



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

**DESARROLLO DE UN NANOFILTRO BASADO EN UN QUIMIOSENSOR PARA
DETECCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
YESSENIA SCARLETTE GARCÍA GUTIÉRREZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. PANDIYAN THANGARASU – FACULTAD DE QUÍMICA

COMITÉ TUTOR
DRA. GEORGINA FERNANDEZ VILLAGOMEZ–FACULTAD DE INGENIERIA
DR. CARLOS ALBERTO HUERTA AGUILAR-UPVM



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. María Teresa Orta Ledesma
Secretario: Dra. Georgina Fernández Villagómez
Vocal: M. en C. Rolando Salvador García Gómez
Primer Suplente: Dr. Carlos Alberto Huerta Aguilar
Segundo Suplente: Dr. Pandiyan Thangarasu

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio 215 y 221 del Edificio F, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM, CDMX.

TUTOR DE TESIS:

DR. PANDIYAN THANGARASU

FIRMA

Primeramente, a **Dios**, por haberme dado la vida y a mi familia; por ayudarme en todo momento, por estar siempre a mi lado, por sostenerme y consolarme en los momentos difíciles, por las alegrías, por las lecciones, y por todas las bendiciones, que ha puesto en mi camino.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** y, especialmente, al **Programa de Posgrado en Ingeniería**, por permitirme estudiar una maestría.

Al **Dr. Pandiyan Thangarasu** por darme la oportunidad de seguir bajo su tutela, por dirigir mi tesis, por confiar en mí, por apoyarme, por alentarme, por compartir su conocimiento y, sobre todo, por su enorme paciencia. También a mis **compañeros del laboratorio 215 y 221** por hacer de la parte experimental un momento agradable y ameno y por su amistad, especialmente al **Dr. Carlos Huerta**, por la ayuda y las enseñanzas.

A la **Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la Facultad de Química UNAM**, por su ayuda en la realización de los estudios de espectrofotometría.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por la beca brindada durante estos dos años para poder realizar mis estudios y a la **Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) (Proyecto IN222419)** por el apoyo económico para concluir la obtención del grado. Ambas ayudas fueron grandes alicientes para concluir este proceso.

A **toda mi familia, especialmente a mis papás y a mi hermanita**, por alentarme a continuar, por el apoyo moral y económico, por sus palabras, por su confianza y compañía y por siempre escucharme.

Dedico de manera especial este trabajo a mis padres: **Mercedes Gutiérrez Rodríguez y Gerardo García Valenzuela** por no soltarme nunca de la mano y estar al pie del cañón conmigo en todo momento. No existen palabras suficientes para agradecerles todo el amor, cariño y paciencia que han tenido conmigo.

Dedico también esta tesis a mi hermanita **Arlett Geraldine García Gutiérrez**, por su cariño, sus sonrisas, y por ser la personita más pequeña de la cual he recibido merecidos jalones de orejas y consejos.

De manera especial, dedico esta maestría a grandes personas que Dios me quitó demasiado pronto y de golpe, una tras otra. A mi abuelito Goyo, mi **Guyo (†)**, por su apoyo y regaños, y por no haber estado con usted más tiempo en el hospital, espero pueda perdonarme. A mi abuelita Yolis, mi querida **Guyigu (†)** por ser mi segunda madre, por toda su ayuda y consejos, por haber sido la abuelita más consentidora del mundo, y porque ha dejado un vacío tan inmenso en mi alma con su ausencia. Y a ti, mi adorado **Luigi (†)**, porque siempre estuviste conmigo como un segundo padre, porque siempre te quise así y porque no pude ayudarte en el último momento, sé que confiabas en mí, sé que esperabas más de mí y lamento, como no tienes idea, haberme paralizado mientras dabas el último aliento de vida en mis brazos. Quiero pedirles perdón por no haber podido hacer más por ustedes, por las veces que los defraudé; sepan, por favor, desde donde quiera que estén, que los amo y los extraño enormemente, y que no hay ni habrá día que no añore su presencia y que no desee un último abrazo. Fue duro decirles adiós y es enormemente difícil continuar sin ustedes, pero sepan que, por ese cariño y confianza depositados en mí en vida, voy a ser fuerte y a tratar de no volver a decepcionarlos.

Capítulo	Tema	Página
	LISTA DE FIGURAS	V
	LISTA DE TABLAS	VII
1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Introducción	2
1.2	Justificación	3
1.3	Objetivo general	4
1.3.1	Objetivos específicos	4
1.4	Hipótesis	5
2.	MARCO TEÓRICO	6
2.1	Panorama general del agua y su contaminación	7
2.2	Principales contaminantes	7
2.3	Metales pesados como contaminantes	7
2.3.1	Aluminio (Al ³⁺)	11
2.3.2	Cromo (Cr ³⁺)	11
2.3.3	Indio (In ³⁺)	12
2.4	Detección de metales en agua	12
2.4.1	Quimiosensores	13
2.4.2	Técnicas principales para la remoción de metales	16
2.4.3	Filtración mediante adsorción	18
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
3.1	Materiales y equipos	21
3.2	Síntesis y caracterización de ligante	23

Capítulo	Tema	Página
3.3	Pruebas de foto-actividad de ligante en fluorescencia para la detección de metales	23
3.4	Diseño del sistema de filtración basado en un quimiosensor	25
4.	RESULTADOS Y SU EVALUACIÓN	26
4.1	Síntesis y caracterización de ligante	27
4.2	Pruebas de fluorescencia para el ligante	29
4.2.1	Metal Binding Test (MBT)	30
4.2.2	Efecto del tiempo en la emisión de fluorescencia	32
4.2.3	Pruebas de titulación	33
4.2.4	Pruebas de estequiometría mediante el método gráfico de Job	37
4.2.5	Pruebas de interferencia con otros metales	41
4.3	Diseño del sistema de filtración basado en un quimiosensor	45
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	53
5.1	Conclusiones	54
5.2	Recomendaciones	55
	REFERENCIAS	56

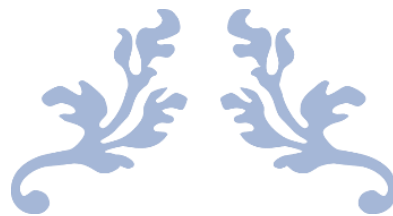
Figura	Descripción	Página
Fig. 2.1	Clasificación de contaminantes presentes en los cuerpos de agua	8
Fig. 2.2	Posibles destinos luminiscentes para un átomo o molécula después de excitación electrónica	14
Fig. 2.3	Esquema de la emisión fluorescente mediante excitación electrónica por fuente de luz, y su posterior emisión pasando por diferentes estados de excitación (cambios de Stokes)	14
Fig. 2.4	Representación gráfica del funcionamiento de un quimiosensor (unidad de enlazamiento) para la detección de metal tóxico (unidad huésped)	15
Fig. 3.1	a) Equipo de fluorescencia F-96 Pro para determinar propiedades electrónicas del ligante en presencia de distintos metales; b) Parte interna del equipo de fluorescencia	21
Fig. 3.2	Procedimiento experimental de detección de metales tóxicos en agua mediante ligante	22
Fig. 3.3	Síntesis del ligante (L ¹)	23
Fig. 3.4	Esquema de prototipo de filtro basado en un quimiosensor para detección y remoción de metales	25
Fig. 4.1	Estructura química del ligante <i>N,N'-bis-((tiofen-2-il)-metilen)-etilendiamina (L¹)</i>	27
Fig. 4.2	Cálculo del porcentaje teórico por elemento presente en el ligante L ¹ . Donde: <i>P.M. Elemental</i> es el peso molecular total de un elemento (C, H, N o S) en L ¹ ; y <i>P.M. Ligante</i> es el peso molecular total de L ¹ con todos los elementos presentes (248 g/mol)	28
Fig. 4.3	Caracterización por RMN (¹ H) del ligante L ¹	28
Fig. 4.4	Prueba de foto-actividad del ligante L ¹ en: a) UV- Vis (absorción) y b) Fluorescencia (emisión)	30

Figura	Descripción	Página
Fig. 4.5	MBT para el ligante L ¹ (0.1 mM) en MeOH; donde Al ³⁺ , Cr ³⁺ e In ³⁺ emiten a 445 nm y los restantes a 415 nm	31
Fig. 4.6	Efecto del tiempo en la emisión de fluorescencia para el ligante L ¹ (0.1 mM) en presencia de distintos volúmenes de solución de Cr ³⁺ (1.0 mM)	32
Fig. 4.7	Espectro de fluorescencia para estudios de titulación del ligante L ¹ en MeOH (0.1 mM) con Al ³⁺	33
Fig. 4.8	Titulación del ligante L ¹ en MeOH (0.1 mM) con Al ³⁺ (desde 0.0 hasta 0.142 mM)	34
Fig. 4.9	Espectro de fluorescencia para estudios de titulación del ligante L ¹ en MeOH (0.1 mM) con Cr ³⁺	35
Fig. 4.10	Titulación del ligante L ¹ en MeOH (0.1 mM) con Cr ³⁺ (desde 0.0 hasta 0.087 mM)	35
Fig. 4.11	Espectro de fluorescencia para estudios de titulación del ligante L ¹ en MeOH (0.1 mM) con In ³⁺	36
Fig. 4.12	Titulación de L ¹ en MeOH (0.1 mM) con In ³⁺ (desde 0.0 hasta 0.132 mM)	37
Fig. 4.13	Estequiometría mediante gráfica de Job para el ligante L ¹ Vs. Al ³⁺ en MeOH	38
Fig. 4.14	Estequiometría mediante gráfica de Job para el ligante L ¹ Vs. Cr ³⁺ en MeOH	40
Fig. 4.15	Estequiometría mediante gráfica de Job para el ligante L ¹ Vs. In ³⁺ en MeOH	41
Fig. 4.16	Interferencia con diversos metales (0.1 mM) para el ligante L ¹ /Al ³⁺ [0.2 : 0.1 mM] en MeOH	42
Fig. 4.17	Interferencia con diversos metales (0.2 mM) para el ligante L ¹ /Cr ³⁺ [0.1 : 0.2 mM] en MeOH	43
Fig. 4.18	Interferencia con diversos metales (0.2 mM) para el ligante L ¹ /In ³⁺ [0.1 : 0.2 mM] en MeOH	44

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

Figura	Descripción	Página
Fig. 4.19	a) Filtro con ligante L ¹ para Al ³⁺ , Cr ³⁺ e In ³⁺ ; b) Acercamiento al cartucho de filtrado, donde se pueden apreciar las capas de gel de sílice (color blanco) y del ligante L ¹ (color amarillo), así como algodón en los extremos superior e inferior	46
Fig. 4.20	Espectro de fluorescencia del ligante L ¹ con Al ³⁺ antes de ser filtrado y después de ello	48
Fig. 4.21	Espectro de fluorescencia del ligante L ¹ con Cr ³⁺ antes de ser filtrado y después de ello	49
Fig. 4.22	Espectro de fluorescencia del ligante L ¹ con In ³⁺ antes de ser filtrado y después de ello	50
Fig. 4.23	Esquema del sistema de filtración y retrolavado propuesto para una mayor escala, a partir del cartucho de filtrado	52

Tabla	Descripción	Página
Tabla 2.1	Quimiosensores reportados para la detección de Al ³⁺	17
Tabla 4.1	Caracterización por análisis elemental del ligante L ¹	27
Tabla 4.2	Estequiometría del ligante y M ³⁺ , respecto a los porcentajes de volumen en las celdas de cada uno	39
Tabla 4.3	Dimensiones y parámetros del sistema de filtración con ligante L ¹ para los metales selectivos	44
Tabla 4.4	Porcentajes de remoción de metales mediante el uso del quimiosensor (ligante) L ¹ como filtro, partiendo de la concentración inicial y final del metal	50



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

Uno de los problemas ambientales actuales es la presencia de metales pesados en sistemas acuosos. Dentro de las principales industrias generadoras de estos metales se encuentran: microelectrónica, procesamiento de metales en refinerías, minería, combustión de carbón en centrales eléctricas, combustión de petróleo, y centrales nucleares, entre otras. Sin embargo, esta contaminación por iones metálicos puede ocurrir también a través de la deposición atmosférica, corrosión y lixiviación de metales pesados, así como la erosión del suelo y la resuspensión de sedimentos y erupciones volcánicas [1, 2].

A su vez, existen metales que funcionan como nutrientes esenciales a nivel traza tanto en el agua, como en alimentos o materiales sólidos. Desafortunadamente, el exceso o la deficiencia causan también graves problemas de salud. Entre algunos efectos por exposición crónica al cadmio, se encuentran el cáncer de pulmón, lesiones proliferativas prostáticas, disfunción renal, fracturas óseas e hipertensión. También la exposición a altos niveles de plomo provoca efectos adversos en el sistema nervioso, y pueden originar de igual manera diabetes mellitus, afectación en el desarrollo cognitivo y trastornos cardíacos [3]. Así mismo, otro metal que también es tóxico para las especies biológicas es el aluminio, ya que genera enfermedades de Alzheimer y Parkinson y esclerosis lateral amiotrófica; sin embargo, dado que este metal se emplea para tratar aguas residuales a través de sistemas de coagulación y floculación, la presencia de aluminio en agua es posible. Por esta razón, y a pesar de su mala coordinación, así como su fuerte capacidad de hidratación y falta de características espectroscópicas, la detección de Al^{3+} en medios acuosos es importante, aunque difícil en comparación con otros metales [4-8].

Para la detección de metales en agua se emplean comúnmente la espectroscopia de absorción atómica y la voltamperometría. Para la preparación de muestras mediante estas técnicas se requieren de un proceso complicado, en el caso de la voltamperometría,

es necesario un electrolito adecuado que sea compatible para las muestras, generando complicaciones adicionales; de igual manera, esta técnica posee un límite de detección considerablemente bajo. Por todo lo anterior, para detectar diversos iones metálicos en muestras acuosas la técnica de fluorescencia es utilizada con éxito ya que es una técnica simple, de fácil manejo (a diferencia de otras técnicas), con un límite de detección alto (puede detectar a bajos niveles de concentración) y sin que interfieran otros metales (alta selectividad) [9].

El proceso para reconocer o monitorear fácilmente iones metálicos objetivo en muestras biológicas, toxicológicas y ambientales, dentro del espectro visible, de manera simple, barata, con alta selectividad y un seguimiento rápido de estos analitos, requiere de receptores cromogénicos, los cuales son capaces de transformar la unión de especies iónicas en señales espectroscópicas. En consecuencia, estos nuevos quimiosensores fluorescentes tanto en su diseño, como en su síntesis y caracterización espectroscópica, son de gran interés y atraen considerable atención en la química biomimética [10-12]. Por estas razones, el desarrollo de quimiosensores para la identificación y cuantificación de metales pesados es de gran importancia en el área ambiental; así mismo, se requiere un método efectivo para la remoción de estos contaminantes de los cuerpos de agua.

1.2 Justificación

Las aguas provenientes de residuos de industrias, tales como la minería, agricultura, refinería, microelectrónica y centrales nucleares, están contaminadas con metales pesados, lo que genera serios problemas ambientales, así como efectos toxicológicos a la salud como trastornos asociados con enfermedades de Parkinson y Alzheimer, daño renal, disfunción cardiovascular y posible cáncer [13].

La técnica de fluorescencia es utilizada para monitorear exitosamente en tiempo real muestras acuosas con la finalidad de detectar numerosos analitos, entre ellos los iones metálicos, en intervalos de concentración de 10^{-12} hasta 10^1 molar, a través de cambios (aumento y disminución) en la intensidad de fluorescencia, debido a su simplicidad, fácil

manejo, límite de detección alto y alta selectividad sin la interferencia de otros metales [14, 15].

Los ligantes de bases de schiff conjugadas, son considerados buenos quimiosensores, debido a que la estructura C=N no es fluorescente, sin embargo, al modificar la base de Schiff adecuadamente, ésta comienza a presentar fluorescencia a través de la inhibición de la estructura C=N por medio de la adición de estructuras aromáticas [16, 17].

El desarrollo de quimiosensores para la identificación y cuantificación de metales pesados es de gran importancia en el área ambiental, por tal razón, la presente investigación está diseñada para explorar la posibilidad de utilizar el ligante obtenido como un sensor que puede ser utilizado como un filtro para la detección y remoción de metales tóxicos en sistemas de aguas residuales.

1.3 Objetivo general

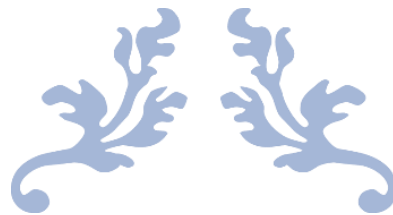
Llevar a cabo el desarrollo de un filtro basado en un quimiosensor para la detección y adsorción de metales en sistemas de aguas contaminadas sintéticamente.

1.3.1 Objetivos específicos

- Obtener y caracterizar el ligante como quimiosensor para los iones metálicos tóxicos en sistemas de agua.
- Analizar el comportamiento del ligante como quimiosensor usando espectrofotómetro de absorción/emisión.
- Establecer las condiciones de operación del filtro como quimiosensor para la obtención de la mejor eficiencia en la detección de los iones metálicos tóxicos.
- Diseñar un sistema de filtración tomando en cuenta los resultados obtenidos y emplearlo como filtro en el tratamiento para aguas residuales contaminadas con metales tóxicos.

1.4 Hipótesis

El ligante sintetizado actuará como un filtro para metales pesados en aguas sintéticamente contaminadas, basado en el funcionamiento de un quimiosensor el cual, removerá estos metales con una eficiencia mayor al 80% en un intervalo de concentración de 4.0 mM a 1.0 mM.



CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO



2. MARCO TEÓRICO

2.1 Panorama general del agua y su contaminación

La influencia de perturbaciones antropogénicas y la liberación de contaminantes químicos en los ecosistemas de agua dulce a nivel mundial se refleja en la degradación del hábitat y la pérdida de biodiversidad, que, a su vez, ha comprometido aún más el servicio y funcionamiento de ecosistemas acuáticos [18].

El suministro de agua dulce se ve afectado por múltiples factores, los cuales plantean serios desafíos, como el agotamiento de las aguas subterráneas, el cambio climático, y la contaminación de los cuerpos de agua; generando así, un motivo de grave preocupación: la escasez de agua [19, 20].

Desafortunadamente, se ha causado una contaminación excesiva en las fuentes de agua (superficiales y subterráneas) provocadas principalmente por descargas de residuos industriales y domésticos, de manera directa o indirectamente (a través de fugas en los sistemas de alcantarillado). Provocando la pérdida de la calidad del agua, que, aunada a la escasez de agua, generan una preocupación importante principalmente debido a los efectos de estos contaminantes sobre la salud humana y el medio ambiente, dependiendo de la concentración, duración y trayectoria de exposición [20-22].

2.2 Principales contaminantes

De acuerdo a la **Fig. 2.1**, entre los contaminantes, se pueden mencionar dos clases: los inorgánicos y los orgánicos. Metales como plomo, mercurio, cobre y aluminio, son ejemplos de contaminantes de tipo inorgánico, mientras que los hidrocarburos, plaguicidas, productos farmacéuticos, entre otros, se consideran de tipo orgánico.

2.3 Metales pesados como contaminantes

Los metales pesados presentes en las aguas residuales se consideran contaminantes tóxicos, ya que se han convertido en otro motivo de preocupación, tanto de industrias

como de organizaciones mundiales medioambientales. La mayoría de estos contaminantes, dependiendo especialmente de sus estados de oxidación más que de su contenido elemental total, son severamente tóxicos y peligrosos para los seres vivos, por lo que los estudios de especiación son importantes. Por esta razón, una tarea importante para los Químicos Analíticos es la determinación de trazas de diversos metales pesados, así como la identificación y separación de las diferentes especies de elementos, ya que juegan un rol esencial para la identificación y el monitoreo de sustancias tóxicas en muestras ambientales [21, 23].

