

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA



TESIS

“Detección y cuantificación del ion metálico Cd²⁺ en muestras de agua mediante un sensor basado en un polímero híbrido con impresión iónica (IIHP)”

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTORA EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA

ELABORADO POR:

MSc. ANAIS ELENA ADAUTO URETA

ASESOR:

DR. GINO ITALO PICASSO ESCOBAR

Co-ASESORA:

DRA. MARÍA DE PILAR TABOADA SOTOMAYOR

LIMA, PERÚ

2020

AGRADECIMIENTOS

A Dios por acompañarme todos los días de mi vida, cuidándome y dándome fortaleza para continuar.

A mis padres, en especial a mi mamá por su cariño, apoyo incondicional y consejos que me permitieron alcanzar mis metas. A Fernando por todo el apoyo y comprensión. A mis hermanas (Chris y Coraima) por sus consejos y apoyo. A Jean Pool por su amistad. A la familia Ureta Alejandro por el cariño y aprecio hacia mi persona.

En especial al Dr. Gino Picasso y a la Dra. Pilar Taboada por acogerme en su grupo de investigación, por sus enseñanzas, por la confianza depositada en mí y por la dirección de este trabajo de investigación.

A mis compañeros del Laboratorio de investigación de Físicoquímica, por sus consejos y conocimientos, los cuales fueron de gran ayuda para la realización de la tesis. A los integrantes del laboratorio de Química Analítica de la UNESP, en especial a Sabir y Ademar por la acogida y orientación durante mi estancia en Brasil.

Al Dr. Gutarra por el apoyo en los análisis de los materiales sintetizados y Al Dr. Ponce por enseñarme el curso de Química Computacional, el cual fue indispensable para el desarrollo de este trabajo. A todos los profesores del programa de Doctorado, quienes compartieron su experiencia y amplio conocimiento en los diferentes cursos. A los trabajadores de la Facultad de Ciencias por los servicios brindados.

Por último, agradecer a CIENCIA ACTIVA del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC), al convenio 237-2015 FONDECYT por la beca otorgada para realizar los estudios de Doctorado en Ciencias en mención Química en la UNI y por financiar el presente trabajo de tesis y la participación en congresos nacionales e internacionales.

RESUMEN

El presente trabajo de tesis tiene como finalidad la cuantificación del ion metálico Cd^{2+} en soluciones acuosas y muestras de agua mediante un sensor basado en un polímero híbrido impreso iónico (IIHP). Se sintetizaron varios polímeros híbridos impresos iónicos (IIHPs) mediante un proceso de polimerización utilizando Cd^{2+} como plantilla, 1-vinilimidazol (VIN) y 4-vinilpiridina (VP) como el monómero funcional, (3-mercaptopropil) trimetoxisilano (MP) y (3-aminopropilo) trimetoxisilano (AMP) como organosilano funcional, trimetacrilato de trimetilolpropano (TRIM) como agente reticulante y 2,2'-azobis-isobutironitrilo (AIBN) como iniciador radical. Para fines comparativos se sintetizaron su respectivo polímero sin impresión iónica (NIHP). La interacción del ion metálico Cd^{2+} con el átomo de nitrógeno del anillo de la piridina (VP) o del imidazol (VIN) y del grupo tiol (SH) del MP o del grupo amina (NH_2) de AMP permitieron la formación de los complejos de coordinación de Cd^{2+} . Los monómeros funcionales se seleccionaron considerando cálculos basados en la teoría funcional de la densidad (DFT). Los materiales sintetizados se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido acoplado a una espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (SEM-EDS), espectroscopía infrarroja (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA). En general, el modelo cinético que presentó un mejor ajuste con los resultados experimentales de adsorción, fue el modelo de pseudo-segundo orden. Con respecto a las isothermas de adsorción de Cd^{2+} , se encontró un mejor ajuste con el modelo Langmuir. La capacidad máxima de adsorción de Cd^{2+} se logró a un pH de 7.2 en el medio Tris-HCl. Los coeficientes de selectividad relativa (k') de los polímeros híbridos para $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ y $\text{Cd}^{2+}/\text{Na}^+$ fueron mayores a uno indicando una adecuada creación de sitios de reconocimiento específicos para iones Cd^{2+} producto de la impresión realizada durante la síntesis. En síntesis, se observó a lo largo del estudio de adsorción que el polímero IIHP-VIN-MP (polímero sintetizado utilizando el monómero VIN y el organosilano MP) presentó resultados más eficientes en comparación con el resto de los polímeros híbridos impresos iónicos.

