



Estudio de propiedades fotofísicas de sensores del tipo bis-fluorofóricos y su aplicación en la detección de iones metálicos

Study of photophysical properties of bis-fluorophoreic type sensors and their application in the detection of metal ions

Aguilar-Martínez Xiomara Elizabeth ¹, Martínez-Quiroz Marisela ¹⁻², Oropeza-Guzmán Mercedes Teresita ¹

¹Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Mesa de Otay, CP 22500, Tijuana, Baja California, México

²CETYS Universidad, Centro de Innovación y Diseño, Escuela de Ingeniería Av. CETYS Universidad No. 4 Fracc. El Lago, CP 22210, Tijuana, Baja California, México.

Autor de correspondencia: Xiomara Elizabeth Aguilar-Martínez, Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Mesa de Otay, CP 22500, Tijuana, Baja California, México. E-mail: xiomaraeam@gmail.com. ORCID: 0000-0001-5238-9351.

Recibido: 12 de Abril del 2019 **Aceptado:** 25 de Septiembre del 2019 **Publicado:** 30 de Septiembre del 2019

Resumen. - Las ciudades industrializadas como Tijuana desechan gran cantidad de agua con contenido de elementos metálico, resultado de los subproductos, que representan un riesgo para la salud. Una alternativa propuesta es el uso de sensores químicos basados en diferentes mecanismos. El enfoque de este proyecto es el estudio de macromoléculas bis-o-aminobenzamida, como sensores selectores de iones metálicos con aplicación en el tratamiento de aguas residuales. Se estudió una serie de cinco compuestos bis-o-aminobenzamidas como sensores químicos capaces de seleccionar y coordinar con metales disueltos en el agua, además de poder remover estos metales en presencia del coagulante natural Pectina la cual fue extraída de la penca del nopal. Para ello se preparó distintas concentraciones de los cinco compuestos, se seleccionó la más adecuada para los análisis y se puso en contacto con soluciones de distintos iones. Los compuestos y su coordinación fueron evaluados por espectroscopias de fluorescencia, UV-Visible y potencial Zeta. Además, se obtuvo micrografías SEM a la remoción obtenida. Los cinco sensores evaluados presentan distintas intensidades de fluorescencia, al estar en contacto con algunos iones metálicos se formaba una coordinación que abate la emisión de fluorescencia. Se estudiaron las propiedades fluorescentes en solución variando la concentración de ligando y se realizó el estudio de su interacción con diferentes metales de interés ambiental. Se determinó la influencia de la naturaleza de la cadena central de interconexión en las propiedades fluorescentes de la biblioteca estudiada. Estos ligandos presentan características fluorescentes interesantes, lo que les confiere un valor potencial como sensores para metales, presentando una sensibilidad para el ion Cu^{+2} en todos los casos.

Palabras clave: Sensor; Fluorofórico; Iones; Metales; Agua.

Abstract. - Industrialized cities like Tijuana dispose of a large amount of water with metallic elements content, as a result of by-products, which represent a health risk. A proposed alternative is the use of chemical sensors based on different mechanisms. The focus of this project is the study of bis-o-aminobenzamide macromolecules, as metal ion selector sensors with application in wastewater treatment. A series of five bis-o-aminobenzamide compounds were studied as chemical sensors capable of selecting and coordinating with metals dissolved in water, in addition to being able to remove these metals in the presence of the natural coagulant Pectin, which was extracted from the penca of the nopal. For this, different concentrations of the five compounds were prepared, the most suitable for the analyzes was selected and it was contacted with solutions of different ions. The compounds and their coordination were evaluated by fluorescence, UV-Visible and Zeta potential spectroscopies. In addition, SEM micrographs were obtained upon removal obtained. The five sensors evaluated have different fluorescence intensities. When in contact with some metal ions, a coordination was formed that reduces the emission of fluorescence. Fluorescent properties in solution were studied by varying the concentration of ligand and the study of its interaction with different metals of environmental interest was carried out. The influence of the nature of the central chain of interconnection on the fluorescent properties of the studied library was determined. These ligands have interesting fluorescent characteristics, which gives them a potential value as sensors for metals, presenting a sensitivity for the Cu^{+2} ion in all cases.

Keywords: Sensor; Fluorophore; Ions; Metals; Water.



1. Introducción

El mundo en que habitamos ha sufrido diversos cambios con el paso de los años de su existencia, pero sin duda el cambio más notable y peligroso en los últimos años es el deterioro de los recursos naturales debido a la contaminación. Se le conoce como contaminación a la agregación de agentes externos a un medio, causando daños o poniendo en peligro el bienestar de los seres vivos del entorno. [1] La mayoría de la contaminación ya sea orgánica o inorgánica del medio ambiente tiene como destino final cuerpos de agua. Las principales fuentes de contaminación en las grandes ciudades son derivadas de la actividad industrial, las cuales añaden al agua residual subproductos de los procesos necesarios para la elaboración de sus productos o servicios. [2]

La contaminación del agua es un problema grave en la ciudad de Tijuana, además que se le suma la escasez del recurso hídrico debido a la sobrepoblación que va en constante aumento por el flujo migratorio del sur de la República Mexicana y del sur del continente. Lamentablemente la ciudad cuenta con un uso restringido de agua la cual es abastecida por la presa Abelardo Rodríguez. Una alternativa latente es el agua de reúso, la cual ya está implementada en la ciudad, con poca aceptación por parte de la población. El proyecto más conocido en la ciudad es el de Agua Morada, el cual recibe este nombre debido al color de la tubería de descarga de color Morado. [3] El agua de reúso del proyecto Morado cumple con la NOM-003-SEMARNAT-1997 la cual regula la calidad del agua de reúso en las formas de contacto directo e indirecto con el ser humano; sin embargo, el alcance de esta agua es solo para su uso industrial, en la construcción o para irrigación. En Tijuana del 100% del agua tratada solo el 21.3% cumple con las características del proyecto Morado, del cual sólo el 30% se rehúsa. [4]

Sin duda, la importancia y aceptación del agua de reúso es muy pobre. Por lo que en los últimos años surge un interés por encontrar nuevas alternativas para el tratamiento de agua que mejore la calidad de la misma, ampliando su aplicación. Además de que sea una alternativa económica y amigable con el ambiente. Debido al gran número de industrias en la ciudad una buena alternativa es aplicar un tratamiento eficiente en la eliminación de metales pesados en los desechos hídricos de las mismas antes de su liberación al alcantarillado, esto aseguraría un aligeramiento considerable de carga inorgánica al agua residual, la cual será tratada posteriormente. Para la industria es de suma importancia este aspecto, puesto que el agua que drenan en los alcantarillados debe tener ciertas características según la NOM-001-ECOL-1996, para ello se puede aprovechar este tratamiento previo para eliminar el contenido metálico. [4]