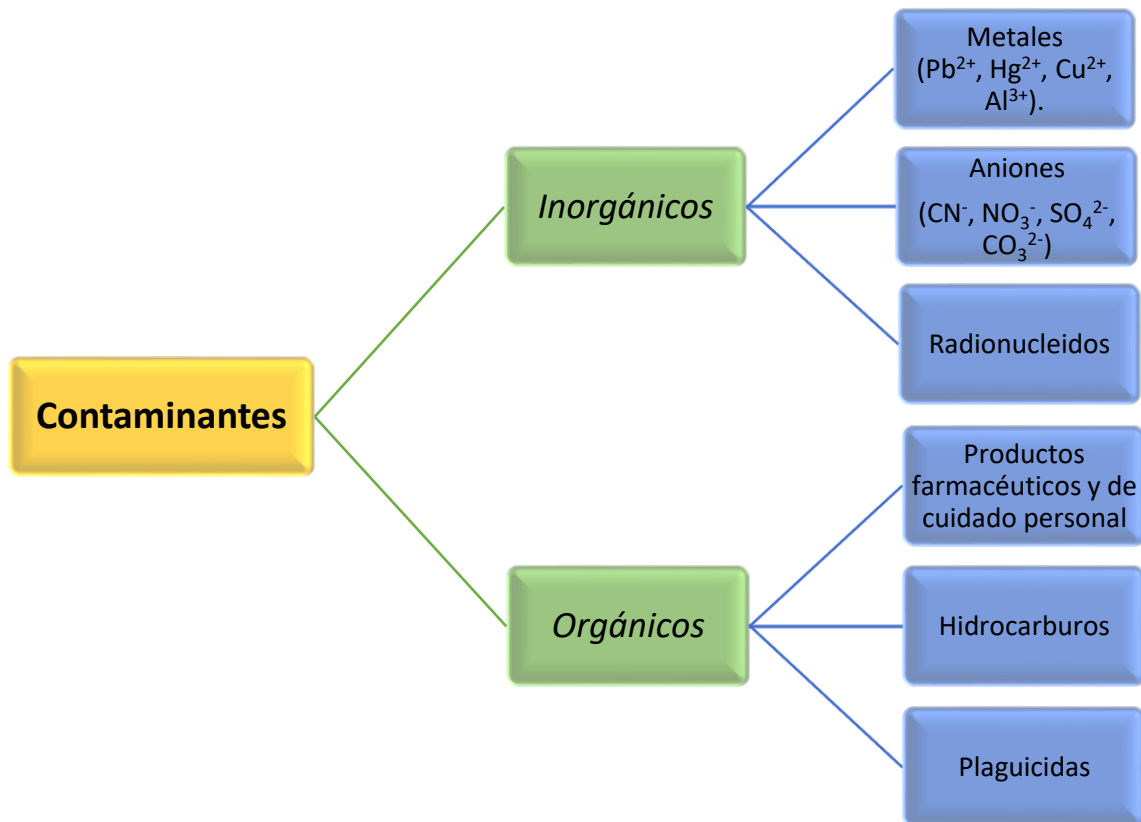


Fig. 2.1: Clasificación de contaminantes presentes en los cuerpos de agua

En el campo de la minería, los sumideros subterráneos y pozos mineros de superficie bombean grandes cantidades de agua subterránea, esta agua proveniente de la mina junto con el pozo de la mina, las pilas de roca residual y los lixiviados de presas de

relaves, abarcan toda el agua natural que emana del sitio minero. La falta de un plan adecuado de gestión del agua en la mayoría de las minas, provoca que se descargue en canales abiertos la mayor parte de esta agua sin ningún uso benéfico, dejando a las áreas mineras con un déficit de agua [24, 25]. Entre los diversos contaminantes a los cuales puede estar asociada el agua de mina, se encuentran los metales pesados, debido a que durante el proceso de extracción son eliminadas capas de tierra y roca sobre el carbón (materiales sobrecargados), éstas suelen contener trazas de hierro, manganeso, aluminio y otros metales pesados, los cuales se pueden lavar como sedimentos en las corrientes o disolverse de los sitios mineros a través de lixiviados. La presencia de estos metales pesados puede deberse a varias fuentes, entre ellas, las descargas industriales de actividades mineras o de carbón, generando contaminación del agua de la mina [26, 27].

Un tópico de importancia particular en la contaminación ambiental es el drenaje ácido de las aguas de la mina provenientes de aguas subterráneas y superficiales de los alrededores mineros, las cuales generalmente tienen valores reducidos de pH, así como concentraciones de hierro, azufre y metales pesados (Zn, Mn, Pb, Cr, Cd, Ni, etc.) del orden de mg/L que generan toxicidad para el medio ambiente. La exposición al aire y al agua de sulfuros metálicos, principalmente pirita, durante y después de la actividad minera ocasiona la oxidación de estos y, consecuentemente, aguas ácidas de la mina. La generación de esta acidez es, principalmente, por la acidez propia del hidrógeno y de minerales como hierro, zinc, manganeso y otros dependiendo el área minera en cuestión (varía la composición mineralógica) [28, 29].

Algunas industrias que generan corrientes de aguas residuales con presencia de metales pesados son: galvanoplastia, deposiciones de electrolisis, procesamiento de madera, revestimiento de conversión, procesos de tratamiento de superficies de metal, refinación de petróleo, fresado, pigmentos inorgánicos, minería, limpieza de anodizado, grabado, procesamiento de metales en refinerías, fabricación de placas para circuitos, combustión de carbón en centrales eléctricas, microelectrónica y centrales nucleares, entre otras. Asimismo, la deposición atmosférica, resuspensión de sedimentos, la corrosión y lixiviación de metales, así como la erosión del suelo y erupciones volcánicas; generan contaminación por iones metálicos. Todas las anteriores fuentes antropológicas y

naturales producen aguas residuales con metales pesados y lodos en gran cantidad, que pueden clasificarse como residuos peligrosos [28, 30].

Dentro de los metales pesados también se encuentran incluidos metaloides, como el arsénico, ya que, a exposición de bajo nivel, pueden inducir toxicidad, debido a que esta está interrelacionada con la masa [31]. En ecotoxicología, debido a la larga persistencia, bioacumulación (no son degradables y aumentan continuamente en los cuerpos de agua dulce) y biomagnificación en la cadena alimentaria (efectos tóxicos en puntos alejados de la fuente de contaminación), estos metales tienen una particular importancia [32]. En áreas de fuente puntual (minería, fundiciones, y otras operaciones industriales basadas en metales) se tiene contaminación ambiental prominente. Estos metales pesados se adsorben en los sedimentos al permanecer en contacto con ecosistemas de agua dulce, causando la acumulación en diversos grados de estos contaminantes en organismos que viven en estos sedimentos. En la Organización Mundial de la Salud (OMS), el cadmio, mercurio, plomo, cobre, aluminio, selenio y arsénico, figuran como tóxicos [27].

Metales como cobalto, cromo, cobre, mercurio, manganeso, níquel y plomo, pueden causar en el ser humano graves daños al sistema nervioso central (principalmente, plomo y mercurio), al riñón en el caso del cobre, plomo y mercurio, así como la piel, hígado o pulmón (níquel, mercurio, plomo, cobre) y dientes (níquel, cromo), provocando incluso la muerte si se ingieren excesivamente. La remediación es un desafío técnico debido a la poca biodegradación en la naturaleza de metales pesados, a diferencia de los contaminantes orgánicos. Gracias al rápido desarrollo de actividades modernas industriales, las necesidades mundiales de la mayoría de estos metales aumentan de manera continua; afortunadamente, las regulaciones ambientales son cada vez más estrictas sobre estos contaminantes [33].

Tanto el arsénico como el mercurio y el plomo, tienen una toxicidad establecida claramente [34, 35]; a su vez, se tiene conocimiento de que niveles altos de plomo en el agua provoca también problemas graves de salud [36, 37]. No obstante, metales como el aluminio y el cobre, son esenciales a nivel traza en el agua, materiales sólidos o alimentos ya que funcionan como nutrientes. Desafortunadamente, estos metales esenciales, en exceso o en déficit, también causan graves problemas de salud [38].

2.3.1 Aluminio (Al^{3+})

El tercer elemento más prevalente en la biosfera, así como el más abundante, es el aluminio, por lo cual está ampliamente disperso y aplicado en el mundo moderno, pudiendo encontrarse en cuerpos de agua natural, industria papelera, textil y cosmética aditivos de alimentos, medicinas, materiales de envasado y utensilios de cocina, y en ciertos tipos de aleaciones ligeras. Diversas sales de este metal se utilizan también en antitranspirantes y en las plantas de tratamiento de aguas residuales como coagulantes. Por otra parte, es un inhibidor competitivo de varios elementos esenciales de propiedades similares como Mg^{2+} , Ca^{2+} y Fe^{3+} , principalmente por el tamaño y la carga del Al^{3+} . Algunas enfermedades provocadas por la acumulación de cantidades excesivas de este metal, las cuales pueden conducir a diversos problemas fisiológicos y bioquímicos, son: enfermedad de Alzheimer, la enfermedad ósea relacionada con aluminio (ARBD), la anemia hipocrómica microcítica, demencia, osteomalacia, esclerosis lateral amiotrófica, y posiblemente también cáncer de pulmón y vejiga. La ingesta humana diaria promedio de aluminio es de aproximadamente de 3 a 10 mg y la semanal tolerable en el cuerpo humano se estima en 7 mg/kg de masa corporal, según un informe de la OMS. Sin embargo, la detección de Al^{3+} siempre ha sido problemática debido principalmente a la mala capacidad de coordinación de Al^{3+} en comparación con los metales de transición, así como a la fuerte tendencia a la hidratación y la falta de propiedades espectroscópicas; por lo que representa para el medio ambiente y la salud humana un peligro [11, 39, 40].

2.3.2 Cromo (Cr^{3+})

Otro micronutriente esencial en el metabolismo de carbohidratos, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos, es el ion Cr^{3+} . Para evitar el riesgo de diabetes o problemas cardiovasculares, este ion se requiere diariamente dentro de 25–35 μg ; sin embargo, e igual que con el aluminio, una ingesta excesiva de Cr^{3+} causa efectos tóxicos severos en humanos (afectando actividades enzimáticas y estructuras celulares) como también en sistemas biológicos [41]. A su vez, representa un desafío poder controlar la liberación de Cr^{3+} en el medio ambiente, ya que, en muestras ambientales, biológicas o para

formulaciones suplementarias, poder detectar el nivel de Cr^{3+} , requiere una técnica mejorada [42].

Desafortunadamente, a pesar de que se ha concluido que el Cr^{3+} también es peligroso para la vida acuática a partir de la acumulación de evidencia, se ha prestado poca atención a este metal, ya sea en estudios de toxicidad o en el establecimiento de estándares. La distribución de cromo en aguas naturales está en función de reacciones de reducción de Cr^{6+} y oxidación de Cr^{3+} , ya que en el rango de pH de estas aguas tiene una solubilidad restringida y también porque los sólidos naturales absorben Cr^{3+} en mayor medida que Cr^{6+} [41, 43].

2.3.3 Indio (In^{3+})

El metal pesado indio, se usa ampliamente en diferentes campos (semiconductores, aleaciones, radiofármacos o en la terapia contra el cáncer debido a su capacidad de dañar el ADN en las células cancerosas y su toxicidad relativamente baja). Como consecuencia de estos diversos usos y a su creciente consumo, tiende a aumentar el riesgo de contaminación por este metal, ya que la liberación de indio al medio ambiente aumenta notablemente. Además, se ha demostrado que si la dosis de compuestos de indio excede 0.01 mg/m^3 , causarán daños a la salud por la toxicidad que exhiben, tales como dolor en articulaciones, las caries dentales, enfermedad renal e interferencia hacia el metabolismo del hierro. Para poder evitar la contaminación por indio, es vital poder monitorear, en agua ambiental y en efluentes industriales, la cantidad de indio presente. En la literatura se han informado ya algunos métodos para la determinación del indio, tales como la espectrometría atómica, la espectrometría de masas inorgánica y la técnica electroquímica [44-46].

2.4 Detección de metales en agua

La presencia de metales pesados en muestras ambientales se da en niveles bajos de concentración (0.01 mg/L), por lo que comúnmente se requieren técnicas de

preconcentración también debido a la complejidad de las matrices por diversos factores. El intercambio iónico, la extracción líquido-líquido y la extracción en fase sólida, se han desarrollado como procedimientos diferentes para la preconcentración y extracción de diversos metales pesados en matrices naturales. Múltiple cantidad de técnicas instrumentales se han aplicado con el propósito de poder determinar metales pesados, algunas de ellas son: la espectrometría de absorción atómica electrotermica, la espectrometría de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente, la espectrometría de absorción atómica de llama, la espectrometría de masa por plasma inductivamente acoplado, la espectrometría de difracción de rayos X de reflexión total y la espectrofluorimetría [23].

2.4.1 Quimiosensores

Para poder lograr la detección de varios iones metálicos (cationes) o aniones, se han desarrollado nuevos sensores altamente selectivos, los cuales funcionan a través de luminiscencia mediante el cambio de modos (activado y desactivado) [47-49], y han podido aplicarse en especies biológicas y ambientales [50-55].

Entre los procesos luminiscentes se encuentran los siguientes: triboluminiscencia, fluorescencia, fosforescencia, quimioluminiscencia y bioluminiscencia. La **Fig. 2.2** resume las condiciones bajo las cuales ocurre cada uno de estos. La fluorescencia es un proceso luminiscente mediante el cual se da la absorción de un fotón de luz por una molécula, lo que ocasiona la excitación de un electrón a un estado de mayor energía. Una vez excitado, a menudo se relaja y cuando alcanza el nivel vibratorio más bajo del estado excitado, es entonces cuando se emite un fotón de una longitud de onda más larga (energía más baja). Estos cambios en la energía del fotón emitido en relación con el fotón excitado se llama Cambios de Stokes (Stokes Shift, en inglés) (**Fig. 2.3**) [56].

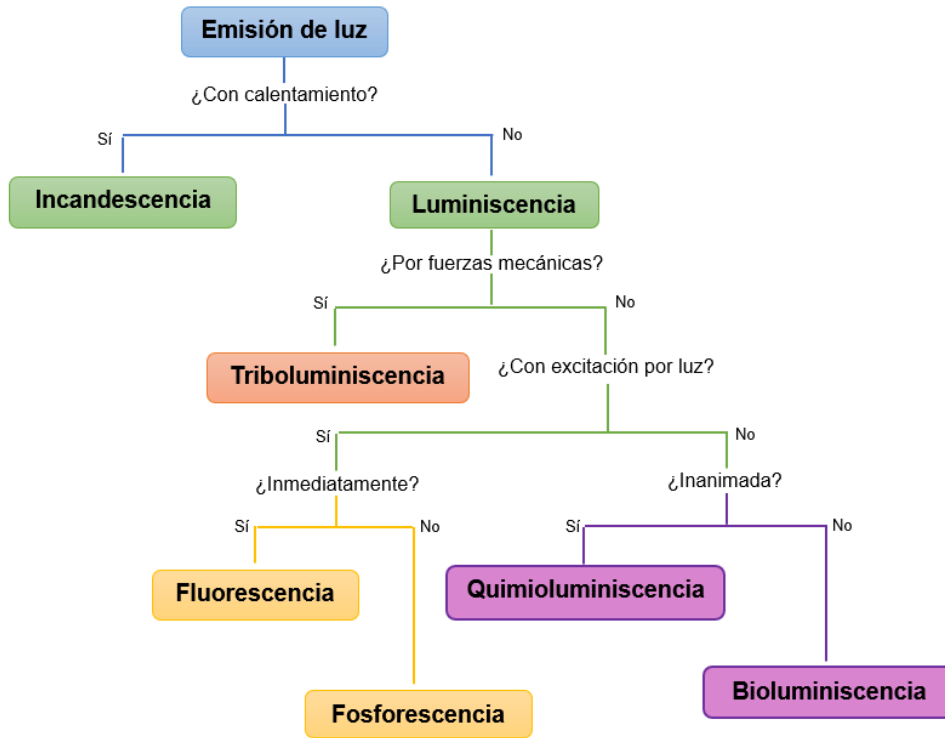


Fig. 2.2: Posibles destinos luminiscentes para un átomo o molécula después de la excitación electrónica [56]

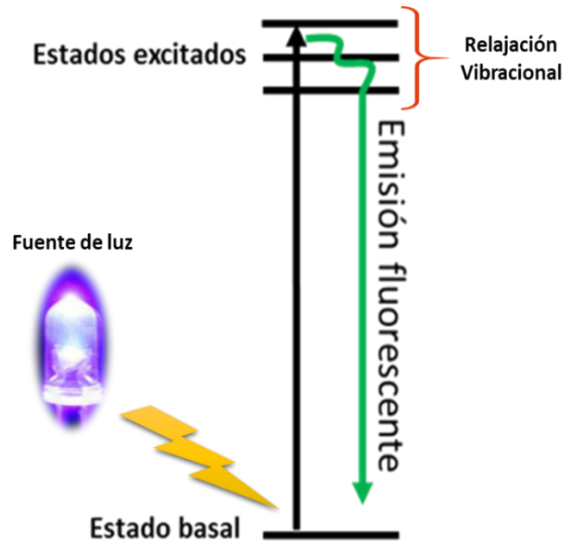


Fig. 2.3: Esquema de la emisión fluorescente mediante excitación electrónica por fuente de luz, y su posterior emisión pasando por diferentes estados de excitación (cambios de Stokes)

La espectrofluorimetría puede emplearse como una alternativa eficiente en la detección de iones metálicos, así como aniones o moléculas orgánicas, lo cual se logra a través de la medición de la señal de fluorescencia (intensidad fluorescente y longitud de onda) y sus cambios específicos de ésta para cada muestra. Otros métodos que se utilizan en detección de metales, tales como voltamperometría, espectroscopía de absorción atómica, colorimetría y espectrofotometría, no poseen la alta sensibilidad, selectividad y rapidez que posee la espectrofluorimetría; además de que el procedimiento operacional se lleva a cabo con mayor facilidad puesto que en otras técnicas es necesario el uso de electrolitos compatibles, solventes y condiciones especiales para poder detectar estos metales [47-49].

Debido a la alta sensibilidad en detección y a su aplicación en microscopía confocal para poder visualizar células vivas, especialmente en muestras ambientales, la espectrofluorimetría también se emplea en dinamita, plaguicidas, gases tóxicos, biomoléculas, e incluso en algunas células cancerosas. La detección ocurre en presencia de sistemas que emitan luz (unidad de enlazamiento) y, por tanto, proporcionan una variación (amplificación o disminución) de la señal fluorescente cuando se une o libera un analito (unidad huésped) bajo diversas condiciones; estos sistemas emisores de luz, se denominan sensores basados en fluorescencia (**Fig. 2.4**). Recientemente, se ha incrementado la importancia de diseñar sensores, los cuales posean cambios significativos de señal fluorescente, con el fin de poder detectar el analito en muestras acuosas a concentraciones bajas [40, 57].

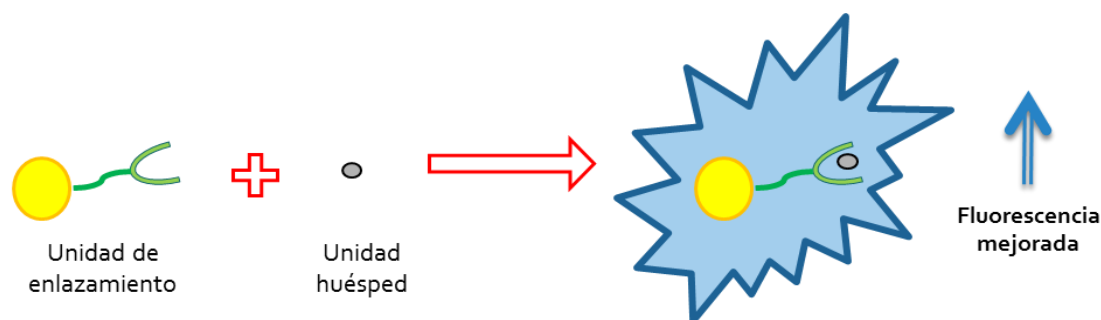


Fig. 2.4: Representación gráfica del funcionamiento de un quimiosensor (unidad de enlazamiento) para la detección de metal tóxico (unidad huésped)

Mediante un adecuado proceso de reconocimiento (alta selectividad, bajo costo, simplicidad y seguimiento rápido de analitos), se puede fácilmente monitorear iones objetivo dentro del espectro visible, empleando receptores o unidades de enlazamiento, los cuales transforman la unión de estas especies iónicas en señales espectroscópicas; adquiriendo especial atracción en muestras biológicas, toxicológicas y ambientales. Los nuevos quimiosensores fluorescentes conllevan el diseño, síntesis y caracterización espectroscópica, con el fin de aplicarlos en múltiples campos disciplinarios como lo es la biología, la biotecnología, el reconocimiento molecular y el diagnóstico de índole clínico y analítico [10-12].

Recientemente se ha dado especial importancia al desarrollo de ligantes adecuados que puedan monitorear aniones, cationes o moléculas de carga neutra, así como la aplicación de la técnica como una herramienta potencial para el monitoreo y detección de metales o moléculas pequeñas. La selectividad se da a través de una señal química en forma de cambios en el comportamiento luminiscente, en función de una unión estable, con la finalidad de que estos sensores muestren una fuerte afinidad por el analito en condiciones específicas que optimicen esta selectividad [58]. Los ligantes de bases de schiff conjugadas, son considerados buenos quimiosensores, debido a que la estructura C=N no es fluorescente, sin embargo, al modificar la base de Schiff adecuadamente, ésta comienza a presentar fluorescencia a través de la inhibición de la estructura C=N por medio de la adición de estructuras aromáticas [16, 17].