Con respecto al estudio electroquímico, se desarrolló un nuevo sensor electroquímico para el reconocimiento selectivo y la cuantificación de Cd^{2+} en agua utilizando un electrodo de pasta de carbono (EPC) modificado con el polímero IIHP-VIN-MP. La cuantificación de Cd^{2+} se llevó a cabo empleando la técnica de voltamperometría de separación anódica de pulso diferencial (DPASV). Asimismo, al comparar las señales de respuesta de los sensores EPC/IIHP-VIN-MP y EPC/NHIP-VIN-MP se observó una clara diferencia en la señal de corriente debido al proceso de impresión del ion Cd^{2+} en

el material IIHP-VIN-MP. Al optimizar los parámetros de medida y operacionales de la cuantificación de Cd^{2+} , se evidenció que se obtiene una mejor señal de respuesta en medio de HCl 0.1 mol L^{-1} con 20 mg de IIHP-VIN-MP y 80 mg de polvo de grafito y a un potencial de deposición de -1.2 V con un tiempo de deposición de 300 s. El sensor EPC/IIHP-VIN-MP mostró un LD y LC de $0.10 \mu\text{g L}^{-1}$ y $0.34 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Se reportaron 3 rangos lineales: de 1 a $100 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ ($r= 0.999$), de 100 a $2750 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ ($r= 0.998$) y de 2750 a $5000 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ ($r= 0.997$). Los iones interferentes estudiados en este trabajo no mostraron variación en las señales de respuesta del ion Cd^{2+} , obteniéndose valores de porcentaje de recuperación por encima del 90 % en la cuantificación de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} . La validación del método se realizó de manera exitosa para 3 tipos de matrices (agua de consumo, agua residual doméstico y agua de río). Con respecto a la aplicación del sensor en la cuantificación de muestras reales, los resultados demostraron que este método es válido para el fin propuesto.

ABSTRACT

The present thesis work aims to quantify the metal ion Cd^{2+} in aqueous solutions and water samples using an ionic imprinted hybrid polymer (IIHP) based sensor. Several ionic imprinted hybrid polymers (IIHPs) were synthesized by a polymerization process using Cd^{2+} as a template, 1-vinylimidazole (VIN) and 4-vinylpyridine (VP) as the functional monomer, (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MP) and (3-aminopropyl) trimethoxysilane (AMP) as functional organosilane, trimethylolpropane trimethyl methacrylate (TRIM) as the crosslinking agent and 2,2'-azobis-isobutyronitrile (AIBN) as the radical initiator. For comparative purposes, their respective non ionic imprinted polymer (NIHP) were synthesized. The interaction of the Cd^{2+} metal ion with the nitrogen atom of the pyridine ring (VP) or imidazole (VIN) and the thiol group (SH) of the MP or the amine group (NH_2) of the AMP allowed the formation of the Cd^{2+} coordination complexes. The functional monomers were selected considering calculations based on density functional theory (DFT). The synthesized materials were characterized by scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). In general, the kinetic model that presented the best fit with the experimental adsorption results was the pseudo-second order model. With respect to the Cd^{2+} adsorption isotherms, a better fit was found with the Langmuir model. The maximum adsorption capacity of Cd^{2+} was achieved at pH 7.2 in Tris-HCl medium. The relative selectivity coefficients (k') of the hybrid polymers for $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ and $\text{Cd}^{2+}/\text{Na}^+$ were greater than one indicating an adequate creation of specific recognition sites for Cd^{2+} ions as a result of the printing performed during the synthesis. In summary, it was observed throughout the adsorption study that the IIHP-VIN-MP polymer (polymer synthesized using the VIN monomer and the MP organosilane) presented more efficient results compared to the rest of the ionic imprinted hybrid polymers.

Regarding the electrochemical study, a new electrochemical sensor was developed for the selective recognition and quantification of Cd^{2+} in water using a carbon paste electrode (EPC) modified with the IIHP-VIN-MP polymer. The quantification of Cd^{2+} was carried out using the differential pulse anodic separation anodic voltammetry (DPASV) technique. Also, when comparing the response signals of the EPC/IIHP-VIN-MP and EPC/NHHP-VIN-MP sensors, a clear difference in the current signal was observed due to the imprinting process of the Cd^{2+} ion on the IIHP-VIN-MP material. By optimizing the measurement and operational parameters of Cd^{2+} quantification, it was evidenced that a better response signal is obtained in 0.1 mol L⁻¹ HCl medium with 20 mg of IIHP-VIN-