En la literatura se encuentra reportado el estudio de nuevos materiales que eliminan selectivamente contenido metálico. Los sensores químicos son capaces de detectar y eliminar metales pesados presentes en el agua. De forma general, haciendo referencia al significado del término “sensor”, se puede decir que un sensor para especies químicas es un dispositivo de transducción de la magnitud de un fenómeno químico que está ocurriendo en su entorno en una señal física medible, proporcionando de forma directa, continua y reversible, información química de su entorno. En particular, un sensor químico está formado de dos partes, un elemento de reconocimiento molecular que interactúa selectivamente con un determinado componente de la muestra y un elemento instrumental formado por un transductor el cual transforma la señal producida cuando reconoce la molécula en una propiedad observable. El transductor convierte las señales primarias de reconocimiento en señales secundarias de campo eléctrico. [5] [6]



La investigación y desarrollo de los sensores químicos están dirigidos a la obtención de receptores cada vez más selectivos de iones y moléculas, sobresaliendo los sistemas fotosensibles para los sensores a tratar. Uno de los mecanismos de la síntesis de quimio-sensores es la transferencia electrónica “PET” (por sus siglas en inglés “Photoinduced electron transfer”) para compuestos iónicos y no iónicos que contienen grupos fluoróforos [7]. Se encuentran reportes sobre el estudio de las propiedades fluorescentes de derivados de bis-*o*-aminobenzamida, Qin-chao Xu y colaboradores realizaron un estudio sobre la formación de complejos de coordinación con iones Zn^{+2} . Sintetizaron un compuesto utilizando 2-aminobenzamida, *N,N*-bis (2-piridilmetil) etilendiamina (BPEA), amida en forma de quelato y carbazol como un fluoróforo (Figura 1); se basaron en el interruptor molecular “ON-OFF-ON”. Se realizaron estudios con metales de transición obteniendo mejores resultados para Zn^{+2} . La molécula 4 o 5-isoACBA presenta una alta intensidad de fluorescencia y al coordinarse

con Zn^{+2} la intensidad disminuye, sin embargo, al entrar en contacto con PPI ($P_2O_7^{4-}$) la fluorescencia de nuevo aumenta como se muestra en el Esquema 1.

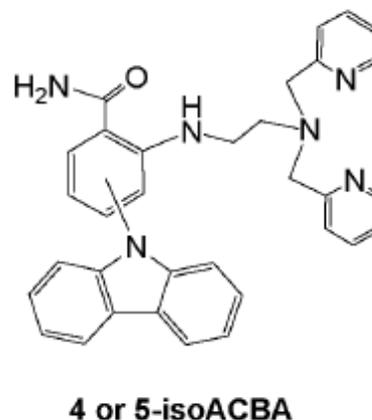
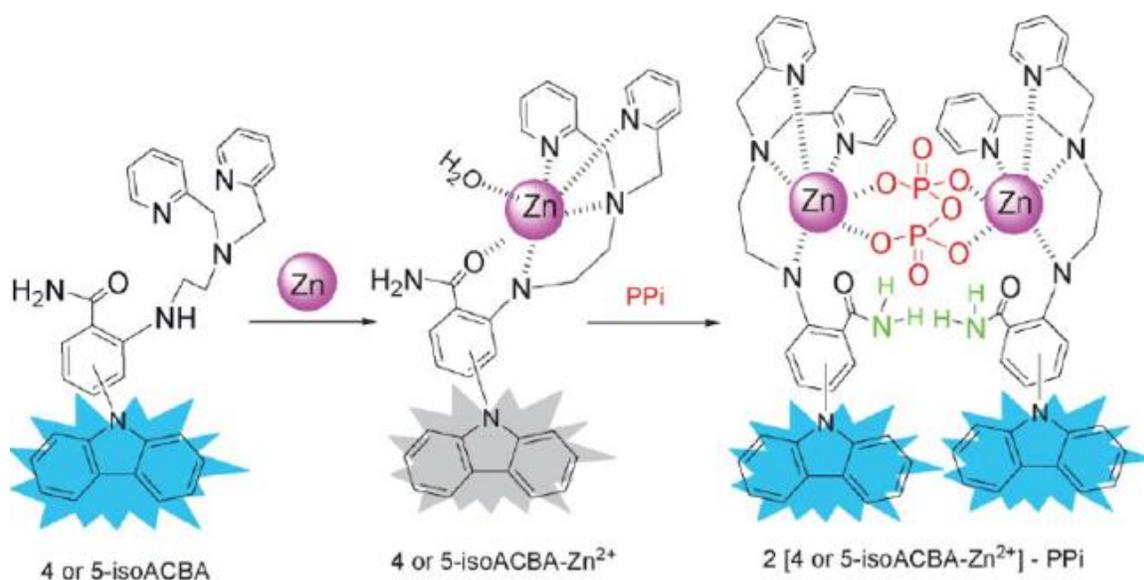


Figura 1. Compuesto sintetizado derivado de 2-aminobenzamida [7].



Esquema 1. Representación sistemática de interruptor “ON-OFF-ON” [7].



Los compuestos fueron caracterizados por espectroscopia de fluorescencia y UV-visible, se realizaron titulaciones de 0 a 1.5 equivalentes con el metal de interés. El ion Zn^{+2} presentó mayor respuesta en contacto con las moléculas estudiadas y se demostró que la intensidad de fluorescencia está relacionada con la concentración de Zn^{+2} presente en la muestra cómo se puede observar en la gráfica presentada en la Figura 2.