Como se muestra en la **Tabla 2.1**, se han dado a conocer diversos sensores para poder detectar Al^{3+} , el inconveniente es que estos sensores sólo son adecuados en solventes no acuosos (alcoholes); lo anterior debido a su escasa capacidad de coordinación y a que tiene una fuerte tendencia a hidratarse, lo que limita su aplicación en muestras reales. Por lo tanto, la detección de Al^{3+} en medio acuoso es de importancia relevante [40, 59-62].

2.4.2 Técnicas principales para la remoción de metales

Una problemática concerniente al tema del agua, es la purificación de efluentes industriales debido a su alto contenido de metales pesados y otros contaminantes

disueltos. Se han desarrollado diversas tecnologías para la remoción de metales en agua tales como la extracción, fotocátalisis, adsorción, intercambio iónico, separación por membranas y precipitación química [63].

Tabla 2.1: Quimiosensores reportados para la detección de Al³⁺

Compuestos orgánicos utilizados como quimiosensores para Al ³⁺	Medio Disolvente	Referencias
7-metoxicromona-3-carbaldehído-((2-tiobenzotiazolilo)acetil) hidrazona	Etanol	[49]
1-(2-piridilazo)-2-naftol	Metanol	[64]
N'-(4-dietilamino-2-hidroxi-bencilideno)-2-hidroxi-benzohidrazida	CH ₃ CN/H ₂ O	[62]
1-(2-hidroxi-5-iminometilfenil)-naftaleno-2-ol	Agua/Metanol	[65]
3,5-bis((E)-(2-iminohidroxifenil)metil)-4-hidroxi-benzoato	Metanol	[66]
8-formyl-7-hydroxyl-4-metilcumarina-(2'-metil quinolina -4-formil) hidrazona	Etanol	[67]
2-((E)-(2-((E)-2-hidroxi-bencilideno-amino)iminofenil)metil)fenol	Metanol	[68]
Derivados de 2-aldehído cloronicotínico-rodamina B funcionalizado	CH ₃ CN	[69]
N,N'-bis(2-hidroxi-1-naftaldehído)-1,2-fenilendiamina	DMF	[70]
4-(8-hidroxi-quinolina-7-il)metilen-imino-1-fenil-2,3-dimetil-5-pyazole	Metanol/Agua	[71]

Entre las tecnologías con que se cuentan en la actualidad para la remoción de metales pesados destaca la técnica de adsorción debido a su simplicidad, bajo costo y fácil disponibilidad de los materiales; sin embargo, se dificulta la separación y reutilización de metales mezclados adsorbidos sobre el adsorbente. Otra técnica es la de intercambio iónico, la cual ha sido una conveniente herramienta para la producción de materiales con

morfologías y estructuras difíciles de determinar por métodos convencionales [72]. Las resinas de intercambio iónico, como las resinas de tipo orgánico, tienen como desventajas su alto precio y poca selectividad para pocos cationes a diferencia de las zeolitas naturales [28].

Así mismo, el tratamiento por proceso electroquímico es una tecnología más con la que se cuenta, la cual consiste en precipitar metales pesados como hidróxidos en un electrolito débilmente ácido o neutralizado. De esa manera, esta técnica proporciona aplicaciones específicas a través de la elección del material del electrodo, lo que mejora la competitividad del método frente a diversos contaminantes. Una desventaja del proceso electroquímico es que está en función de múltiples factores como la cantidad de iones producidos o la carga, los productos de corriente y el tiempo; por lo que cualquier factor que modifique la carga durante este proceso, puede afectar la eficiencia final, repercutiendo en la calidad de las aguas residuales tratadas [72].

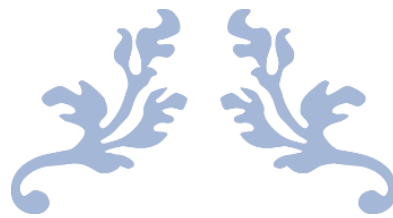
2.4.3 Filtración mediante adsorción

Últimamente, la aplicación de diversos métodos para adsorber los contaminantes de cuerpos de agua, como la extracción con solventes, el intercambio iónico, la precipitación electroquímica y la ósmosis inversa, se basan principalmente en sistemas individuales que contienen iones metálicos o compuestos orgánicos. La mayoría de estos métodos o técnicas presentan altos costos, generación de compuestos tóxicos secundarios y la producción de lodos, lo que se refleja en un aumento considerable del costo por la eliminación de estos [73].

La adsorción (concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido o adsorbato) es una técnica que presenta ciertas ventajas respecto a las técnicas mencionadas con anterioridad, ya que no generan residuos tóxicos para el ambiente, además que estos materiales que remueven los contaminantes, generalmente, son de fácil obtención y bajo costo ya que no representan un tratamiento posterior mayor para la remoción de residuos secundarios. Esta técnica es aplicada frecuentemente a la remoción de metales tóxicos en agua, y tiene su fundamento en la presencia de fuerzas

intermoleculares sin balancear, de las moléculas que se encuentran en la superficie de la sustancia, por lo que se permite la atracción de dichas moléculas al entrar en contacto [74, 75].

La adsorción es una técnica de bastante popularidad y efectiva en la remoción de diversos contaminantes en el agua (colorantes, metales disueltos, etc.) debido a la flexibilidad de diseño y operación que ofrece el proceso de adsorción. Los nanomateriales elaborados con una base de sílice mesoporoso funcionalizados con ligante han recibido una mayor atención durante los últimos diez años debido a la gran variedad de aplicaciones en diferentes áreas de investigación, tales como la cromatografía en columna, la inmovilización de enzimas o proteínas, la adsorción y la administración de fármacos, etc. Estos nanomateriales poseen una gran área superficial, una porosidad bien organizada con altos volúmenes de poros ajustables, lo que se refleja en una operación de gran adsorción con alta estabilidad química, mecánica y térmica [76, 77].



CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y equipos

Los reactivos químicos y solventes fueron adquiridos comercialmente de Sigma-Aldrich y usados sin purificaciones adicionales: 2-tiofencarboxaldehído, etilendiamina, metanol, agua destilada y nitratos metálicos (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Al^{3+} , Sm^{3+} , Ag^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , In^{3+} y Ca^{2+}).

El espectrofotómetro UV-Vis (Perkin-Elmer Lambda 25) y el espectrofotómetro de fluorescencia (F-96 Pro) (**Fig. 3.1**) se emplearon para analizar las propiedades electrónicas y de fluorescencia del ligante sintetizado, así como para la detección de iones metálicos.

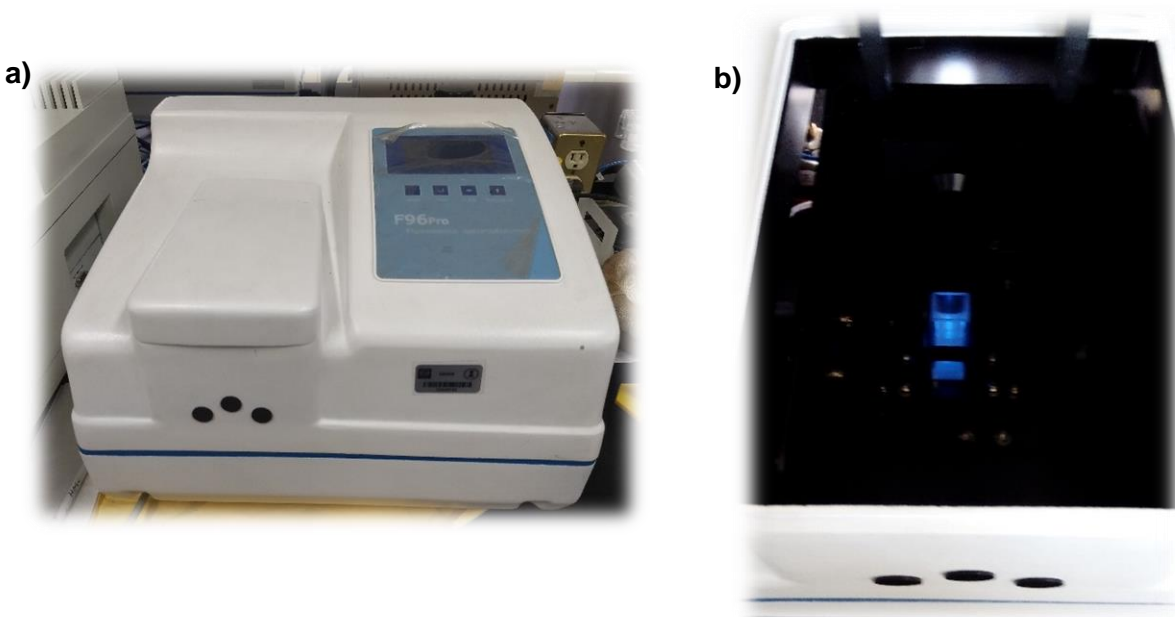


Fig. 3.1: a) Equipo de fluorescencia F-96 Pro para determinar propiedades electrónicas del ligante en presencia de distintos metales; b) Parte interna del equipo de fluorescencia

En un analizador elemental (Fisons, modelo EA 1108 CHNSO), se determinó el porcentaje de elementos (C, H, N, S) presente en el ligante sintetizado; así mismo en un

equipo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) Varian Gemini (400 MHz), se registraron los espectros de RMN ^1H , para el ligante.

La metodología general de la experimentación seguida se describe en la **Fig. 3.2**.

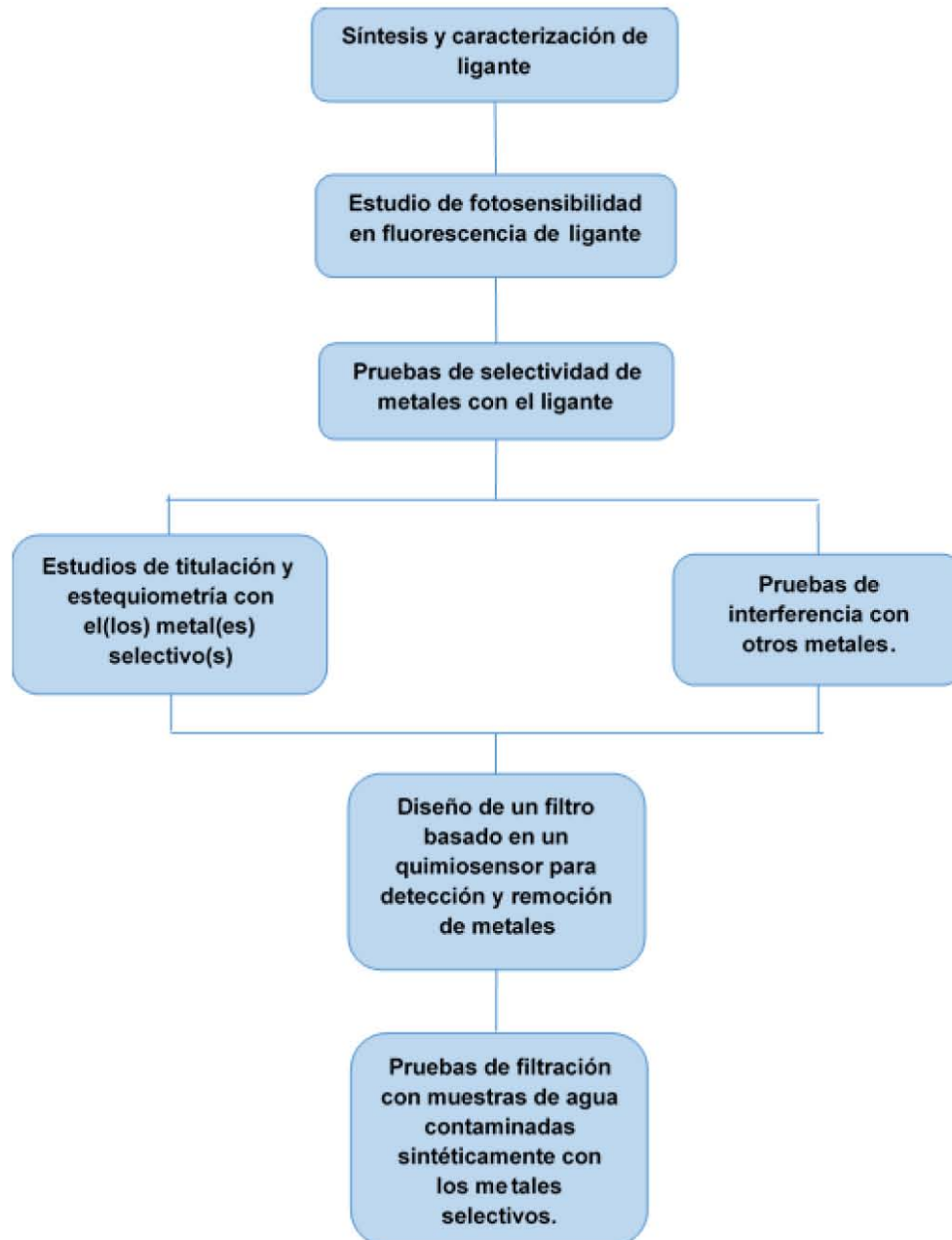


Fig. 3.2: Procedimiento experimental de detección de metales tóxicos en agua mediante ligante

El análisis de los datos obtenidos mediante espectroscopía UV-Vis y Fluorescencia, se realizaron con Excel de la paquetería de Microsoft Office 2016; a su vez, para el análisis de los resultados obtenidos mediante la técnica analítica de RMN, se empleó el software MestReNova v14.1.1-24571 de 2019 por Mestrelab Research S.L.

3.2 Síntesis y caracterización de ligante

El ligante se obtuvo a reflujo durante 3 hrs. a 70 °C y por posterior evaporación del solvente MeOH (50.0 mL). Los precursores para la síntesis del ligante fueron etilendiamina (1.4 mL) y 2-tiofencarboxaldehído (4.2 mL); ambos con una relación estequiométrica de 1:2, respectivamente; tal como se muestra en la **Fig. 3.3**. Se caracterizó por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y mediante un análisis elemental.

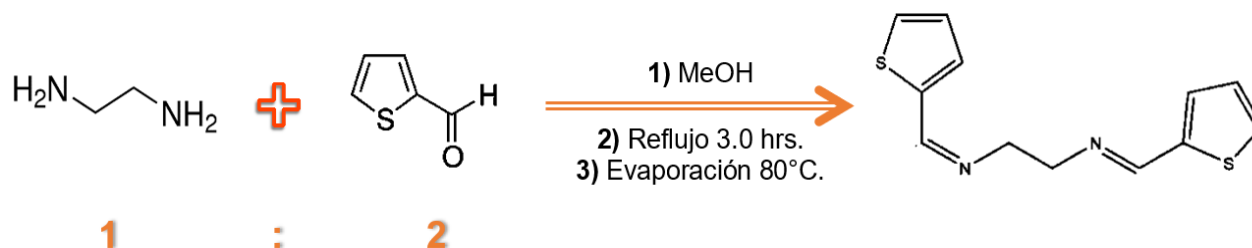


Fig. 3.3: Síntesis de ligante (L¹)

3.3 Pruebas de foto-actividad de ligante en fluorescencia para la detección de metales

Pruebas de reconocimiento de enlace con metales: La prueba de unión de metales fue realizada para los siguientes iones metálicos: Cd²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Sr²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, K⁺, Al³⁺, Sm³⁺, Ag⁺, Na⁺, Ba²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, In³⁺ y Ca²⁺. En el experimento, cada solución del ion metálico (100.0 µL, 0.1 M) fue agregada al ligante (2.0 mL, 0.1 mM) en metanol, y posteriormente, se midió la emisión de fluorescencia (310 a 620 nm).

Estudios de titulación (Ligante frente a iones Al^{3+} , Cr^{3+} e In^{3+}): La selectividad de enlace del ligante con iones Al^{3+} , Cr^{3+} e In^{3+} fue analizada mediante titulación espectrofotométrica; en donde la intensidad de emisión fluorescente se midió para cada adición sucesiva de Al^{3+} (de 0.0 a 0.142 mM) al ligante (2.5 mL, 0.1 mM), de Cr^{3+} (de 0.0 a 0.087 mM) al ligante (2.5 mL, 0.1 mM), y también de In^{3+} (de 0.0 a 0.132 mM) al ligante (2.5 mL, 0.1 mM).

Análisis estequiométrico mediante un gráfico de Job (Ligante con iones Al^{3+} , Cr^{3+} e In^{3+}): La relación estequiométrica en la que se combinan el ligante y los iones Al^{3+} , Cr^{3+} e In^{3+} se analizó mediante la medición de la emisión de la intensidad fluorescente para cada relación estequiométrica. Para cada ion se obtuvo un gráfico de Job, el cual se realiza preparando una solución de cada ion (1.0 mM) y otra del ligante (1.0 mM). Para obtener la estequiometría se mantiene fijo el volumen en la celda (3.0 mL). En cada celda de ambos gráficos de Job se agregó primero el porcentaje correspondiente a la solución de ligante y posteriormente, el porcentaje correspondiente a la solución del ion metálico. Los porcentajes de ion metálico en las celdas fueron: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100%.

Análisis de enlace competitivo o de interferencia (Ligante+ Al^{3+} , Ligante+ Cr^{3+} y Ligante+ In^{3+}): La posible interferencia de otros iones metálicos se estudió durante la selectividad del enlace de ligante con Al^{3+} . Para ello, a 2.0 mL de la solución de la mezcla de ligante (0.2 mM, 50.0 mL) + Al^{3+} (100.0 mM, 50.0 μ L), se agregaron diversos iones metálicos (2.0 μ L, 100.0 mM) de tal manera que la concentración final fue de 0.2 : 0.1 mM, para entonces medir la emisión de fluorescencia en la región visible después de la excitación a 310 nm. Del mismo modo, para el ligante con Cr^{3+} , se analizó la selectividad de unión y se añadieron diferentes iones metálicos (4.0 μ L, 100.0 mM) a 2.0 mL de la mezcla de [Ligante (50.0 mL, 0.1 mM) + Cr^{3+} (100.0 mM, 100.0 μ L)], siendo la concentración final de 0.1 : 0.2 mM. Así mismo, a 2.0 mL de la solución de la mezcla de ligante (0.1 mM, 50.0 mL) + In^{3+} (100.0 mM, 100.0 μ L), se agregaron diversos iones metálicos (4.0 μ L, 100.0 mM) de tal manera que la concentración final fuera de 0.1 : 0.2 mM.

3.4 Diseño del sistema de filtración basado en un quimiosensor:

Se diseñó un filtro a escala de laboratorio mediante el ligante con la finalidad de aplicarlo para remover el metal o los metales tóxicos selectivos de una muestra sintética de agua residual. Consistió en un adsorbente, para el cual, se utilizó algodón esterilizado y gel de sílice como soporte para fijar el ligante. Posteriormente, se colocó en la parte inferior de una pipeta Pasteur de vidrio fijada a un soporte universal mediante pinzas de tres dedos. Se pasó una solución contaminada sintéticamente con metal y la solución filtrada se recolectó en viales (Fig. 3.4). Para la cuantificación de la remoción del metal en agua, se midió la intensidad de fluorescencia inicial del agua contaminada sintéticamente y la fluorescencia al final del sistema de filtración, es decir, a la muestra de agua recolectada en el vial.