MP and 80 mg of graphite powder and at a deposition potential of -1.2 V with a deposition time of 300 s. The EPC/IIHP-VIN-MP sensor showed an LD and LC of $0.10 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.34 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. Three linear ranges were reported: from 1 to $100 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ ($r= 0.999$), from 100 to $2750 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ ($r= 0.998$) and from 2750 to $5000 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ ($r= 0.997$). The interfering ions studied in this work did not show variation in the response signals of the Cd^{2+} ion, obtaining recovery percentage values above 90 % in the quantification of $50 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$. The validation of the method was successfully performed for 3 types of matrices (drinking water, domestic wastewater and river water). Regarding the application of the sensor in the quantification of real samples, the results showed that this method is valid for the proposed purpose.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	Pág.
<u>AGRADECIMIENTOS</u>	i
<u>RESUMEN</u>	ii
<u>INDICE DE FIGURAS</u>	x
<u>INDICE DE TABLAS</u>	xv
I. <u>INTRODUCCIÓN</u>	1
II. <u>ESTADO DEL ARTE</u>	4
III. <u>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</u>	9
IV. <u>JUSTIFICACIÓN CIENTÍFICA Y SOCIAL DEL TEMA</u>	10
V. <u>IDENTIFICACIÓN DEL APORTE CIENTÍFICO DEL PROYECTO</u>	11
VI. <u>HIPÓTESIS</u>	12
VII. <u>OBJETIVOS</u>	13
7.1 Objetivo general	13
7.2 Objetivos específicos	13
VIII. <u>MARCO TEÓRICO</u>	14
8.1 Cadmio	14
8.2 Límites permisibles de Cd ²⁺ en agua.	14
8.3 Polímeros de impresión con iones (IIP)	15
8.3.1 Ligandos	15
8.3.2 Monómeros	15
8.3.3 Iniciador radicalario	16
8.3.4 Agente porogénico	16
8.3.5 Agente reticulante o crosslinker	17
8.4 Método de síntesis de IIP	19
8.4.1 Polimerización en bulk	19
8.4.2 Polimerización por precipitación	19
8.4.3 Polimerización por dispersión	19
8.4.4 Polimerización por suspensión y emulsión	20

8.5	Proceso de adsorción	21
8.5.1	Cinética de adsorción	21
8.5.1.1	Modelo cinético de pseudo primer orden	21
8.5.1.2	Modelo cinético de pseudo segundo orden	22
8.5.1.3	Modelo cinético de Elovich	22
8.5.2	Isoterma de adsorción	23
8.5.2.1	Isoterma de Freundlich	23
8.5.2.2	Isoterma de Langmuir	23
8.5.2.3	Isoterma de Redlich-Peterson	24
8.6	Sensores electroquímicos	24
8.7	Técnicas electroquímicas	27
8.7.1	Voltametría cíclica (VC)	27
8.7.2	Voltametría de pulso diferencial (VPD)	28
8.8	Química computacional	29
8.8.1	Mecánica molecular	30
8.8.2	Química cuántica	31
8.8.2.1	Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	33
8.8.2.2	Basis Set	34
8.8.3	Aplicación de la química computacional en el campo de los MIPs e IIPs	35
8.9	Validación	36
8.9.1	Parámetros de validación	37
IX.	<u>METODOLOGÍA:</u>	41
9.1	Búsqueda del monómero funcional mediante simulación computacional	41
9.2	Reactivos, materiales y equipos	43
9.2.1	Reactivos y materiales	43
9.2.2	Equipos	43
9.3	Síntesis de los materiales IHPs y NIHPs	44
9.4	Cuantificación de Cd ²⁺ por absorción atómica	44
9.5	Caracterización de los materiales sintetizados	45
9.6	Estudio de proceso de adsorción	46
9.6.1	Estudio de la cinética de adsorción	46
9.6.2	Estudio de la isoterma de adsorción	46
9.6.3	Evaluación de las condiciones óptimas en el proceso de adsorción	47
9.6.4	Evaluación de la selectividad	47
9.6.5	Pruebas de reutilizabilidad y estabilidad	48