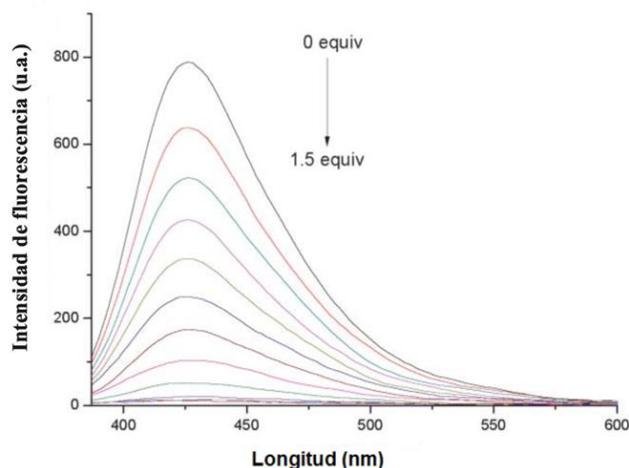


Figura 2. Titulación de 4 or 5-isoACBA con Zn^{+2} [7].

El compuesto 4 o 5-isoACBA resultó sensible para otros metales los cuales serán motivo de estudios posteriores (Figura 3). [8]

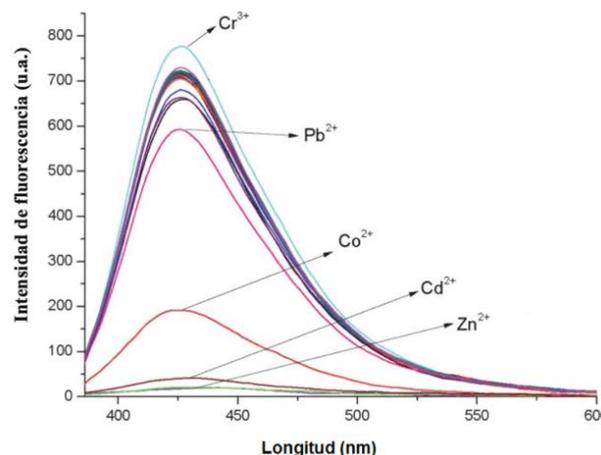


Figura 3. Comparación de disminución de intensidad con distintos metales [7].

Ribero y colaboradores sintetizaron cuatro compuestos *N*-alquil-bis-*o*-aminobenzamida con longitud distinta en la cadena alquílica central ($N = 1, 2, 4, 6$) dichos compuestos fueron soportados en una resina de Merrifield y se realizaron estudios con los iones Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} . Los compuestos *N*-alquil-bis-*o*-aminobenzamida presentan alta intensidad de fluorescencia (Figura 4).

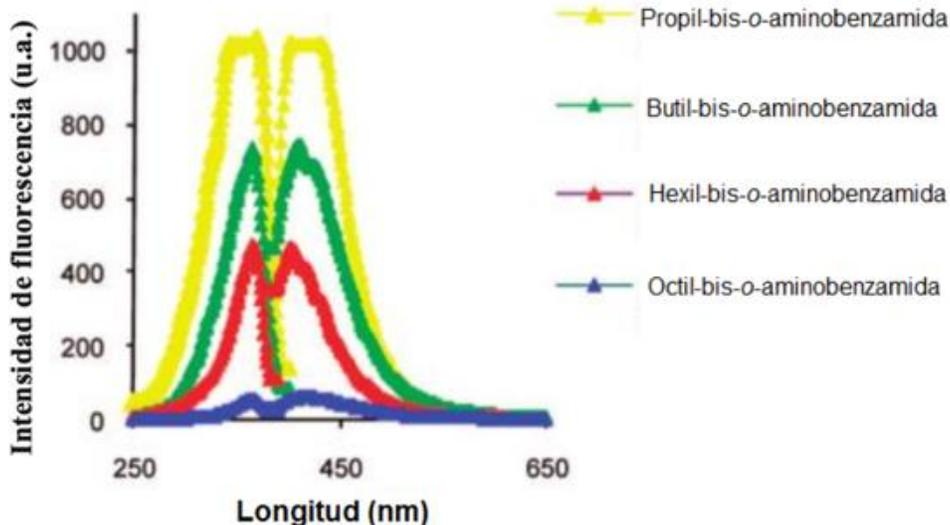


Figura 4. Intensidad de fluorescencia de los compuestos *N*-alquil-bis-*o*-aminobenzamida [9].



Por medio de titulación con 125 μL de los iones metálicos se determinó que se formaban complejos disminuyendo la intensidad de emisión de fluorescencia de los compuestos estudiados. En la Figura 5 se muestra la disminución de intensidad de los compuestos con diferentes iones metálicos. [9]

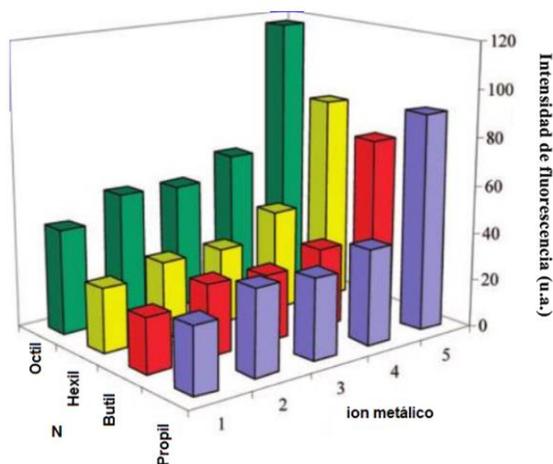


Figura 5 Intensidad de fluorescencia de N = 1, 2, 6, 8. Detección sobre formación de complejos de iones metálicos: (1) litio, (2) sodio, (3) potasio, (4) calcio, (5) de magnesio. Una porción 125 μL de ion metálico 1 M [9].

Por lo antes mencionado y al contar con la síntesis [10], [11] y los estudios anteriormente realizados con N-alkil-bis-o-aminobenzamidas (BOAB) es necesario realizar estudios de dichos compuestos en presencia de iones metálicos de interés ambiental. En el presente trabajo se estudiaron cinco compuestos BOAB (Figura 6) [12] con distinto espaciador intermedio en presencia de los iones metálicos Fe^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} y Pb^{+2} .

