo en la nanoescala que incrementa la actividad catalítica y la conductividad, el área de gran superficie activa y la cinética rápida de los electrodos.

El mecanismo de detección de los sensores electroquímicos se basa en las señales del transductor de salida y las diferencias de potencial se miden utilizando un potencióstato. Los cables conductores se utilizan para recopilar la señal de detección del sensor que, a su vez, permite el empaquetado de estos sensores en un sistema compacto. Asimismo, el potencial de reducción-oxidación definido de los metales pesados permite su detección por electrodos desnudos y, en consecuencia, elimina la demanda de una sonda de reconocimiento molecular que se utiliza en los sensores ópticos.

Los electrodos modificados con nanopartículas han ganado un enorme interés debido a sus propiedades electrónicas, químicas y físicas únicas, que no pueden ser alcanzadas por otros materiales sensoriales. Los nanomateriales basados en metales, óxidos metálicos, carbón y sílice poseen el potencial para la modificación de un electrodo, esto debido a que poseen una fuerte capacidad de adsorción, alta conductividad, gran relación de superficie a volumen y alta actividad de reacción en superficie.¹¹ Además, la combinación e hibridación de los nanomateriales puede

ofrecer una mayor especificidad y sensibilidad y hacerlos más atractivos en el diseño de la plataforma de detección.⁸

Los materiales porosos se pueden clasificar de acuerdo con sus diámetros de poro, por ejemplo, en microporosos (tamaño de poro < 2 nm), mesoporosos (2 nm < tamaño de poro < 50 nm) y / o macroporosos (tamaño de poro > 50 nm).¹³ Entre los diversos materiales mesoporosos, el sílice mesoporoso, es una clase prometedora de materiales porosos con propiedades superficiales excepcionales que incluyen un área de superficie específica alta y un tamaño de poro adecuado para la detección electroquímica.¹⁴

El silicio es uno de los elementos más abundantes en la Tierra detrás del oxígeno y, en comparación con el carbón, el cual se encuentra en seres vivos, el silicio forma parte sin vida de la naturaleza, ya que se encuentra en: arena, vidrio, cemento, etc. En su estado puro se utiliza como base de chips electrónicos. Por ejemplo, uno de los compuesto más utilizado en base a silicio es el dióxido de silicio, también llamado sílice.

Los ejemplos más conocidos de sílice mesoporoso son, MCM-41, MCM-48, HMS, FSM-16 y SBA-15, los cuales destacan por sus características como alta área superficial, distribución de poros estrechos y tamaño de poro controlado.¹⁵ La estructura ordenada de sílice mesoporoso ha atraído la atención de los investigadores debido a sus diversas aplicaciones, como la catálisis, la adsorción de CO₂, la adsorción de metales pesados en soluciones acuosas, la adsorción de contaminantes orgánicos, la adsorción de compuestos orgánicos volátiles, aplicaciones médicas y de detección.¹⁶ Además, estos materiales se pueden mejorar introduciendo grupos funcionales en la superficie, para incrementar la afinidad con los metales pesados.¹⁷ Algunas de las ventajas y desventajas de la sílice mesoporoso se resumen en la Figura 1.

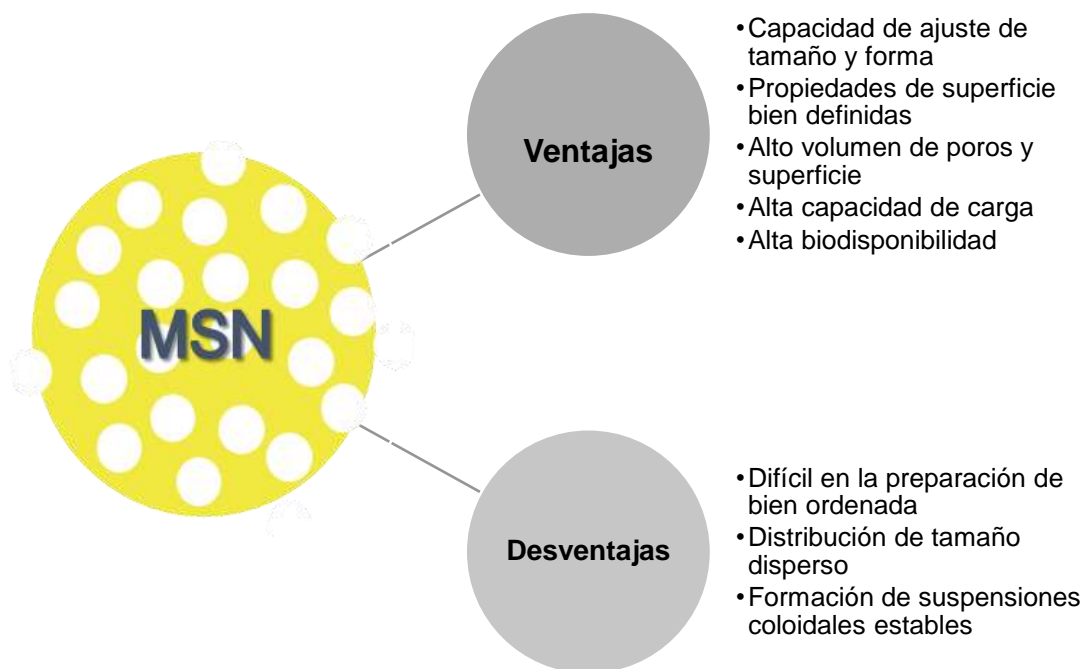


Figura 1. Algunas ventajas y desventajas importantes de la sílice mesoporosa.

La nanoestructuración de este material, como son las nanopartículas de sílice (NpSi) se puede realizar sintetizándola químicamente o biológicamente, obteniendo distintas morfologías como esferas, nanocables o nanohojas. Las nanopartículas de sílice se han convertido en una alternativa debido a las características que ofrecen, como, su porosidad ajustable, su excelente estabilidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad, baja toxicidad, y la facilidad para funcionalizarlas con distintos grupos funcionales.^{11, 18} Las nanopartículas esféricas pueden ser de naturaleza microporosa o mesoporosa. La síntesis principalmente se basa en el proceso *sol-gel* que consiste en la hidrólisis del tetraetil ortosilicato (TEOS) y la utilización del bromuro de cetiltrimamonio (CTAB) como agente tensoactivo catiónico y continua con la polimerización para formar enlaces Si-O-Si alrededor de una mesofase tensoactiva, que subsecuentemente fue seguida por la eliminación de la plantilla del surfactante mediante calcinación o extracción química, dando como resultado los materiales mesoporosos.¹⁹ En la Figura 2 se ilustran diferentes tipos de esquemas de síntesis de sílice mesoporosa.^{14, 20}

bajos en el volumen de poro. Por lo contrario, se informa que los materiales sintetizados con plantillas duras tienen un mayor volumen de poro y área superficial, lo que conduce a una mayor carga masiva de óxido y mayor energía. No obstante, la arquitectura mesoporosa se colapsa gradualmente al cargar el óxido, lo que evita la plena utilización de la parte interna del material y limita su alta velocidad de adsorción.²¹

Las aplicaciones ambientales de sílice mesoporosa para la adsorción de metales pesados requieren que el material tenga sitios de adsorción específicos para los iones; sin embargo, la sílice no contiene tales sitios. Por lo tanto, la inmovilización de moléculas químicas, como las ciclodextrinas (CD) (Figura 3) ha atraído mucha atención; estas moléculas pueden actuar como porógenos para aumentar la porosidad de las partículas.^{19, 20b} Las ciclodextrinas son oligosacáridos cíclicos, capaces de formar complejos huésped-huésped con pequeñas moléculas lipófilas utilizando su cavidad toroidal hidrófoba, cuyo exterior es hidrófilo debido a la presencia de los grupos hidroxilo primario y secundario.²² En un medio acuoso, los grupos funcionales de la ciclodextrina pueden formar complejos con una amplia gama de pequeños compuestos hidrófobos.²³

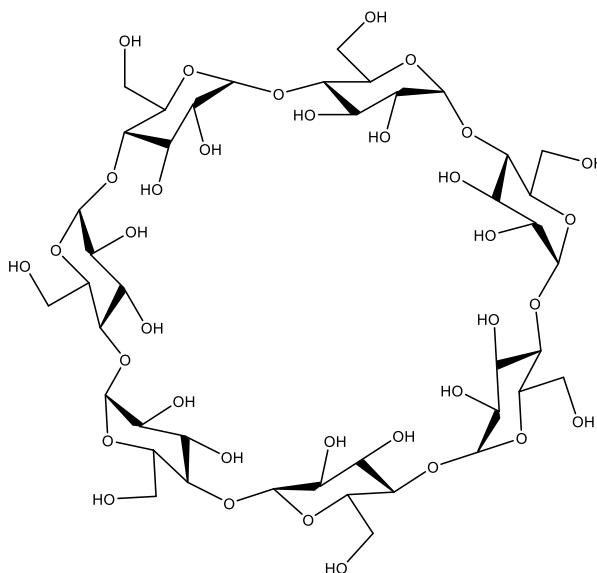


Figura 3. Estructura química de la β -Ciclodextrina.

En este trabajo se busca sintetizar nanopartículas de sílice mesoporosa vía autoensamblaje incorporando β -ciclodextrina para la detección electroquímica de Cu(II) por voltamperometría de onda cuadrada de redisolución anódica. Este material en base de sílice se caracterizó por métodos de fisisorción, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de infrarrojo y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

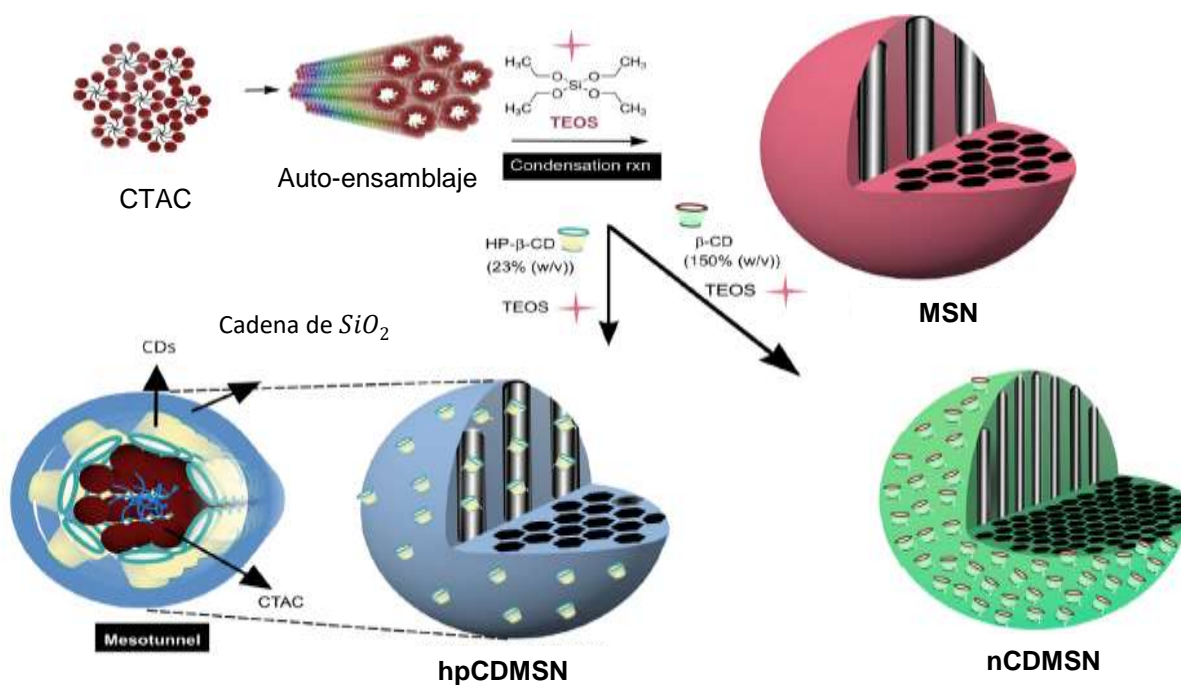
2. ANTECEDENTES

Ryoo y colaboradores fueron pioneros en la síntesis de carbono mesoporoso ordenado. A partir de sílice mesoestructurada MCM-48 y como fuente de carbono, sacarosa, sintetizaron carbono mesoporoso con estructura cúbica tridimensional (CMK-1).²⁴ Después, lograron sintetizar carbono mesoporoso ordenados con estructura hexagonal (CMK-3) empleando SBA-15.²⁵ En la Tabla 2 se resumen los OMCs sintetizados usando sílice como molde.

Tabla 2. OMCs sintetizados a partir de sílice mesoporosa.

OMC	Molde	Precursor
CMK-1	MCM-48	Sacarosa
		Resina fenólica
CMK-2	SBA-1	Sacarosa
CMK-3	SBA15	Sacarosa
	HMS	Sacarosa
CMK-3 (análogo)	MSU-H	Resina fenólica
	SBA-3	Alcohol furfurílico
CMK-4	MCM-48	Acetileno
CMK-5	SBA-15	Alcohol furfurílico
NCC-1	SBA-15	Alcohol furfurílico
N-MOC	SBA-15	Acilonitrilo
		Pirrol
G-CMK-3	SBA-15	Pirrol
		Cloruro de polivinilo
		Benceno
		Acenafteno
MOC (cúbica)	KIT-6	Sacarosa
	FDU-5	Alcohol furfurílico
MOC (cúbica)	FDU-12	Sacarosa
MOC (cúbica)	SBA-16	Sacarosa
		Alcohol furfurílico
		Acenafteno

Uyar y colaboradores realizaron una serie de investigaciones en torno a las nanopartículas de sílice, en donde probaron la influencia de ciclodextrina en la incorporación de la matriz de sílice. Utilizaron dos tipos de ciclodextrina; β -ciclodextrina (β -CD) y hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP- β -CD). En la incorporación de β -CD y HP- β -CD en la matriz de las nanopartículas de sílice, como se observa en el esquema 1, lo probaron en la detección de hidrocarburos. En este trabajo obtuvieron un área superficial de $61.56 \text{ m}^2/\text{g}$ para las nanopartículas con β -CD y de $142.47 \text{ m}^2/\text{g}$ para las nanopartículas con HP- β -CD. En lo referente al área superficial, notaron que al agregar las ciclodextrinas el valor disminuía, esto se lo justifican suponiendo que algunos poros quedaron cubiertos por las ciclodextrinas. Al momento de comparar los valores obtenidos en la sorción de hidrocarburos, el que mejor resultado obtuvo fueron las nanopartículas de sílice con β -CD.²⁶



Esquema 1. Síntesis de NpSi y las nanopartículas funcionalizadas con β -CD denotadas como nCDMSN y con HP- β -CD, denotadas como HPCDMSN.

Topuz y colaboradores realizaron pruebas similares a las anteriores, donde se sintetizaron nanopartículas de sílice adaptando en sus morfologías distintas ciclodextrinas. Las nanopartículas se sintetizaron mediante reacciones de hidrólisis-policondensación en presencia de β -ciclodextrina o ciclodextrinas funcionalizadas con hidroxipropil (HP- γ -CD y HP- β -CD). Reportaron que el tamaño de partícula podría ajustarse modificando la cantidad de CD, el aumento de la concentración de CD generó partículas de mayor tamaño. Reportaron que al agregar 0.25%, 0.5% y 1% porcentaje en peso de β -CD, se obtuvieron tamaño de partículas de 270, 351 y 750 nm respectivamente (Figura 4A y 4B). En la siguiente etapa, se usaron HP- γ -CD y HP- β -CD, a diferencia del β -CD, los HP-CD son amorfos y no muestran fase cristalina. En la Figura 4C y 4D se observan las partículas sintetizadas con 0.25% (p/p) de HP- β -CD, obteniendo un tamaño de partícula promedio de 1290 nm. De la misma forma, reportaron que al modificar la cantidad del agente de moldeo, en su caso el cloruro de cetiltrimonio (CTAC), al aumentar la concentración de este las partículas disminuyeron de tamaño.¹⁹