9.6.6 Aplicación	48
9.7 Evaluación electroquímica	48
9.7.1 Preparación del sensor electroquímico	48
9.7.2 Evaluación del área electroactiva del sensor	49
9.7.3 Mediciones electroquímicas mediante DPASV	50
9.7.4 Optimización de los parámetros implicados en la determinación de Cd ²⁺ mediante DPASV	50
9.7.5 Evaluación de los sensores EPC, EPC/IIHP-VIN-MP y EPC/NIHP-VIN-MP en la determinación de Cd ²⁺	51
9.7.6 Validación de la metodología	52
9.7.6.1 Evaluación de los requisitos estadísticos de la validación	52
9.7.6.2 Estimación de la incertidumbre de la medida	56
9.7.7 Estudio de la reusabilidad y estabilidad del sensor propuesto EPC/IIHP-VIN-MP	57
9.7.8 Aplicación del sensor electroquímico EPC/IIHP-VIN-MP	57
X. <u>RESULTADOS Y DISCUSIONES:</u>	59
10.1 Estudio teórico computacional	59
10.2 Preparación de los polímeros híbridos impresos magnéticos y no magnéticos:	62
10.3 Caracterización de los materiales:	64
10.3.1 Análisis por espectroscopía Infrarroja (FTIR)	64
10.3.2 Análisis morfológico y composición química	68
10.3.3 Análisis termogravimétrico	71
10.4. Estudio de la adsorción de cadmio	74
10.4.1 Cinética de adsorción y modelamiento	74
10.4.2 Isotermas de adsorción y modelamiento	80
10.4.3 Optimización de diversos parámetros de un proceso de adsorción	84
10.4.3.1 Efecto de la masa de los materiales adsorbentes	84
10.4.3.2 Efecto de pH	86
10.4.3.3 Efecto de buffers	88
10.4.4 Evaluación de la selectividad de los materiales	91
10.4.5 Reusabilidad y estabilidad de los materiales	93
10.4.6. Aplicación en muestras reales	94
10.5. Estudio electroquímico	95
10.5.1 Comportamiento voltamperométrico de Cd(II) utilizando el sensor electroquímico	95

10.5.2 Estimación del área electroactiva del sensor electroquímico	96
10.5.3 Optimización de los parámetros analíticos y operacionales en la determinación de Cd ²⁺ mediante DPASV	100
10.5.3.1 Efecto de los electrolitos en la respuesta del sensor EPC/IIHP-VIN-MP	100
10.5.3.2 Efecto de la concentración de HCl en la respuesta del sensor EPC/IIHP-VIN-MP	101
10.5.3.3 Efecto de la cantidad de material polimérico en la respuesta del sensor EPC/IIHP-VIN-MP	102
10.5.3.4 Efecto de la cantidad de material polimérico en la respuesta del sensor EPC/IIHP-VIN-MP	103
10.5.3.5 Efecto del tiempo de deposición en la respuesta del sensor EPC/IIHP-VIN-MP	104
10.5.4 Comparación de las señales de respuesta de los sensores EPC, EPC/IIHP-VIN-MP, EPC/NIHP-VIN-MP en la determinación de Cd ²⁺ mediante DPASV	105
10.5.5 Evaluación de parámetros de validación de la metodología	106
10.5.5.1 Linealidad	107
10.5.5.2 Límite de detección y cuantificación	110
10.5.5.3 Veracidad	110
10.5.5.4 Precisión	113
10.5.5.5 Selectividad	117
10.5.5.6 Estimación de la incertidumbre	119
10.5.6 Evaluación de la reusabilidad y estabilidad del sensor propuesto EPC/IIHP-VIN-MP	128
10.5.7 Comparación del sensor propuesto con otros sensores previamente reportados	129
10.5.8 Aplicación del sensor electroquímico EPC/IIHP-VIN-MP en muestras reales	130
XI. CONCLUSIONES	131
XII. AGRADECIMIENTOS	132
XIII. BIBLIOGRAFÍA	133
ANEXOS	148

INDICE DE FIGURAS

Figura 1	Etapas de la síntesis de IIP [40].	17
Figura 2	Representación esquemática de la preparación de un polímero con impresión de iones magnéticos [40].	18
Figura 3	Representación esquemática de un sensor químico basado en IIP (Adaptado de Fuchs et al. [86]).	25
Figura 4	Relación del potencial aplicado y la señal respuesta de la técnica electroquímica: A) Voltametría cíclica y B) voltametría de pulso diferencial. Adaptado de Cliement et al. [111].	28
Figura 5	Clasificación de los métodos de cálculos en química computacional en función al número de átomos y su precisión [122].	32
Figura 6	Etapas de la estimación de la incertidumbre [165].	38
Figura 7	Diagrama de flujo de los pasos principales empleados en el estudio teórico de las moléculas y los complejos metálicos.	41
Figura 8	Diagrama de flujo del proceso empleado para la síntesis de IIHPs y NIHPs.	44
Figura 9	Proceso empleado en la preparación del sensor electroquímico: a) EPC, b) EPC/ IIHP-VIN-MP y c) EPC/ NIHP-VIN-MP.	49
Figura 10	Representación del proceso de síntesis del IIHP-VIN-MP. Adaptado de Tarley [31].	63
Figura 11	Representación de la interacción del ion metálico Cd ²⁺ en el material IIHP. Proceso de adsorción y separación.	63
Figura 12	Espectros FTIR de los materiales sintetizados y el monómero VP: IIHP-VP-AMP y NIHP-VP-AMP.	66
Figura 13	Espectros FTIR de los materiales sintetizados y el monómero VP: IIHP-VP-MP y NIHP-VP-MP	66