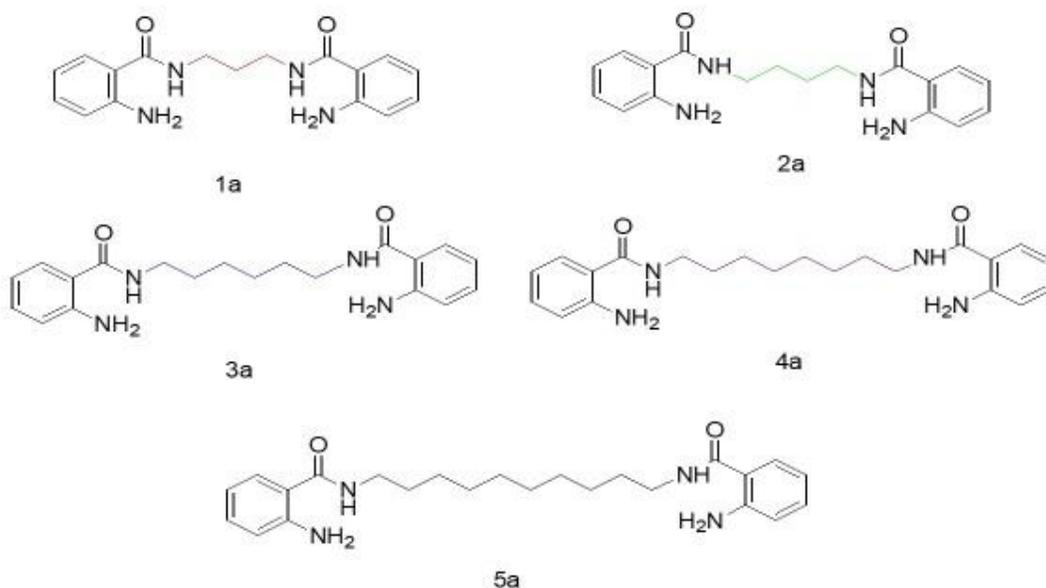


Figura 6. Derivados de N-alkil-bis-o-aminobenzamida.



2. Metodología

2.1. Reactivos

Penca de Nopal, hidróxido de sodio (NaOH), hexametáfosfato de sodio (NaPO_3)₆, ácido clorhídrico (HCl), ETOH, agua destilada, 1a, 2a, 3a, 4a, 5a, $\text{X}(\text{ClO}_4)_2$ donde X = Ni, Hg, Pb, Zn, Cd y Cu.

2.2. Extracción de pectina del nopal

Para la extracción de pectina utilizando pencas de nopal se siguió el método descrito por Cárdenas y colaboradores. [13] Se lavó con agua destilada las pencas de nopal ya sin espinas. Se cortó en cuadros aproximados de un centímetro cuadrado. Los cuadros de nopal se suspendieron en agua por 20 minutos a 85 °C, transcurrido el tiempo se neutralizó el pH y se retiró el agua con ayuda de un colador. Se suspendió el residuo sólido en NaOH 50 mM y 7.5 g/L de (NaPO_3)₆ y se mezcló continuamente por una hora. Se filtró el extracto y se recuperó el sobrenadante, se ajustó el pH a 2 con HCl y se mantuvo a 5 °C por 24 horas. Se recuperó el precipitado centrifugando 15 minutos, el precipitado se volvió a disolver en agua destilada y se ajusta el pH a 8 con NaOH y se vuelve a centrifugar. Se colocó el precipitado en ETOH al 50% y se centrifugó una vez más. Se hacen lavados con distintas fracciones de ETOH y agua destilada, se deja secar.

2.3. Soluciones acuosas de los compuestos BOAB e iones metálicos.

Se preparó una solución acuosa 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} y 1×10^{-6} M de los compuestos 1a, 2a, 3a, 4a y 5a. La concentración de las soluciones acuosas de los compuestos metálicos $\text{X}(\text{ClO}_4)_2$ donde X = Hg, Cd, Pb, Cu, Fe, fue de 1×10^{-3} M. Se eligió realizar los análisis con una concentración de 1×10^{-5} M para los compuestos BOAB contra 1×10^{-3} M, ya que se estableció como mejor condición de acuerdo a trabajos previos.

2.4. Estudio de las propiedades de los compuestos BOAB por espectroscopia de UV-Vis, fluorescencia

Se colocó 3 mL de cada una de las soluciones de BOAB por separado para su medición en una celda de cuarzo de un centímetro de paso óptico, se colocó la celda en el equipo de ultravioleta y fluorescencia respectivamente, se procedió a realizar la medición.

2.5. Formación de complejos en solución mediante espectroscopia

Se colocó 3 mL de cada uno de los compuestos BOAB por separado en una celda de cuarzo de un centímetro de paso óptico y se realizaron titulaciones añadiendo alícuotas de 6 μL de la solución del ion seleccionado. La celda se dejó en agitación durante tres minutos antes de cada medición en el espectrofotómetro de UV-Vis y fluorescencia respectivamente.

2.6. Estudio de interferencia por medio de espectroscopia de fluorescencia de los compuestos BOAB

En una celda de un centímetro de paso óptico se colocaron 3 mL del compuesto BOAB a evaluar y 45 μL de Cu (ClO_4)₂ más 45 μL de $\text{X}(\text{ClO}_4)_2$ donde X = Ni, Hg, Pb, Zn y Cd uno a la vez por pruebas separadas. Se agito durante 3 minutos y después se leyó en el espectrofotómetro de fluorescencia. El procedimiento se repitió hasta tener combinación de todos los compuestos más Cu (ClO_4)₂ y todos los percloratos. [14]

2.7. Estudios de Potencial Zeta

El primer estudio se realizó analizando el potencial Zeta respecto a pH de cada uno de los compuestos BOAB. Después se realizaron titulaciones agregando 10 mL de compuesto BOAB a evaluar en la celda y posteriormente se



añadió alícuotas hasta llegar a 200 μL de la solución del ion seleccionado. Se utilizó un analizador de Potencial Zeta (Stabino) para realizar la medición con un pistón 0.2 μm .

2.8. Estudios de floculación con pectina en muestra de complejo metal – 1a

Debido a los buenos resultados obtenidos en los estudios anteriores se seleccionó al compuesto 1a para la realización de este estudio. Se preparó una solución del compuesto 1a al 0.05% en peso y una solución 0.1% en peso de $\text{X}(\text{ClO}_4)_2$ donde $\text{X} = \text{Ni}, \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Cd}$ y Cu . Se puso en agitación 5 mL del compuesto 1a y 2.5 mL de $\text{X}(\text{ClO}_4)_2$ se añadieron alícuotas de 500 μL de pectina disuelta en agua, cada 3 min hasta observar precipitación.

2.9. Estudios por microscopía electrónica de barrido

El precipitado obtenido en el estudio de floculación del complejo con pectina se liofilizó y se leyó en un microscopio electrónico de barrido (SEM).