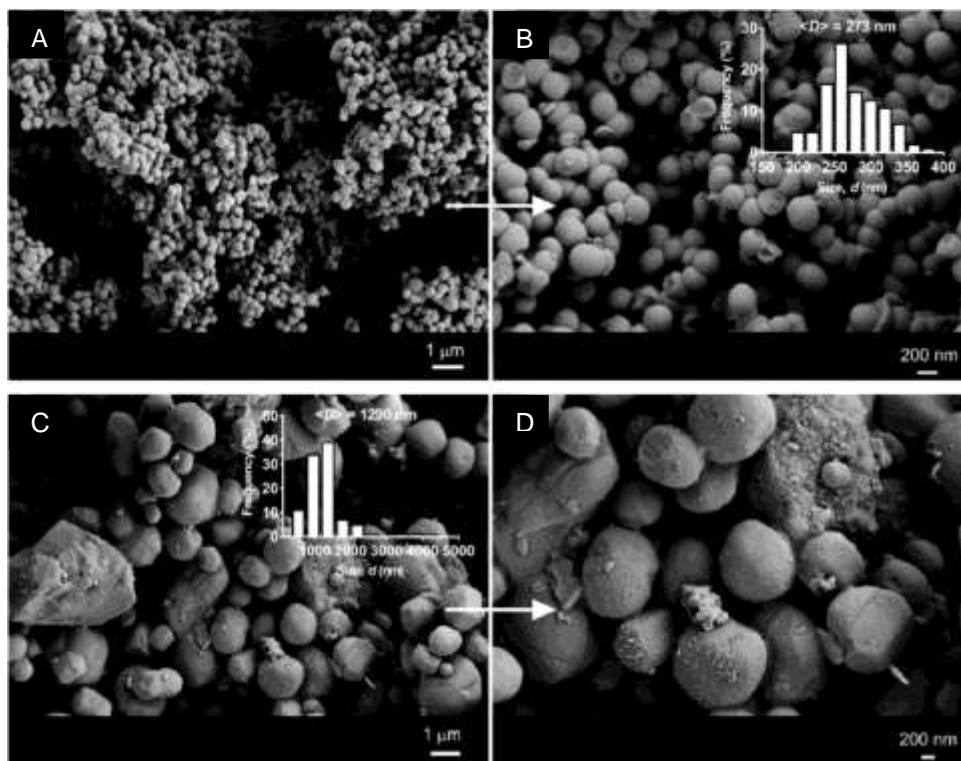
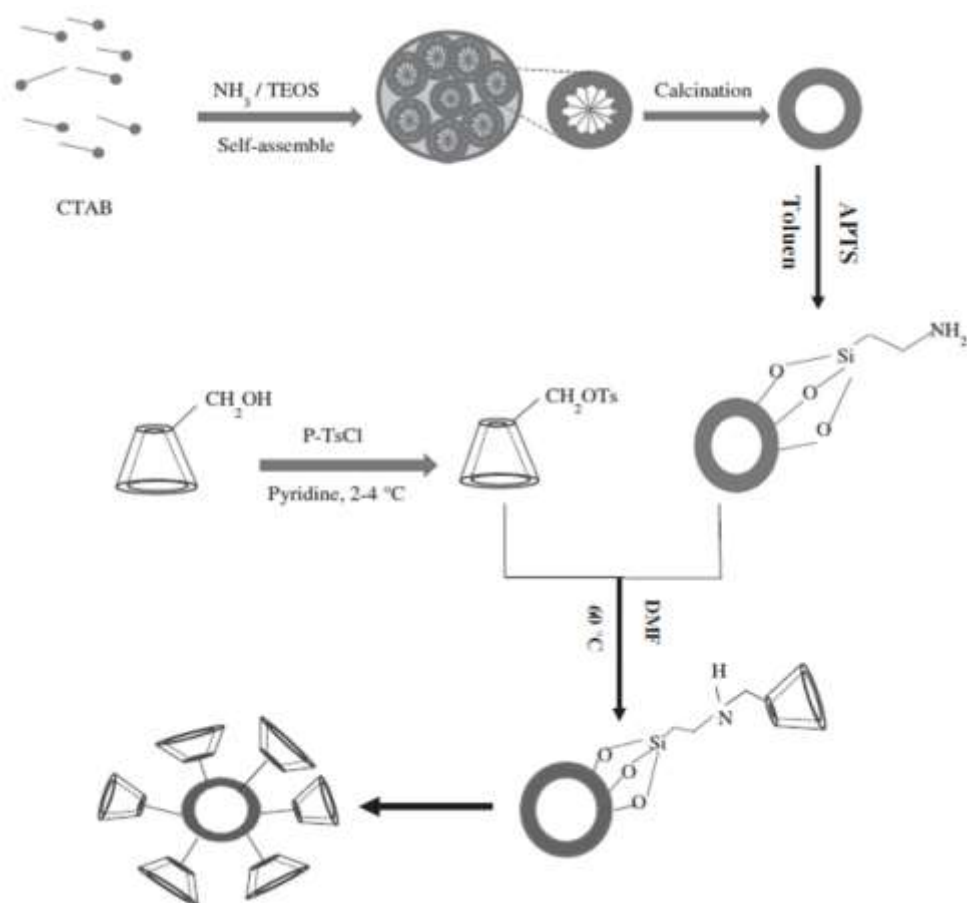


Figura 4. Imágenes SEM de MSN producidas utilizando β -CD (MSN-4 (A, B)) y HP- β -CD (MSN-5 (C, D)). (A, B) $c_{\beta\text{-CD}} = 0.25$ (p/v) y r (CD/CTAC) = 2.5, y (C, D) $c_{\text{HP-}\beta\text{-CD}} = 0.25\%$ (w/v) y r (CD/CTAC) = 2.5. Las inserciones muestran las parcelas de distribución de tamaño de las partículas respectivas.

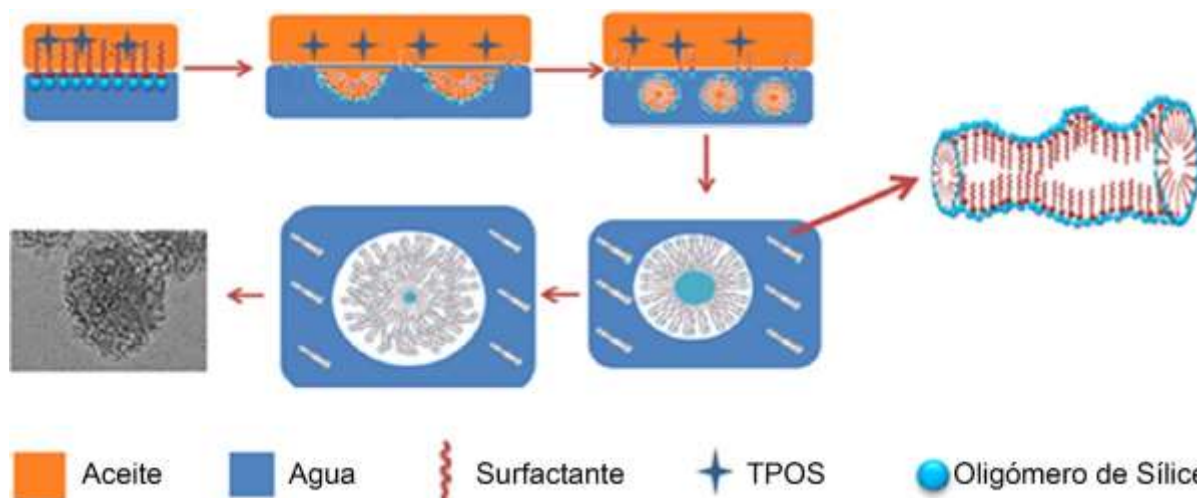
Rafati y colaboradores funcionalizaron las nanopartículas de sílice con β -CD, y lo utilizaron como adsorbente para eliminar el azul de metileno en solución acuosa. Las nanopartículas se sintetizaron por el método *sol-gel*. Al concluir la síntesis obtuvieron un precipitado blanco, el procedimiento se puede observar en el Esquema 2. Reportaron que las nanopartículas funcionalizadas poseen un área superficial de $754 \text{ m}^2/\text{g}$. Obtuvieron la capacidad de adsorción mediante un isoterma de Toth, consiguiendo un valor de 60.55 mg/g , con lo que concluyen que la incorporación de la ciclodextrina ayuda a la adsorción del azul de metileno. De la misma forma, reportaron que a un pH de 10.5 mejora la eficiencia de remoción.^{22b}



Esquema 2. Representación esquemática de los pasos de preparación de β CD-SNHS.

Chen y colaboradores sintetizaron nanopartículas de sílice mesoporoso, las nanopartículas con tamaño de poro controlado, diámetro de partícula, morfología y estructura fueron sintetizadas en dos pasos utilizando el residuo de clorosilano. Primero, el residuo de clorosilano se sometió a alcoholisis para sintetizar tetrapropoxisilano (TPOS). En segundo lugar, se sintetizaron MSN en presencia de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente tensoactivo catiónico (plantilla suave), TPOS como fuente de sílice, L-lisina como catalizador básico, *n*-hexanol, *n*-octano y 1, 3, 5-triisopropilbenceno (TIPB) como aditivos. Se regularon varias relaciones de composición para investigar los efectos de los aditivos en la morfología, la estructura, el diámetro de las partículas y el tamaño de los poros de las muestras

finales. Las nanopartículas sintetizadas son irregulares con una estructura no dendrítica, esto lo relacionan con la difusión de las moléculas de *n*-hexano, las cuales se encapsulan en las micelas, modificando la estructura. Las micelas se forman por autoensamblaje como se muestra en el Esquema 3. El área superficial que obtuvieron fue de 828 m²/g y un volumen de poro de 3.5 cm³/g.^{18c}



Esquema 3. Mecanismo de formación plausible de nanopartículas de sílice irregulares con una estructura no dendrítica.

Jalil y colaboradores incorporaron óxido de zinc (ZnO) en la matriz de las nanopartículas de sílice mesoporosas (MSN), la introducción de iones de Zn se llevó a cabo a través de un sistema electroquímico en presencia de diversas concentraciones de solución acuosa de NH₄OH. La morfología relacionada con la forma general y el tamaño de las nanopartícula MSN y ZM-1.0 se elucidó mediante un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (FE-SEM). La forma esférica del MSN, que tenía un diámetro promedio de 100 nm (Figura 3A), se redujo ligeramente y se agregó menos cuando se introdujeron el ZnO y el NH₄OH (Figura 3B). Realizaron pruebas para obtener la textura de las nanopartículas, se obtuvo una curva de isoterma tipo IV y una histéresis H1 para las MSN, un área superficial de 1137 m²/g y su contraparte las ZM-1.0 su área superficial disminuyó a 771 m²/g.^{18b}

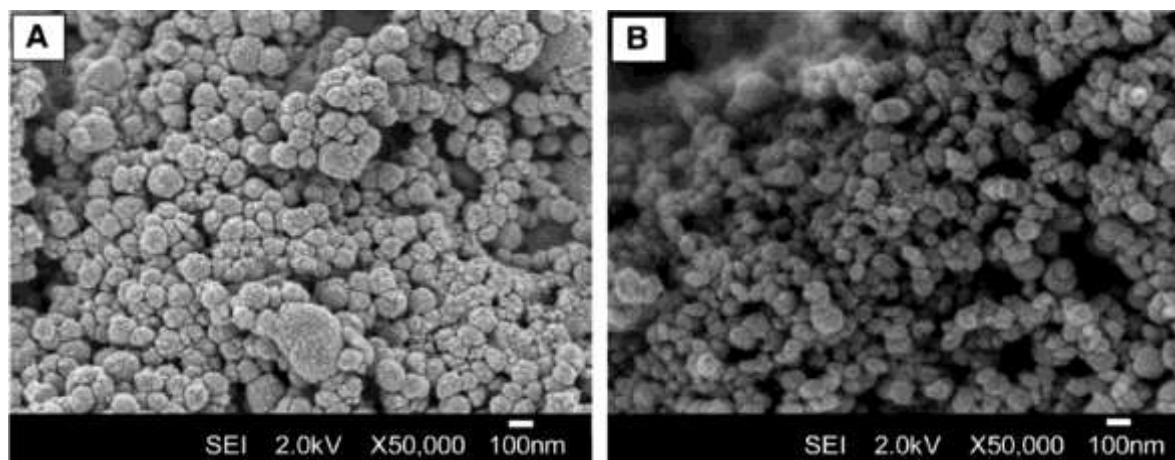


Figura 5. Imágenes de FESEM de (A) MSN y (B) ZM-1.0.

Actual y colaboradores realizaron estudios para la detección y cuantificación de Co(II) y Cu(II) en aguas residuales mediante un adsorbente de un ligando específico como lo es el 1E, 1'E, 1''E, 1'''E (tetrakis (3-carboxisalicilideno)) naftaleno-1, 2, 5, 5-tetramina (TSNT), el cual utilizaron como un receptor molecular para detectar y eliminar iones metálicos una vez que lograron inmovilizarlo en sílice mesoporosa. En la Figura 2A y 2B se muestran las imágenes SEM del ligando inmovilizando, el cual fue preparado por un método instantáneo de plantillas directas. El tamaño de partícula obtenido fue de más de 200 micras debido a la síntesis que aplica la emulsión como agente director de la estructura y las imágenes de SEM de las muestras son típicas de los materiales mesoporosos de silicato y muestran grandes morfologías de partículas. Las imágenes TEM muestran (Figura 2C y 2D) una estructura mesoporosa de alto ordenamiento, en la que los poros se alinearon de forma amplia como una estructura de mesojaula, que indicaba la interacción directa entre el ligando TSNT y la sílice en las superficies rígidas condensadas con retención de las estructuras ordenadas, que conducen a un alto flujo y al eficiente transporte de iones Co(II) y Cu(II) durante el sistema de captura a una región de pH específica. Con este material obtuvieron límites de detección de 5.2×10^{-4} y 4.2×10^{-4} ppm para el Co(II) y Cu(II) respectivamente.^{2a}

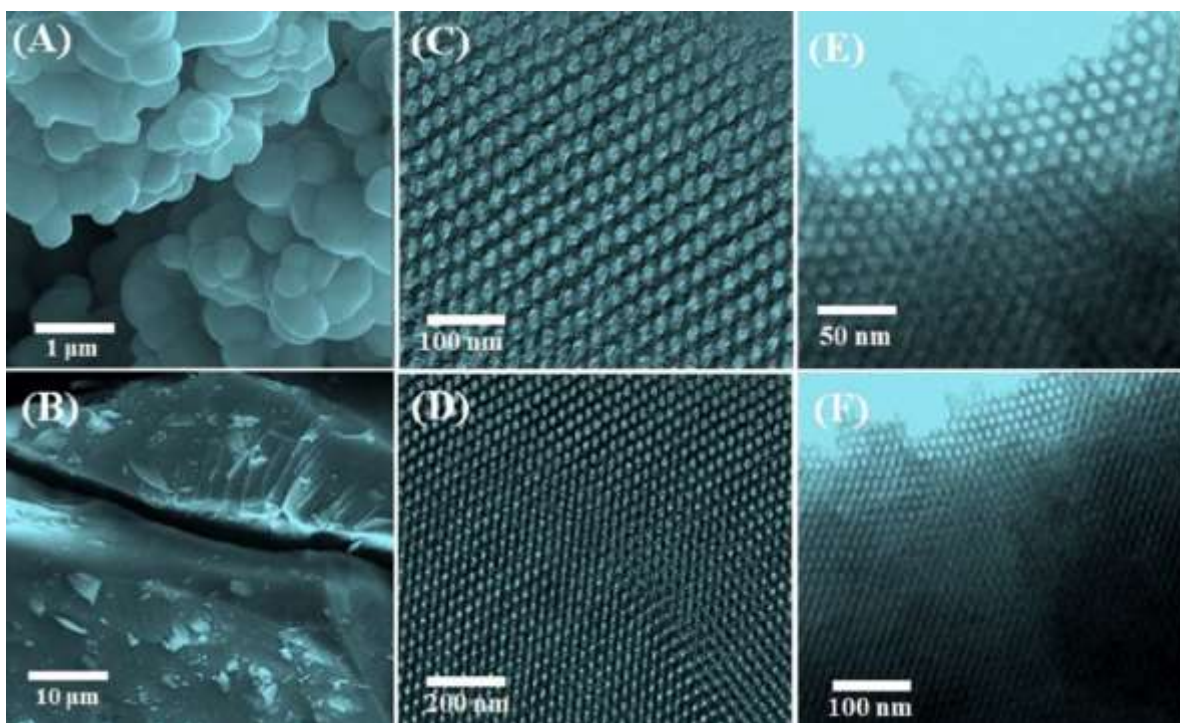


Figura 6. Imágenes SEM de sílice mesoporosa ((A) y (B)); Imágenes de TEM representativas de estructuras mesoporosas ordenadas junto con meso-canales ((C) y (D)) uniformemente dispuestos e imágenes STEM de adsorbente de conjugado inmovilizado con ligando TSNT ((E) y (F)).

Wu y colaboradores funcionalizaron un material en base a sílice como lo es el SBA-15 con N- [3- (Trimetoxisilil) propil] etilendiamina (TPED), el cual utilizaron para la detección colorimétrica de Cu(II) y la eliminación de iones metálicos en soluciones acuosas. En comparación con el SBA-15, la capacidad de adsorción del SBA-TPED aumentó notablemente, el límite de detección que obtuvieron fue de 0.95 ppm. Realizaron imágenes TEM y, como se observa en la Figura 7, se puede ver una serie hexagonal bien ordenada de mesoporos cuando el haz de electrones es paralelo al eje principal de los poros cilíndricos. Cuando el haz de electrones es perpendicular al eje principal, se evidencia la presencia de los poros nanotubulares paralelos de la matriz SBA-15. Esto demostró que la estructura de ordenamiento hexagonal aún podría

mantenerse después de la funcionalización. El área superficial del SBA-15 por si solo es de $610.7 \text{ m}^2/\text{g}$ y al funcionalizarlo SBA-TPED disminuyó a $432.9 \text{ m}^2/\text{g}$.⁵

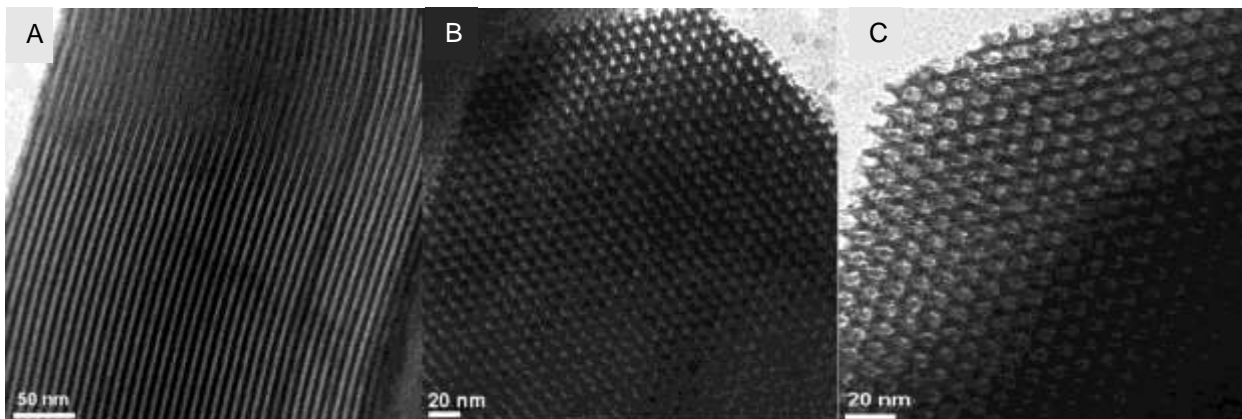


Figura 7. Imágenes TEM del SBA-15 libre (el haz de electrones incidente perpendicular (A) y paralelo (B) a los canales de poros) y SBA-TPED (C).