Figura 14	Espectros FTIR de los materiales sintetizados y el monómero VIN: IIHP-VIN-AMP y NIHP-VIN-AMP.	67
Figura 15	Espectros FTIR de los materiales sintetizados y el monómero VIN: IIHP-VIN-MP y NIHP-VIN-MP.	67
Figura 16	Imágenes SEM de los materiales poliméricos con aumentos de 25000x: a) IIHP-VP-AMP, b) NIHP-VP-AMP, (c) IIHP-VIN-AMP, d) NIHP-VIN-AMP, e) IIHP-VP-MP, f) NIHP-VP-MP, g) IIHP-VIN-MP, h) NIHP-VIN-MP.	69
Figura 17	Espectros de EDS de los materiales: a) IIHP-VP-AMP, b) NIHP-VP-AMP, (c) IIHP-VIN-AMP, d) NIHP-VIN-AMP, e) IIHP-VP-MP, f) NIHP-VP-MP, g) IIHP-VIN-MP, h) NIHP-VIN-MP.	70
Figura 18	Curvas de TGA y DTG de las muestras: IIHP-VP-AMP y NIHP-VP-AMP.	72
Figura 19	Curvas de TGA y DTG de las muestras: IIHP-VIN-AMP y NIHP-VIN-AMP.	73
Figura 20	Curvas de TGA y DTG de las muestras: IIHP-VP-MP y NIHP-VP-MP.	73
Figura 21	Curvas de TGA y DTG de las muestras: IIHP-VIN-MP y NIHP-VIN-MP.	74
Figura 22	Curvas de cinética de adsorción de Cd ²⁺ utilizando los materiales: (■) IIP-VP-AMP, (●) NIHP-VP-AMP, (▲) IIHP-VIN-AMP y (★) IIHP-VIN-AMP. (pH = 7.2, Cd ²⁺ = 5 mg L ⁻¹ , Buffer = Tris-HCl y m = 10 mg).	76
Figura 23	Curvas de cinética de adsorción de Cd ²⁺ utilizando los materiales: (■) IIP-VP-MP, (●) NIHP-VP-MP, (▲) IIHP-VIN-MP y (★) IIHP-VIN-MP. (pH = 7.2, Cd ²⁺ = 5 mg L ⁻¹ , Buffer = Tris-HCl y m = 10 mg).	76
Figura 24	Isotermas de adsorción de Cd ²⁺ empleando los materiales: (■) IIHP-VIN-AMP y (●) NIHP-VIN-AMP a diferentes concentraciones (Condiciones: pH = 7.2, Buffer = Tris-HCl y m = 10 mg).	81
Figura 25	Isotermas de adsorción de Cd ²⁺ empleando los materiales: (■) IIHP-VP-MP, (●) NIHP-VP-MP, (▲) IIHP-VIN-MP y (★) NIHP-VIN-	81

MP a diferentes concentraciones. (Condiciones: pH = 7.2, Buffer = Tris-HCl y m = 10 mg).

- Figura 26 Porcentaje de remoción de Cd^{2+} obtenido con los materiales: (■) IIHP-VIN-AMP y (●) NIHP-VIN-AMP variando la masa del material adsorbente a pH=7.2 con buffer Tris-HCl empleando 5 mg L^{-1} de Cd^{2+} . 85
- Figura 27 Porcentaje de remoción de Cd^{2+} con diferentes cantidades de masa del material adsorbente: (■) IIHP-VP-MP, (●) NIHP-VP-MP, (▲) IIHP-VIN-MP y (★) NIHP-VIN-MP a pH=7.2 con buffer Tris-HCl empleando 5 mg L^{-1} de Cd^{2+} . 85
- Figura 28 Adsorción de Cd^{2+} utilizando los polímeros híbridos: (■) IIHP-VIN-AMP y (●) NIHP-VIN-AMP a diferentes valores de pH 87
- Figura 29 Adsorción de Cd^{2+} a diferentes valores de pH utilizando los polímeros híbridos: (■) IIHP-VP-MP, (●) NIHP-VP-MP, (▲) IIHP-VIN-MP y (★) NIHP-VIN-MP a diferentes valores de pH. 87
- Figura 30 Adsorción de Cd^{2+} con los polímeros híbridos IIHP-VIN-AMP y NIHP-VIN-AMP en presencia de los buffers Tris-HCl, HEPES y fosfato. 90
- Figura 31 Adsorción de Cd^{2+} con los polímeros híbridos: IIHP-VP-MP, NIHP-VIN-MP, IIHP-VIN-MP y NIHP-VIN-MP en presencia de los buffers Tris-HCl, HEPES y fosfato. 91
- Figura 32 Gráfica de la selectividad relativa versus el radio iónico de los iones interferentes obtenidos con el material IIHP-VIN-MP. 93
- Figura 33 Efecto de la reutilización en la capacidad de adsorción de los polímeros IIHP-VIN-MP y NIHP-VIN-MP 94
- Figura 34 Voltametría cíclica del sensor propuesto. Condiciones de análisis: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (electrolito), solución de 1000 ug L^{-1} de Cd (II) y $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. 96
- Figura 35 Voltamograma del sensor EPC en el par redox Ferri/Ferro $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl 0.1 mol L^{-1} a diferentes velocidades de barrido. 98
- Figura 36 Voltamograma del sensor EPC/NIHP-VIN-MP en el par redox Ferri/Ferro $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl 0.1 mol L^{-1} a diferentes velocidades de barrido 99