3. Resultados y Discusiones

En la Figura 15 se muestra el espectro de infrarrojo de pectina la cual fue extraída de la penca del nopal, la estructura de la pectina tiene solo dos unidades de repetición, de esta solamente la posición del carboxilo varía. Las señales de las vibraciones de los enlaces que se encuentran en el espectro son OH a 3314 cm^{-1} , CH en 2917 cm^{-1} , las vibraciones de los enlaces de los carboxilos se encuentran entre los $1615 - 1100\text{ cm}^{-1}$, por último, a $900-700\text{ cm}^{-1}$ se asignó al anillo aromático. [15]

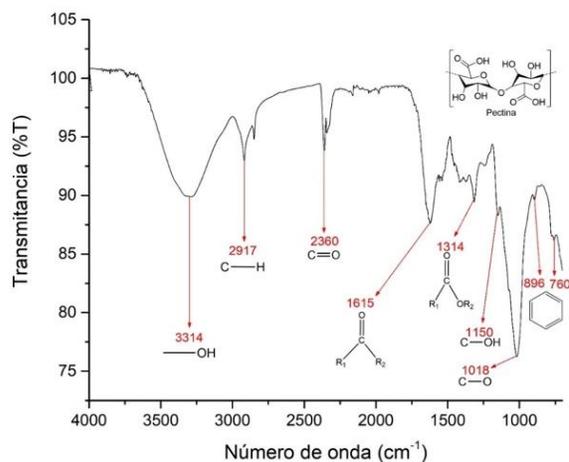


Figura 7. Espectro de FTIR de pectina producto de extracción de la penca de nopal.

Los derivados BOAB en solución acuosa presentan fluorescencia como se muestra en la Figura 8, la intensidad depende del largo de su cadena espaciadora. La excitación y emisión se encuentran a la misma longitud de onda en 312 y 413 nm respectivamente. Esta característica fluorescente en los derivados BOAB se le atribuye al sustituyente amino presente en sus estructuras. El compuesto 3a que presenta una cadena espaciadora de seis carbonos es el que presenta mayor fluorescencia en comparación con los demás compuestos estudiados, esto se le atribuye a la rigidez de estructura además una mayor velocidad de conversión interna. Los compuestos 4a y 5a muestran una menor intensidad al tener una cadena de carbonos espaciadora mayor confiriéndoles más flexibilidad. El orden de intensidad de fluorescencia que presentan los compuestos BOAB es la siguiente: $3a > 1a > 2a > 4a > 5a$. [16]

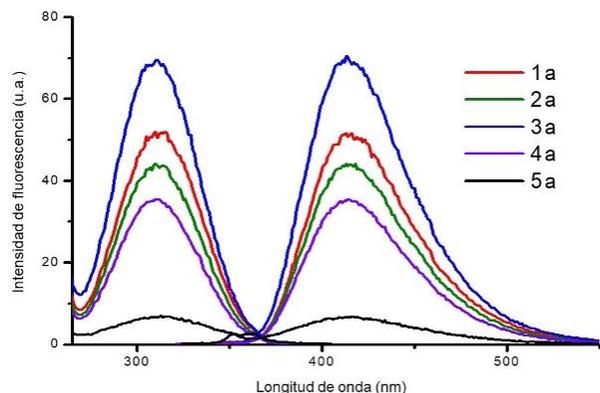


Figura 8. Espectro de Fluorescencias de los compuestos 1a – 5a [1×10^{-5} M] en solución acuosa a un pH de 5.4.

El rendimiento cuántico es una relación entre el número de moléculas que emiten radiación con respecto al número de moléculas excitadas. Bajo ciertas condiciones, las moléculas presentan fluorescencia, entre más fluorescentes sean más se aproximan a la unidad. La determinación de los compuestos BOAB se determinaron a una concentración de 1×10^{-5} M en solución acuosa mediante la siguiente ecuación:

$$\Phi_F = \Phi_R \left[\frac{Int \ AR \ n^2}{Int_R \ An^2_R} \right]$$

Donde: Φ_F es el rendimiento cuántico del compuesto a evaluar, *Int* es el área bajo la curva del pico de emisión, *A* es la longitud de onda de la absorbancia del pico de excitación, y *n* es el índice de refracción de la muestra. El subíndice R denota los valores de la sustancia de referencia. El mayor rendimiento cuántico pertenece al compuesto 3a ($\Phi_F = 0.0315$) que en análisis anteriores fue el que presentó mayor intensidad de fluorescencia.

Tabla 1. Rendimientos cuánticos de los compuestos BOAB

BOAB	Φ_F
1a	0.0026
2a	0.0023
3a	0.0315
4a	0.0015
5a	0.0049

Como complemento de los estudios de fluorescencia se obtuvieron los espectros de UV-Vis en el cual se puede comprobar las propiedades foto-físicas. En la Figura 9 se muestra el espectro de absorbancia de los compuestos, los cuales aparecen en el mismo orden de intensidad que el espectro de Fluorescencia $3a > 1a > 2a > 4a > 5a$.

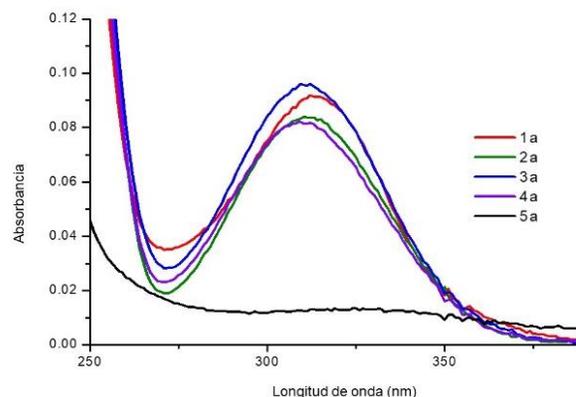


Figura 9. Espectro de Absorbancia de los compuestos 1a – 5a [1×10^{-5} M] en solución acuosa a un pH de 5.4.

El pH representa un efecto importante sobre el Potencial Zeta, los compuestos fueron estudiados en un intervalo de pH de 2 – 12. En la Figura 10 se muestran los datos obtenidos en el análisis los cuales se agrupan en dos, los compuestos 1a, 2a, 3a, y 4a, 5a. El primer grupo presentan un cambio de carga de positivo a negativo (punto isoeléctrico) a pH 6, mientras que el segundo grupo presenta el punto isoeléctrico a pH 7. El cambio de carga respecto al pH depende de la longitud de la cadena central de carbonos en cada uno de los compuestos. Cuando los compuestos se encuentran en pH ácido, mantienen una carga superficial positiva, mientras que cuando se tiene en pH básico mantienen una carga superficial negativa. Esta característica que presentan estos compuestos estudiados favorece la formación de complejos, presentando buena interacción en iones metálicos.