Long y colaboradores prepararon un electrodo de carbón vítreo modificado con sílice mesoporoso funcionalizado con grupos amino ($\text{NH}_2\text{-MCM-41}$), el cual utilizaron para la detección de ultra-trazas de Cu(II) con voltamperometría de redisolución anódica de barrido lineal (LSASV). Ellos atribuyen la alta sensibilidad al efecto sinérgico entre el MCM-41 y el grupo amino, donde la alta área superficial y la morfología mesoporosa especial del MCM-41 pueden causar una fuerte adsorción física, y los grupos amino son capaces de quelar a los iones de cobre. Realizaron imágenes TEM del material para confirmar la morfología del material, de la misma forma obtuvieron una estructura de poros hexagonal bien ordenada. Para la detección de Cu(II) realizaron una preconcentración del ion metálico. En la Figura 8 se pueden observar los resultados que obtuvieron al realizar la voltamperometría. Las corrientes máximas de redisolución anódica aumentan linealmente a medida que las concentraciones de cobre aumentan de 5×10^{-6} a 1×10^{-3} ppm, ejecutaron el cálculo del límite de detección obteniendo un valor de 9×10^{-7} ppm, el cálculo lo realizaron con la fórmula de $3S/N$, en el que la S es la desviación estándar de la señal del blanco y N es la pendiente de la gráfica de calibración.^{2b}

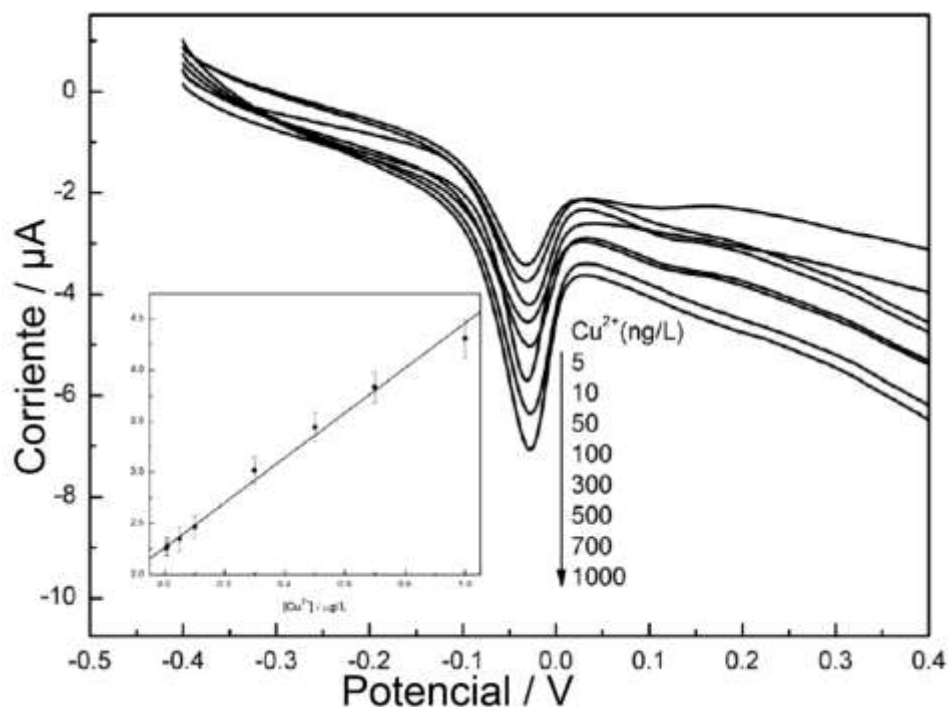


Figura 8. Voltamperogramas de barrido lineal después de la preconcentración en una solución de NaAc-HAc 0.2 M pH 4.1 que contiene Cu^{2+} con diferentes concentraciones. El recuadro muestra la curva de calibración. Condiciones: el tiempo y el potencial de pre-concentración son 240 s y -0.6 V, respectivamente.

Sierra y colaboradores modificaron electrodos de pasta de carbón con nanopartículas de sílice funcionalizadas con un derivado de 5-mercapto-1-metiltetrazol (MTTZ-MSU-2) para la determinación, por voltamperometría de redisolución anódica de adsorción de onda cuadrada (SWAASV), de Hg(II). Realizaron preconcentración a distintos tiempos: a 5 y 10 min, para la preconcentración de 5 min se obtuvieron un límite de detección de 0.019 ppm y la preconcentración de 10 min obtuvieron un límite de 0.004 ppm. La composición óptima para el electrodo fue de 20:60:20 porcentaje en peso de MTTZ-MSU-2, pasta de carbón y aceite mineral, respectivamente. De la misma forma, ejecutaron pruebas con distintos iones metálicos, seleccionaron al

cadmio y al plomo debido a que su potencial redox es distinto. La Figura 9 muestra un voltamperograma donde se agregó 0.1 ppm de Hg(II), 0.1 ppm de Cd(II) y 0.02 ppm de Pb(II) en un electrolito de ácido clorhídrico 0.1 M. Se puede observar que el electrodo puede detectar simultáneamente distintos iones metálicos sin sacrificar su intensidad de corriente.¹⁶

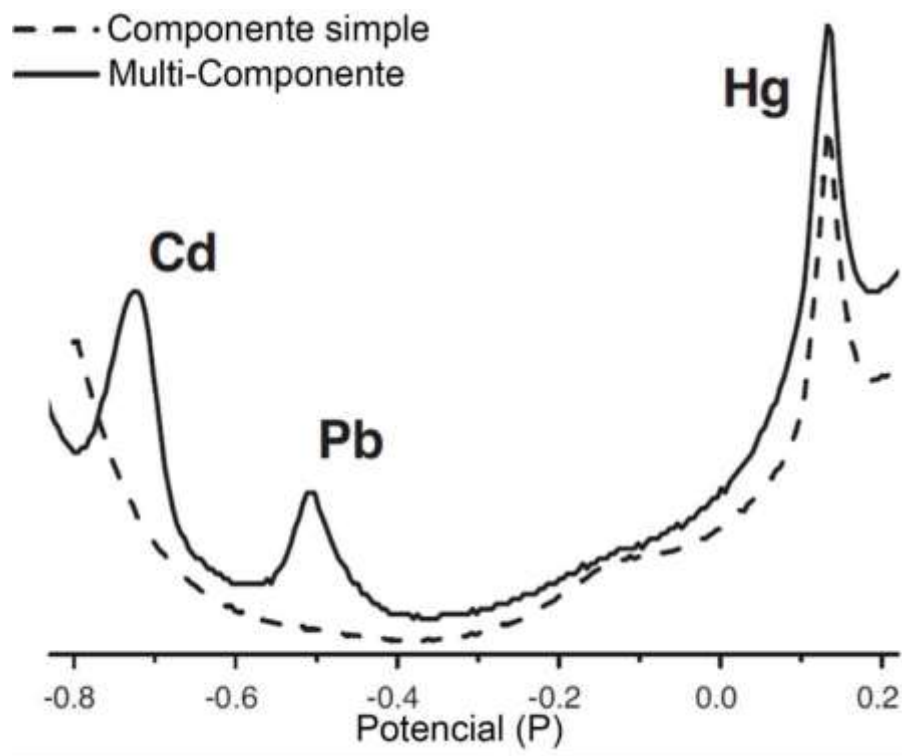


Figura 9. Voltamperogramas representativos de la detección simultánea de 0.1 ppm de Hg(II), 0.1 ppm de Cd(II) y 0.02 ppm de Pb(II) y detección de 0.1 ppm de Hg(II) solo, medidos por voltamperometría de decodificación anódica de onda cuadrada después una preconcentración de 5 min y electrólisis de 60 s a -1 V en una solución de HCl (0.1 M).

Han y colaboradores sintetizaron, mediante una estrategia de autoensamblaje inducido por evaporación, organosilicas mesoporosas periódicas (TH-PMOs) usando como precursor un tetrasiloxano derivado (TH-Si₄), el cual es altamente fluorescente y sensible al cobre. En el aspecto de detectar el rendimiento de estos quimiosensores, el fluoróforo TH proporciona el sitio de unión necesario para los iones metálicos, lo que resulta en el cambio del comportamiento de la fluorescencia. Realizaron estudios de morfología con una isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, y obtuvieron un isoterma tipo IV, lo que sugiere la formación exitosa de mesoporos. La distribución de poro fue calculada con el método BHJ y obtuvieron 2.54 nm y un área superficial de 300.2 m²/g.

La intensidad de fluorescencia de TH-PMO exhibió una disminución gradual con la adición de Cu(II) (Figura 10). Establecieron una buena linealidad de la intensidad de fluorescencia en función de la concentración de Cu(II) entre 0.006 a 0.063 ppm ($R^2=0.9804$). El límite de detección (LOD) se determinó a partir de la ecuación $LOD = 3S/N$. El resultado obtenido es 0.001 ppm para Cu(II), lo que indica que TH-PMO es adecuado para ser un quimiosensor de Cu(II) altamente sensible.²⁷

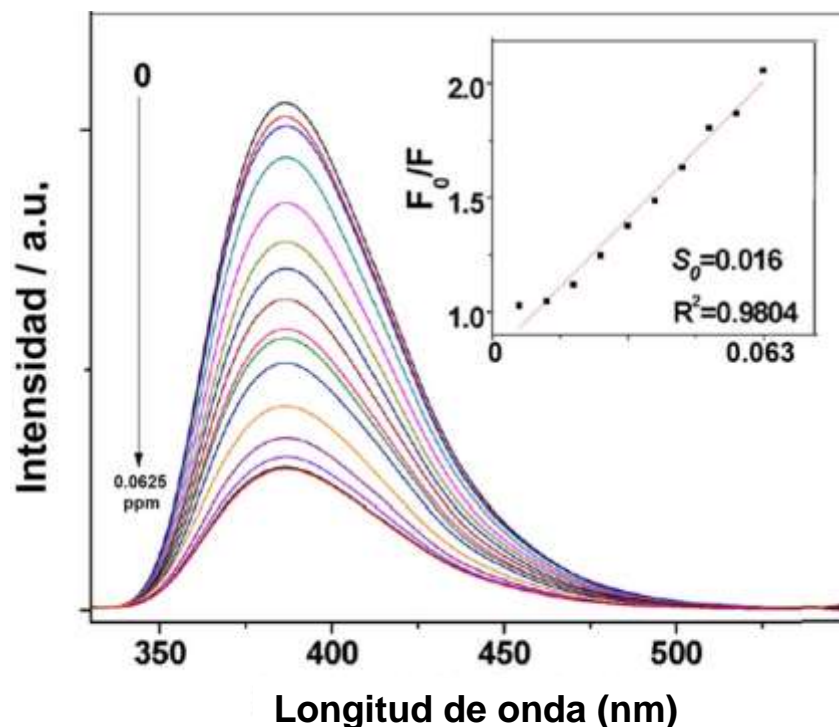


Figura 10. Espectros de fluorescencia de TH-PMO en acetonitrilo / agua ($v/v = 1/1$) con diferentes concentraciones de Cu(II) (0 a 0.635 ppm). Recuadro: gráfico de calibración lineal para Cu(II) en baja concentración (0.006 a 0.063 ppm).

Tong y colaboradores prepararon una membrana de sílice mesoporosa híbrida, ellos inmovilizaron [4-cloro-2(propilimino) metil]- fenol en la membrana con la ayuda de una base Schiff, y codificaron el material como SB-HMM. De igual manera, utilizaron este material para la detección selectiva de Cu(II), realizaron pruebas en agua y obtuvieron un límite de detección de 0.05 ppm, una vez que concluyeron las pruebas reportaron que la membrana puede ser utilizada en varias ocasiones, después de un lavado. Además, realizaron pruebas de adsorción-desorción de N_2 , y obtuvieron un área superficial de $25.7 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro de poro de 2.17 nm. La capacidad de detección del SB-HMM la evaluaron mediante pruebas de fluorescencia adicionando Cu(II), desde una concentración de 0 hasta 3.813 ppm a un pH de 5.3, como se muestra en la Figura 11.²⁸

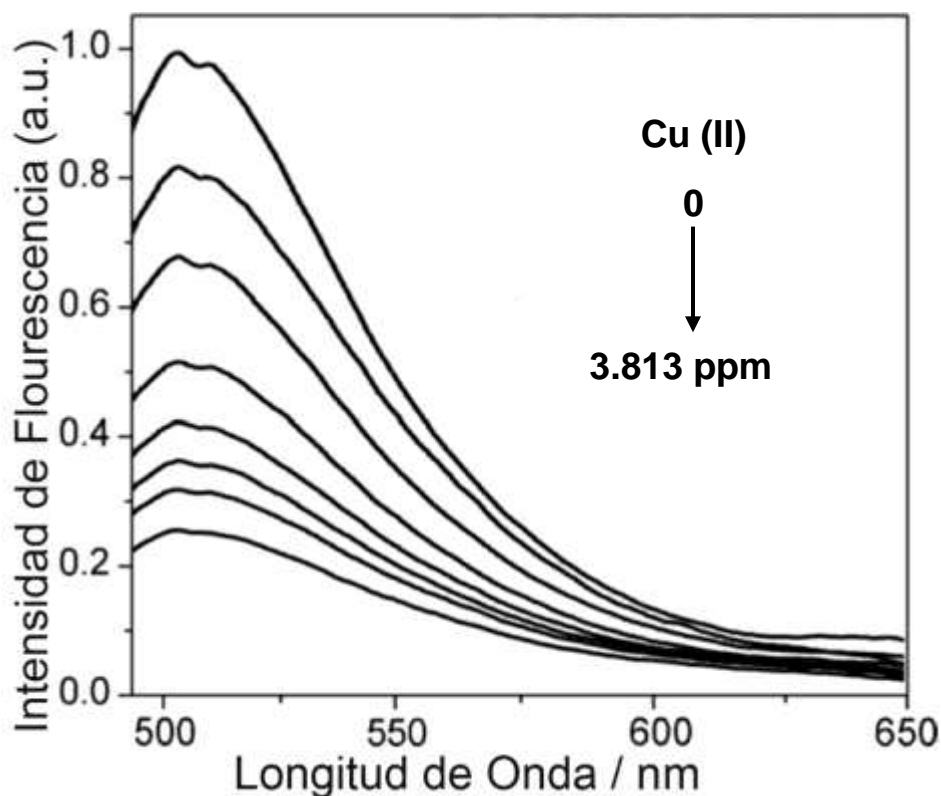


Figura 11. Espectros de fluorescencia de SB-HMM tras la adición de Cu(II) (0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 μ M).

Chen y colaboradores sintetizaron nanopartículas de sílice modificadas con hidrozina de fluoresceína (FH-SNP). Por otra parte, realizaron prueba de fluorescencia para la detección de Cu(II) en un electrolito de agua/ CH_3CN en un pH de 5.2, en donde tomaron un intervalo lineal de concentración del ion metálico de 317.73 hasta 5083.68 ppm (5-80 mM) y obtuvieron una regresión lineal de 0.992, con esto, consiguieron un límite de detección de 63.55 ppm. La capacidad de detección también se estudió en sistemas de agua teniendo en cuenta el requisito de la aplicación práctica, y el límite de detección fue de 114.38 ppm (Figura 12), por lo que reportaron que una dispersión justa de nanopartículas de sílice en el sistema de agua puede detectar Cu con éxito.²⁹

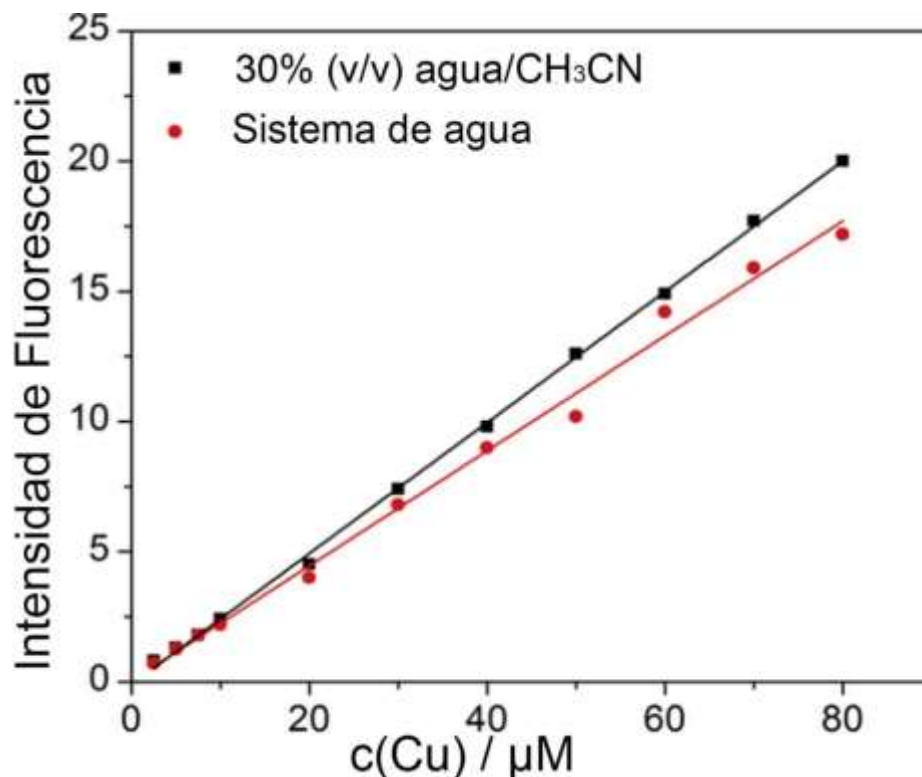


Figura 12. Relación lineal de intensidad de fluorescencia de FH-SNPs con Cu(II) en 30% (v/v) de agua / CH₃CN (electrolito Trise-HCl 10 mM, pH=5.2) (negro) y sistema de agua (rojo).

Duan y colaboradores elaboraron un material de sílice inorgánico-orgánico (SBA-P2), preparado por inmovilización del receptor de P2 (1,8-naftalimida) dentro de los canales del material de sílice SBA-15. Este material se desarrolló como quimiosensor responsable de detectar Cu(II), mediante fluorescencia. También realizaron micrografías TEM y obtuvieron arreglos hexagonales altamente ordenados, los cuales son característicos de materiales como el SBA-15, con esto comprobaron que el SBA-P2 no pierde su característica mesoporosa. Al elaborar las pruebas de fluorescencia, consiguieron un rango de linealidad de 1×10^{-4} a 7×10^{-4} ppm, con esto obtuvieron un límite de detección de 6.5×10^{-4} ppm.³⁰

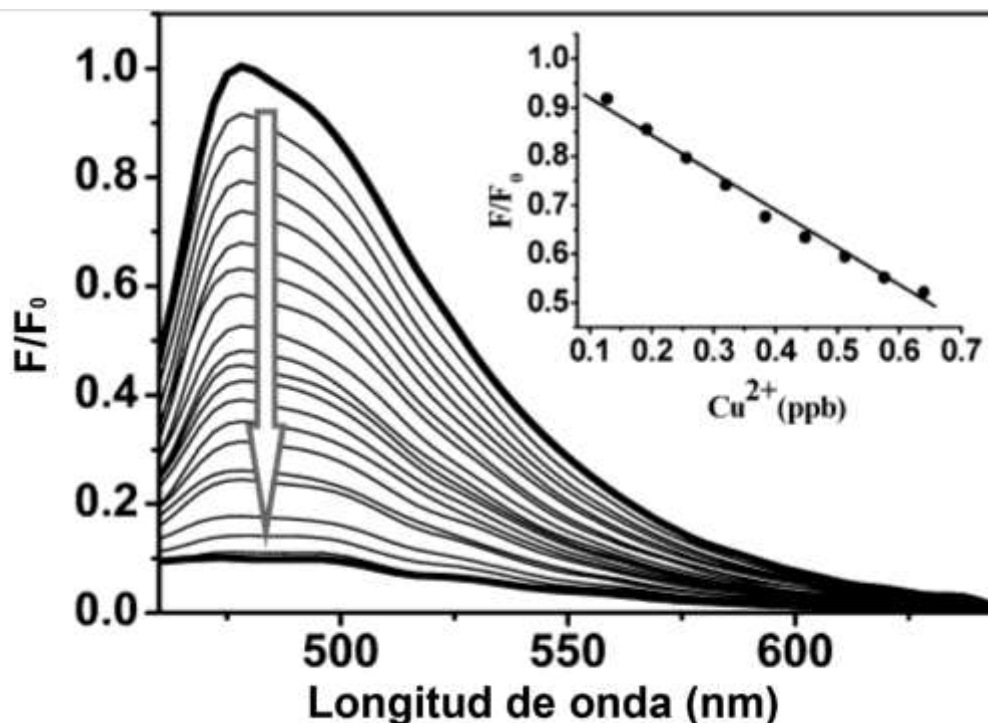


Figura 13. Espectros de fluorescencia de SBA – P2 tras la adición de varias cantidades de Cu^{2+} en agua ($pH \approx 7.3$). Inserción: intensidades de emisión a 478 nm SBA-P2 en función del $Cu(II)$ en el intervalo de concentración más bajo (0.1–0.7 ppb, 1.5×10^{-9} a 10.0×10^{-9} M). Excitación a 450 nm.