Figura 37	Voltamograma del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en el par rédox Ferri/Ferro 1×10^{-3} mol L ⁻¹ en KCl 0.1 mol L ⁻¹ a diferentes velocidades de barrido.	99
Figura 38	Efecto de los diferentes electrolitos en la respuesta voltamétrica del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en una solución de 2000 µg L ⁻¹ de Cd ²⁺ . Condiciones de medida: Potencial de deposición de -1.2 V, tiempo de deposición de 300 s, amplitud de modulación de 0.1 V, tiempo de modulación de 0.015 s y step de 0.005 V.	101
Figura 39	Efecto de la concentración de HCl en la variación de corriente del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en una solución de 2000 µg L ⁻¹ de Cd ²⁺ en HCl. Condiciones de medida: Potencial de deposición de -1.2 V, tiempo de deposición de 300 s, amplitud de modulación de 0.1 V, tiempo de modulación de 0.015 s y step de 0.005 V.	102
Figura 40	Efecto de la variación de masa en la corriente del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en una solución de 2000 µg L ⁻¹ de Cd ²⁺ en HCl 0.1 mol L ⁻¹ . Condiciones de medida: Potencial de deposición de -1.2 V, tiempo de deposición de 300 s, amplitud de modulación de 0.1 V, tiempo de modulación de 0.015 s y step de 0.005 V.	103
Figura 41	Efecto del potencial de deposición en la variación de corriente del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en una solución de 2000 µg L ⁻¹ de Cd ²⁺ en HCl 0.1 mol L ⁻¹ . Condiciones de medida: Tiempo de deposición de 300 s, amplitud de modulación de 0.1 V, tiempo de modulación de 0.015 s y step de 0.005 V.	104
Figura 42	Efecto del tiempo de deposición en la variación de corriente del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en una solución de 2000 µg L ⁻¹ de Cd ²⁺ en HCl 0.1 mol L ⁻¹ . Condiciones de medida: Potencial de deposición -1.2 V, amplitud de modulación de 0.1 V, tiempo de modulación de 0.015 s y step de 0.005 V.	105
Figura 43	Respuestas de DPASV de los sensores EPC, EPC/IIHP-VIN-MP, EPC/NIHP-VIN-MP al emplear una solución de 2000 µg L ⁻¹ de Cd ²⁺ en HCl 0.1 mol L ⁻¹ . Condiciones de medida: Potencial de deposición -1.2 V, tiempo de deposición 300 s, amplitud de modulación de 0.1 V, tiempo de modulación de 0.015 s y step de 0.005 V.	106
Figura 44	a) Voltamogramas de la cuantificación de Cd ²⁺ en un rango comprendido entre 1 – 5000 µg L ⁻¹ de Cd ²⁺ en HCl 0.1 mol L ⁻¹ y b)	109

	Curva de calibración promedio de la cuantificación de Cd^{2+} obtenido con el sensor EPC/IIHP-VIN-MP.	
Figura 45	Diagrama de causa – efecto de las fuentes de incertidumbre	119
Figura 46	Diagrama de Kragten de la contribución de las diversas fuentes de incertidumbre para cada nivel de concentración evaluado: a) Nivel bajo, b) nivel medio y c) nivel alto.	127
Figura 47	Reusabilidad y estabilidad del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en un intervalo de 7 días por un mes. Concentración de Cd^{2+} : $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ en $\text{HCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.	128