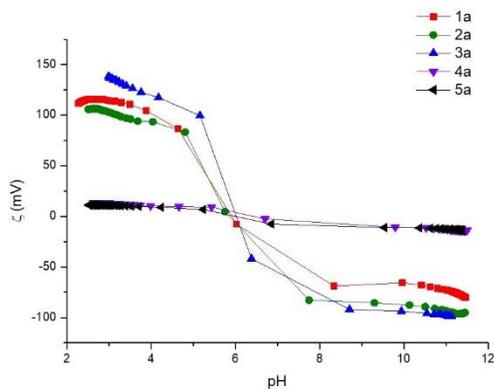


Figura 10. Perfil de Potencial Zeta (mV) contra pH de los compuestos 1a – 5a [1×10^{-5} M] en solución acuosa.

Para evaluar la capacidad de reconocimiento para su aplicación como sensores de los compuestos 1a – 5a, se obtuvieron los correspondientes perfiles de fluorescencia relativa en solución acuosa. En la Figura 11 se muestra la respuesta fluorescente de los compuestos en presencia de los iones metálicos agregados. Los iones utilizados para este estudio fueron Hg^{+2} , Pb^{+2} , Fe^{+2} , Cd^{+2} , Fe^{+2} y Cu^{+2} . Estos iones metálicos causaron mínima variación en la intensidad de fluorescencia de los compuestos a excepción del ion Cu^{+2} , el cual logro abatir la fluorescencia casi por completo, como se observa en la Figura 11.

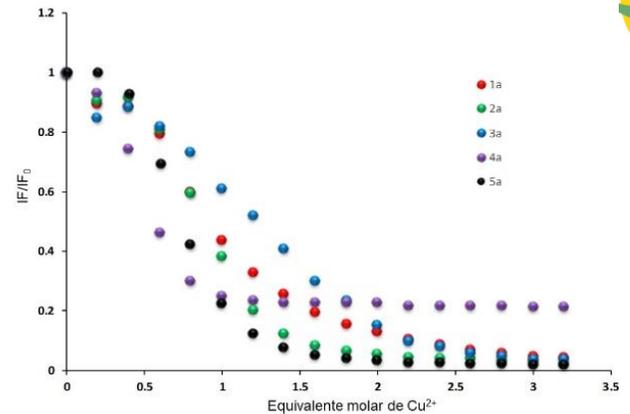


Figura 11. Perfiles de Fluorescencia relativa obtenida con Cu^{+2} [1×10^{-3} M] y los compuestos 1a – 5a [1×10^{-5} M] en solución acuosa, $\lambda_{ex} = 312$ nm, $\lambda_{em} = 413$ nm.

Esto se atribuye a que en la molécula de los compuestos estudiados se encuentra un grupo benceno el cual tiene afinidad por los metales alcalinotérreos y los grupos aminos presentan afinidad por los metales de transición. En la Figura 12 se muestra el espectro de UV-Vis de las titulaciones de los compuestos BOAB [1×10^{-5}] con Cu^{+2} [1×10^{-3}] donde se observa la aparición de una nueva banda y su posterior aumento. El compuesto 5a es el que la aparición de esta nueva banda es más evidente, así como el aumento de la misma, esto nos indica la formación de un complejo mediante una coordinación entre compuesto 5a y el ion Cu^{+2} . [17]

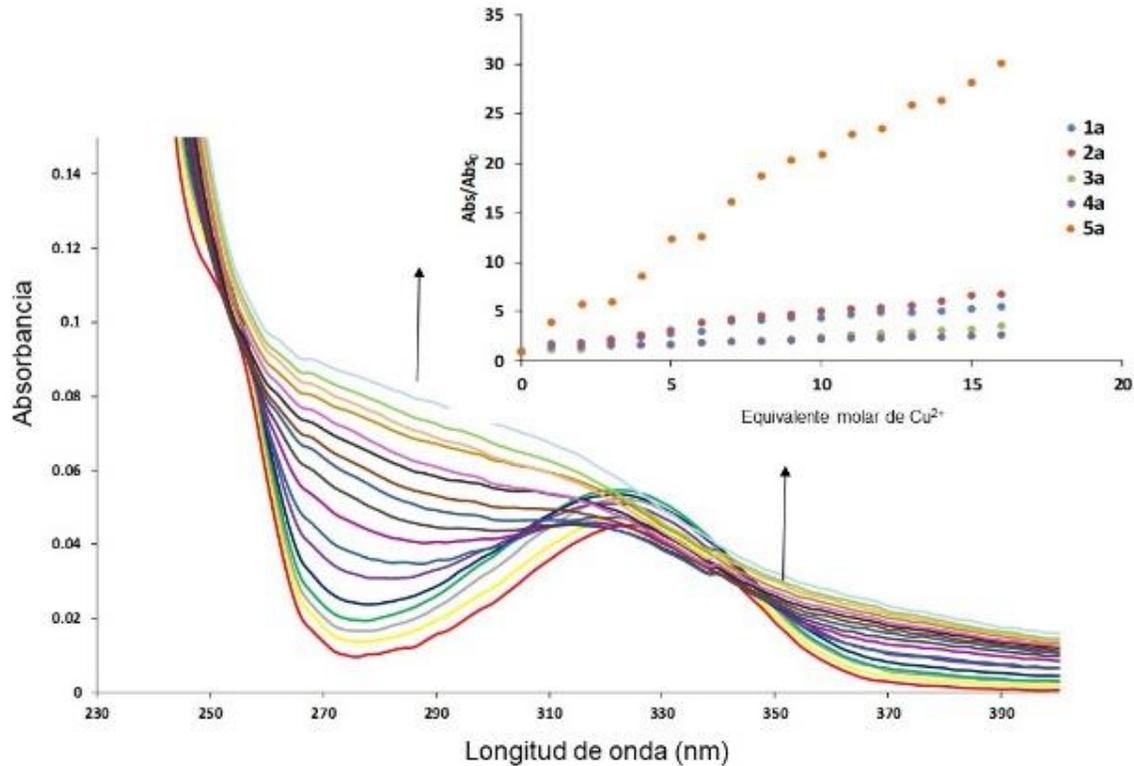


Figura 12. Espectro UV-Vis obtenida de la titulación de los compuestos 5a [1×10^{-5} M] con Cu^{+2} [1×10^{-3} M] en solución acuosa, en conjunto con los perfiles de absorbancia normalizada, $\lambda = 316$ nm.