Yantasee y colaboradores desarrollaron una serie de sensores libre de mercurio para la detección de individual y simultánea de Cd, Cu y Pb. Modificaron un electrodo de carbón vítreo con un compuesto de monocapas autoensambladas de tiol sobre un soporte mesoporoso (SH-SAMMSTM) y Nafion®. Este grupo de investigación realizó pruebas con voltamperometría de onda cuadrada (SWV) sobre distintos cuerpos de agua. Inicialmente probaron el electrodo modificado sobre un electrolito de acetato 0.1 M, consecutivamente efectuaron pruebas en agua de suelo, de río y de mar, agregando una alícuota de metal a detectar. La Tabla 3 indica las señales máximas detectadas para cada prueba elaborada, comparando el electrodo de SH-SAMMSTM-Nafion® y un electrodo recubierto con Nafion®. Los límites de detección más bajos

obtenidos fueron 5×10^{-4} ppm, para Pb, y 2.5×10^{-3} ppm, para Cd en agua de río, con un tiempo de preconcentración de 6 min.³¹

Tabla 3. Comparación de señales de Cd, Pb y Cu, detectadas en un sensor con Nafion® y un sensor con SH-SAMMS™-Nafion®.

<i>Matriz</i>	<i>Metal</i>	<i>Nafion® (µA)</i>	<i>SAMMS™-Nafion® (µA)</i>
<i>0.01 M NaAC</i>	25 ppb Cd	12.81	18.40
<i>Agua de suelo</i>	25 ppb Cd	0.03	16.83
<i>Agua de río</i>	25 ppb Cd	0.20	14.28
<i>agua de mar</i>	25 ppb Cd	0.09	5.92
<i>0.01 m NaAc</i>	2.5 ppb Cd/Pd/Cu	NA	0.04 Cd, 0.24 Pb, 0.08 Cu
<i>0.01 m NaAc</i>	10 ppb Cd/Pd/Cu	0 Cd, 0.07 Pb, 0 Cu	0.36 Cd, 1.20 Pb, 0.35 Cu

Liu y colaboradores elaboraron un material en base a un vidrio recubierto con óxido de estaño e indio (ITO) decorado con una película de sílice mesoporosa ordenada verticalmente (VMSF/ITO), este material se aplica como sensor electroquímico para la detección simultánea, sin etiquetas y sin pretratamientos, para Pb(II), Cu(II) y Cd(II). La detección se llevó a cabo utilizando voltamperometría diferencial de pulso (DPV) en suero humano y en una solución de lixiviación del suelo. La película de sílice fue preparada utilizando una solución Stöber, donde el precursor de sílice fue TEOS y el agente tensoactivo fue CTAB. Una vez sintetizado el material, realizaron las pruebas en una muestra ambiental y en otra biológica. En la Tabla 4 se puede visualizar la concentración agregada de los iones metálicos y la respuesta obtenida por los electrodos de trabajo. Para conseguir una comparación se ejecutaron las mismas pruebas con espectroscopia de adsorción atómica; con el ion de Cu(II) resultó mejor el electrodo de VMSF/ITO sin agregar concentración de metal. Los límites de detección obtenidos fueron 1.5×10^{-4} , 1.2×10^{-3} y 8.8×10^{-3} ppm para Pb(II), Cu(II) y Cd(II), respectivamente.³²

Tabla 4. Determinación simultánea de Pb^{+2} , Cu^{+2} y Cd^{+2} en suero y solución de lixiviación del suelo (SLS).

<i>Muestra</i>		<i>Agregado (μM)</i>	<i>Encontrado por GFAAS (μM)</i>	<i>Encontrado por VMSF/ITO (μM)</i>
<i>Suero</i>	Pb(II)	0	0.18	0.19
	Cu(II)	0	12.81	12.61
<i>SLS</i>	Pb(II)	0	0.08	0.06
	Cu(II)	0	0.22	0.19
<i>Suero</i>	Pb(II)	5	5.21	5.27
	Cu(II)	5	17.76	17.72
	Cd(II)	5	5.08	5.24
<i>SLS</i>	Pb(II)	5	5.20	5.11
	Cu(II)	5	5.16	5.28
	Cd(II)	5	4.69	4.89

Quiroa-Montalván y colaboradores sintetizaron y depositaron OMC/magnetita (OMC-OXI-Fe) (Figura 6) sobre un electrodo de grafito para la determinación individual y simultánea de Cd(II), Cu(II), Hg(II) y Pb(II) por voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV), comparando los resultados con OMC puro. Por consiguiente, obtuvieron límites de detección de 2.4×10^{-3} y 1.57×10^{-3} ppm para Cu y Pb, respectivamente, con el electrodo de grafito con OMC-OXI-Fe.³³

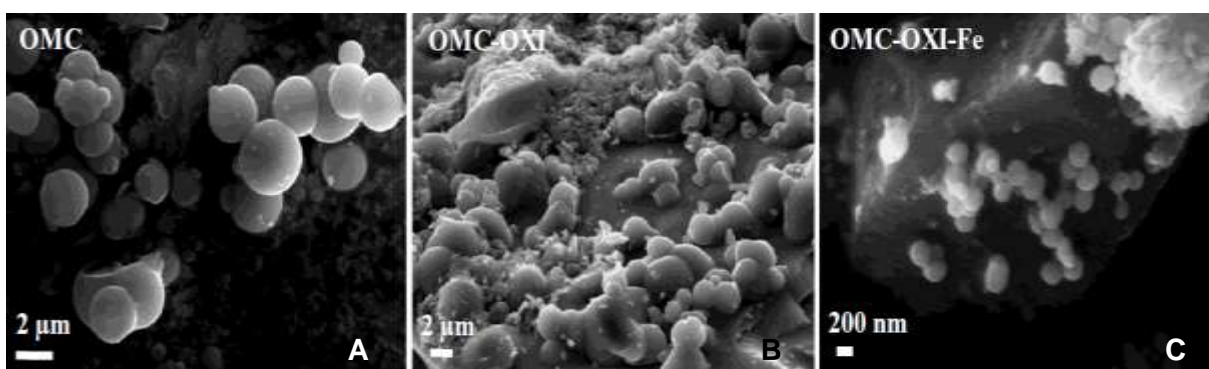


Figura 14. Imágenes SEM de OMC puro (A), óxido de OMC (B) y OMC/Magnetita (C).

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

3.1. Justificación

Las especies metálicas juegan un papel importante en los procesos vitales de los organismos. Sin embargo, un exceso de éstos se convierte en un riesgo potencial para la salud humana y el medioambiente. Con el desarrollo de la industrialización, la contaminación del agua por iones metálicos ha despertado un interés considerable. El Cadmio, Cobre, Mercurio y Plomo, estos son elementos tóxicos para el cuerpo humano debido a que se consideran persistentes, bio-acumulables y no degradables. Basado en esto, las investigaciones se enfocan en desarrollar y mejorar técnicas analíticas para cuantificar iones metálicos a bajas concentraciones, porque los valores permitidos son cada vez más bajos.

Las formas más comunes de la determinación de iones metálicos, análisis colorimétrico, espectrometría de UV-Visible, espectrometría de absorción atómica, espectrometría de fluorescencia atómica y cromatografía iónica presentan inconvenientes tales como, consumo de tiempo, no permiten realizar medidas *in-situ* debido a los procedimientos de operación complejos, costo alto y en la mayoría de los casos, las muestras para analizar requieren pre-tratamiento. En este contexto, los métodos electroquímicos ofrecen una alternativa viable por su portabilidad, sensibilidad alta, selectividad buena, procesos de operación sencillos, tiempo de análisis rápido e instrumentación de bajo costo. Además, ofrecen análisis en tiempo real y pueden determinar trazas metálicas de manera simultánea.

Dentro de las técnicas electroquímicas, la voltamperometría de redisolución posee los límites de detección más bajos, lo cual es de gran importancia en el análisis de trazas metálicas y que, en combinación con la nanoestructuración del electrodo de trabajo, se mejora la selectividad de los procesos de reconocimiento y sensibilidad analítica elevada.

Las nanopartículas de sílice decoradas con β -ciclodextrina (*NpSiCD*) es un material fascinante debido a su área superficial elevada, estructura de poro uniforme,

naturaleza química de los poros, redes interconectadas, estabilidad térmica y química, velocidad de transferencia electrónica rápida y actividad electrocatalítica excelente. Estas propiedades convierten al *NpSiCD* en un material excelente para su aplicación en el análisis electroquímico de iones metálicos.

3.2. Objetivos

3.2.1. General

Sintetizar sílice mesoporosa con grupos oxigenados para la determinación de Cu(II) y Pb(II) por voltamperometría de onda cuadrada de redisolución anódica en un medio acuoso.

3.2.2. Específicos

- Sintetizar nanopartículas de sílice decoradas con B-Ciclodextrina (*NpSiCD*) por el método de auto-ensamble.
- Caracterizar las nanopartículas de sílice (*NpSiCD*) por FT-IR, FESEM-EDX, adsorción-desorción de nitrógeno y XPS.
- Optimizar las condiciones experimentales para la determinación de Cu(II) y Pb(II): electrolito soporte, pH, tiempo de depósito y potencial de depósito.
- Calcular el límite de detección y sensibilidad y determinar Cu(II) en agua potable.

4. HIPÓTESIS

La modificación de un electrodo de carbono vítreo con sílice mesoporosa decorada con β -ciclodextrina, permitirá proveer una fase de reconocimiento selectiva para Cu(II) y Pb(II) en un medio acuoso.

5. METODOLOGÍA

5.1. Reactivos

- Agua miliQ
- Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) (Sigma Aldrich)
- β -Ciclodextrina (β -CD) (Sigma Aldrich)
- Hidróxido de Sodio (NaOH) (Sigma Aldrich)
- Tetraetil Ortosilicato (TEOS) (Sigma Aldrich)
- Ácido Acético (CH_3COOH) (VWR)
- Acetato de Sodio (CH_3COONa) (Faga-Lab)
- Estándar de Cobre [Cu(II)] (1000 ppm) (PerkinElmer Pure)
- Estándar de Plomo [Pb(II)] (1000 ppm) (PerkinElmer Pure)
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) (Fermont)
- Ácido Nítrico (HNO_3) (High Purity)
- Suspensión de Alúmina MicroPolish ($1\mu\text{m}$) (Buehler)

5.2. Materiales

- Vaso de precipitado (200 mL)
- Agitador magnético
- Agitador magnético con placa calefactora
- Matraz bola
- Condensador
- Termómetro
- Pizetas
- Tiras medidoras de pH
- Viales
- Espátulas

- Pipetas
- Papel filtro
- Soporte universal
- Embudos
- Guantes
- Bata

5.3. Equipos

- Balanza Analítica: A & D Weighing HR-120.
- Ultrasonido: Branson 2510R-MT.
- Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR): Thermo Scientific Nicolet iS5 iD1 Transmission.
- Espectroscopía Fotelectrónica de rayos X:
- Microscopio Electrónico de Barrido (SEM-EDX):
- Isoterma de adsorción: Autosorb Quantachrome Instrument Automated Gas Sorption (ASIQWIN) ®.
- Potenciostato/Galvanostato: Epsilon™ (EC Epsilon software).

5.4. Síntesis de *NpSiCD*

La síntesis de las nanopartículas de sílice decoradas con β -ciclodextrina, se llevó a cabo por el método química de auto-ensamble.

Se preparó 1 mL de solución acuosa de NaOH (2 M). Se pesó 4 g de CTAB y se disolvió en 96 mL de agua desionizada. La solución se calentó a 80 °C bajo agitación magnética con reflujo por 30 min.

A continuación, se le agregaron 1.5 g de β -ciclodextrina, 0.7 mL de la solución de NaOH (2 M) y 1 mL de TEOS, gota a gota. La solución se calentó a 80 °C por 3 h. La Figura 15 presenta la síntesis de las nanopartículas de sílice decoradas con β -ciclodextrina.

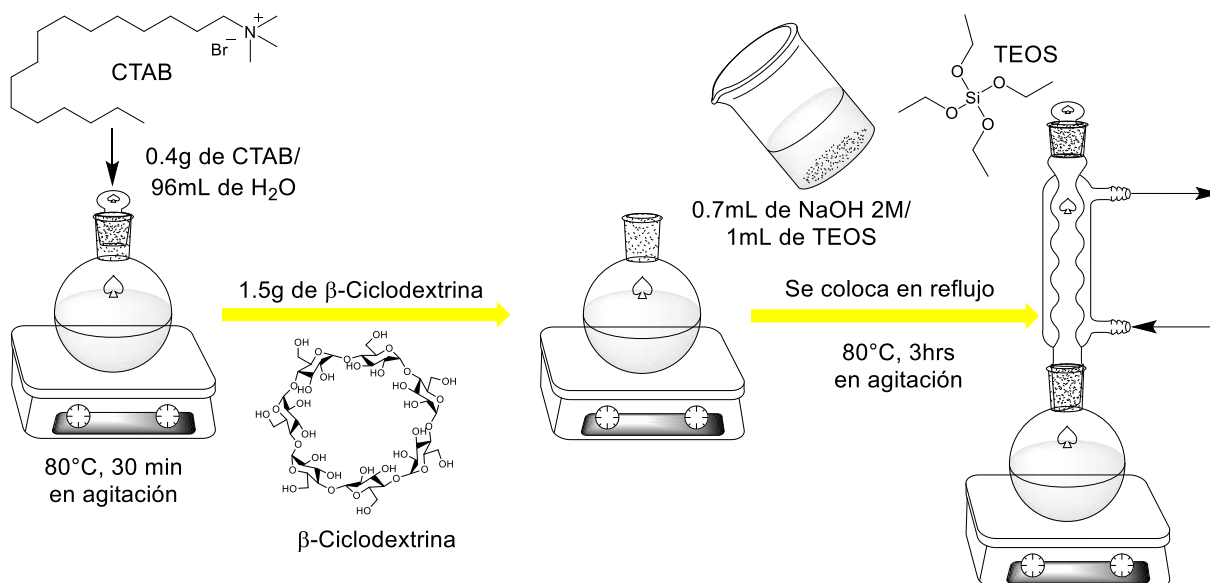


Figura 15. Síntesis del material.

El precipitado blanco (figura 16) se filtró y lavó con agua desionizada y tres veces con etanol. Se secó a 60 °C en vacío por 24 h.

La extracción del CTAB de la matriz de sílice se realizó vía intercambio iónico. El material se calentó a 60 °C en reflujo en 50 mL de etanol que contenía 0.3 g de nitrato de amonio por 6 h. El procedimiento se realizó dos veces. Se filtró y lavó con etanol, tres veces y se secó a 60 °C en vacío por 24 h. Una vez transcurrido el tiempo de secado, se obtuvo un polvo granulado de color blanco y, se colocó en un vial de cristal y se etiquetó como *NpSiCD*.

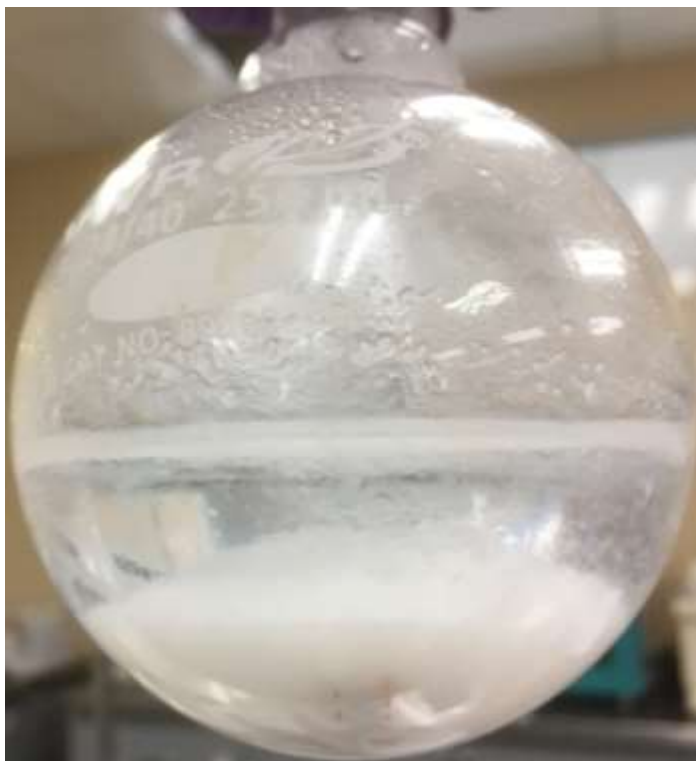


Figura 16. Material en solución después de la síntesis.

5.5. Caracterización fisicoquímica

La caracterización de las nanopartículas de sílice decoradas con β -Ciclodextrina se llevó a cabo por distintas técnicas: FT-IR, XPS, SEM-EDX y adsorción-desorción de nitrógeno.

5.5.1. FTIR

Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron mediante un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, Nicolet iS5 iD1, con aditamento de reflectancia total atenuada horizontal. Se situó cierta cantidad de las nanopartículas en el lector de reflectancia, para determinar las bandas asociadas a los estiramientos típicos entre los átomos.