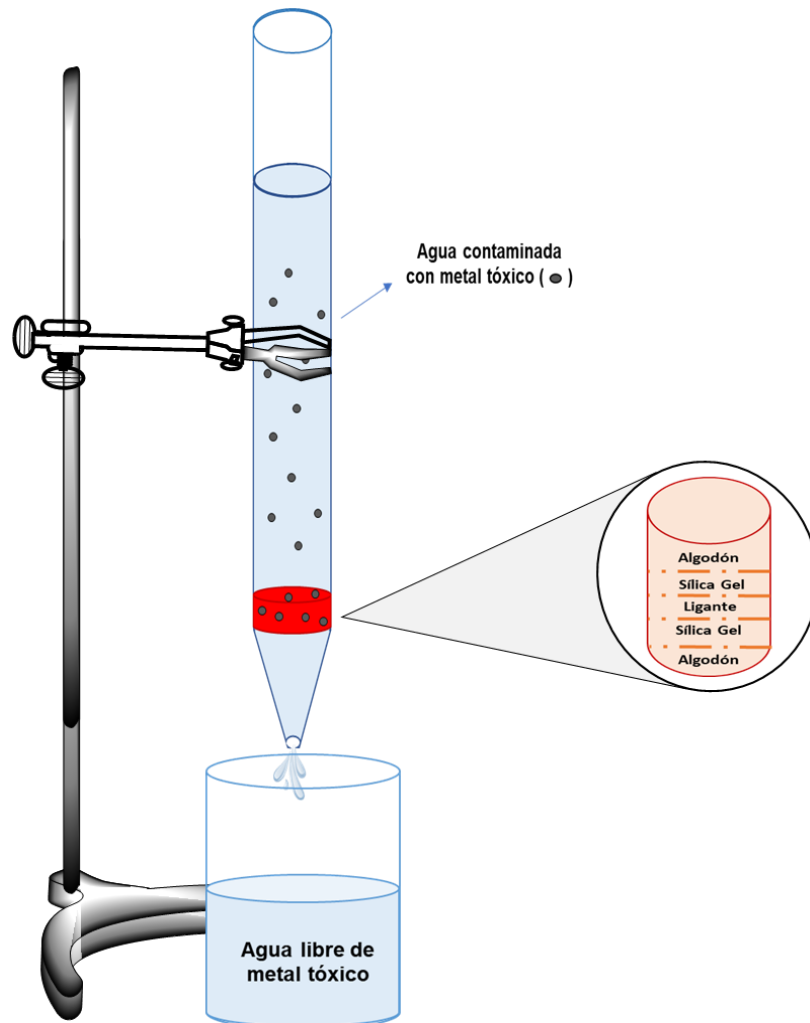
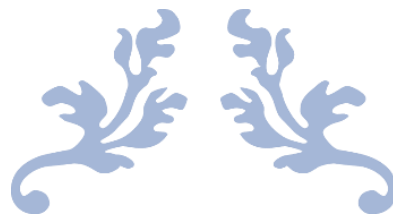


Fig. 3.4: Esquema del prototipo de filtro basado en un quimiosensor para detección y remoción de metales



CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y SU EVALUACIÓN



4. RESULTADOS Y SU EVALUACIÓN

4.1 Síntesis y caracterización de ligante

La caracterización del ligante fue realizada en la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación y a la Industria, USAII, de la Facultad de Química de la UNAM, por lo que a continuación, se presentan las caracterizaciones obtenidas.

El ligante *N,N'*-bis-((tiofen-2-il)-metilen)-etilendiamina (L^1) (**Fig. 4.1**), cuyo peso molecular es de 248.0 g/mol, fue caracterizado mediante un análisis elemental (**Tabla 4.1**) y por la técnica de RMN (**Fig. 4.3**).

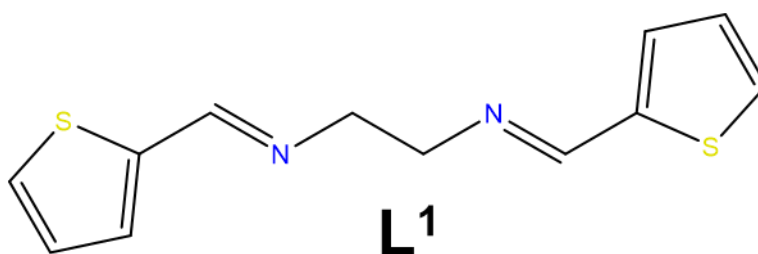


Fig. 4.1: Estructura química del ligante *N,N'*-bis-((tiofen-2-il)-metilen)-etilendiamina (L^1)

Tabla 4.1: Caracterización por análisis elemental del ligante L^1

Elemento	Porcentaje teórico (%)	Porcentaje experimental (%)
Carbón (C)	58.065	57.920
Hidrógeno (H)	4.839	4.835
Nitrógeno (N)	11.290	11.975
Azufre (S)	25.806	25.630

En el análisis elemental, se compararon los porcentajes de los elementos presentes (C, H, N y S) en una muestra de ligante sintetizado (**Tabla 4.1**) contra los porcentajes teóricos o esperados respecto con el peso molecular del compuesto (**Fig. 4.2**); obteniéndose porcentajes muy parecidos a los teóricos, por lo que se puede concluir que, en efecto, se trata de la estructura deseada.

$$\%Teórico = \frac{P.M. Elemental}{P.M. Ligante} \times 100$$

Fig. 4.2: Cálculo del porcentaje teórico por elemento presente en el ligante L¹. Donde: *P.M. Elemental* es el peso molecular total de un elemento (C, H, N o S) en L¹; y *P.M. Ligante* es el peso molecular total de L¹ con todos los elementos presentes (248.0 g/mol)

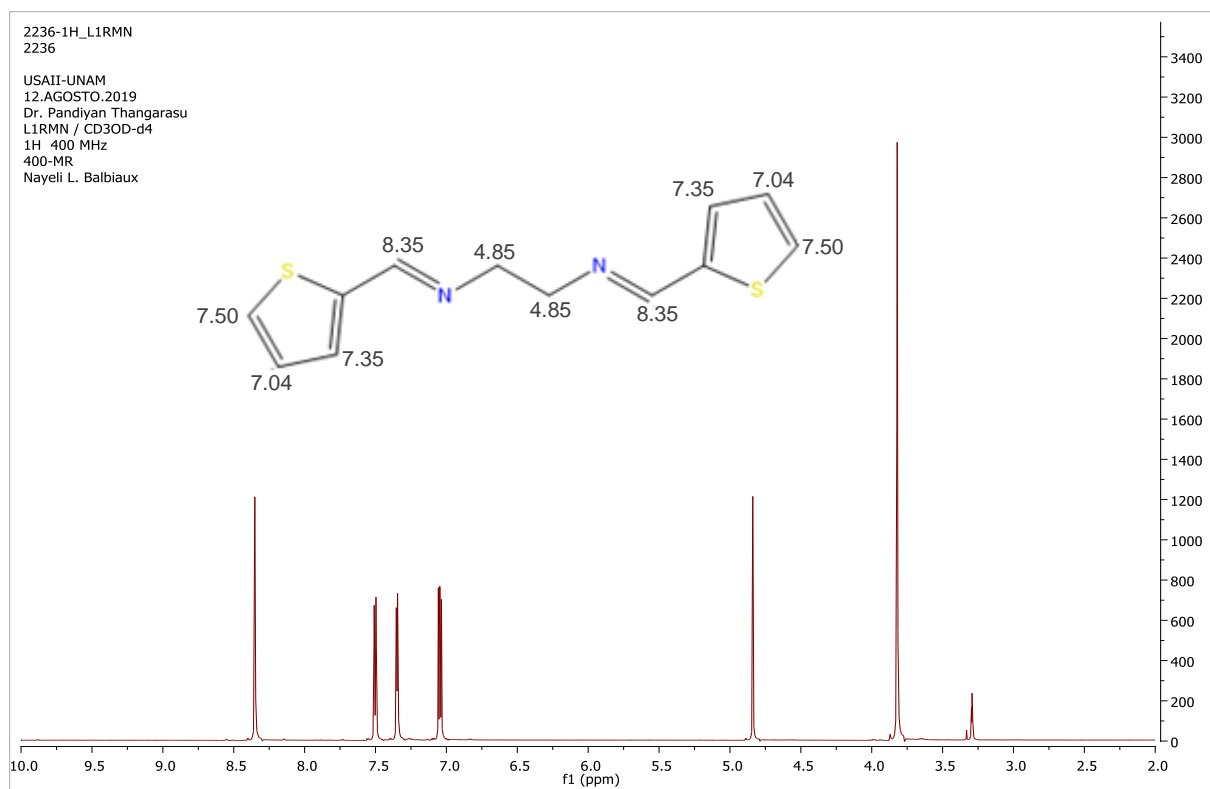


Fig. 4.3: Caracterización por RMN (¹H) del ligante L¹

En la **Fig. 4.3**, se presenta el espectro de RMN ^1H obtenido para la caracterización del ligante, en el cual se puede observar la presencia de diversas señales que hacen referencia a la diversidad de tipos de Hidrógenos presentes en la estructura molecular del ligante sintetizado. Las señales de 0 a 5 ppm indican que pertenecen a señales de tipo alifático como los hidrógenos del grupo metileno (4.85 ppm, singulete, 4H). Se puede observar la presencia de otra señal en la zona de hidrógenos alifáticos a (3.82 ppm, singulete) de gran intensidad, lo que posiblemente se esté refiriendo a la presencia de solvente (MeOH) en la muestra del ligante, y la presencia de una señal de menor intensidad (3.29 ppm) que podría pertenecer a la presencia de reactivos que no reaccionaron o residuos. Para las señales mayores a 5 ppm, se tienen a los hidrógenos de tipo aromático, tales como en el anillo tiofeno, los cuales varían dependiendo la posición en el anillo (7.04 ppm, cuadruplete, 2H; 7.35 ppm, doblete, 2H; 7.50 ppm, doblete, 2H) y el grupo aldimina (8.35 ppm, singulete, 2H), el cual presenta un mayor desplazamiento químico (ppm) debido al grupo funcional.

A partir de las caracterizaciones anteriores es posible concluir que, efectivamente, el compuesto sintetizado posee la estructura química deseada y que la metodología experimental empleada para la síntesis fue la adecuada.

4.2 Pruebas de fluorescencia para el ligante

Se realizaron pruebas iniciales (0.1mM en MeOH) para conocer el espectro de absorción/emisión, en UV-Vis (**Fig. 4.4a**) y en Fluorescencia (**Fig. 4.4b**). Como se aprecia en la **Fig. 4.4a**, L^1 absorbió ligeramente en los 280 nm y preferentemente a 310 nm aproximadamente (pico más pronunciado), por esta razón se midió la fluorescencia de L^1 con ambos filtros (280 nm y 310 nm).

La **Fig. 4.4b** muestra que con el filtro de 280 nm sólo se obtuvo un pico a 330 nm, aproximadamente, a diferencia de cuando se usó el filtro 310 nm, en el cual se aprecia el pico en los 415 nm pero con mayor intensidad de fluorescencia. Por esta razón los

estudios posteriores se realizaron con el filtro de 310 nm, midiendo los cambios en la intensidad de fluorescencia en los 415 nm.

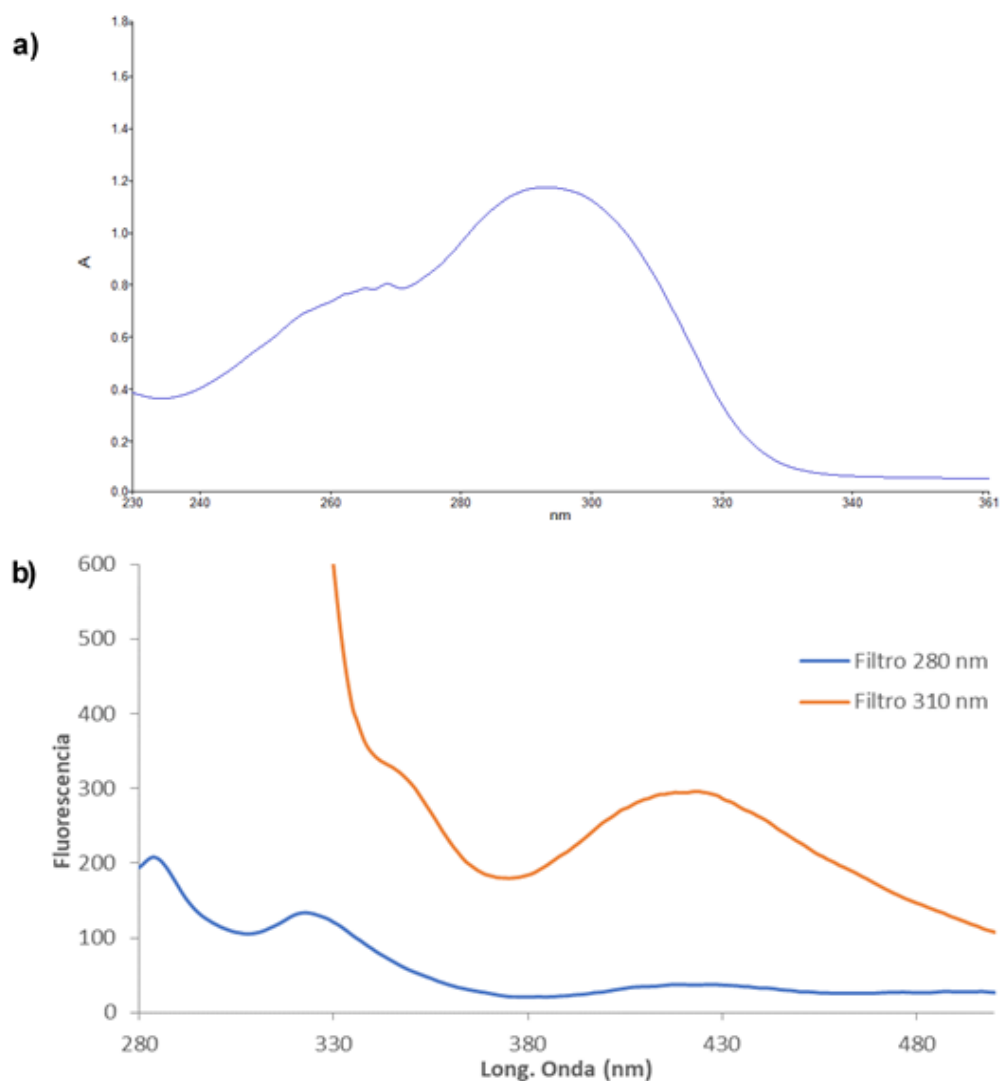


Fig. 4.4: Prueba de foto-actividad del ligante L^1 en: **a)** UV- Vis (absorción) y **b)** Fluorescencia (emisión)

4.2.1 Metal Binding Test (MBT)

Para conocer las propiedades del ligante como sensor de metales, se realiza una prueba de unión con metal (Metal Binding Test o MBT, por sus siglas en inglés). Esta técnica compara el comportamiento fluorescente del ligante en presencia de diversos metales

bajo las mismas condiciones, lo cual, permite identificar el metal o los metales para el cual el ligante resulte selectivo, mediante los cambios de la emisión fluorescente, tales como el aumento o la disminución de la señal de fluorescencia, o un desplazamiento en la longitud de onda en la cual se emite el máximo pico de fluorescencia.

La foto-actividad del Ligante (L^1) se midió en presencia de una variedad de metales: Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Al^{3+} , Sm^{3+} , Ag^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , In^{3+} y Ca^{2+} ; los cuales se combinaron con el ligante L^1 bajo una concentración de 5.0 mM de metal en 2.0 mL de ligante L^1 (0.1 mM). El solvente en el que se diluyó el ligante L^1 fue MeOH. Los resultados de la técnica de MBT para el L^1 en MeOH a una longitud de onda de 415 nm se presentan en la **Fig. 4.5**. Como se puede apreciar, la mayoría de los metales exhibe una fluorescencia similar entre ellos, siendo el Fe^{3+} el metal que disminuye la fluorescencia del ligante y los metales Al^{3+} , Cr^{3+} e In^{3+} , los que la aumentan. En el caso del Al^{3+} , Cr^{3+} e In^{3+} se puede apreciar un desplazamiento de la longitud de onda en el pico de emisión máximo, donde estos tres metales emiten a 445 nm, a diferencia de los demás que lo hacen a 415 nm.

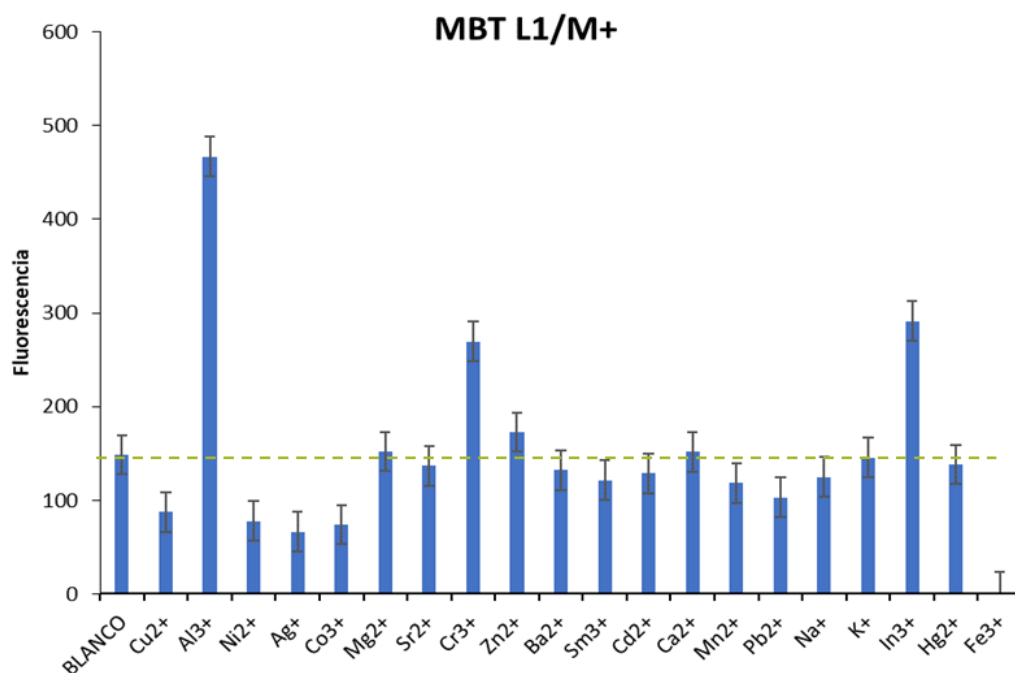


Fig. 4.5: MBT para el ligante L^1 [0.1 mM] en MeOH; donde Al^{3+} , Cr^{3+} e In^{3+} emiten a 445 nm y los restantes a 415 nm

4.2.2 Efecto del tiempo en la emisión de fluorescencia

Durante las mediciones de fluorescencia, se observó un cambio apreciable en la intensidad de fluorescencia del Cr^{3+} conforme transcurrió el tiempo. Para conocer si el tiempo afectó la emisión de fluorescencia del ligante L^1 , se realizó la medición de la fluorescencia a 310 nm respecto al tiempo (por 30 minutos) con un tubo fotomultiplicador (PMT, por sus siglas en inglés) de 9, adicionándose volúmenes de solución de Cr^{3+} . Para ello se midió la fluorescencia del ligante sin presencia del metal (2.5 mL) y posteriormente se realizó una medición para cada adición de volumen de Cr^{3+} (100, 200, 300, 400 y 500 μL). Los resultados obtenidos se muestran en la **Fig. 4.6**.

De acuerdo con el comportamiento presentado en la gráfica de la **Fig. 4.6**, se puede observar que la emisión de fluorescencia se estabilizó aproximadamente a los 600 segundos (10 minutos). Sin embargo, dado que el solvente utilizado fue MeOH (el cuál tiende a evaporarse rápidamente), se estableció que el tiempo que se le daría a cada muestra para tomar las mediciones de fluorescencia sería de 300 segundos (5 minutos).

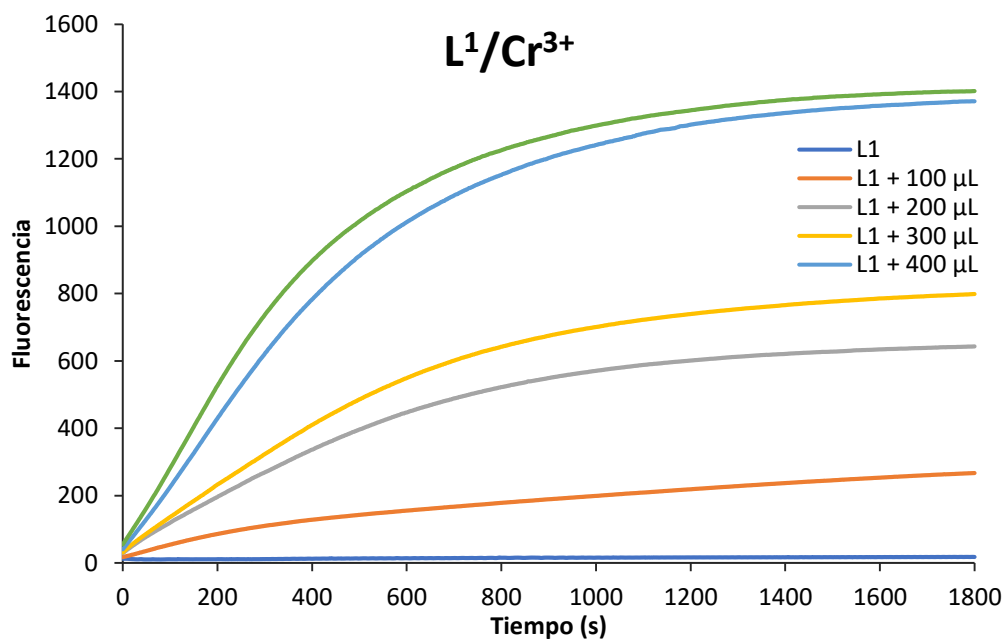


Fig. 4.6: Efecto del tiempo en la emisión de fluorescencia para el ligante L^1 (0.1 mM) en presencia de distintos volúmenes de solución de Cr^{3+} (1.0 mM)

4.2.3 Pruebas de titulación

La valoración o titulación es un método de análisis químico cuantitativo que se utiliza para determinar la concentración máxima de un reactivo (metal) que puede ser cuantificado a partir de un reactivo cuya concentración es conocida (ligante). Debido a que las medidas de volumen desempeñan un papel fundamental en las titulaciones, se le conoce también como análisis volumétrico.