INDICE DE TABLAS

Tabla 1	Trabajos reportados de sensores electroquímicos a base de IIP para la cuantificación de Cd ²⁺	8
Tabla 2	Monómeros funcionales empleados en la simulación computacional	41
Tabla 3	Lista de los polímeros híbridos sintetizados	45
Tabla 4	Denominación asignada para cada sensor electroquímico	49
Tabla 5	Criterio de aceptación para la aceptación o rechazo de un dato atípico	52
Tabla 6	Hipótesis y criterio de decisión para evaluar la normalidad de los datos mediante la prueba de Anderson-Darling.	53
Tabla 7	Hipótesis y criterio de decisión para evaluar la linealidad de las curvas de calibración.	54
Tabla 8	Hipótesis y criterio de decisión para evaluar la veracidad de la metodología	55
Tabla 9	Hipótesis y criterio de decisión para evaluar la precisión en términos de reproducibilidad.	56
Tabla 10	Hipótesis y criterio de decisión para evaluar la precisión de la metodología por comparación del RSD experimental con el RSD de Horwitz.	56
Tabla 11	Estructuras optimizadas y características geométricas de los monómeros.	59
Tabla 12	Valores de energías obtenidas para el Cd ²⁺ , para todos los monómeros seleccionados y las energías de enlace (ΔE) de todos los complejos (monómero "ligando"-Cd ²⁺) en etanol y gas. Método DFT con funcional M062X y el conjunto de bases 6-31G/Lan2DZ. (1 a.u. = 627.52 kcal mol ⁻¹).	62
Tabla 13	Señales características de los monómeros y de los polímeros híbridos en FTIR.	65

Tabla 14	Capacidad de adsorción de Cd ²⁺ sobre los polímeros sintetizados.	77
Tabla 15	Constantes y coeficientes de correlación obtenidas con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich para la adsorción de Cd ²⁺ utilizando los polímeros híbridos.	79
Tabla 16	Parámetros y coeficientes de correlación de los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson utilizados en la adsorción de Cd ²⁺ empleando los materiales sintetizados.	83
Tabla 17	Estructura química de los buffers empleados en estudio de adsorción de Cd ²⁺ .	88
Tabla 18	Coefficiente de distribución y de selectividad de los polímeros: IIHPs y NIHPs.	93
Tabla 19	Resultados del porcentaje de adsorción de Cd ²⁺ al emplear los polímeros híbridos como materiales adsorbentes en muestras de agua de río.	95
Tabla 20	Áreas electroactivas de los sensores EPC, EPC/IIHP-VIN-MP y EPC/NIHP-VIN-MP.	98
Tabla 21	Valores de corriente máxima obtenida con el sensor EPC/IIHP-VIN-MP para cada electrolito empleado.	101
Tabla 22	Valores de corriente (µA) de las 3 curvas de calibración obtenido con el sensor EPC/IIHP-VIN en un rango comprendido entre 1 – 5000 µg L ⁻¹ de Cd ²⁺ .	107
Tabla 23	Parámetros estadísticos correspondiente a las curvas de calibración obtenido con el sensor EPC/IIHP-VIN en un rango comprendido entre 1 – 5000 µg L ⁻¹ de Cd ²⁺ .	108
Tabla 24	Datos de los blancos obtenidos mediante DPASV con el sensor EPC/IIHP-VIN-MP para determinación de los límites de detección y cuantificación.	110
Tabla 25	Valores de LD y LC.	110

Tabla 26	Resultados de la adición estándar en las diferentes matrices. Porcentaje de recuperación y sus valores estadísticos en base a 10 réplicas.	111
Tabla 27	Valores de Z-score máximo y mínimo para cada matriz de agua.	112
Tabla 28	Valores de p-value para cada matriz de agua.	112
Tabla 29	Resultados de t-student para cada matriz de agua	113
Tabla 30	Resultados de la cuantificación de materiales de referencias para 3 niveles de concentración (50, 1000 y 4000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+}) y sus valores estadísticos. Cada nivel presenta 10 réplicas de los diferentes laboratorios.	114
Tabla 31	Valores de Z-score máximo y mínimo para nivel estudiado.	114
Tabla 32	Valores de p-value para cada nivel de concentración.	115
Tabla 33	Valores de RSD experimental y RSD Horwitz obtenidos para evaluar la precisión en términos de repetibilidad de la metodología.	116
Tabla 34	Valores obtenidos de F experimental y F de tabla para evaluar la precisión en términos de reproducibilidad de la metodología.	116
Tabla 35	Estimación de límites de repetibilidad y reproducibilidad para los diferentes niveles de concentración de Cd^{2+} .	117
Tabla 36	Influencia de los iones coexistentes en la cuantificación de Cd^{2+} mediante DPASV empleando el sensor EPC/IIHP-VIN-MP. (Recuperación para la señal analítica de cadmio utilizando una solución de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$).	118
Tabla 37	Datos empleados en el cálculo y los valores de la incertidumbre del sesgo del analista para cada nivel.	120
Tabla 38	Datos empleados en el cálculo y los valores de la incertidumbre de dispersión asociada a la repetibilidad para cada nivel.	121