5.5.2. XPS

Los espectros de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se registraron utilizando un equipo XPS Specs Focus 600 con un ánodo de aluminio ($K\alpha = 1486.6$ eV, 300 W) como radiación de rayos X.

5.5.3. SEM-EDX

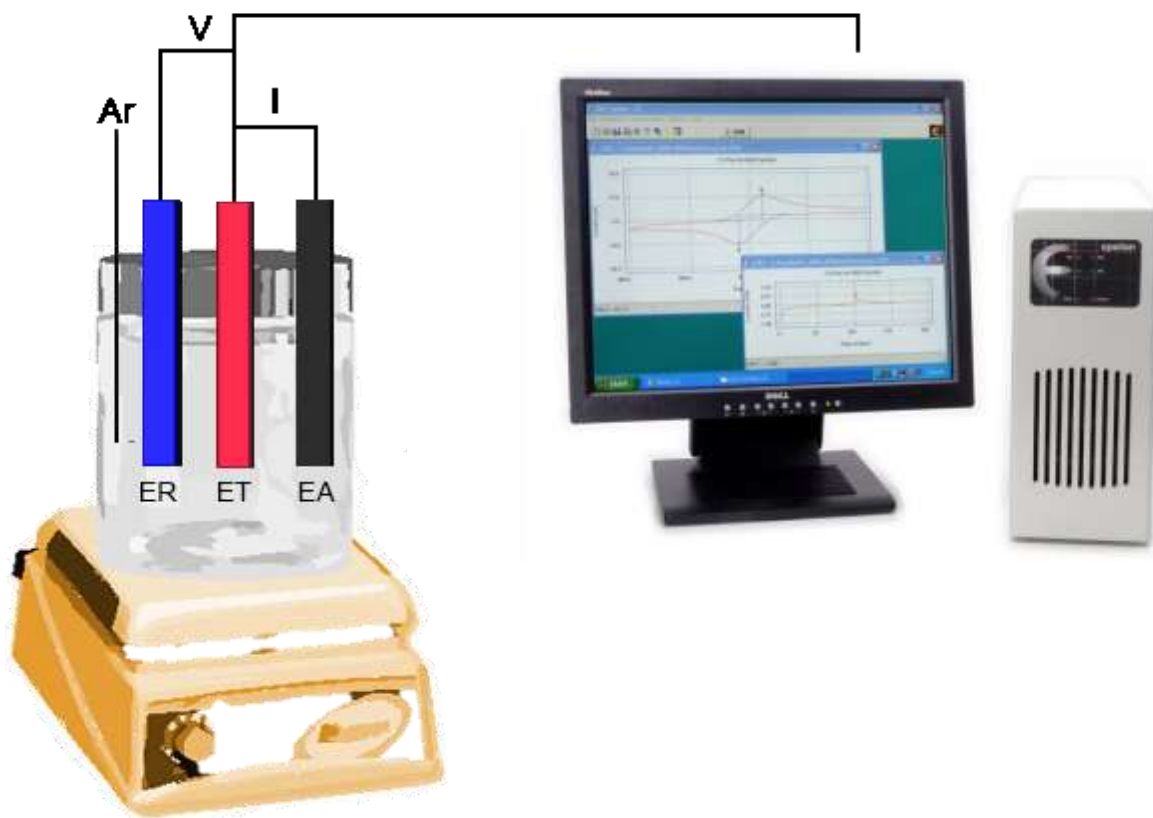
Las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron obtenidas en un Vega 3 Tescan, equipado con un detector de dispersión de energía. Los análisis de SEM-EDX se realizaron tomando una porción de las nanopartículas y se colocó en un portamuestras con la cinta conductora. Las muestras fueron tomadas de la superficie de las nanopartículas de sílice decoradas con β -ciclodextrina.

5.5.4. Adsorción-desorción de N_2

El área superficial y diámetro de poro se obtuvieron utilizando un analizador Micromeritics Tristar 3000. Las isothermas de adsorción se llevaron a cabo con nitrógeno líquido a -196 °C, en un rango de 0.05 a 0.3 P/Po. La distribución del tamaño de poro se obtiene aplicando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH) a las isothermas de adsorción-desorción.

5.6. Caracterización electroquímica

Las medidas electroquímicas se efectuaron en un sistema electroquímico de tres electrodos (Esquema 4), que consistió en un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un electrodo auxiliar de alambre de platino y un electrodo de trabajo de carbón vítreo; usando un *multipotenciostato/galvanostato Epsilon*. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y en atmósfera inerte. El electrodo de trabajo (3 mm de diámetro) fue modificado con el material a través de drop-casting. Para ello, se preparó una tinta dispersando 3 mg de *NpSiCD* en 3 mL de agua miliQ por 30 min en ultrasonido. Un volumen de 5 μ L de la tinta se depositó sobre al electrodo de trabajo y se dejó secar por 18 horas (Figura 17).



Esquema 4. Sistema electroquímico de tres electrodos, con su respectiva conexión al Multipotenciostato/Galvanostato Epsilon.

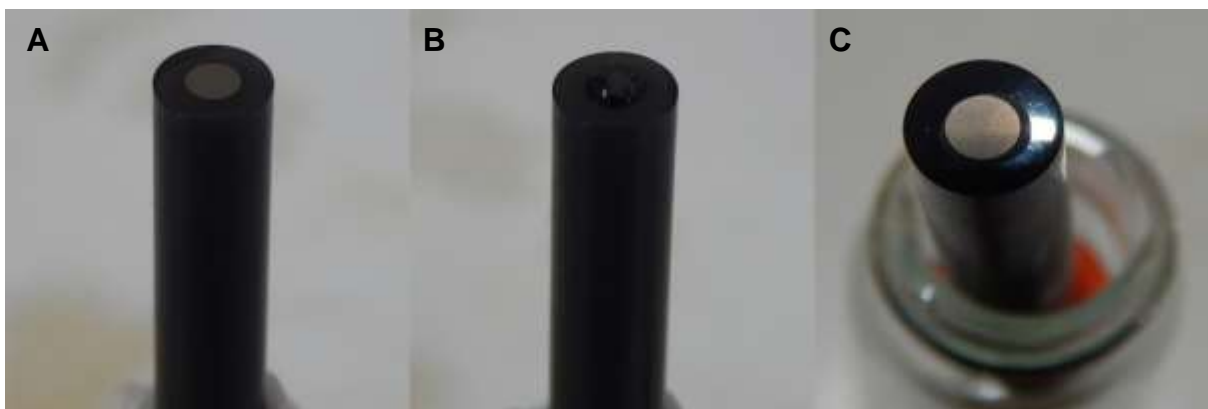


Figura 17. Imágenes del electrodo de carbón vitreo antes (A), durante (B) y después (C) de la deposición de la tinta.

Los experimentos electroquímicos consisten en la obtención de las señales reducción-oxidación para estimar cualitativamente las características electrónicas de los materiales preparados.

Las propiedades electroanalíticas se determinaron a través del método SWASV. La primera etapa consiste en una preconcentración que involucra la reducción de los iones metálicos sobre la superficie del electrodo. Los experimentos se realizaron con agitación magnética para favorecer la preconcentración del metal, en cada prueba se utilizaron 20 mL del electrolito, los cuales se desoxigenaron con flujo de nitrógeno durante 10 min previo a la realización del análisis. Consecutivamente se le agregó una alícuota de 5 μ L del ion metálico 1000 ppm Cu(II) y se optimizaron las condiciones experimentales como electrólito soporte, pH, tiempo de depósito y potencial de depósito.

5.6.1. Preparación de Soluciones

Para la selección del electrodo soporte se emplearon tres disoluciones: la primera de ellas es el electrolito de fosfato de potasio, en el cual se disolvieron 1.3528 g de fosfato de potasio (KH_2PO_4) y 0.0104 g de fosfato dipotásico (K_2HPO_4) en 100 mL de agua miliQ; el segundo electrolito es de acetato, donde se disolvió en 100 mL de agua miliQ 0.5028 g de acetato de sodio y 0.222 mL de ácido acético. Por último, se realizó un electrolito de cloruro, en el cual se disuelven 0.5348 g de cloruro de amonio 100 mL de agua miliQ. Las pruebas para los electrolitos se realizaron a un tiempo de depósito de 60 s. Se tomaron 20 mL del electrolito y se realizó un voltamperograma para obtener una señal de control (blanco). Inmediatamente se le agregaron 1000 ppm del ion de cobre.

Subsiguientemente, se realizaron las pruebas para seleccionar el pH óptimo, en donde se utilizaron cuatro distintos valores de pH: 3, 4, 5 y 6. Esta prueba se realizó con el electrolito que sea el idóneo de la prueba anterior. Se continuó probando el tiempo de depósito, en el cual se probaron los siguientes tiempos: 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540 y 600 s. Una vez que se obtiene el tiempo de depósito óptimo, se comenzó a probar el potencial de depósito. Para ello, se utilizaron todos los

parámetros optimizados anteriormente, solamente se varió el potencial de depósito a -1.2, -1.1, -1.0, -0.9 y -0.8 V.

Para la detección de los iones metálicos, se utilizaron los parámetros optimizados anteriormente, de la misma forma se realizaron cuatro estándares del metal a detectar, realizando los cálculos para obtener concentraciones de: 5, 10, 20 y 100 ppm, en base al estándar original de 1000 ppm y con un volumen total de 10 mL. Una vez obtenidos los estándares a diferentes concentraciones, se comenzó con las pruebas electroquímicas, se realizó una prueba de control, y se continuó agregando siete alícuotas de cada estándar, en donde cada adición fue una lectura distinta.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. FTIR

En la Figura 18 se presenta el espectro infrarrojo del material sintetizado. Las bandas características de la β -ciclodextrina aparecen a 1030, 1080 y 1155 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de estiramiento de C-C y C-O y, al estiramiento asimétrico de los enlaces C-O-C. Existe un solapamiento de la señal de vibración de estiramiento de C-O a 1048 cm^{-1} , con una vibración de estiramiento asimétrica de Si-O-Si. Sin embargo, esta señal es de mayor intensidad, debido a que se encuentran las bandas de estiramiento de Si-O-Si y C-O. La vibración de estiramiento simétrica de Si-OH se observa a 961 cm^{-1} . La banda a 1647 cm^{-1} se le atribuye al estiramiento de Si-O-C y la señal a 3,333 cm^{-1} es asignada a la vibración de estiramiento del enlace OH.²⁶

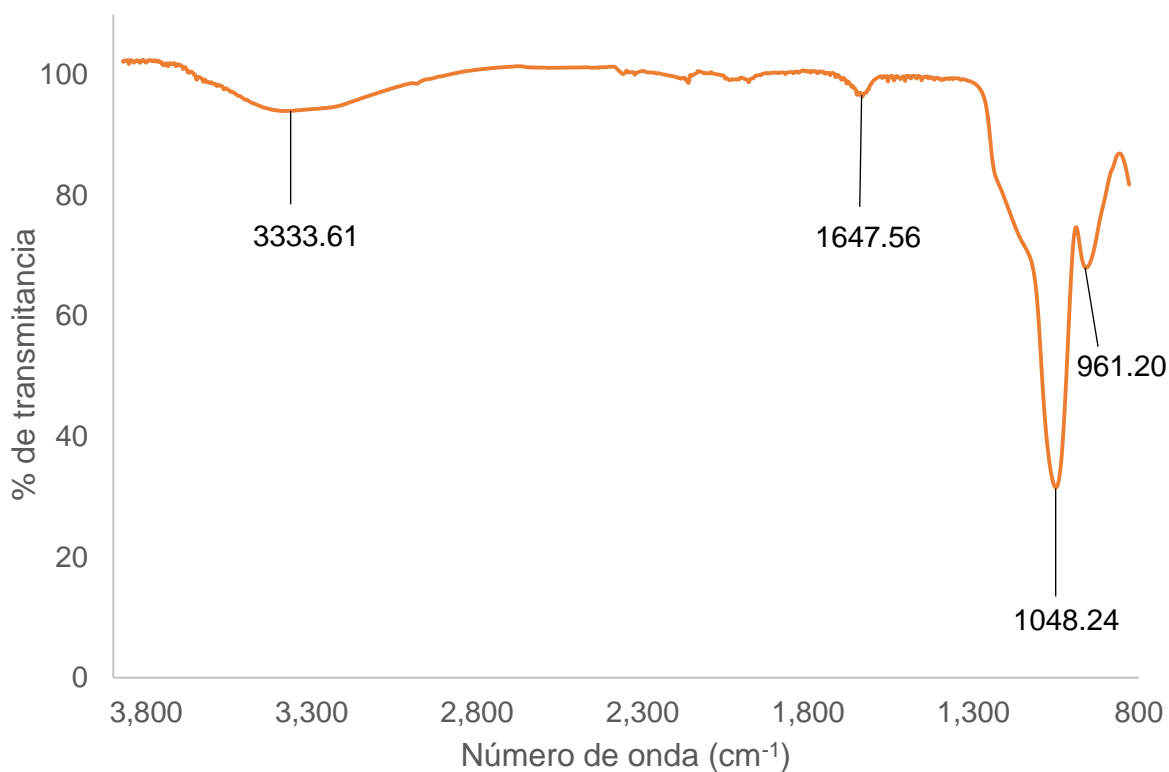


Figura 18. Espectro FT-IR del material.

6.2. Análisis XPS

Para la confirmación de la adsorción de ciclodextrinas en la superficie de las nanopartículas de sílice, se utilizó XPS para elucidar la composición atómica (Figura 19). La presencia de la β -ciclodextrina fue confirmada por el pico a 286.5 eV, correspondiente a la energía del orbital C_{1s} en el enlace C-O. Además, entre 100 y 200 eV se aprecian dos señales, las cuales son asociadas con el silicio (Si_{2s} y Si_{2p}) y la energía del orbital O_{1s} a 533 eV.^{19, 26}

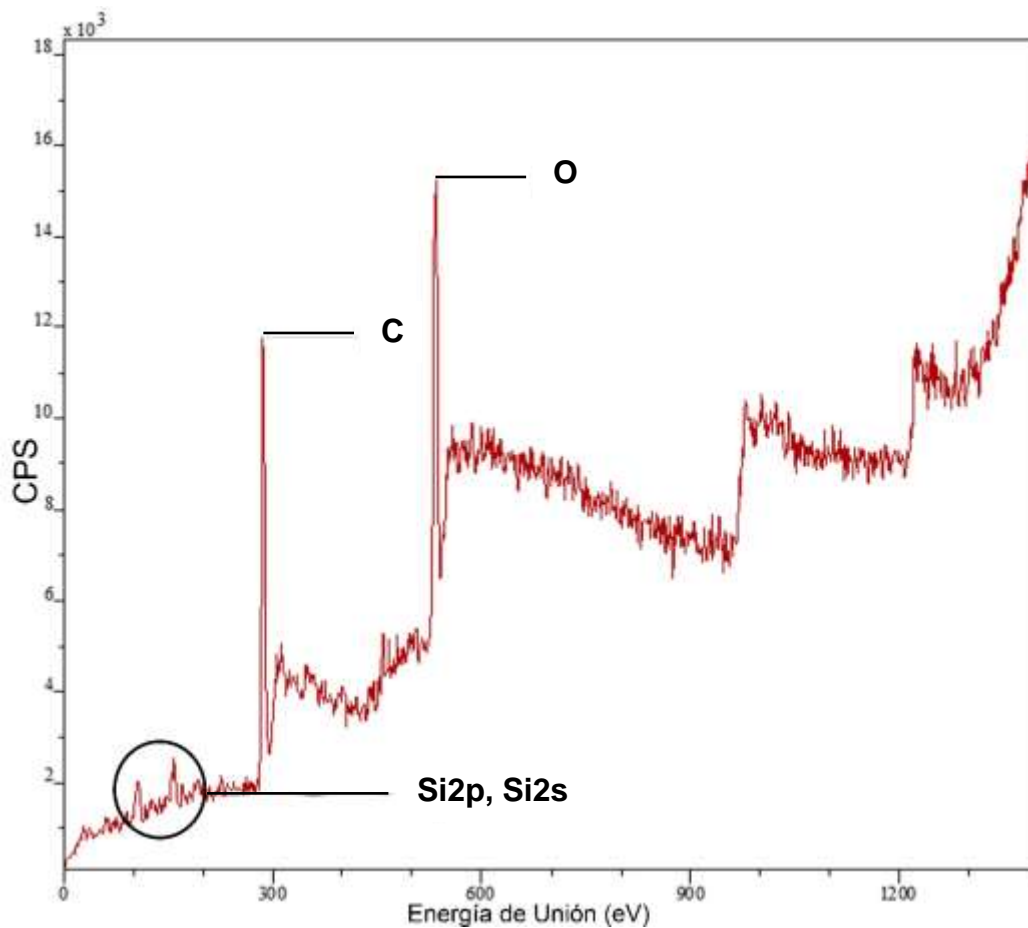


Figura 19. Espectro XPS del material.

6.3. FESEM-EDX

La caracterización por FESEM, se realizó para observar de manera general, la superficie de las nanopartículas de sílice decorado con β -Ciclodextrina; por otro lado se realizaron mapeos con la técnica de EDX, para identificar la composición de los materiales de sílice.

En la imagen de FESEM (Figura 20) se muestra un mapeo en general del material de sílice a una escala de 1 μm , en donde se observa la basta distribución de las nanopartículas de sílice y se logra apreciar la morfología esférica de estas. En el recuadro superior, se realizó un acercamiento para obtener una escala de 100 nm, en el cual se observa las nanopartículas, y en su mayoría se observan partículas más pequeñas de 100 nm. La imagen del recuadro se nota un poco borrosa, esto es debido a que no se pudo secar en su totalidad la muestra, ya que la sílice absorbe grandes cantidades de agua.