4.2.3.1 Titulación con Al^{3+}

Dado que el Al^{3+} resultó tener un cambio apreciable (aumento) en la fluorescencia del ligante L^1 , se realizaron titulaciones espectrofotométricas en donde la intensidad de la emisión fluorescente se midió para cada adición sucesiva de Al^{3+} a L^1 (0.1 mM).

La intensidad del pico se mejoró considerablemente para el metal Al^{3+} , por lo tanto, la emisión de fluorescencia alrededor de 445 nm aumentó linealmente al incrementar las concentraciones de Al^{3+} (0.0 mM a 0.142 mM), a partir de la cual se alcanzó la saturación y comenzó a disminuir la fluorescencia, tal como se muestra en la **Fig. 4.7** y **Fig. 4.8**.

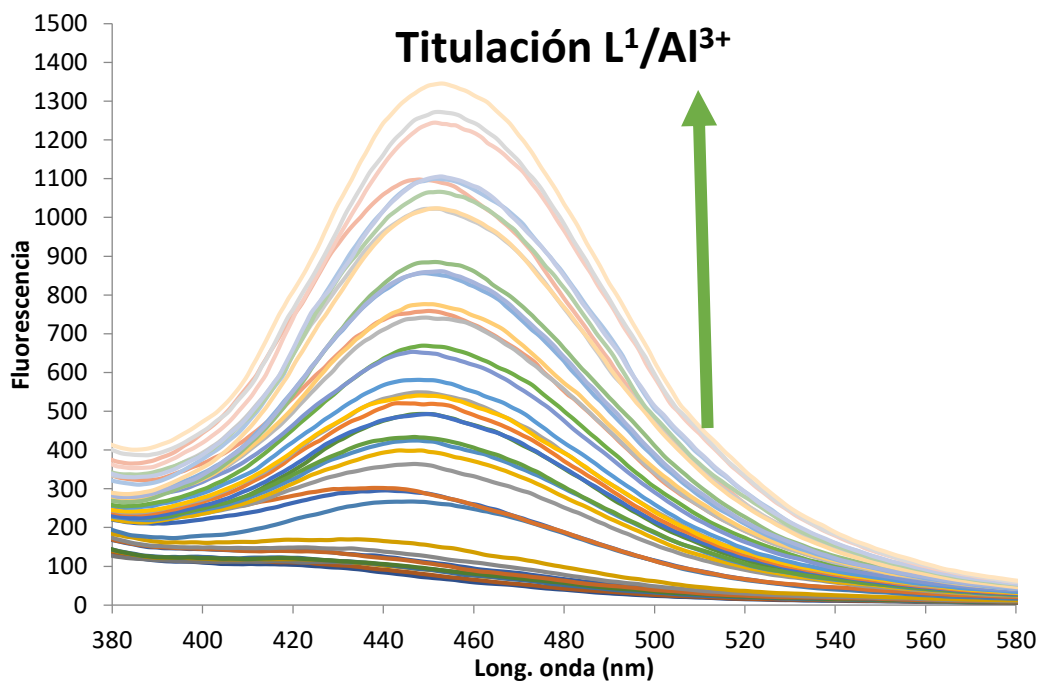


Fig. 4.7: Espectro de fluorescencia para estudios de titulación del ligante L^1 en MeOH (0.1 mM) con Al^{3+}

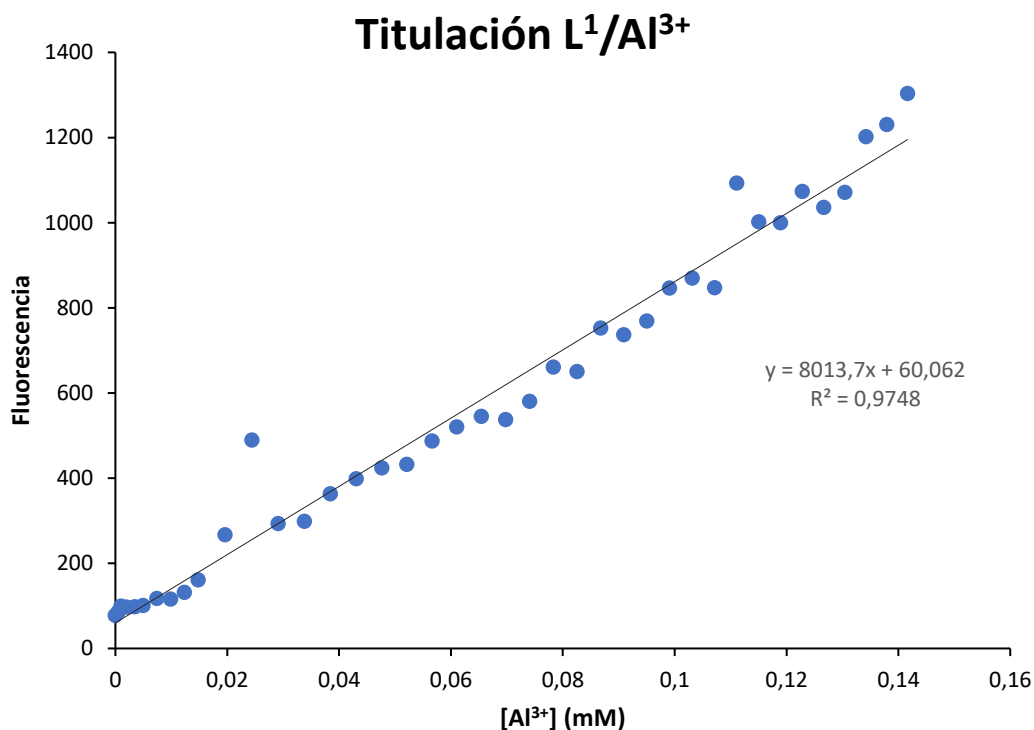


Fig. 4.8: Titulación del ligante L¹ en MeOH (0.1 mM) con Al³⁺ (desde 0.0 hasta 0.142 mM)

4.2.3.2 Titulación con Cr³⁺

Al igual que el Al³⁺, el Cr³⁺ resultó tener un cambio apreciable en el incremento de la fluorescencia del ligante L¹, por lo que se realizaron titulaciones espectrofotométricas en donde la intensidad de la emisión fluorescente fue cuantificada para cada adición sucesiva de Cr³⁺ a L¹ (0.1 mM).

La intensidad del pico de fluorescencia se mejoró considerablemente para el metal Cr³⁺, por ello, la emisión de la fluorescencia (alrededor de 445 nm) aumentó linealmente por el incremento de las concentraciones de Cr³⁺ (0.0 mM a 0.087 mM), a partir de la cual se alcanzó la saturación y comenzó a disminuir la fluorescencia, tal como se muestra en la **Fig. 4.9** y **Fig. 4.10**.

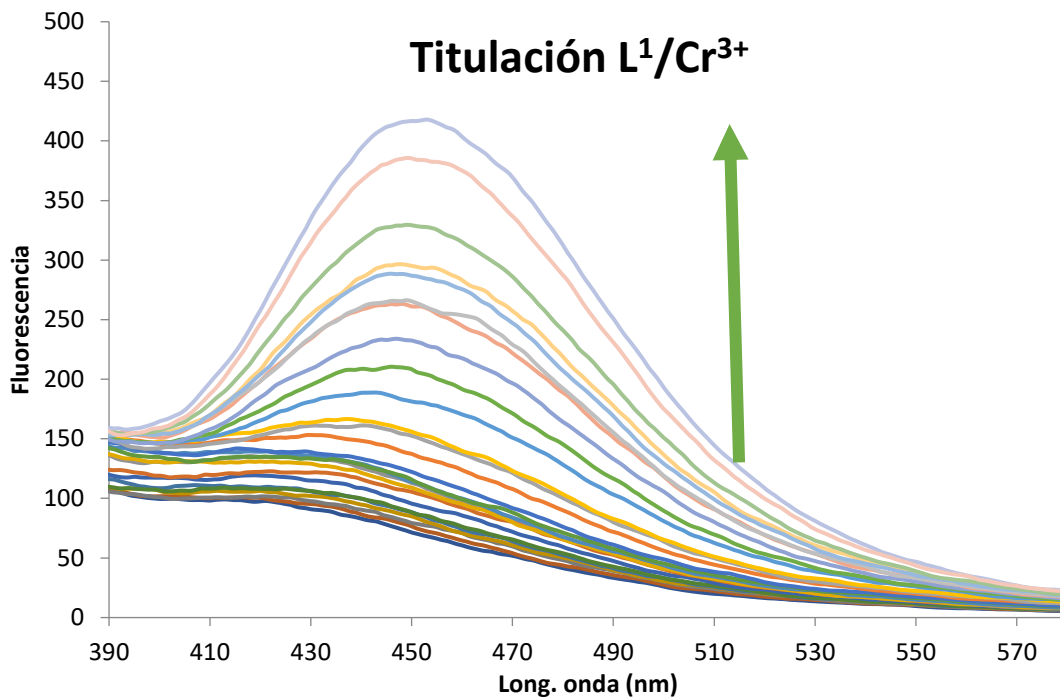


Fig. 4.9: Espectro de fluorescencia para estudios de titulación del ligante L^1 en MeOH (0.1 mM) con Cr^{3+}

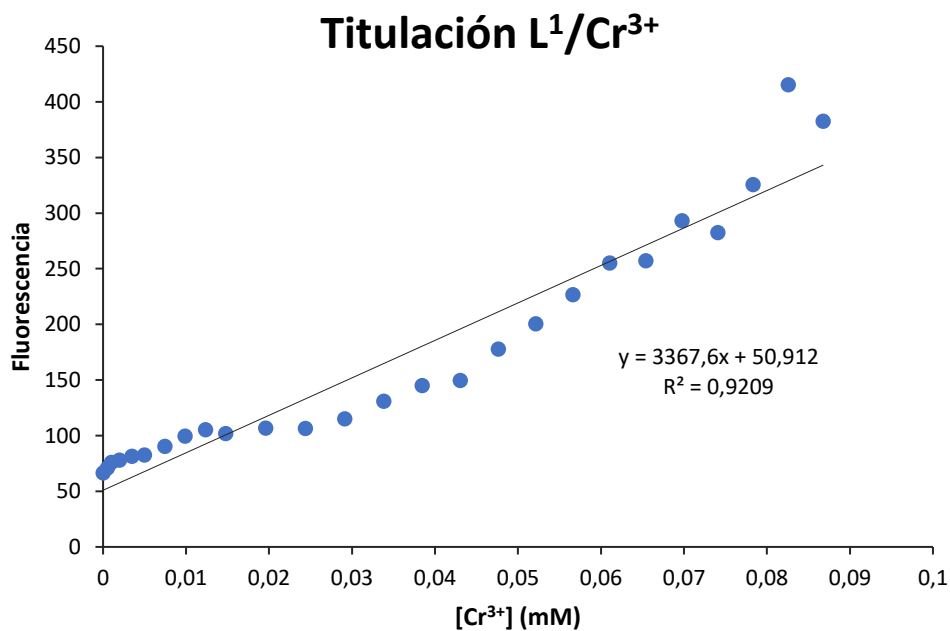


Fig. 4.10: Titulación del ligante L^1 en MeOH (0.1 mM) con Cr^{3+} (desde 0.0 hasta 0.087 mM)

4.2.3.3 Titulación con In^{3+}

Al igual que el Al^{3+} y el Cr^{3+} , el In^{3+} incrementó la fluorescencia del ligante L^1 , por lo que se realizaron titulaciones espectrofotométricas de 10.0 en 10.0 μL , en donde la intensidad de emisión fluorescente fue medida para cada adición sucesiva de In^{3+} a L^1 (0.1 mM).

En la **Fig. 4.11** y **Fig. 4.12**, se aprecia que la intensidad del pico se mejoró considerablemente para In^{3+} , por lo tanto, la emisión de fluorescencia alrededor de 450 nm aumentó linealmente con el incremento de las concentraciones de In^{3+} (0.0 mM a 0.132 mM), a partir de la cual se alcanzó la saturación comenzando a disminuir la fluorescencia.

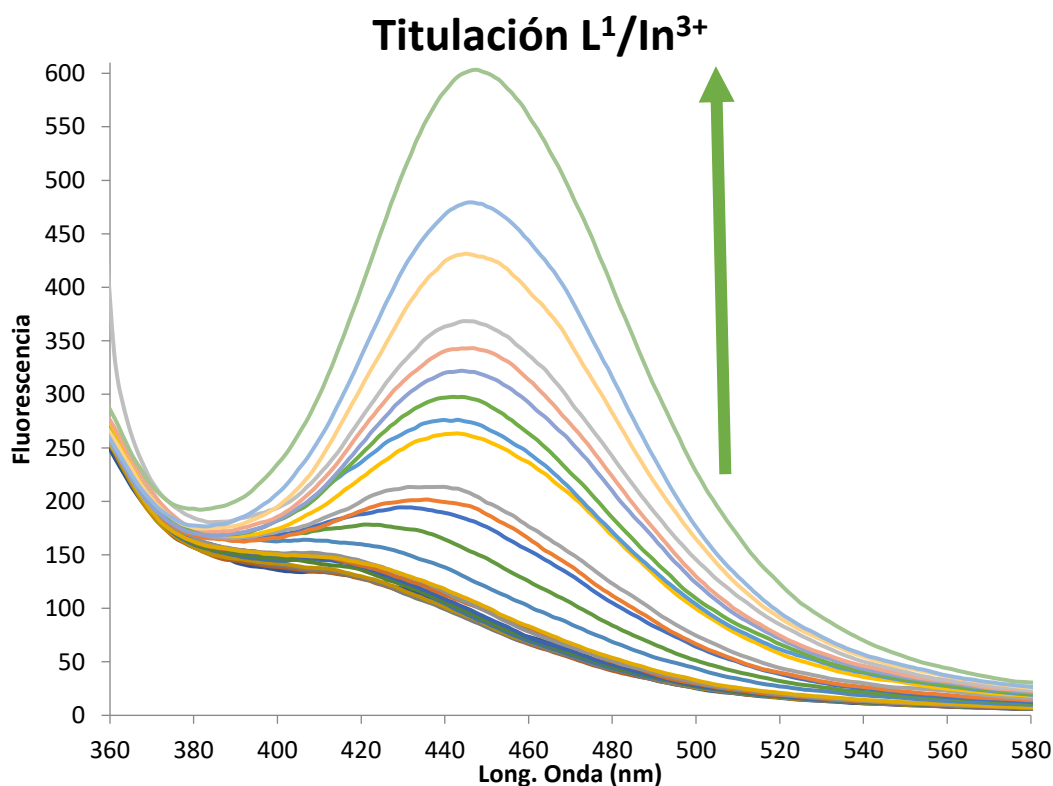


Fig. 4.11: Espectro de fluorescencia para estudios de titulación del ligante L^1 en MeOH (0.1 mM) con In^{3+}

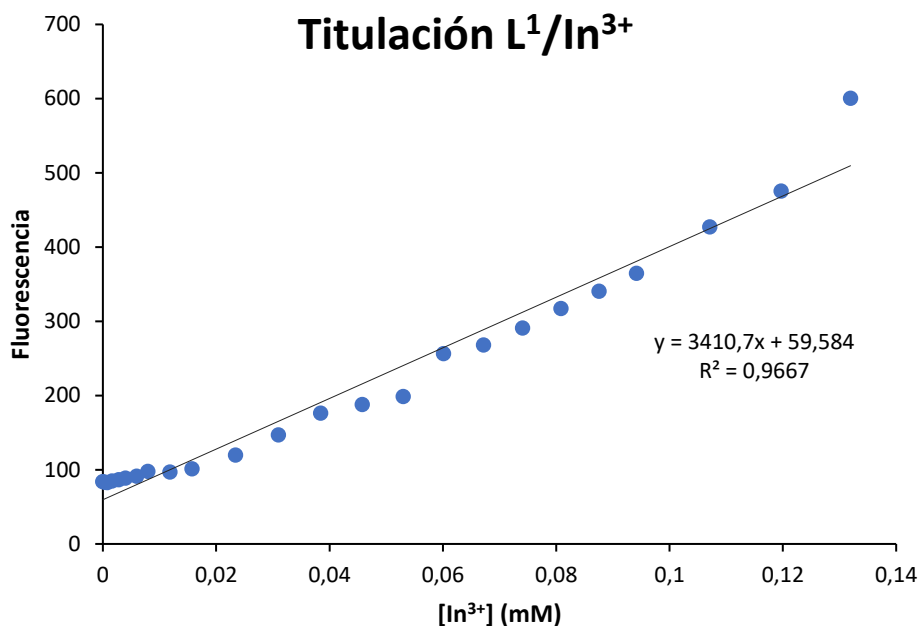


Fig. 4.12: Titulación del ligante L¹ en MeOH (0.1 mM) con In³⁺ (desde 0.0 hasta 0.132 mM)

4.2.4 Pruebas de estequiometría mediante el método gráfico de Job

El método de Job se realiza para determinar la estequiometría mediante la cual se aprecia la interacción entre el ligante y el metal, se realiza normalmente mediante medidas discontinuas, mezclando alícuotas de dos disoluciones equimolares (misma concentración) de metal y ligante hasta un volumen determinado. De este modo la concentración total suma de la del metal y el ligante se mantiene siempre constante, variando las fracciones molares del metal y del ligante (omitiendo el número de moles del disolvente). El gráfico de Job es una representación de la variación de una propiedad química en función de las diversas fracciones molares del metal y el ligante (en este caso, intensidad de fluorescencia). Esta gráfica presenta un máximo (o un mínimo) en la posición que indica la relación estequiométrica de la interacción entre ligante:metal. Así, si el máximo se sitúa a una fracción molar de 0.5, indica una interacción del tipo 1:1, mientras que máximos situados a 0.67 indican estequiometría del tipo 2:1 [78].

4.2.4.1 Gráfico de Job del ligante L¹/Al³⁺

La relación estequiométrica en la que se combina el ligante L¹ y el Al³⁺ se analizó mediante la medición de la emisión de la intensidad fluorescente para cada relación estequiométrica. En la **Fig. 4.13**, se obtuvo un gráfico de Job, el cual se realizó preparando una solución de Al³⁺ (1.0 mM) y una de L¹ (1.0 mM). Para obtener la estequiometría se mantuvo fijo el volumen en la celda (3.0 mL). En cada celda se agregó primero el porcentaje correspondiente a la solución del ligante L¹ y posteriormente, el porcentaje correspondiente a la solución de Al³⁺. Los porcentajes de Al³⁺ en las celdas fueron: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, y 100%.

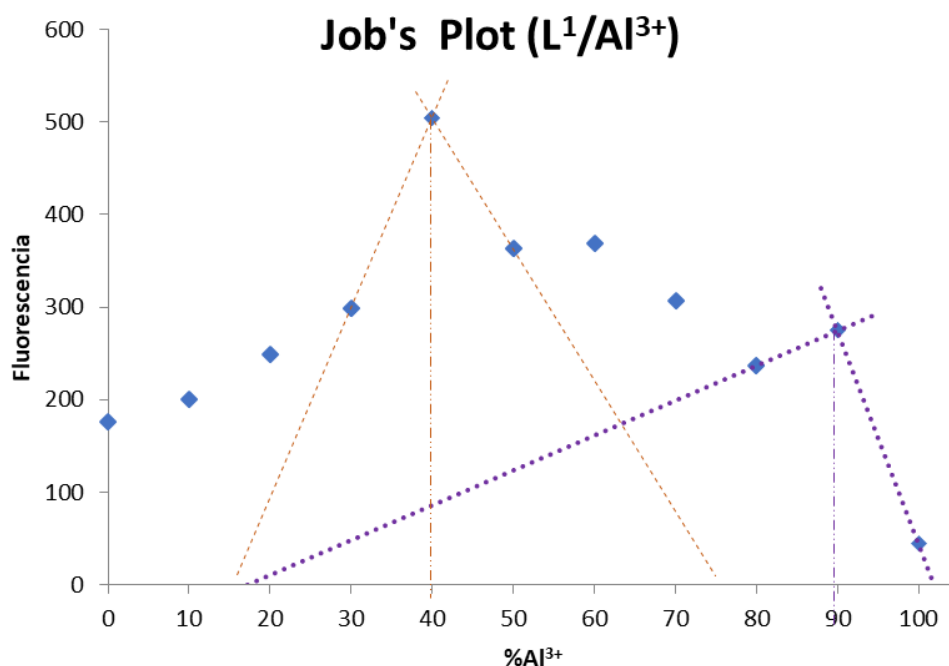


Fig. 4.13: Estequiometría mediante el gráfico de Job para el ligante L¹ Vs. Al³⁺ en MeOH

La estequiometría resultante del L¹ con Al³⁺ fue de 2:1, de acuerdo con la **Fig. 4.13** y con la **Tabla 4.2**.