En los análisis de Potencial Zeta de los compuestos BOAB frente a los iones metálicos se realizó una titulación, donde el cambio más significativo nuevamente es en presencia del ion Cu^{+2} . En presencia del ion Cu^{+2} a distintas concentraciones los compuestos BOAB presentan un Potencial Zeta distinto. Los compuestos 1a y 2a pasan por el punto isoeléctrico un equivalente y continúan disminuyendo su carga hasta que se saturan y se mantienen, mientras que los compuestos 4a y 5a llegan a su punto isoeléctrico a 2.5 equivalentes. El compuesto 3a llega a su saturación después de los 2 equivalentes sin llegar a su punto isoeléctrico como se muestra en la Figura 13.

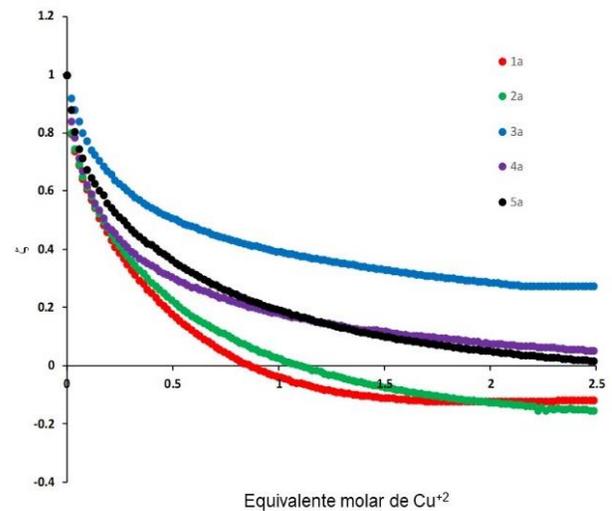


Figura 13. Perfil normalizado de Potencial Zeta obtenido de la titulación de los compuestos BOAB [1×10^{-5} M] con Cu^{+2} [1×10^{-3} M].

Se realizó un estudio de competición de especies para observar el comportamiento de los compuestos BOAB en presencia de más de un ion



metálico y fijar su selectividad. En la Figura 14 se muestra los resultados obtenidos de los compuestos BOAB, los compuestos BOAB en presencia de Cu^{+2} , y los resultados obtenidos de los compuestos BOAB en presencia de Cu^{+2} y otro ion metálico. Se observa el abatimiento de la fluorescencia en presencia de Cu^{+2} sin importar si existe otro ion metálico en el medio el cual fue estudiado con anterioridad y no mostro modificación significativa en la fluorescencia. Esto nos indica que los compuestos BOAB tienen preferencia por el ion Cu^{+2} , lo que le confiere el carácter de sensor químico selectivo de este ion metálico.

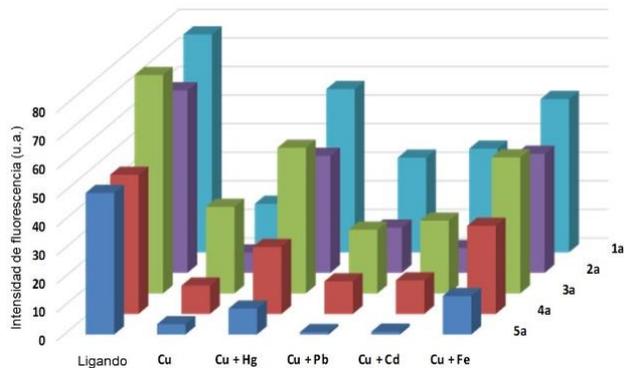


Figura 14. Perfil de intensidad de Fluorescencia de los compuestos BOAB [1×10^{-5} M] en solución en presencia de iones metálicos [1×10^{-3} M].

Debido a los resultados obtenidos en los análisis mencionados anteriormente se realizó una solución del compuesto 1a y Cu^{+2} y se mantuvo en agitación, posteriormente se añadió pectina extraída de la penca de nopal y se formó un precipitado el cual fue separado y analizado, en micrografía SEM se observa la formación de esferitas de proporciones similares aproximadamente de un diámetro de $8 \mu\text{m}$ las cuales se confirmó en EDS que se trata de cobre.

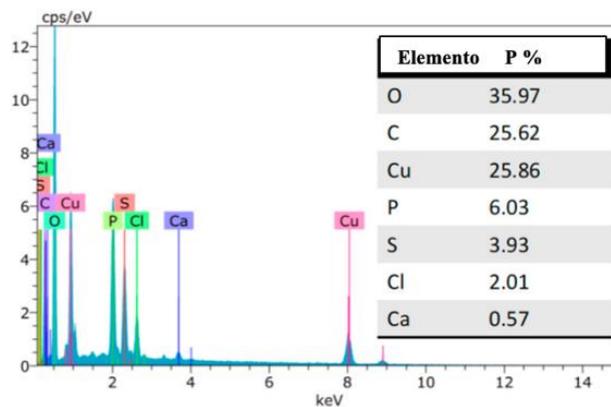
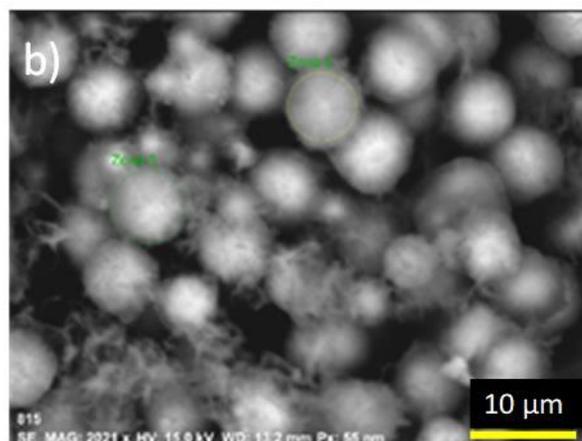
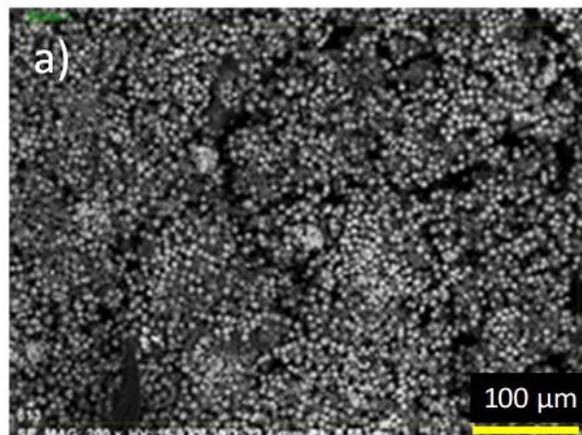


Figura 15. Imagen SEM-EDS del complejo 1a-Cu, escala: (a) $100 \mu\text{m}$ y (b) $10 \mu\text{m}$.