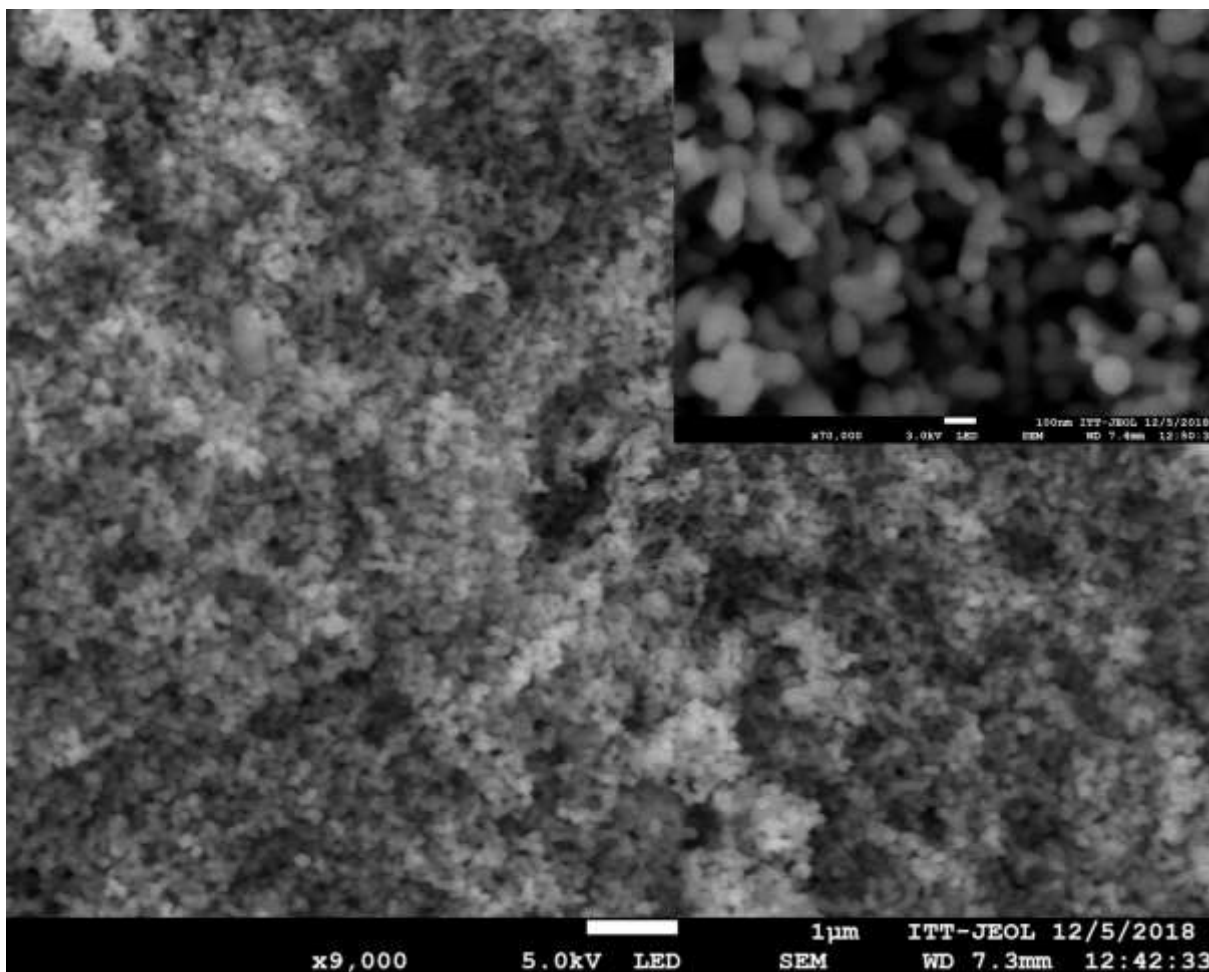


Figura 20. Imágenes FESEM del *NpSiCD*. En el recuadro se observa un acercamiento a 100 nm.

En la Figura 21, se observa el espectro obtenido mediante EDX del material *NpSiCD*, donde se muestra la composición elemental de la misma, siendo silicio, oxígeno y carbón, los elementos que constituyen este material. Como se observa en el espectro, el material está compuesto principalmente de Si, como segundo elemento de composición se encuentra el O, con esto se puede corroborar la incorporación de la β -ciclodextrina, debido a esto, se espera que el material posea una gran interacción con los iones metálicos.

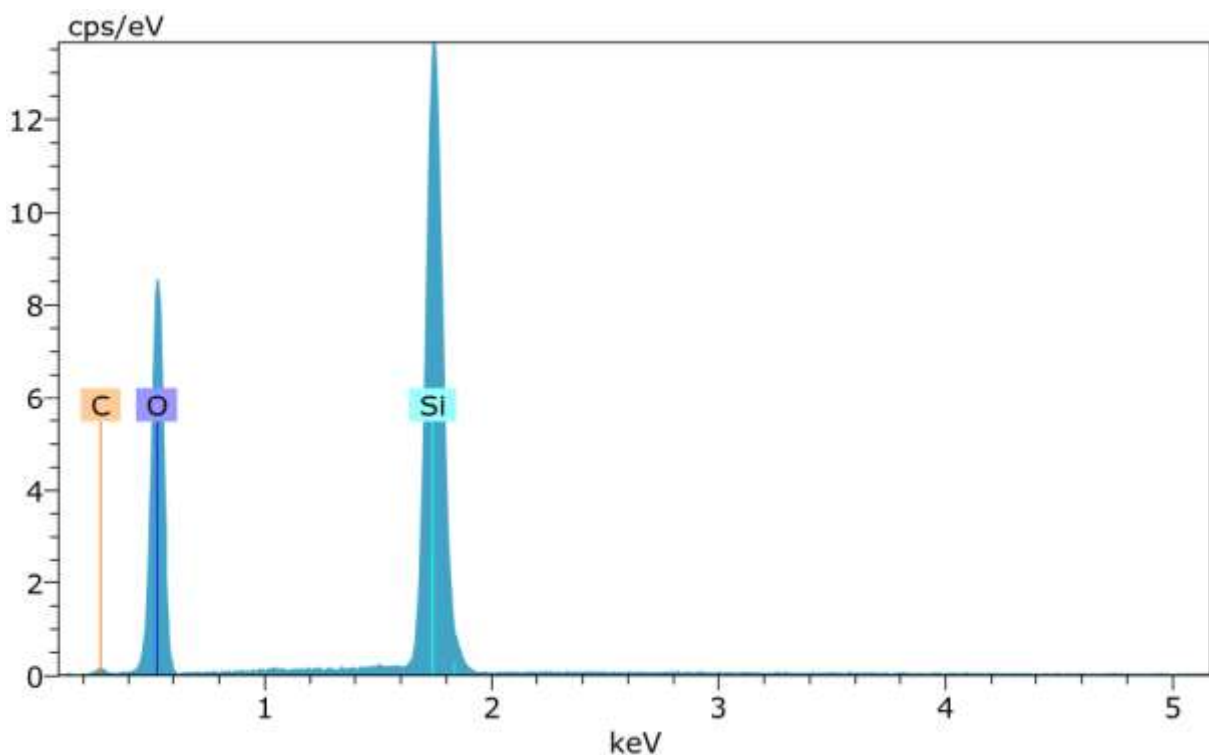


Figura 21. Espectro EDX del material.

6.4. Adsorción-Desorción de N₂

La isoterma de adsorción-desorción (Figura 22) para el material, fue obtenida por medio del método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para el material. La figura muestra una isoterma tipo IV, que bajo la clasificación de la IUPAC, es característica de los materiales mesoporosos. Esta isoterma presenta una histéresis, la cual se puede clasificar como H1, asociada a una morfología esférica uniforme, que los poros poseen una geometría cilíndrica y una uniformidad del tamaño de poro relativamente alta y conectividad entre sus poros.³⁴ La área superficial específica fue de 1000.7 m² g⁻¹ con un diámetro de poro de 3.19 nm y un volumen de poro de 0.806 cm³g⁻¹, demostrando la presencia de mesoporosidad en el sistema (Tabla 6).

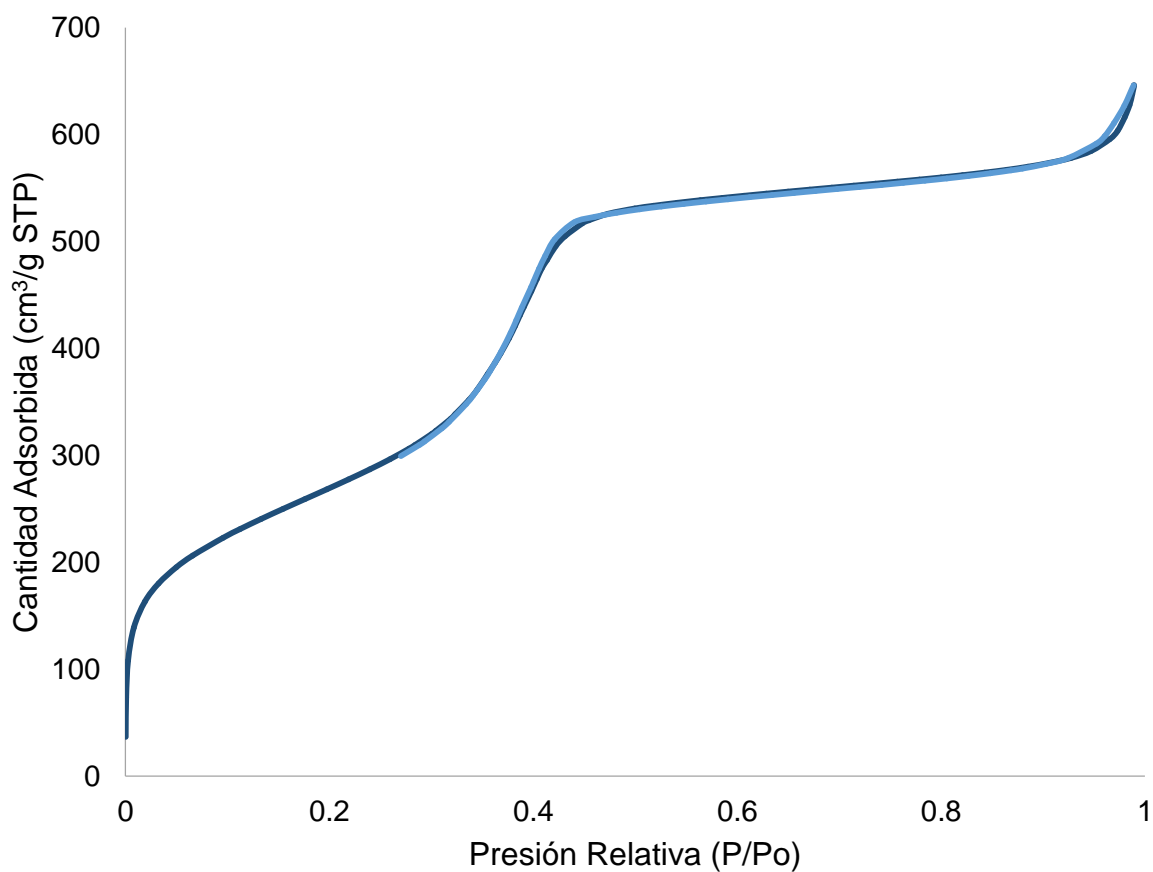


Figura 22. Curva de adsorción-desorción de N₂ del material.

Tabla 5. Área superficial, volumen de poro y tamaño promedio de poro del material.

Parámetro	$S_{BET}(m^2 g^{-1})$	$V_P(cm^3 g^{-1})$	$D_{maxBJH}(nm)$
<i>NpSiCD</i>	1000.7	0.806	3.19

6.5. Análisis Electroquímico

6.5.1. Área Superficial Electroactiva

Las propiedades de la superficie del electrodo de carbón vítreo modificado con *NpSiCD* y el electrodo de carbón vítreo (ECV) se caracterizaron mediante voltamperometría cíclica con ferrocianuro de potasio ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$) 5 mM en una solución de KCl 0.1 M. En la Figura 23, se muestra el voltamperograma del electrodo modificado a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Se obtuvo una diferencia de potencial (ΔE) de 0.374 V para el electrodo modificado y 0.284 V para el ECV, lo que nos indica que es una reacción casi irreversible. De la misma forma, las corrientes máximas anódicas y catódicas del electrodo modificado se disminuyeron con respecto al ECV, lo que podría deberse a las *NpSiCD*, obstruyen la difusión a la superficie del electrodo y dificulta la transferencia de electrones. Para el cálculo del área superficial electroactiva, se realizaron corridas de 20, 40, 60, 80, 100 y 120 mV/s, dando como resultado, 0.00108 y 0.00081 cm², para el ECV y el modificado, respectivamente.³⁵

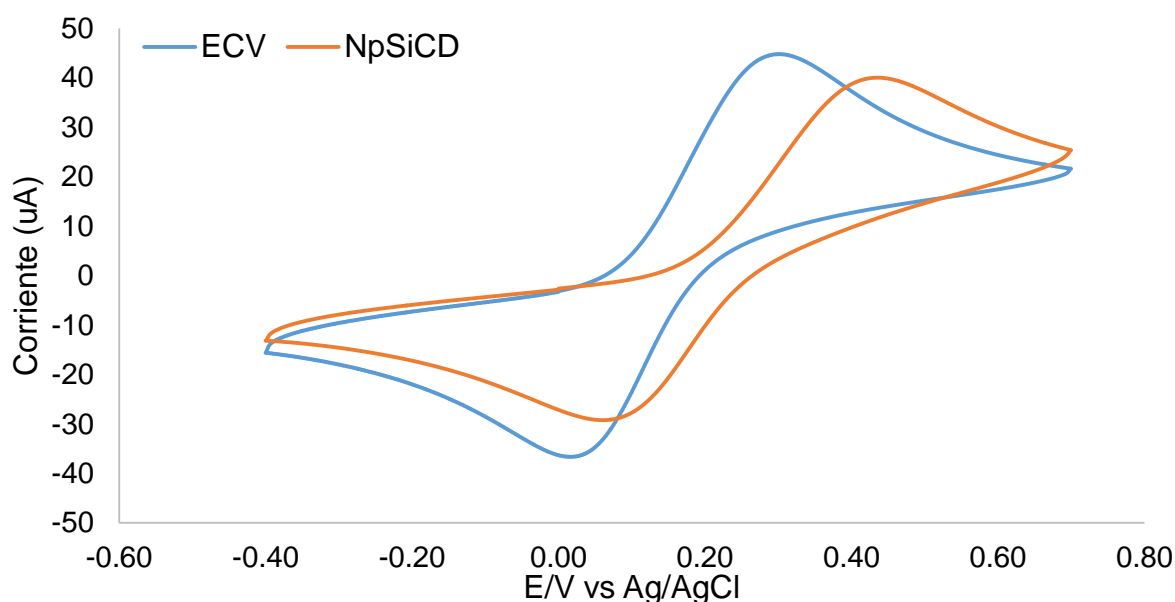


Figura 23. Voltamperograma cíclico obtenido en solución $K_4[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$ 5 mM en KCl 0.1 M, a una velocidad de barrido de -100 mV/s.

6.5.2. Electrolito Soporte

Para llevar a cabo la determinación del potencial de oxidación-reducción electroquímica de cualquier sustancia, es de suma importancia seleccionar un electrolito soporte, debido a que de este depende la facilidad en que la especie electroactiva se oxide o se reduzca, porque tiene la función de disminuir la resistencia eléctrica del analito de interés y facilitar su difusión hacia el electrodo de trabajo.

Para la selección del electrolito de soporte se realizaron dos lecturas de cada *buffer*, primeramente se hace la medida control (blanco), la cual se puede observar en la Figura 24A; consecutivamente se le agrega una alícuota de cobre de 5 μL con una concentración de 1000 ppm, para obtener una concentración final de cobre de 0.238 ppm en el electrolito de soporte, y se realizó un voltamperograma a 60 s (Figura 24B), en la cual se observa que el electrolito de acetato es el idóneo para la detección de iones metálicos, esto se debe a que detecta a mayor intensidad en comparación con los electrolitos de cloruro y fosfato, lo cual significa que interpone menos resistencia al paso de corriente. El electrolito de acetato forma un complejo débil con el metal que permite que la difusión hacia el electrodo sea más sencilla.³⁶

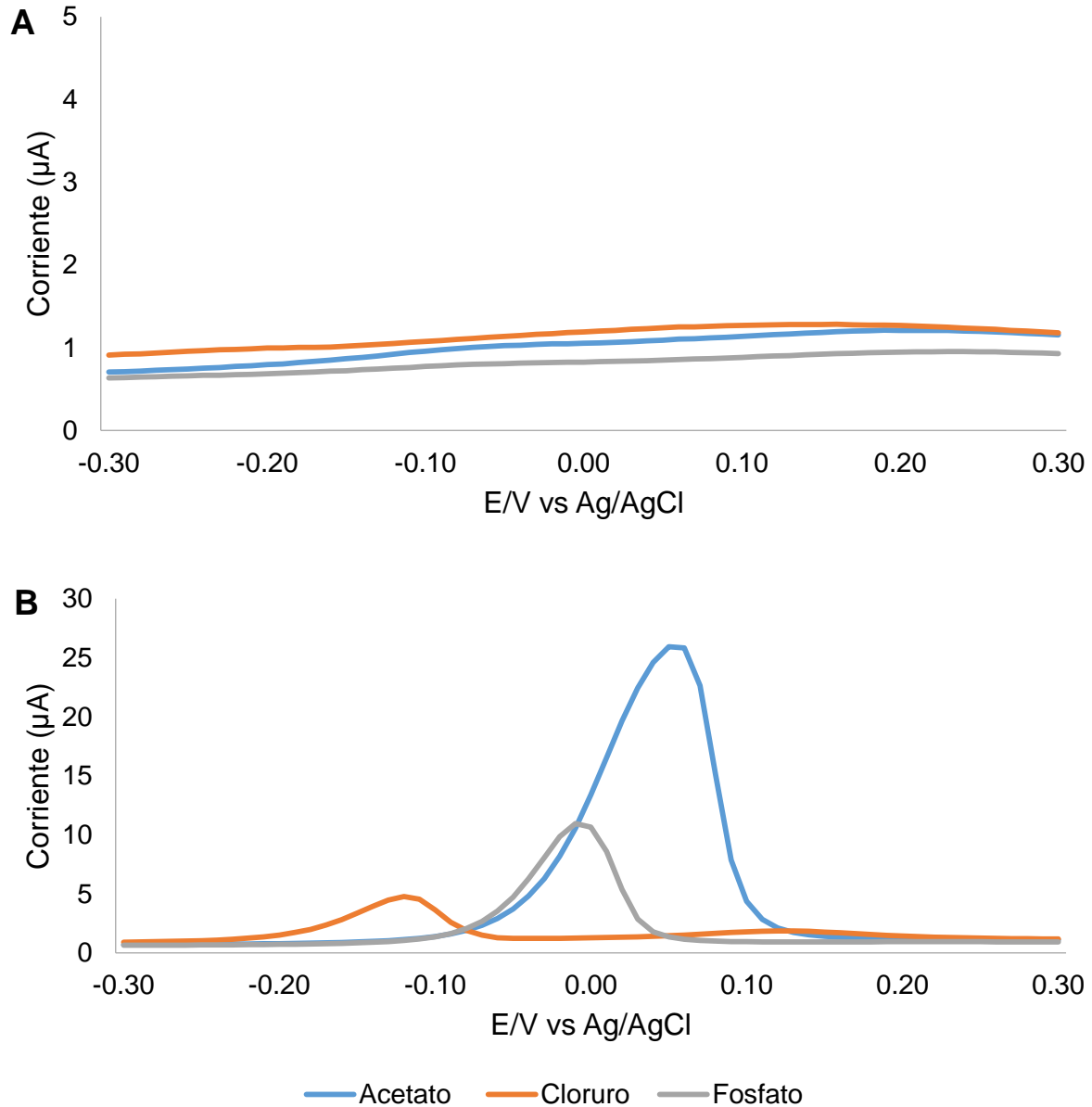


Figura 24. Voltamperograma correspondiente a la selección del electrolito a 0 s (A) y a 60 s (B).