Tabla 4.2: Estequiometría del ligante L¹ y M³⁺, respecto con los porcentajes de volumen en las celdas de cada uno.

Estequiometría (L ¹ : M ³⁺)	%L ¹	%M ³⁺
0:1	0.00	100.00
1:1	50.00	50.00
1:2	33.33	66.67
1:3	25.00	75.00
1:4	20.00	80.00
1:5	16.67	83.33
1:6	14.29	85.71
1:7	12.50	87.50
1:8	11.11	88.89
1:9	10.00	90.00

4.2.4.2 Gráfico de Job del ligante L¹/Cr³⁺

Para el caso del Cr³⁺, la relación estequiométrica en la que se combina con el ligante L¹ también se analizó mediante la medición de la emisión de la intensidad fluorescente para cada relación estequiométrica. El gráfico de Job (**Fig. 4.14**), el cual fue realizado preparando una solución de Cr³⁺ (1.0 mM) y una de L¹ (1.0 mM) se utiliza para obtener la estequiometría, manteniendo fijo el volumen en la celda (3.0 mL). En cada celda se agrega primero el porcentaje correspondiente a la solución del ligante L¹ y posteriormente, el porcentaje correspondiente a la solución de Cr³⁺. Los porcentajes de Cr³⁺ en las celdas fueron: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, y 100%.

La estequiometría resultante del ligante L¹ con Cr³⁺ fue 1:2.

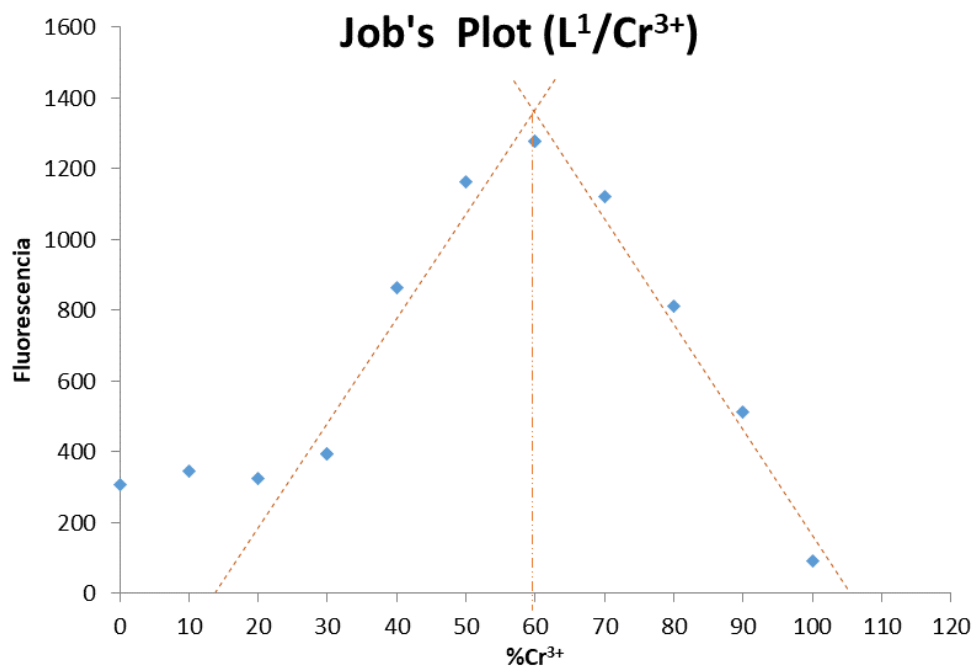


Fig. 4.14: Estequiometría mediante el gráfico de Job para el ligante L¹ Vs. Cr³⁺ en MeOH

4.2.4.3 Gráfico de Job del ligante L¹/In³⁺

Finalmente, para el caso del In³⁺, la relación estequiométrica en la que se combinó el ligante L¹ también se analizó mediante la medición de la emisión de la intensidad fluorescente para cada relación estequiométrica. El gráfico de Job (**Fig. 4.15**), se realizó preparando una solución de In³⁺ (1.0 mM) y una de ligante L¹ (1.0 mM). Para obtener la estequiometría se mantuvo fijo el volumen en la celda (3.0 mL). En cada celda se agregó primero el porcentaje correspondiente a la solución de L¹ y posteriormente el porcentaje correspondiente a la solución de In³⁺. Los porcentajes de In³⁺ en las celdas fueron: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, y 100%. La estequiometría resultante del ligante L¹ respecto con el In³⁺ fue de 1:2.

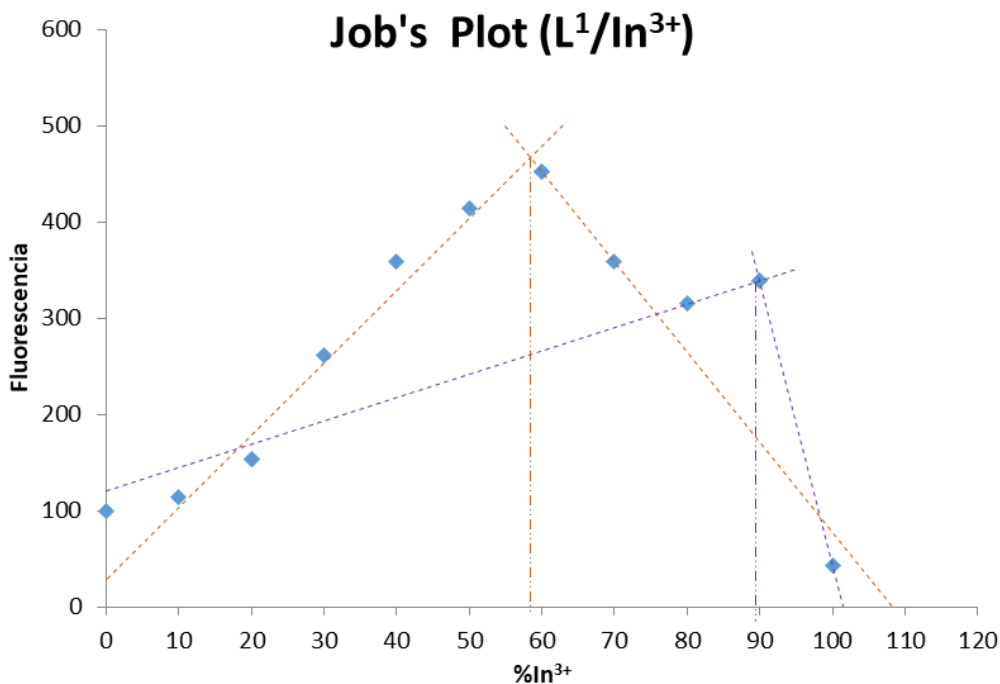


Fig. 4.15: Estequiometría mediante el gráfico de Job para el ligante L¹ Vs. In³⁺ en MeOH

4.2.5 Pruebas de interferencia con otros metales

Para el estudio de las posibles interferencias de otros metales en el sistema ligante:metal selectivo, se realizó de acuerdo con el procedimiento de la técnica del Metal Binding Test (MBT, por sus siglas en inglés) mencionada con anterioridad, variando únicamente el sistema inicial. Esto fue, que partiendo de una solución, la cual contenía una fracción molar del ligante y otra fracción del metal para el cual resultó selectivo (de acuerdo a lo determinado en el gráfico de Job), se añadieron diversos metales de manera discontinua con el objetivo de comparar la intensidad de fluorescencia y/o longitud de onda y de esa manera, poder identificar la presencia o no de interferencias. Lo anterior se realizó con la finalidad de poder anticipar los cambios en la medición de fluorescencia al aplicarse en las muestras en agua real, la cual pudiera tener metales que podrían interferir en el sistema deseado.

4.2.5.1 Interferencia del ligante L¹/Al³⁺/M⁺

La interferencia del ligante L¹/Al³⁺ con otros metales se midió en presencia de una variedad de ellos: Cd²⁺, Ni²⁺, Sr²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, K⁺, Cu²⁺, Sm³⁺, Ag⁺, Na⁺, Ba²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, In³⁺ y Ca²⁺; los cuales se combinaron con el ligante L¹/Al³⁺ en una concentración 0.1 mM del metal contenida en 2.0 mL de ligante L¹/Al³⁺ (0.2 : 0.1 mM). Las pruebas de interferencia se realizaron en MeOH, igual que en las pruebas anteriores. Los resultados de las interferencias para el L¹/Al³⁺ en MeOH se presentan en la **Fig. 4.16**. Como se puede apreciar, la mayoría de los metales exhibió una intensidad de fluorescencia similar entre ellos, siendo el Cu²⁺ y el Fe³⁺ los metales que presentaron una disminución en la fluorescencia propia del ligante L¹/Al³⁺.

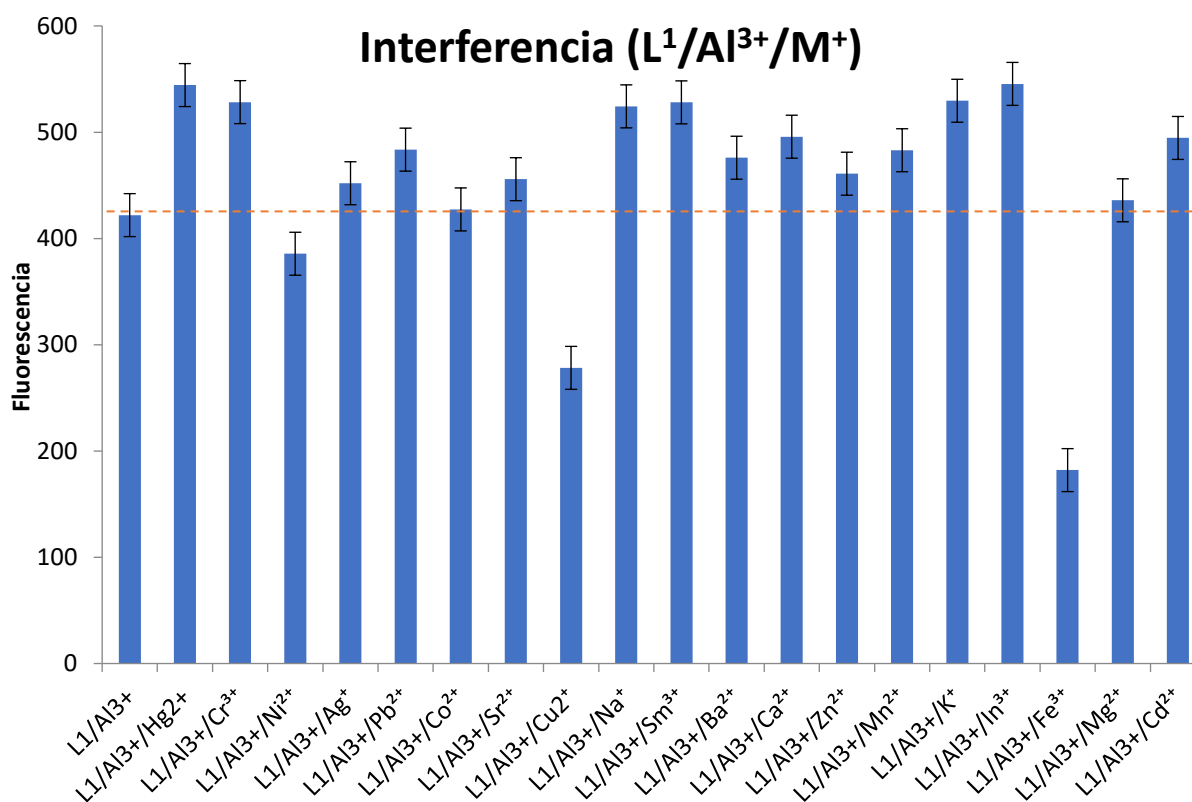


Fig. 4.16: Interferencia con diversos metales (0.1 mM) para el ligante L¹/Al³⁺ [0.2 : 0.1 mM] en MeOH

4.2.5.2 Interferencia del ligante L¹/Cr³⁺/Mⁿ⁺

La interferencia del ligante L¹/Cr³⁺ con otros metales fue medida en presencia de una variedad de ellos: Cd²⁺, Ni²⁺, Sr²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, K⁺, Cu²⁺, Sm³⁺, Ag⁺, Na⁺, Ba²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, In³⁺ y Ca²⁺; los cuales se combinaron con el ligante L¹/Cr³⁺ en una concentración 0.2 mM del metal en 2.0 mL del ligante L¹/Cr³⁺ (0.1 : 0.2 mM). Las pruebas de interferencia se realizaron en MeOH, al igual que en las pruebas anteriores.

Los resultados de las interferencias para el L¹/Cr³⁺ en MeOH se presentan en la **Fig. 4.17**. Como se puede apreciar, la mayoría de los metales exhibieron una fluorescencia similar entre ellos, siendo el Hg²⁺, el que presentó un aumento en la fluorescencia propia del ligante L¹/Cr³⁺ y, para el Cu²⁺ y el Fe³⁺, se presentó una disminución en la fluorescencia.

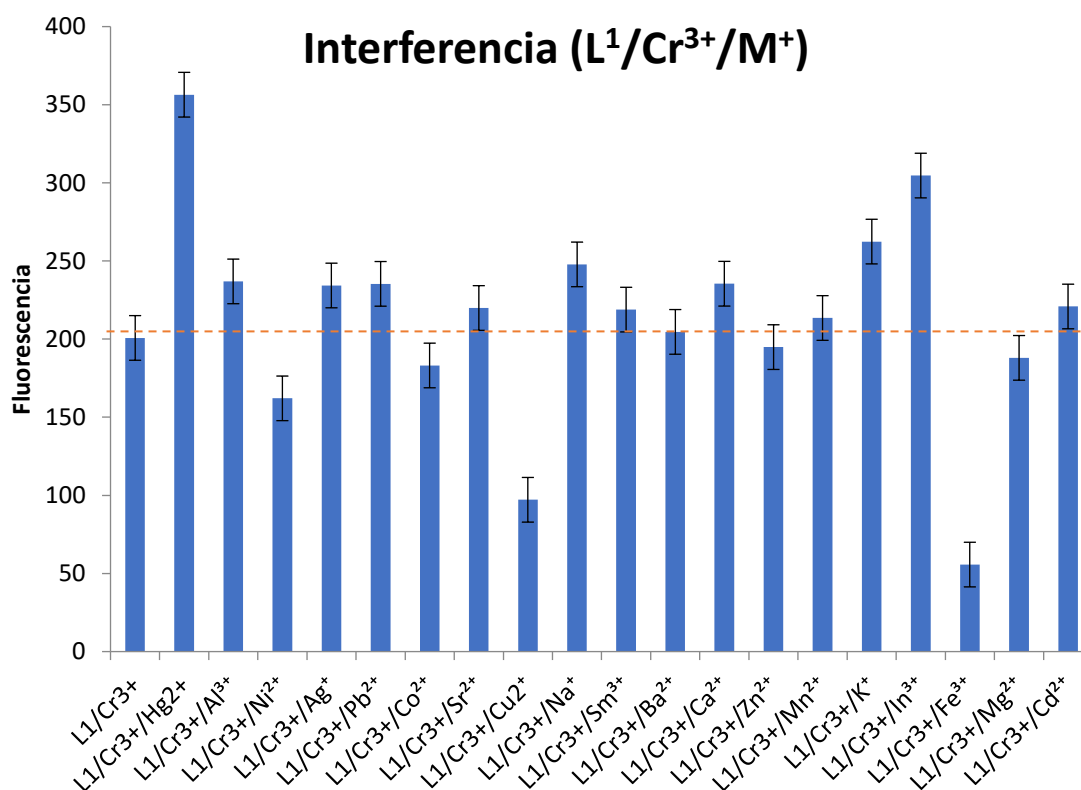


Fig. 4.17: Interferencia con diversos metales (0.2 mM) para el ligante L¹/Cr³⁺ [0.1:0.2 mM] en MeOH

4.2.5.3 Interferencia del ligante L¹/In³⁺/Mⁿ⁺

La interferencia del ligante L¹/In³⁺ con otros metales se midió en presencia de una variedad de ellos: Cd²⁺, Ni²⁺, Sr²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, K⁺, Cu²⁺, Sm³⁺, Ag⁺, Na⁺, Ba²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Al³⁺ y Ca²⁺; los cuales se combinaron con el L¹/In³⁺ con una concentración 0.2 mM de metal en 2.0 mL del ligante L¹/In³⁺ (0.1 : 0.2 mM). Las pruebas de interferencia se realizaron en MeOH, al igual que en las pruebas anteriores.

Los resultados de las interferencias para el ligante L¹/In³⁺ en MeOH se presentan en la **Fig. 4.18**. Como se puede apreciar, la mayoría de los metales exhibió una fluorescencia similar entre ellos correspondiente al ligante L¹/In³⁺, siendo el Fe³⁺ y el Ni²⁺.

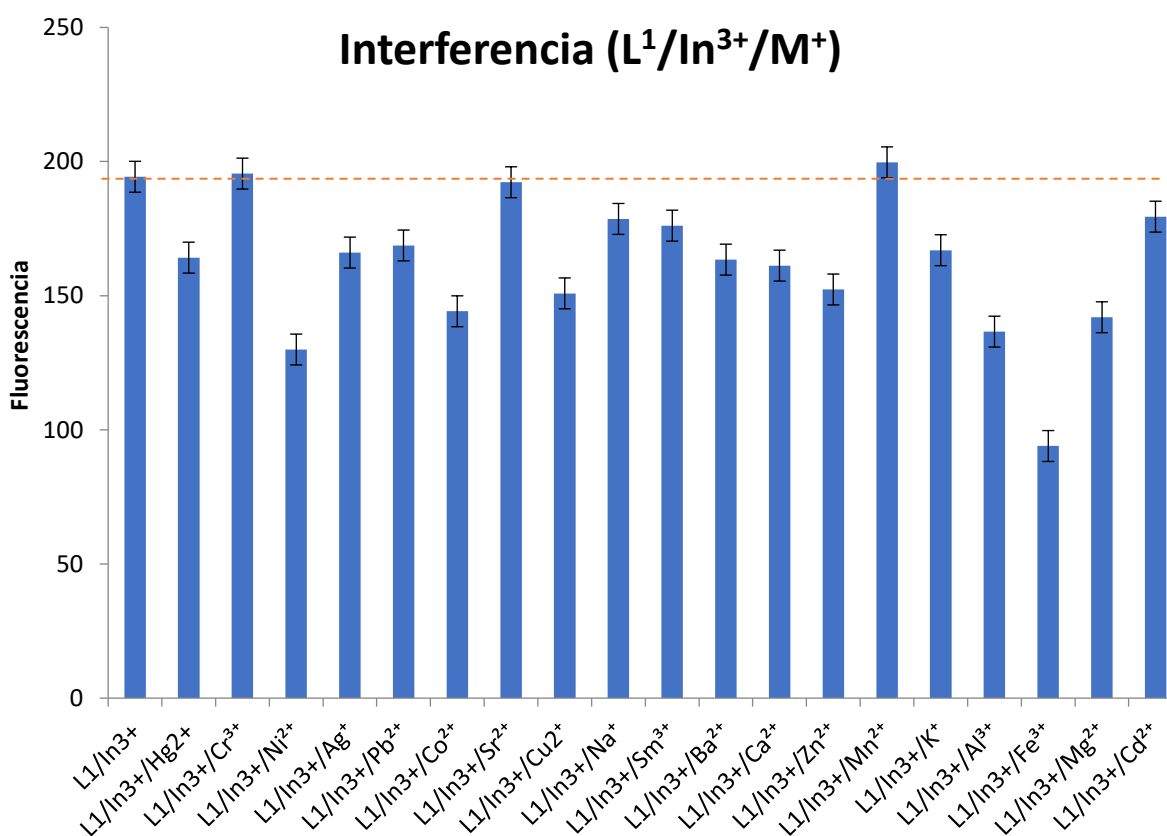


Fig. 4.18: Interferencia con diversos metales (0.2 mM) para el ligante L¹/In³⁺ [0.1 : 0.2 mM] en MeOH

4.3 Diseño del sistema de filtración basado en un quimiosensor

Con la finalidad de poder emplear el ligante sintetizado (quimiosensor) como un filtro que pudiera ser utilizado para la detección y remoción de metales de aguas residuales, se realizó una prueba preliminar a escala laboratorio y con agua contaminada sintéticamente con metales para poder establecer a futuro las condiciones óptimas para el desarrollo de un sistema de filtración con capacidad mejorada de remoción y detección de metales.