4. Conclusiones

Los compuestos BOAB son altamente coordinables y separables con iones de interés ambiental, dándoles aplicación en el tratamiento



de agua. Los análisis de Potencial Zeta convalidados con fluorescencia y UV-Vis son excelentes para el estudio de propiedades foto-físicas. La longitud de la cadena central tiene un papel importante en la coordinación con los iones metálicos, así como en la intensidad de fluorescencia emitida por los compuestos BOAB. Se demostró una alta selectividad de los compuestos BOAB estudiados hacia el ion metálico Cu^{+2} lo que le confiere carácter para ser un excelente sensor químico selectivo, que en presencia de un coagulante natural como la pectina es posible separar este ion de la solución.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Red Temática de Química Supramolecular (CONACyT Beca No. 281251), a la Universidad Autónoma de Baja California y al Tecnológico Nacional de México / Instituto Tecnológico de Tijuana.

Referencias

- [1] Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos [WWAP], "El agua en un mundo en constante cambio. El 3er Informe sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo.," p. 16, 2009. http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/display-single-publication/news/water_in_a_changing_world/
- [2] Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento: Guía para el control de descargas a los sistemas de Alcantarillado urbano o municipal. 2007. <https://files.conagua.gob.mx/conagua/mapas/SG-APDS-1-15-Libro31.pdf>
- [3] J. Garrigos, "El poder del agua morada," Rev. Ing., vol. 28, pp. 141-150, 2011.
- [4] R. C. y P. S. de CV, "Plan Integral de Saneamiento y Reúso del Agua en Tijuana y Playas De Rosarito, en el Estado de Baja California," 2017. https://www.cespt.gob.mx/Documentos/Transparencia/Art_81/81_41/41_03_2018_ResumenEstudioSaneamiento.pdf
- [5] R. Kumar and R. Singh, Prospect of Graphene for Use as Sensors in Miniaturized and Biomedical Sensing Devices. Elsevier Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10334-0>
- [6] C. C. Woodroffe and S. J. Lippard, "A novel two-fluorophore approach to ratiometric sensing of Zn^{2+} ," J. Am. Chem. Soc., vol. 125, no. 38, pp. 11458-11459, 2003. <https://doi.org/10.1021/ja0364930>
- [7] A. C. Somersall and J. E. Guillet, "Photoluminescence of Synthetic Polymers," J. Macromol. Sci. Part C, vol. 13, no. 2, pp. 135-187, 1975. <https://doi.org/10.1080/15321797508080008>
- [8] Q. C. Xu, X. H. Zhu, C. Jin, G. W. Xing, and Y. Zhang, "Dual off-on and on-off fluorescent detection of $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ions based on carbazolone substituted 2-aminobenzamides," RSC Adv., vol. 4, no. 7, pp. 3591-3596, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3RA45717F>
- [9] G. Pina-Luis, A. Oehoa-Terán, and I. A. Rivero, "Solid phase synthesis of N-Alkyl-bis-o-aminobenzamides for metal ion sensing based on a fluorescent Dansyl platform," J. Comb. Chem., vol. 11, no. 1, pp. 83-90, 2009. <https://doi.org/10.1021/cc8000772>
- [10] J. M. Wang, X. Jiang, Y. Zhang, Y. M. Zhu, and J. K. Shen, "Palladium-catalyzed synthesis of 4H-benzo[d][1,3]oxazin-4-ones and N-(2-cyanophenyl)benzamides via tert-butyl



isocyanide insertion," Tetrahedron Lett., vol. 56, no. 18, pp. 2349-2354, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.03.121>

[11] X. M. Wang et al., "Synthesis and antitumor activities evaluation of m-(4-morpholinoquinazolin-2-yl)benzamides in vitro and in vivo," Eur. J. Med. Chem., vol. 96, pp. 382-395, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.04.037>

[12] M. Martínez-quiros, X. E. Aguilar-Martínez, M. T. Oropeza-Guzmán, R. Valdez, and E. A. López-Maldonado, "Evaluation of N-Alkyl-bis-o-aminobenzamide," Molecules, vol. 24, no. 9, p. 1737, 2019.

<https://doi.org/10.3390/molecules24091737>

[13] A. Cárdenas, F. M. Goycoolea, and M. Rinaudo, "On the gelling behaviour of 'nopal' (Opuntia ficus indica) low methoxyl pectin," Carbohydr. Polym., vol. 73, no. 2, pp. 212-222, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.11.017>

[14] B. Ramachandram, G. Saroja, B. Sankaran, and A. Samanta, "Unusually High Fluorescence Enhancement of Some 1,8-Naphthalimide

Derivatives Induced by Transition Metal Salts," J. Phys. Chem. B, vol. 104, no. 49, pp. 11824-11832, 2002.

<https://doi.org/10.1021/jp000333i>

<https://doi.org/10.1021/jp000333i>

[15] D. Ibarra-Rodríguez, J. Lizardi-Mendoza, E. A. López-Maldonado, and M. T. Oropeza-Guzmán, "Capacity of 'nopal' pectin as a dual coagulant-flocculant agent for heavy metals removal," Chem. Eng. J., vol. 323, pp. 19-28, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.087>

[16] E. A. Chandross and C. J. Dempster, "Intramolecular Excimer Formation and Fluorescence Quenching in Dinaphthylalkanes," J. Am. Chem. Soc., vol. 92, no. 12, pp. 3586-3593, 1970.

<https://doi.org/10.1021/ja00715a010>

[17] M. R. Awual and M. M. Hasan, "Colorimetric detection and removal of copper(II) ions from wastewater samples using tailor-made composite adsorbent," Sensors Actuators, B Chem., vol. 206, pp. 692-700, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.086>



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia - Texto completo de la licencia](#)