6.5.3. Efecto del pH

El efecto de pH en la determinación de cobre fue investigado en un electrolito de acetato 0.1 M en un intervalo de pH de 3 a 6 en presencia de una concentración de 5 ppm de Cu(II). La corriente máxima del pico de redisolución del cobre aumenta al

incrementar los valores de pH (Figura 25), mientras se mantiene la forma de la señal de corriente. La corriente máxima se observó en 5, después disminuyó cuando el valor del pH aumentó a 6. Esto se le puede atribuir a que el material en presencia de un medio ácido, obtiene una carga negativa y hay una competencia entre los protones de la solución electrolítica y el ion metálico. Por lo tanto, se utilizó el electrolito de acetato 0.1 M a un pH de 5 en todos los análisis electroquímicos posteriores.

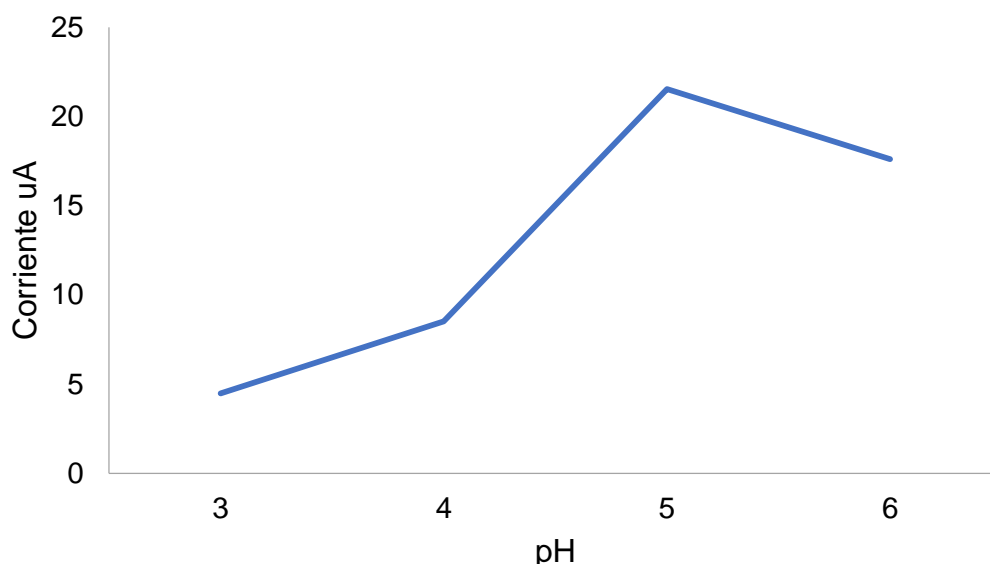


Figura 25. Gráfica de las intensidades de corriente a distintos valores de pH del electrolito de acetato.

6.5.4. Tiempo de Depósito

La determinación del tiempo se llevó a cabo agregando una alícuota de 5 μ L del estándar del cobre a 1000 ppm y se varió el tiempo desde 60 s hasta 600 s. En la Figura 26 se visualiza la gráfica de los valores de corriente máxima en contra del tiempo, y se observa que al aumentar el tiempo la corriente aumenta de forma lineal hasta llegar a los 300 s. Una vez pasada esta medida, la corriente comienza a fluctuar y pierde la linealidad. Por lo tanto, se seleccionó 5 min como tiempo de depósito.

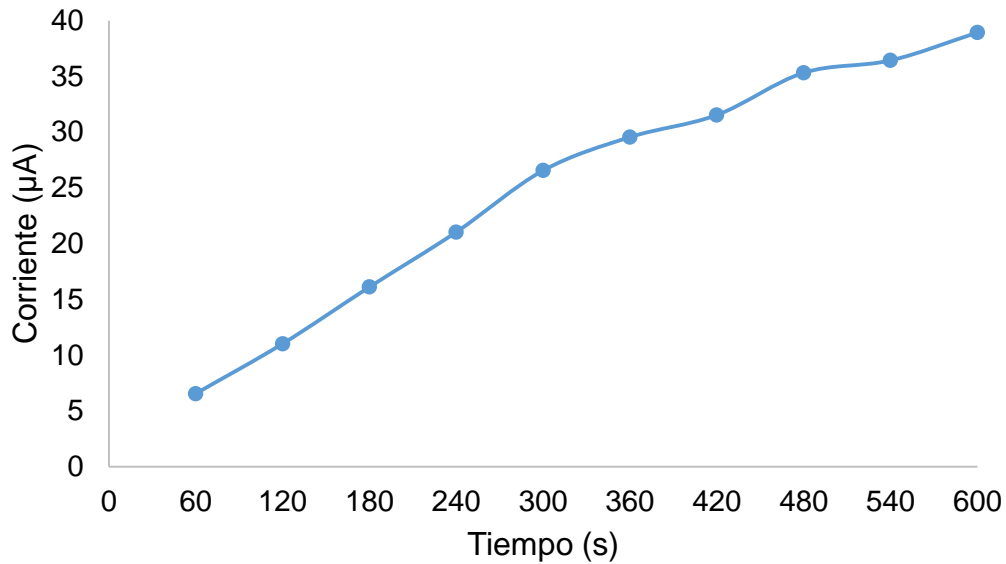


Figura 26. Gráfica de la optimización del tiempo desde 60 s hasta 600 s.

6.5.5. Potencial de Depósito

El efecto del potencial de depósito sobre el comportamiento del cobre en SWASV se investigó en el rango de -1.2 a -0.8 V en presencia de una concentración de 5 ppm de Cu(II). Como se muestra en la Figura 27, la corriente máxima se observa en la señal de redisolución a -1.0 V. Por lo tanto, se seleccionó -1.0 V como el potencial de depósito óptimo para los estudios adicionales.

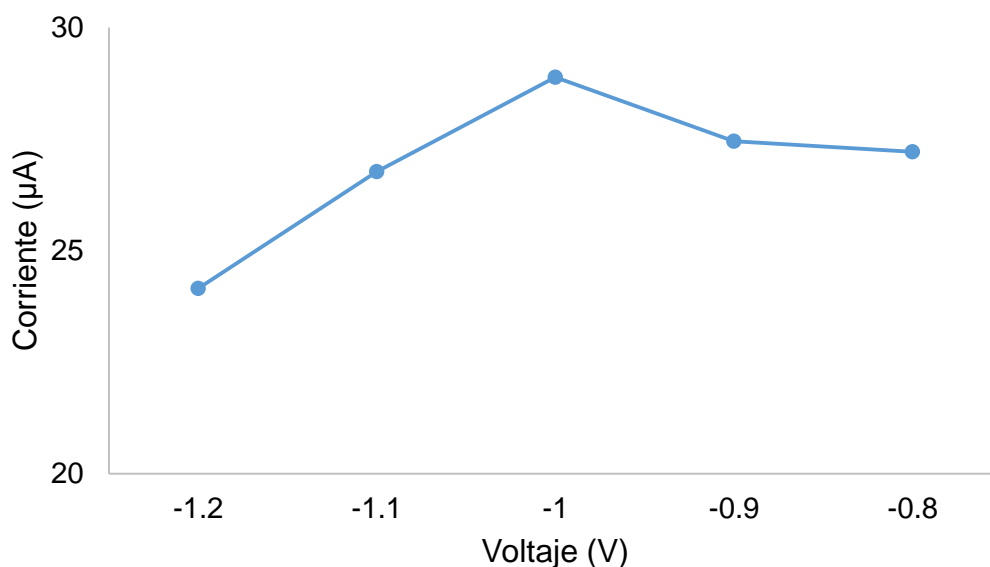


Figura 27. Gráfica del promedio obtenido del triplicado para la optimización del potencial de depósito.

6.5.6. Detección de Cobre y Plomo

Una vez realizada la optimización de los parámetros, se tomaron los valores obtenidos de electrolito de acetato a un pH 5, tiempo de depósito 300 s y el potencial de depósito -1.0 V.

A continuación, se realizó la determinación de cobre, utilizando la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada; se prepararon soluciones del estándar de cobre a concentraciones de: 5, 10, 20 y 100 ppm, a partir del estándar de 1000 ppm, el cual también fue utilizado. Se agregaron siete alícuotas de 20 µL de cada solución de cobre en orden numérico, comenzando con 5 ppm y culminando con 1000 ppm.

En la Figura 28, se pueden observar los voltamperogramas correspondientes a la adicción de los estándares de cobre, donde se visualiza que la señal aumenta conforme se va agregando la alícuota de cobre. La cual se desplaza de -0.3 V hasta 0.06 V, lo cual se puede atribuir a la cantidad de cobre adsorbida por las *NpSiCD*. La señal de intensidad máxima obtenida corresponde a la adicción de la última alícuota de cobre, el valor es de 40.183 µA.

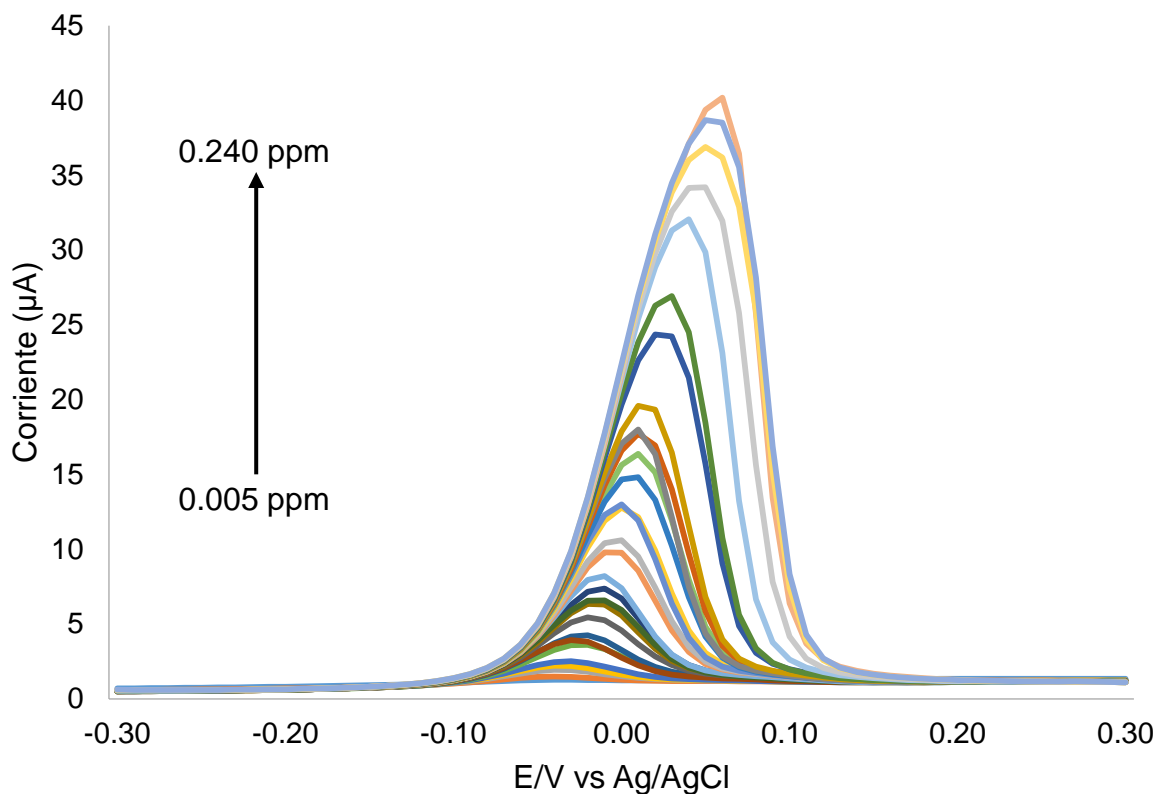


Figura 28. Voltamperograma de la adición de los estándares de cobre. Comenzando con una concentración total de cobre de 0.005 ppm hasta 0.240 ppm.

Una vez culminado el triplicado de esta prueba se continuó con el promedio de los valores obtenidos, con estos datos se obtuvo la gráfica que se observa en la Figura 29, donde se puede visualizar la linealidad de los resultados, Se encontró una dependencia lineal $(i/\mu\text{A})=82.0153(A/\text{mgL}^{-1})+0.9177$ ($R^2=0.9977$) en el intervalo de concentración de 0.005 ppm a 0.202 ppm. Lo cual nos indica que el material es sensible en este intervalo.

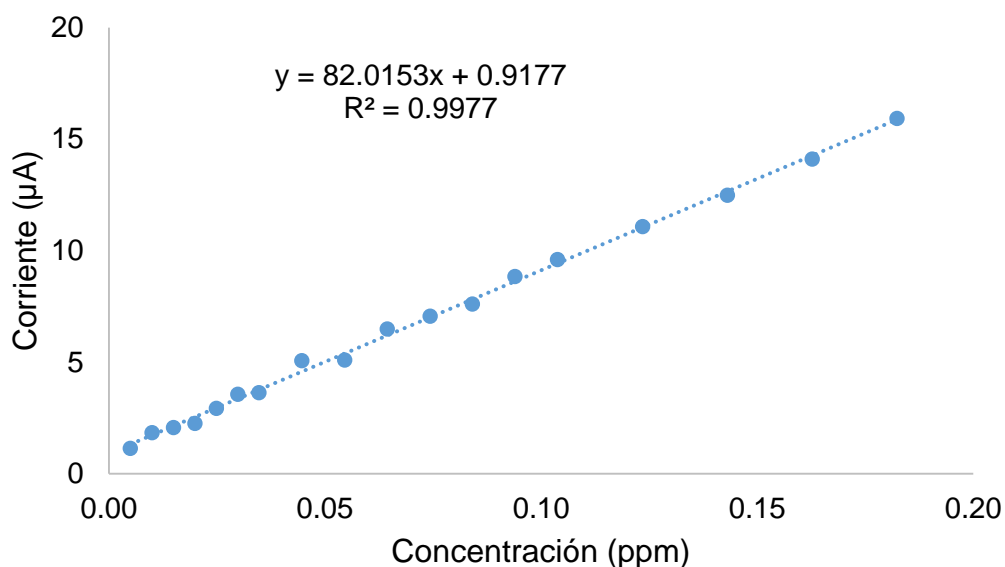


Figura 29. Gráfica de calibración correspondiente de la corriente del pico de redisolución en contra las concentraciones de Cu(II).

Una vez concluidos las pruebas con el ion de cobre se procedió con el ion de plomo. Los experimentos se realizaron de la misma forma. Se prepararon estándares de plomo a distintas concentraciones: 5, 10, 20 y 100 ppm con base al estándar de 1000 ppm. Se agregaron siete alícuotas de 20 µL de cada solución de cobre en orden numérico, comenzando con 5 ppm y culminando con 1000 ppm.

En la Figura 30, se pueden observar los valores máximos de las señales de redisolución a distintas concentraciones, estos datos fueron obtenidos realizando por triplicado la adicción del Pb(II). Se halló una dependencia lineal $(i/\mu A) = 34.857(A / \text{mgL}^{-1}) - 0.2382$ ($R^2 = 0.9961$) en un intervalo de concentración de 0.005 hasta 0.922 ppm.

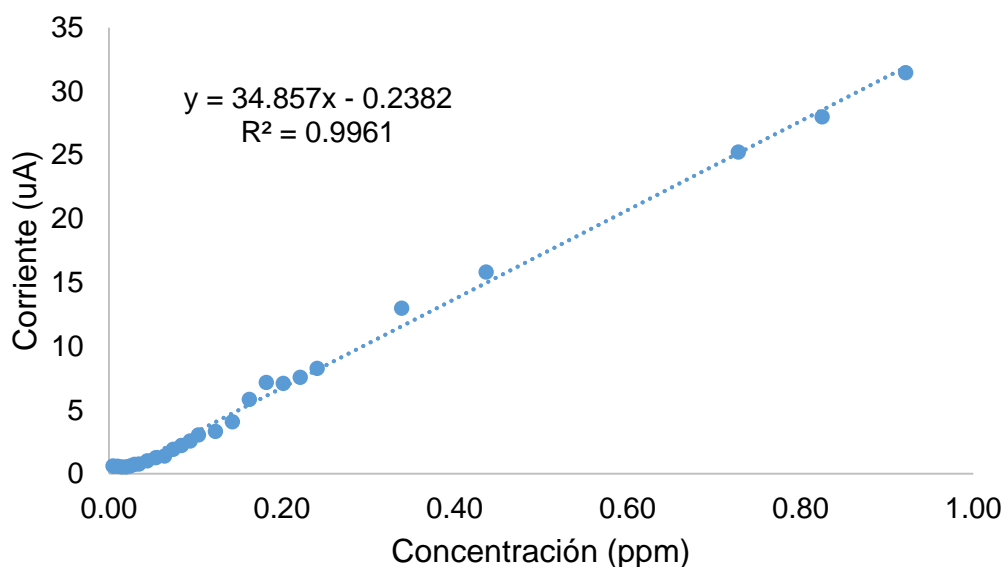


Figura 30. Gráfica de calibración correspondiente a la corriente del pico de redisolución en contra las concentraciones de Pb(II).

Con los valores obtenidos con las regresiones lineales para el Cu(II) y el Pb(II), es posible obtener los límites de detección (LOD) para estos iones. El cálculo se realizó con la siguiente ecuación:

$$LOD = \frac{3S - b}{N}$$

En donde S es la desviación estándar de la señal promedio del blanco, N es la pendiente de la gráfica de calibración y b es el valor de y en la intersección. La linealidad es el intervalo utilizado para obtener la pendiente, expresada en molaridad 0 en ppm, y la sensibilidad es el valor de la pendiente, se puede expresar en $\mu\text{A/ppm}$ o en $\mu\text{A}/\mu\text{M}$.