Dado que fueron 3 metales para los que este ligante L¹ fue selectivo (Al³⁺, Cr³⁺ e In³⁺), se utilizaron 3 filtros, uno para cada metal. Con la finalidad de estructurar el filtro, se colocó un soporte universal al que se fijó una pipeta Pasteur de vidrio desechable por medio de una pinza de tres dedos y bajo esta se colocó un vial de vidrio para que pudiera recolectar el volumen filtrado, tal como se muestra en el esquema de la **Fig. 3.4**, y con las dimensiones y parámetros especificados en la **Tabla 4.3**.

Tabla 4.3: Dimensiones y parámetros del sistema de filtración con ligante L¹ para los metales selectivos

	Filtro para Al ³⁺	Filtro para Cr ³⁺	Filtro para In ³⁺
Altura de la columna (cm)	7.94	8.03	8.04
Diámetro interno de la columna superior (mm)	5.60	5.70	5.60
Diámetro externo de la columna superior (mm)	6.60	6.70	7.00
Altura del cartucho de filtrado (cm)	2.04	2.02	2.04
Altura columna inferior (cm)	6.65	6.60	6.56
Diámetro interno de la columna inferior (mm)	0.80	0.85	0.90
Diámetro externo de la columna inferior (mm)	1.34	1.35	1.38
Altura total del filtro (cm)	14.59	14.63	14.60
Volumen a filtrar (mL)	3.00	3.00	3.00
Tiempo de filtrado (hrs)	12.00	12.00	12.00

De acuerdo con el esquema de la **Fig. 3.4** y, a su vez, con los parámetros y con las dimensiones de la **Tabla 4.3**, se montó un sistema de filtración a escala laboratorio. Este sistema de filtración, como ha sido mencionado con anterioridad, consistió de 3 filtros, cada uno con el aspecto que se muestra en la **Fig. 4.19 a**.

Cada filtro consistió de una columna de vidrio, la cual contenía un cartucho de filtrado. Este cartucho de filtrado se realizó con una capa inferior de algodón esterilizado, 20.0 mg de gel de sílice, 50.0 mg de ligante L¹, 20.0 mg de gel de sílice y una capa superior de algodón esterilizado; tal como se aprecia en la **Fig. 4.19 b**, cuidando que estuviera bien compactado hasta el fondo de la columna superior.

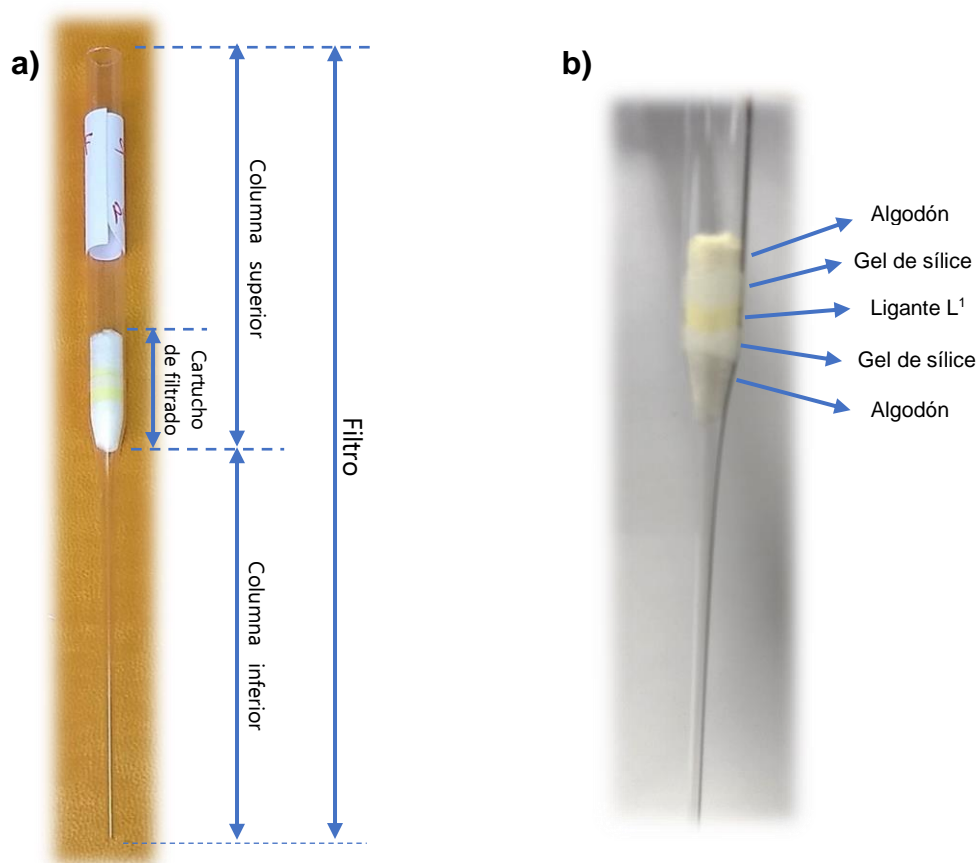


Fig. 4.19: **a)** Filtro con ligante L¹ para Al³⁺, Cr³⁺ e In³⁺; **b)** Acercamiento al cartucho de filtrado, donde se pueden apreciar las capas de gel de sílice (color blanco) y del ligante L¹ (color amarillo), así como de algodón en los extremos superior e inferior.

Las muestras de agua a filtrar, fueron preparadas disolviendo, por separado, nitratos de Al^{3+} , Cr^{3+} e In^{3+} en agua destilada, con la finalidad de contaminarlas sintéticamente con estos metales. El volumen total a filtrar por cada metal, fue de 3.0 mL. Las concentraciones en cada filtro variaron dependiendo la relación estequiométrica con la que interactuó el ligante con cada metal (obtenidas en los gráficos de Job). Sin embargo, dado que por sí solas, las soluciones metálicas no presentan fluorescencia alguna que pueda servir para una posterior cuantificación de remoción, fue necesario añadir un fluorocromo que sirviera como un sistema de detección fluorescente (quimiosensor), en este caso, el ligante L^1 .

Para el filtro de Al^{3+} , el cual presentó una estequiometría 2:1 ($\text{L}^1:\text{Al}^{3+}$), se preparó una solución de agua destilada contaminada sintéticamente con Al^{3+} (2.0 mM; 3.0 mL). Una vez que se tuvo esta solución sin filtrar, se tomaron 100.0 μL de esa solución y se añadieron a una celda de fluorescencia, la cual contenía 2.0 mL de una solución de ligante L^1 en MeOH (0.2 mM). De esta manera, la concentración del ligante L^1 en la celda de fluorescencia fue de 0.2 mM con 0.1 mM de Al^{3+} , con el propósito de mantener la estequiometría. Una vez que se midió (con filtro de 310 nm y PMT 11) la intensidad de fluorescencia inicial y fue comparada con la intensidad de fluorescencia del ligante sin presencia de metal, se procedió a filtrar la muestra.

El tiempo de filtrado fue de aproximadamente 12.0 hrs entre la toma de muestra inicial y la toma de muestra final (después de pasar por el filtro). Nuevamente, se tomaron 100.0 μL de la solución recolectada en el vial (después de pasar por el filtro) y se añadieron a una celda de fluorescencia, la cual contenía 2.0 mL de una solución del ligante L^1 en MeOH (0.2 mM). De esta manera, la concentración del ligante L^1 en la celda de fluorescencia fue de 0.2 mM (igual a la inicial), con el propósito de mantener las mismas condiciones de ligante, variando únicamente la concentración de Al^{3+} ; la cual disminuyó.

En la **Fig. 4.20**, se muestran las intensidades de fluorescencia antes de filtrar la solución contaminada sintéticamente y después de ser filtrada. En la gráfica se puede apreciar que la intensidad de fluorescencia una vez filtrada disminuyó respecto a la intensidad inicial, lo que corrobora la adsorción del Al^{3+} en el filtro con el ligante L^1 .

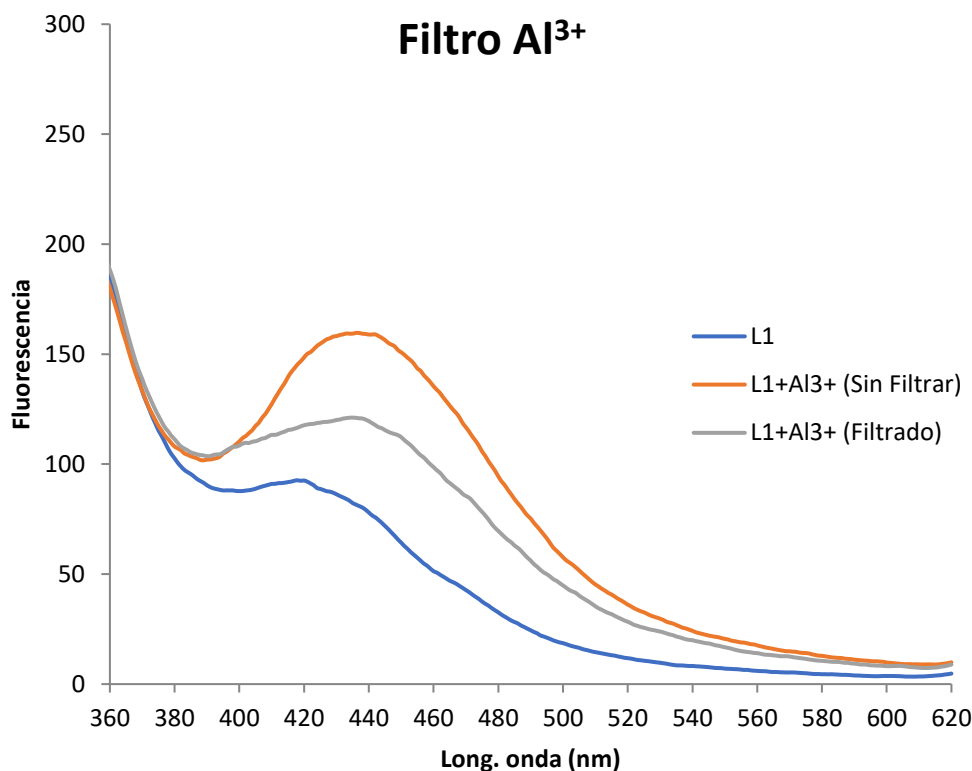


Fig. 4.20: Espectro de fluorescencia del ligante L^1 con Al^{3+} antes de ser filtrado y después de ello.

Para el sistema de filtración de Cr^{3+} e In^{3+} , dado que ambos metales tienen la misma estequiometría ($1:2$; L^1/M^{3+}), las concentraciones de los metales en las soluciones a filtrar fueron de 4.0 mM en 3.0 mL de agua destilada. Para el sistema de detección en fluorescencia, se tomaron 100.0 μ L de esas soluciones sin filtrar, y se añadieron a 2.0 mL de una solución en MeOH del ligante L^1 (0.1 mM), con la finalidad de obtener una concentración de M^{3+} de 0.2 mM, respetando la estequiometría obtenida. Así mismo, una vez comparada con la fluorescencia del ligante L^1 por sí sola, se procedió a filtrar ambas muestras bajo las mismas condiciones que con el Al^{3+} , es decir, dejando pasar 12.0 hrs. entre la toma de la muestra inicial y la muestra final.

Al tomar la muestra final, nuevamente se tomaron 100.0 μ L de cada solución metálica recolectada en los viales respectivos, y se añadieron a una celda de fluorescencia para

proceder a la medición de la intensidad de fluorescencia con la misma concentración y volumen del ligante L¹ que la utilizada en la medición fluorescente inicial. Lo anterior se realizó con la finalidad de comparar la variación de la fluorescencia debido a la disminución de la concentración de cada metal después de ser adsorbido en el sistema de filtración de ligante L¹.

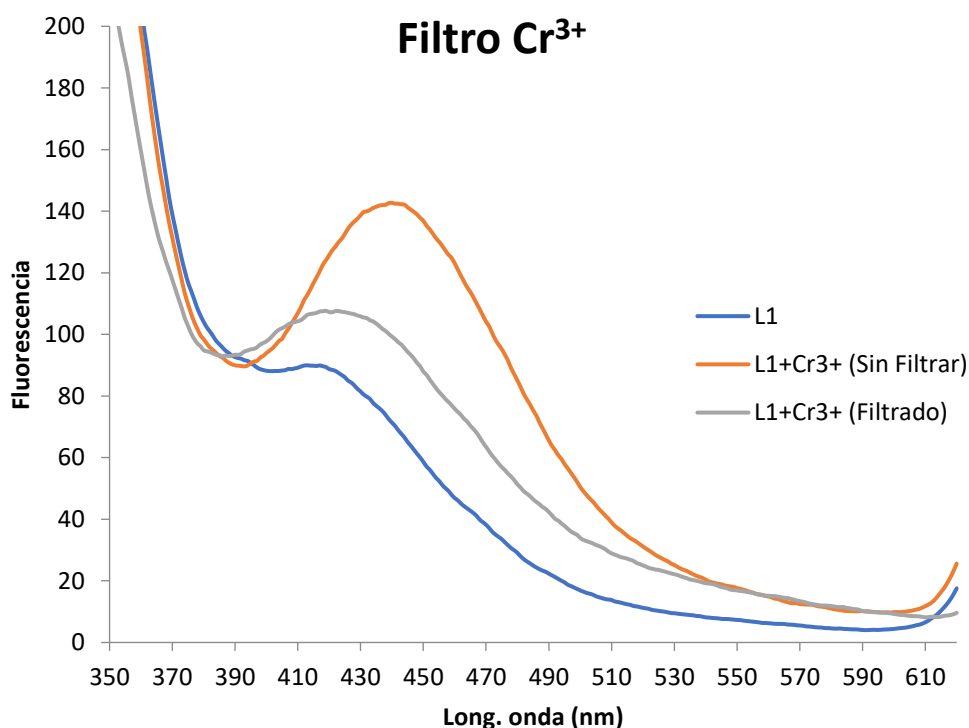


Fig. 4.21: Espectro de fluorescencia del ligante L¹ con Cr³⁺ antes de ser filtrado y después de ello.

En la **Fig. 4.21** y **Fig. 4.22**, se muestran los espectros de fluorescencia obtenidos para los sistemas de filtración de Cr³⁺ e In³⁺, respectivamente. En ambas gráficas, es posible observar la disminución de la concentración de ambos metales respecto con las tomas iniciales; tal y como sucedió para el Al³⁺.

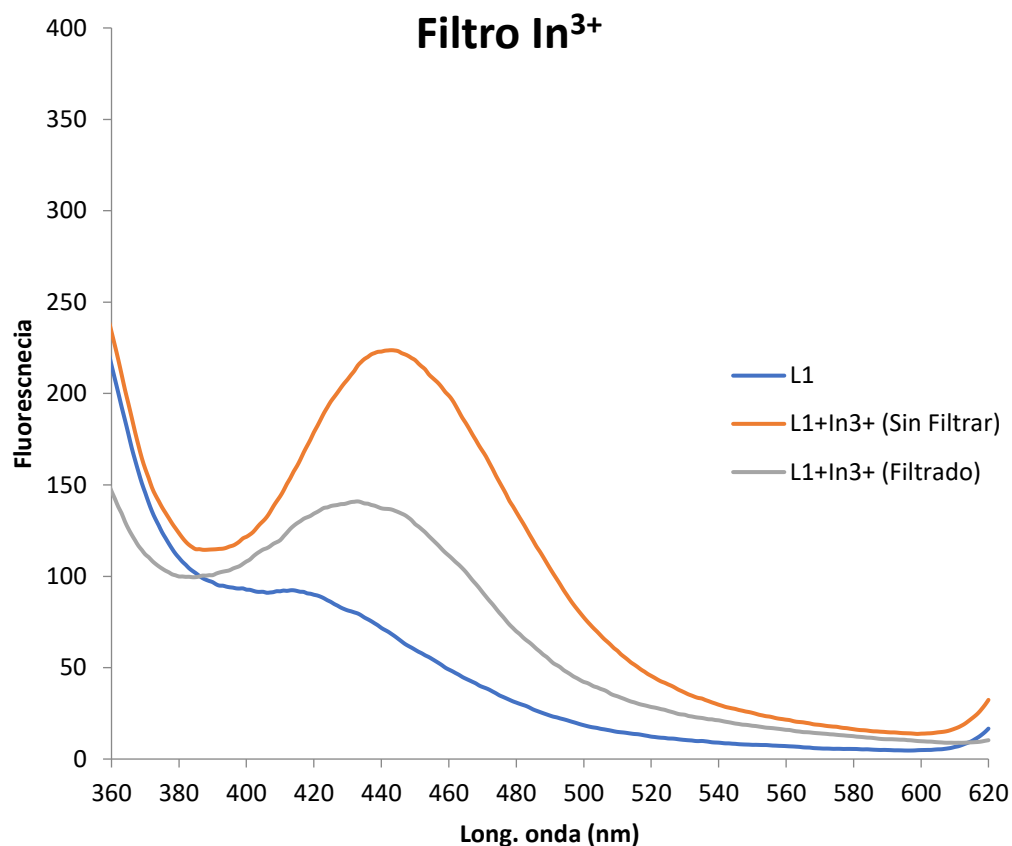


Fig. 4.22: Espectro de fluorescencia del ligante L¹ con In³⁺ antes de ser filtrado y después de ello.

Tabla 4.4: Porcentajes de remoción de metales mediante el uso del quimiosensor (ligante) L¹ como filtro, partiendo de la concentración inicial y final del metal

Metal (M ³⁺)	[M ³⁺] inicial (mM)	[M ³⁺] final (mM)	%Remoción
Al ³⁺	2.0	1.4	30%
Cr ³⁺	4.0	2.6	35%
In ³⁺	4.0	2.4	40%

Las intensidades de fluorescencia final e inicial para cada filtro o metal, pueden ser relacionadas con sus respectivos cambios de concentración; a partir de lo anterior, en la **Tabla 4.4**, se muestran los cambios de concentración respecto a sus porcentajes de remoción o disminución en la intensidad de fluorescencia que se presentaron en los gráficos anteriores para cada filtro.

Observando estos porcentajes, es posible concluir que el ligante sintetizado, el cual, actúa como filtro para la remoción de metales, presentó una mayor remoción de metal presente en agua contaminada sintéticamente para el In^{3+} (40%), seguido del Cr^{3+} (35%) y el Al^{3+} (30%).

El diseño de este sistema de filtración fue realizado como experimentación a pequeña escala, con el objetivo de obtener un antecedente tanto de metodología experimental como de diseño para un posterior escalamiento a futuro. El sistema de filtración a escala laboratorio se empleó de manera vertical y con ayuda de la fuerza de gravedad para poder llevar a cabo la remoción de los metales con el cartucho de filtrado; sin embargo, para poder llevar este sistema de filtración a una escala mayor, se planteó la idea de poder utilizarlo de manera horizontal con la finalidad de manejar volúmenes mayores de muestras de aguas y con un mayor control a través de bombas y válvulas de paso.

El diseño propuesto para un futuro escalamiento se representa en la **Fig. 4.23**, en la que se puede apreciar la posición horizontal del sistema y el uso de bombas y válvulas de paso, tal y como se mencionó con anterioridad. El volumen que se plantea inicialmente para el influente contaminado con metal es de 5.0 L, así mismo, para el cartucho de filtrado se propone aumentar la cantidad del ligante L^1 hasta 5.0 g, respetando las proporciones del cartucho de filtrado respecto al gel de sílice. Como la cantidad de ligante será mayor dentro del cartucho de filtrado, se espera que la adsorción/remoción del metal aumente considerablemente, por lo que es importante regenerar, de alguna manera, el ligante L^1 para poder darle un segundo uso, así como poder recuperar el metal removido con la finalidad de poder corroborar la concentración final del efluente después de pasar por el cartucho de filtrado; por esta razón, se propone a su vez un sistema de retrolavado

mediante el paso en dirección contraria (línea anaranjada en la **Fig. 4.23**) de una solución ácida dentro de este sistema de filtración con la finalidad de poder regenerar el ligante L^1 y remover así el metal adsorbido en el cartucho de filtrado.