Los valores conseguidos se puede observar en la Tabla 7, donde también se pueden comparar con valores de límites de detección logrados por otros materiales. Se encontró que las *NpSiCD* posee un buen rendimiento electroquímico hacia los iones de metales pesados, especialmente a Cu(II).

Tabla 6. Comparación de la sensibilidad de corriente y el LOD del presente trabajo con otros valores reportados para la detección electroquímica de Cu(II) y Pb(II).

<i>Material</i>	<i>Metal</i>	<i>LOD</i>	<i>Linealidad</i>	<i>Sensibilidad</i>
<i>NpSiCD</i>	Cu(II)	0.0133 ppm (2.102×10^{-7} M)	7.861×10^{-8} – 2.87×10^{-6} M	82.015 μ A/ppm (5.2112 μ A/ μ M)
	Pb(II)	0.033 ppm (1.624×10^{-7} M)	2.411×10^{-8} – 4.449×10^{-6} M	34.857 μ A/ppm (7.222 μ A/ μ M)
<i>FH-SNP</i> ²⁹	Cu(II)	63.55 ppm	5×10^{-6} – 80×10^{-6} M	-
<i>SBA-TPED</i> ⁵	Cu(II)	0.95 ppm		-
<i>SB-HMM</i> ²⁸	Cu(II)	0.05 ppm	1.2 – 13.8 M	-

6.5.7. Análisis de muestras reales

Para la evaluación de la aplicación práctica de las *NpSiCD*, se tomó una muestra de agua del grifo del laboratorio. La muestra se filtró, se tomaron 2 mL y se diluyeron en 18 mL del electrolito de acetato. Se observó una señal a -0.03 V que corresponde al potencial de oxidación del Cu(II) (Figura 31A). Con respecto a los resultados, se realizó un triplicado al igual que las pruebas con Cu(II) para evaluar la validez del método. Se agregaron distintas alícuotas de Cu(II) para estudiar la variación de la intensidad de corriente con respecto a la concentración. Se encontró una dependencia lineal ($i/\mu\text{A}$)= $79.962(\text{A}/\text{mgL}^{-1})+3.7205$ ($R^2=0.9947$), en un intervalo desde 0 hasta 0.182 ppm (Figura 31B).

La detección de cobre en la muestra de agua de grifo, se puede atribuir, a que el sistema de cañería y los artefactos de plomería utilizada en el laboratorio donde se tomó la muestra son de cobre y, a través del proceso de corrosión, el cobre puede disolverse en el agua. Estos resultados obtenidos muestran la capacidad del electrodo modificado para la determinación de cobre.

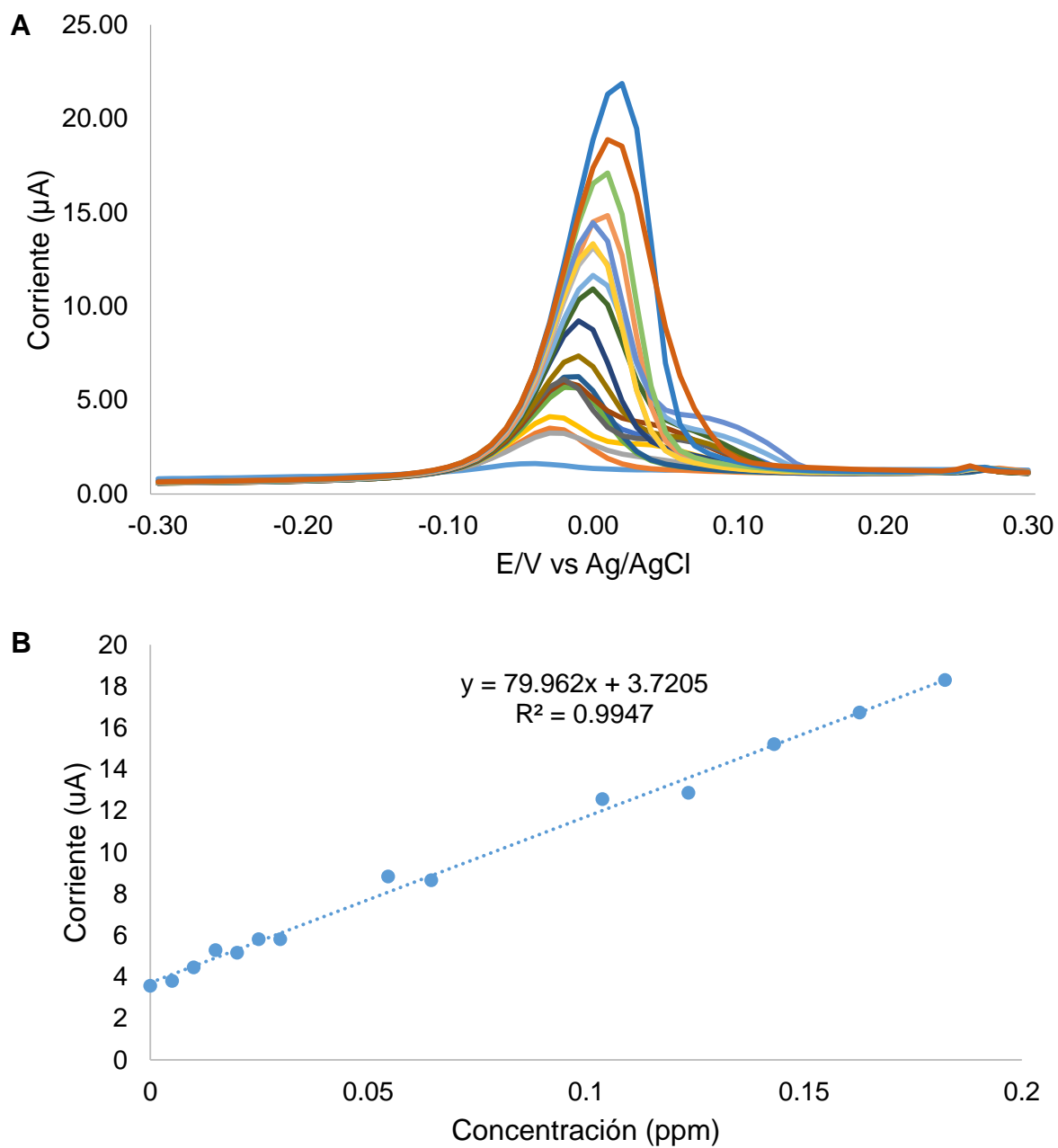


Figura 31. (A) Voltamperograma y (B) gráfica de calibración correspondiente a la corriente del pico de redisolución en contra las concentraciones de Cu(II) en una muestra real.

7. CONCLUSIONES

- Las nanopartículas se analizaron por FT-IR; de manera general se observó la incorporación de las ciclodextrina, mostrando señales de la hibridación de los materiales. La adsorción de las β -ciclodextrina con las nanopartículas genera la aparición de bandas características Si-O-Si a 1048 cm^{-1} , C-O-Si a 1647 cm^{-1} , entre otras.
- El análisis XPS confirmó con éxito la adsorción de la β -ciclodextrina en la matriz de sílice. La presencia de la señal a 286.5 eV , correspondiente al C-O, y las bandas características del O y del Si a 533 y 200 eV , respectivamente, nos indicaron la incorporación de las ciclodextrinas.
- Los análisis de FESEM-EDX mostraron que las nanopartículas presentan un tamaño de partícula por debajo de los 100 nm y que la composición del material es de Si, C y O.
- Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 se utilizó para confirmar la porosidad del material, obteniendo un isoterma tipo IV con histéresis H1, los cuales se asocian a los materiales mesoporosos. Así mismo, con el método BET se obtuvo un área superficial de $1000\text{ m}^2/\text{g}$, un diámetro de poro equivalente a 3.19 nm y volumen de poro de $0.806\text{ cm}^3/\text{g}$, característico de un material mesoporoso.
- Las pruebas electroquímicas arrojaron las condiciones óptimas para el análisis de iones metálicos, las cuales son pH 5, tiempo de depósito de 300 s , potencial de depósito de -1.0 V en un electrolito de acetato 0.1 M .
- El electrodo modificado posee una alta selectividad hacia el Cu(II), con una sensibilidad favorable de $82.015\text{ }\mu\text{A/ppm}$ y un límite de detección de 0.013 ppm , mientras que el límite de detección para el Pb(II) es 0.033 ppm
- El electrodo modificado detectó Cu(II) en la muestra de agua y las adicciones presentaron un comportamiento lineal entre la intensidad de corriente y concentración.

8. REFERENCIAS

1. Wu, K.; Li, G.; Ji, Z., Square wave anodic stripping voltammetric determination of Pb²⁺ using acetylene black paste electrode based on the inducing adsorption ability of I⁻. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *577*, 178-182.
2. (a) Awual, M. R.; Yaita, T.; Okamoto, Y., A novel ligand based dual conjugate adsorbent for cobalt(II) and copper(II) ions capturing from water. *Sensor Actuat. B-Chem* **2014**, *203*, 71–80; (b) Long, Y.; Dai, X.; Qiu, F.; Zhou, X.; Li, W.; Tu, Y., Amino-functionalized mesoporous silica modified glassy carbon electrode for ultra-trace copper(II) determination. *Anal. Chim. Acta* **2014**, *848*, 25–31.
3. Bagheri, H.; Afkhami, A.; Saber-Tehrani, M.; Khoshshafar, H., Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. *Talanta* **2012**, *97*, 87-95.
4. Dias, L. F.; Saint’Pierre, T. D.; Maia, S. M.; Frescura, V. L. A.; Welz, B.; Curtius, A. J., Determination of arsenic, lead, selenium and tin in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using Ru as permanent modifier and NaCl as a carrier. *Spectrochim. Acta Part B* **2002**, *57*, 2003-2015.
5. Wu, A.; Wang, Z.; Wang, M.; Wu, G.; Wu, D., Colorimetric detection of copper and efficient removal of heavy metal ions from water by diamine-functionalized SBA-15. *Dalton Trans.* **2014**, *22*, 8461-8468.
6. Guzmán-Mar, J. L.; Hinojosa-Reyes, L.; Serra, A. M.; Hernández-Ramírez, A.; Cerdà, V., Applicability o multisyringe chromatography coupled to cold-vapor atomic fluorescence spectrometry for mercury peciation analysis. *Anal. Chim. Acta* **2011**, *708*, 11-18.
7. Arpadjan, S.; Celik, G.; Ta₃skesen, S.; Güçer, S., Arsenic, cadmium and lead in medicinal herbs and their fractionation. *Food Chem. Toxicol.* **2008**, *46*, 2871-2875.

8. Ullah, N.; Waheed, A.; Mansha, M., Nanomaterials-based electrochemical detection of heavy metals in water: Current status, challenges and future direction. *Trends Anal. Chem.* **2018**, *105*, 37-51.
9. Tang, L.; Zhang, C.; Zhou, Y.; Zeng, G.; Zhang, J.; Peng, B.; Xie, X.; Lai, C.; Long, B.; Zhu, J., Determination of Cd 2+ and Pb 2+ based on mesoporous carbon nitride/self-doped polyaniline nanofibers and square wave anodic stripping voltammetry. *Nanomaterials* **2016**, *6* (7).
10. Hocevat, S. B.; Teserova, E.; Baldrianova, L.; Svancara, I.; Vytras, K.; Ogorevc, B., Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode. *Electrochim Acta* **2009**, *54*, 1506-1510.
11. Ju, H.; Cui, L.; Wu, J., Electrochemical sensing of heavy metal ions with inorganic, organic and bio-materials. *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *63*, 276–286.
12. Walcarius, A.; Etienne, M.; Bessiere, J., Voltammetric detection of copper(II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica. *Sensor Actuat. B-Chem* **2001**, *76*, 531-538.
13. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 03—619.
14. Derakhshankhah, H.; Jafari, S.; Alaei, L.; Fattahi, A.; Varnamkhasti, B. S.; Saboury, A. A., Mesoporous silica nanoparticles for therapeutic/diagnostic applications. *Biomed. Pharmacother.* **2019**, *109*, 1100–1111.
15. Kumar, V.; Kaur, G.; Pickrell, G. R., Chapter 19-Silica Nanospheres. In *Biomedical, Therapeutic and Clinical Applications of Bioactive Glasse*, Elsevier: 2019; pp 521-544.
16. Sierra, I.; Alfredo Sánchez; Morante-Zarcero, S.; Pérez-Quintanilla, D.; Hierro, I. d., Determination of Hg(II) in natural waters using a carbon paste electrode modified with hybrid mesostructured silica nanoparticles. *Sensor Actuat. B-Chem* **2018**, *163*, 38– 43.

17. Da'na, E., Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *247*, 145-157.
18. (a) Zinjarde, S.; Bapat, G.; ChaitaliLabade; Chaudhari, A., Silica nanoparticle based techniques for extraction, detection, and degradation of pesticides. *Adv. Colloid. Interfac.* **2016**, *237*, 1–14; (b) Jalil, A. A.; Jusoh, N. W. C.; Triwahyono, S.; Karim, A. H.; Salleh, N. F.; Annuar, N. H. R.; Jaafar, N. F.; Firmansyah, M. L.; Mukti, R. R.; Ali, M. W., Structural rearrangement of mesostructured silica nanoparticles incorporated with ZnO catalyst and its photoactivity: Effect of alkaline aqueous electrolyte concentration. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *330*, 10–19; (c) Chen, L.; Xu, B.; Su, Y.; Cai, J.; Huang, B., Preparation of mesoporous silica nanoparticles with controlled pore size, particle diameter, morphology, and structure by two-step process of chlorosilane residue. *Ceram. Int.* **2018**, *44*, 22241–22248.
19. Topuz, F.; Uyar, T., Cyclodextrin-assisted synthesis of tailored mesoporous silica nanoparticles. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 693–703.
20. (a) He, Y.; Xu, H.; Ma, S.; Zhang, P.; Huang, W.; Kong, M., Fabrication of mesoporous spherical silica nanoparticles and effects of synthesis conditions on particle mesostructure. *Mater. Lett.* **2014**, *131*, 361–365; (b) Topuza, F.; Uyar, T., Cyclodextrin-assisted synthesis of tailored mesoporous silica nanoparticles. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 693–703.
21. Lee, S. B.; Hu, J.; Noked, M.; Gillette, E.; Han, F.; Gui, Z.; Wangc, C., Dual-template synthesis of ordered mesoporous carbon/Fe₂O₃ nanowires: high porosity and structural stability for supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 21501-21510.
22. (a) Ma, J.; Jia, J.; Jia, Q.; Li, X.; Zhou, M., Design of a hyper-crosslinked β -cyclodextrin porous polymer for highly efficient removal toward bisphenol a from water. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *195*, 130–137; (b) Rafati, A. A.; Ebadi, A., Preparation of silicamesoporous nanoparticles functionalized with β -cyclodextrin and its application formethylene blue removal. *J. Mol. Liq.* **2015**, *209*, 239–245.

23. Topuza, F.; Uyar, T., Cyclodextrin-functionalized mesostructured silica nanoparticles for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *297*, 233–241.
24. Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S., Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (37), 7743-7746.
25. Valle-Vigón, P. Síntesis de materiales mesoporosos compuestos, sílice/carbono y su empleo como plataforma para la fabricación de materiales con propiedades avanzadas. Universidad de Oviedo, 2013.
26. Uyar, T.; Topuz, F., Cyclodextrin-functionalized mesostructured silica nanoparticles for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *497*, 233–241.
27. Han, S.; Gao, M.; Hu, Y.; Zhang, L., Enhanced Fluorescence in Tetraylnitrilomethylidyne–Hexaphenyl Derivative-Functionalized Periodic Mesoporous Organosilicas for Sensitive Detection of Copper(II). *J. Phys. Chem. C.* **2016**, *120*, 9299–9307.
28. Tong, A.; Chen, X.; Yamaguchi, A.; Namekawa, M.; Kamijo, T.; Teramae, N., Functionalization of mesoporous silica membrane with a Schiff base fluorophore anfor Cu(II) ion sensing. *Anal. Chim. Acta* **2011**, *696*, 94–100.
29. Chen, X.; Tong, A., Modification of silica nanoparticles with fluorescein hydrozide for Cu(II) sensing. *Dyes Pigm.* **2012**, *95*, 776-783.
30. Duan, C.; Meng, Q.; Zhang, X.; He, C.; He, G.; Zhou, P., Multifunctional Mesoporous Silica Material Used for Detection and Adsorption of Cu²⁺ in Aqueous Solution and Biological Applications in vitro and in vivo. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1903–1909.
31. Yantasee, W.; Charnhattakorn, B.; Fryxell, G. E.; Lin, Y.; Timchalk, C.; Addleman, R. S., Detection of Cd, Pb, and Cu in non-pretreated natural waters and urine with thiol functionalized mesoporous silica and Nafion composite electrodes. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *620*, 55–63.

32. Liu, J.; Cheng, B.; Lu, L. Z.; Dong, X.; Xi, F.; Chen, P., Simultaneous label-free and pretreatment-free detection of heavy metal ions in complex samples using electrodes decorated with vertically ordered silica nanochannels. *Sensor Actuat. B-Chem* **2018**, *259*, 364–371.
33. Quiroa-Montalván, C. M.; Gómez-Pineda, L. E.; Álvarez-Contreras, L.; Valdez, R.; Arjona, N.; Oropeza-Guzmán, M. T., Ordered Mesoporous Carbon Decorated with Magnetite for the Detection of Heavy Metals by SquareWave Anodic Stripping Voltammetry. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, B304-B313.
34. Grosman, A.; Ortega, C., Capillary Condensation in Porous Materials. Hysteresis and Interaction without Pore Blocking/Percolation Process. *Langmuir* **2008**, *24*, 3977-3987.
35. Gu, N.; Xiong, S.; Wang, M.; Cai, D.; Li, Y.; Gu, N.; Wu, Z., Electrochemical Detection of Pb(II) by Glassy Carbon Electrode Modified with Amine-Functionalized Magnetite Nanoparticles. *Anal. Lett.* **2013**, *46*, 912–922.
36. Hart, J. P.; Crew, A.; Cowell, D. C., Development of an anodic stripping voltammetric assay, using a disposable mercury-free screen-printed carbon electrode, for the determination of zinc in human sweat. *Talanta* **2008**, *75*, 1221–1226.