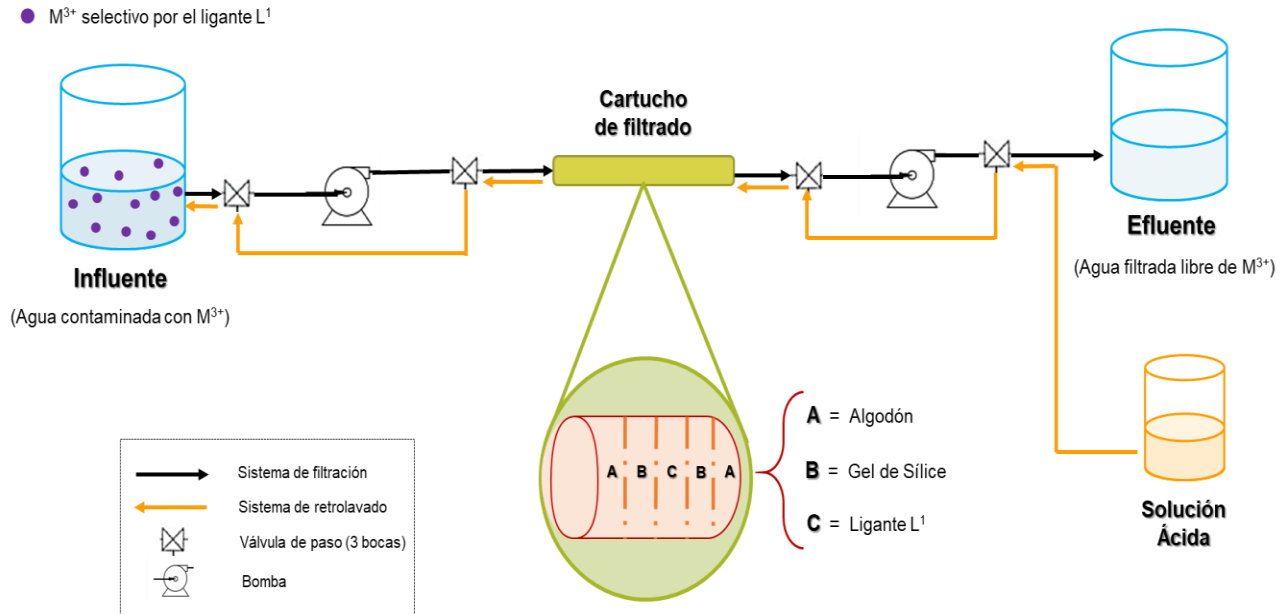
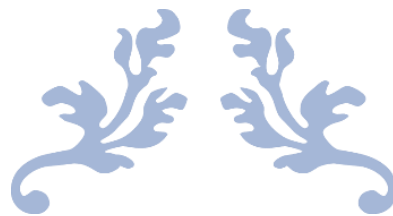


Fig. 4.23: Esquema del sistema de filtración y retrolavado propuesto para una mayor escala, a partir del cartucho de filtrado.



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Respecto con la hipótesis planteada al inicio de este trabajo experimental, podemos concluir que el ligante sintetizado, el cual funciona como quimiosensor, también puede actuar efectivamente como un filtro para Al^{3+} , Cr^{3+} e In^{3+} , en aguas sintéticamente contaminadas, logrando una disminución en la concentración de estos metales, así como también puede proporcionar un sistema de detección fluorescente para poder cuantificar la concentración de estos metales.

En este trabajo, el ligante L^1 fue sintetizado y caracterizado, así mismo, este ligante fue utilizado como quimio-sensor para la detección en fluorescencia de Al^{3+} , Cr^{3+} e In^{3+} , presentando en los 3 casos, un aumento en la intensidad de fluorescencia. Así mismo, se obtuvieron las estequiometrías mediante las cuales se interrelacionan con L^1 ; con base en estudios de titulación y gráficos de Job. Estas estequiometrías $\text{L}^1:\text{M}^{3+}$, fueron 2:1 para $\text{L}^1:\text{Al}^{3+}$, y 1:2, tanto para $\text{L}^1:\text{Cr}^{3+}$ como para $\text{L}^1:\text{In}^{3+}$. De igual manera, se obtuvo que para el sistema $\text{L}^1:\text{Al}^{3+}$, la presencia de Cu^{2+} y Fe^{3+} interfirieron en la medición de fluorescencia disminuyéndola, en el caso del sistema $\text{L}^1:\text{Cr}^{3+}$, la presencia de Hg^{2+} aumentó la intensidad de fluorescencia y la presencia de Cu^{2+} y Fe^{3+} la disminuyeron; y, por último, para el sistema $\text{L}^1:\text{In}^{3+}$, la presencia de Ni^{2+} y Fe^{3+} disminuyeron la intensidad de fluorescencia del sistema.

Este ligante sintetizado, logró emplearse satisfactoriamente como filtro soportado en gel de sílice y algodón, dentro de un sistema de filtración. Los resultados obtenidos mostraron que las soluciones contaminadas sintéticamente con estos 3 metales para los que L^1 fue selectivo, disminuyeron su concentración (Al^{3+} de 2.0 a 1.4 mM, Cr^{3+} de 4.0 a 2.6 mM, e In^{3+} de 4.0 a 2.4 mM) al estar en contacto con el filtro en un sistema de filtración/adsorción.

5.2 Recomendaciones

Durante este trabajo experimental surgieron algunas recomendaciones a seguir para una futura investigación, con la finalidad de poder ampliar el alcance de este sistema de filtración/detección; las cuales son mencionadas a continuación:

- Realizar estudios fluorescentes de titulación y estequiometría respecto con las interferencias presentadas en cada sistema ligante $L^1 : M^{3+}$, con el propósito de conocer cómo se relacionan con el sistema anterior de manera particular.
- Realizar pruebas con muestras reales contaminadas provenientes de efluentes de alguna industria particular, para corroborar su aplicación a gran escala.
- Escalar este sistema de filtración, de acuerdo al esquema propuesto (**Fig. 4.23**), así como regenerar el ligante L^1 a través del retrolavado ácido.



REFERENCIAS



REFERENCIAS

1. Kumar, V., et al., *Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses*. Chemosphere, 2019. **236**: p. 124364.
2. Dickinson, A.W., et al., *Heavy metal pollution and co-selection for antibiotic resistance: A microbial palaeontology approach*. Environment International, 2019. **132**: p. 105117.
3. Sawut, R., et al., *Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in the vegetable bases of northwest China*. Science of The Total Environment, 2018. **642**: p. 864-878.
4. Crapper, D.R., S.S. Krishnan, and A.J. Dalton, *Brain aluminum distribution in Alzheimers disease and experimental neurofibrillary degeneration*. Science, 1973. **180**(4085): p. 511-513.
5. Nayak, P., *Aluminum: Impacts and disease*. Environmental Research, 2002. **89**(2): p. 101-115.
6. Walton, J.R., *An aluminum-based rat model for Alzheimer's disease exhibits oxidative damage, inhibition of PP2A activity, hyperphosphorylated tau, and granulovacuolar degeneration*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2007. **101**(9): p. 1275-1284.
7. House, E., et al., *Aluminium, iron, zinc and copper influence the in vitro formation of amyloid fibrils of A beta(42) in a manner which may have consequences for metal chelation therapy in Alzheimer's disease*. Journal of Alzheimers Disease, 2004. **6**(3): p. 291-301.
8. Exley, C., et al., *A role for the body burden of aluminium in vaccine-associated macrophagic myofasciitis and chronic fatigue syndrome*. Medical Hypotheses, 2009. **72**(2): p. 135-139.
9. Radhakrishnan, K., P. Panneerselvam, and S. Sivanesan, *Turn-On fluorescence sensor based detection of heavy metal ion using carbon dots@ graphitic-carbon*

- nitride nanocomposite probe*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019: p. 112204.
10. Yang, C.D., et al., *A new highly copper-selective fluorescence enhancement chemosensor based on BODIPY excitable with visible light and its imaging in living cells*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2016. **224**: p. 110-117.
 11. Sen, B., et al., *A rhodamine-based 'turn-on' Al³⁺ ion-selective reporter and the resultant complex as a secondary sensor for F⁻ ion are applicable to living cell staining*. Dalton Transactions, 2015. **44**(18): p. 8708-8717.
 12. You, G.R., et al., *Experimental and theoretical studies for sequential detection of copper(II) and cysteine by a colorimetric chemosensor*. Tetrahedron, 2016. **72**(6): p. 875-881.
 13. Maurya, P.K., et al., *Bioaccumulation and potential sources of heavy metal contamination in fish species in River Ganga basin: Possible human health risks evaluation*. Toxicology Reports, 2019. **6**: p. 472-481.
 14. Balamurugan, R., J.-H. Liu, and B.-T. Liu, *A review of recent developments in fluorescent sensors for the selective detection of palladium ions*. Coordination Chemistry Reviews, 2018. **376**: p. 196-224.
 15. Henderson, R.K., et al., *Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review*. Water Research, 2009. **43**(4): p. 863-881.
 16. Gao, B., D. Zhang, and Y. Li, *Synthesis and photoluminescence properties of novel Schiff base type polymer-rare earth complexes containing furfural-based bidentate Schiff base ligands*. Optical Materials, 2018. **77**: p. 77-86.
 17. Özdemir, Ö., *Synthesis and characterization of a new diimine Schiff base and its Cu²⁺ and Fe³⁺ complexes: Investigation of their photoluminescence, conductance, spectrophotometric and sensor behaviors*. Journal of Molecular Structure, 2019. **1179**: p. 376-389.
 18. Xiong, W., et al., *Biological consequences of environmental pollution in running water ecosystems: A case study in zooplankton*. Environmental Pollution, 2019. **252**: p. 1483-1490.

19. Amin, M.T., A.A. Alazba, and U. Manzoor, *A Review of Removal of Pollutants from Water/Wastewater Using Different Types of Nanomaterials*. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014. **2014**: p. 1-24.
20. Ong, C.N., *Water reuse, emerging contaminants and public health: state-of-the-art analysis*. *International Journal of Water Resources Development*, 2015. **32**(4): p. 514-525.
21. Akcay, H., A. Oguz, and C. Karapire, *Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments*. *Water Research*, 2003. **37**(4): p. 813-822.
22. Naidu, R., et al., *Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management*. *Chemosphere*, 2016. **154**: p. 350-7.
23. Akbar, H., et al., *Determination of heavy metal ions in vegetable samples using a magnetic metal-organic framework nanocomposite sorbent*. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2015. **32**(5): p. 725-736.
24. Wang, P., et al., *Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact*. *Science of The Total Environment*, 2019. **695**: p. 133893.
25. Wang, Z., X. Liu, and H. Qin, *Bioconcentration and translocation of heavy metals in the soil-plants system in Machangqing copper mine, Yunnan Province, China*. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019. **200**: p. 159-166.
26. Mahato, M., et al., *Assessment of Mine Water Quality Using Heavy Metal Pollution Index in a Coal Mining Area of Damodar River Basin, India*. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2017. **99**(1): p. 54-61.
27. Chen, M., et al., *Distribution and ecological risks of heavy metals in river sediments and overlying water in typical mining areas of China*. *Marine Pollution Bulletin*, 2019. **146**: p. 893-899.
28. Szollosi-Moța, A., et al., *Heavy Metals Removal From Mining Drainage Acid Water By Use Of Natural Zeolites*. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 2017. **16**(6): p. 1383-1388.

29. Chalkley, R., et al., *Macroalgae as spatial and temporal bioindicators of coastal metal pollution following remediation and diversion of acid mine drainage*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019. **182**: p. 109458.
30. Rashed, M.N., et al., *Removal Of Heavy Metals From Wastewater By Chemically Activated Sewage Sludge*. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 2017. **16**(7): p. 1531-1542.
31. Chu, W.-L., et al., *Heavy metal pollution in Antarctica and its potential impacts on algae*. *Polar Science*, 2019. **20**: p. 75-83.
32. Khazaal, S.H., et al., *Study the level of Some Heavy Metals in Water of Lake Habbaniyah in Al-Anbar-Iraq*. *Energy Procedia*, 2019. **157**: p. 68-74.
33. Huang, Y., et al., *Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation*. *Separation and Purification Technology*, 2016. **158**: p. 124-136.
34. Bai, J., et al., *Arsenic and heavy metals pollution along a salinity gradient in drained coastal wetland soils: Depth distributions, sources and toxic risks*. *Ecological Indicators*, 2019. **96**: p. 91-98.
35. Zhao, Y., et al., *Study of heavy metal pollution, ecological risk and source apportionment in the surface water and sediments of the Jiangsu coastal region, China: A case study of the Sheyang Estuary*. *Marine Pollution Bulletin*, 2018. **137**: p. 601-609.
36. Abdel Gawad, S.S., *Concentrations of heavy metals in water, sediment and mollusk gastropod, *Lanistes carinatus* from Lake Manzala, Egypt*. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 2018. **44**(2): p. 77-82.
37. Aghabozorgi Nafchi, M. and A. Chamani, *Physiochemical factors and heavy metal pollution, affecting the population abundance of *Coenobita scaevola**. *Marine Pollution Bulletin*, 2019. **149**: p. 110494.
38. Vardhan, K.H., P.S. Kumar, and R.C. Panda, *A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives*. *Journal of Molecular Liquids*, 2019. **290**: p. 111197.
39. Qin, J.-c. and Z.-y. Yang, *Ratiometric fluorescent probe for Al³⁺ based on coumarin derivative in aqueous media*. *Analytical Methods*, 2015. **7**(5): p. 2036-2040.

40. Xia, S., et al., *A novel sensitive fluorescent turn-on probe for rapid detection of Al³⁺ and bioimaging*. Rsc Advances, 2015. **5**(7): p. 5244-5249.
41. Li, X.-M., et al., *A Rhodamine-based fluorescent sensor for chromium ions and its application in bioimaging*. Chinese Chemical Letters, 2017. **28**(6): p. 1258-1261.
42. Alahmad, W., et al., *Chromium speciation using paper-based analytical devices by direct determination and with electromembrane microextraction*. Analytica Chimica Acta, 2019. **1085**: p. 98-106.
43. Biswas, P., et al., *Biosensor for detection of dissolved chromium in potable water: A review*. Biosensors and Bioelectronics, 2017. **94**: p. 589-604.
44. Huerta-José, D.S., et al., *Novel insight of indium(III) complex of N, N'-bis(salicylidene)ethylenediamine as chemo-sensor for selective recognition of HSO₄⁻ and hemolytic toxicity (Red Blood Cells) studies: Experimental and theoretical studies*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019. **293**: p. 357-365.
45. Kim, C. and J.B. Chae, *A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Detecting Indium(III) with a Low Detection Limit and its Application*. Journal of Fluorescence, 2018. **28**(6): p. 1363-1370.
46. Cho, H., J.B. Chae, and C. Kim, *A thiophene-based blue-fluorescent emitting chemosensor for detecting indium (III) ion*. Inorganic Chemistry Communications, 2018. **97**: p. 171-175.
47. Liao, Z.-C., et al., *A simple structure fluorescent chemosensor for high selectivity and sensitivity of aluminum ions*. Dyes and Pigments, 2013. **97**(1): p. 124-128.
48. Liu, Y.-W., C.-H. Chen, and A.-T. Wu, *A turn-on and reversible fluorescence sensor for Al³⁺ ion*. Analyst, 2012. **137**(22): p. 5201-5203.
49. Liu, C.-j., et al., *Novel optical selective chromone Schiff base chemosensor for Al³⁺ ion*. Journal of Luminescence, 2015. **158**: p. 172-175.
50. Zhou, J.-A., et al., *An 1,3,4-oxadiazole-based OFF-ON fluorescent chemosensor for Zn²⁺ in aqueous solution and imaging application in living cells*. Dalton Transactions, 2012. **41**(35): p. 10626-10632.
51. Zhou, C., Y. Song, and Y. Li, *A novel highly sensitive and selective fluorescent sensor for imaging mercury(II) in living cells*. Rsc Advances, 2014. **4**(63): p. 33614-33618.

52. Zhao, Y., et al., *Highly Sensitive and Selective Colorimetric and Off-On Fluorescent Chemosensor for Cu²⁺ in Aqueous Solution and Living Cells*. Analytical Chemistry, 2009. **81**(16): p. 7022-7030.
53. Zhang, J.F., et al., *Pyrophosphate-Selective Fluorescent Chemosensor Based on 1, 8-Naphthalimide-DPA-Zn(II) Complex and Its Application for Cell Imaging*. Organic Letters, 2011. **13**(19): p. 5294-5297.
54. Yu, C., et al., *"Off-On" based fluorescent chemosensor for Cu²⁺ in aqueous media and living cells*. Talanta, 2011. **85**(3): p. 1627-1633.
55. Yang, Y., et al., *A ratiometric colorimetric and fluorescent chemosensor for rapid detection hydrogen sulfide and its bioimaging*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2014. **203**: p. 596-601.
56. O'Hara, P., C. Engelson, and W. Peter, *Turning on the Light: Lessons from Luminescence*. Journal of Chemical Education, 2005. **82**: p. 49.
57. Agarwal, C. and E. Prasad, *Detection of Cu(II) and NO by 'on-off' aggregation in poly(aryl ether) dendron derivatives*. New Journal of Chemistry, 2012. **36**(9): p. 1859-1865.
58. Peng, C.-F., et al., *Fluorescence sensor based on glutathione capped CdTe QDs for detection of Cr³⁺ ions in vitamins*. Food Science and Human Wellness, 2018. **7**(1): p. 71-76.
59. Kim, S., et al., *Salicylimine-Based Fluorescent Chemosensor for Aluminum Ions and Application to Bioimaging*. Inorganic Chemistry, 2012. **51**(6): p. 3597-3602.
60. Ding, W.-H., et al., *A tetrazole-based fluorescence "turn-on" sensor for Al(III) and Zn(II) ions and its application in bioimaging*. Dalton Transactions, 2014. **43**(17): p. 6429-6435.
61. Park, H.M., et al., *Fluorescent: chemosensor based-on naphthol-quinoline for selective detection of aluminum ions*. Tetrahedron Letters, 2011. **52**(43): p. 5581-5584.
62. Jiang, Y., et al., *A New Fluorescence Turn-On Probe for Aluminum(III) with High Selectivity and Sensitivity, and its Application to Bioimaging*. Chemistryopen, 2015. **4**(3): p. 378-382.

63. Ghaderpoori, M., et al., *Heavy metals analysis and quality assessment in drinking water – Khorramabad city, Iran*. Data in Brief, 2018. **16**: p. 685-692.
64. Gupta, V.K., et al., *A highly selective colorimetric and turn-on fluorescent chemosensor based on 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol for the detection of aluminium(III) ions*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2015. **209**: p. 15-24.
65. Dey, S., et al., *Development of highly selective chemosensor for Al³⁺: Effect of substituent and biological application*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2015. **215**: p. 196-205.
66. Ye, X.-P., et al., *A highly sensitive, single selective, fluorescent sensor for Al³⁺ detection and its application in living cell imaging*. Journal of Luminescence, 2014. **155**: p. 180-184.
67. Qin, J.-c., et al., *Fluorescent sensor for selective detection of Al³⁺ based on quinoline-coumarin conjugate*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014. **133**: p. 38-43.
68. Shoorra, S.K., A.K. Jain, and V.K. Gupta, *A simple Schiff base based novel optical probe for aluminium (III) ions*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2015. **216**: p. 86-104.
69. Jeong, J.W., B.A. Rao, and Y.-A. Son, *Rhodamine-chloronicotinaldehyde-based "OFF-ON" chemosensor for the colorimetric and fluorescent determination of Al³⁺ ions*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2015. **208**: p. 75-84.
70. Zhou, D., et al., *Research of a highly selective fluorescent chemosensor for aluminum(III) ions based on photoinduced electron transfer*. Journal of Molecular Structure, 2015. **1079**: p. 315-320.
71. Fan, L., et al., *4-(8'-Hydroxyquinolin-7'-yl)methyleneimino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyazole as a fluorescent chemosensor for aluminum ion in acid aqueous medium*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2014. **205**: p. 249-254.
72. Fang, L., et al., *A novel method for the sequential removal and separation of multiple heavy metals from wastewater*. Journal of Hazardous Materials, 2018. **342**: p. 617-624.

73. Tran, H.N., et al., *Adsorption mechanism of hexavalent chromium onto layered double hydroxides-based adsorbents: A systematic in-depth review*. Journal of Hazardous Materials, 2019. **373**: p. 258-270.
74. Fiyadh, S.S., et al., *Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes*. Journal of Cleaner Production, 2019. **230**: p. 783-793.
75. Joseph, L., et al., *Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review*. Chemosphere, 2019. **229**: p. 142-159.
76. Awual, M.R., et al., *Efficient detection and adsorption of cadmium(II) ions using innovative nano-composite materials*. Chemical Engineering Journal, 2018. **343**: p. 118-127.
77. Da'na, E., *Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review*. Microporous and Mesoporous Materials, 2017. **247**: p. 145-157.
78. Otero, B.R., *Estudio estructural y dinámico de sistemas organizados mediante sondas fluorescentes*. 2007: Universidade de Santiago de Compostela, Servizo de Publicacións e Intercambio Científico.