Tabla 39	Resultados de la estimación de la incertidumbre el factor de dilución para todos los niveles de concentración	122
Tabla 40	Datos empleados en el cálculo y los valores de la incertidumbre asociado de la regresión para cada nivel.	123
Tabla 41	Datos empleados en la estimación de la incertidumbre para cada solución intermedia.	124
Tabla 42	Resultados de la estimación de la incertidumbre de las soluciones intermedias para cada nivel.	124
Tabla 43	Datos empleados en el cálculo y valores de la incertidumbre asociado de la regresión para cada nivel. Valor empleado de $k = 2.45$.	125
Tabla 44	Resultados de la estimación de la incertidumbre asociadas al equipo.	125
Tabla 45	Estimación de la incertidumbre combinada total y su porcentaje de contribución.	126
Tabla 46	Estimación de la incertidumbre expandida para cada nivel.	128
Tabla 47	Comparación de las características analíticas del sensor propuesto con algunos sensores voltamétricos Cd^{2+} previamente informados.	129
Tabla 48	Determinación de Cd^{2+} en diferentes muestras de agua mediante DPASV y AA.	130

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la contaminación del agua es un problema que se incrementa descontroladamente, debido a diversos factores principalmente de origen antropogénico, dentro de estos contaminantes tenemos compuestos orgánicos, radiactivos e inorgánicos (principalmente metales pesados). El cadmio es considerado uno de los metales más tóxicos y peligrosos debido a su capacidad de bioacumulación [1-2], fácil transporte en los cuerpos de agua y a los efectos tóxicos que generan en la salud de los seres humanos (carcinogenicidad, teratogenicidad, daños renales y daños en el ADN) y en el ecosistema acuático (inhiben los procesos fisiológicos) [3-4], siendo clasificado como carcinógeno (Grupo IA) por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) [1]. Los altos niveles de cadmio en los cuerpos de agua se deben primordialmente a las actividades realizadas por el hombre en la industria metalúrgica [5], operaciones mineras [6], sector agrícola [7] y en las industrias de pinturas [8]. Con respecto a la concentración de cadmio en los cuerpos de agua se ha observado que las aguas superficiales poseen un mayor contenido de cadmio debido a las descargas de residuos mineros, desechos industriales, domésticos y suelos contaminados por el uso excesivo de fertilizantes fosfatados. Por ende, para controlar estos efectos tóxicos en la salud de los seres humanos y el ecosistema acuático la Organización Mundial de la Salud (OMS) [9] y la legislación peruana de acuerdo con el decreto supremo N° 031-2010-SA [10] han establecido un límite máximo de 0.003 mg L⁻¹ para Cd²⁺ y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) sitúa este límite < 0.005 mg L⁻¹ [11].

Los estudios realizados en África [12], China [13], Asia [14] y Océano Índico [15] reportaron altos niveles de cadmio en agua superficial, los cuales exceden los límites máximos permisibles (LMP) establecidos por la OMS; con respecto al Perú se han reportado las siguientes investigaciones: Huaranga y colaboradores [16] determinaron la concentración de metales pesados en la cuenca alta del río Moche indicando que la concentración de cadmio durante el año 1980 fue de 4.55 mg L⁻¹ y con el paso de los años esta concentración fue disminuyendo llegando a un valor de 0,010 mg L⁻¹ en el 2010, sin embargo aún este valor excede el LMP (0.003 mg L⁻¹). Por otro lado, la Autoridad Nacional del Agua en el 2012 estudió los contaminantes presentes en la subcuenca Ayaviri, la cual se encuentra cercana a la mina ARASI S.A.C, este organismo indicó que las concentraciones de cadmio en agua fueron menores a 0.0005 mg L⁻¹ [17]. En el 2015, Basualdo y Yacila determinaron la concentración de cadmio en las aguas del río Rímac y habas cultivadas en el distrito de San Mateo de Huanchor (Región Lima) encontrándose una concentración muy baja de Cd²⁺ en el agua cuyo valor no fue

detectado por la sensibilidad del equipo, con respecto a la concentración en las habas cultivadas reportaron un valor de $0.04845 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd^{2+} , sin embargo, ambos valores están por debajo del LMP establecido para cada caso [18]. Sin embargo, en el año 2017, mediante fuentes locales e internacionales se dio a conocer los problemas de salud que vienen aquejando a los niños del departamento de Cerro de Pasco y Junín (Oroya), debido a los altos niveles de arsénico, plomo, mercurio y cadmio en los ríos, lagunas, aire y suelos, los cuales fueron evaluados en zonas cercanas a las minas en operación y a minas abandonadas [19-20].

Durante años se han desarrollado diversos métodos para la cuantificación de Cd^{2+} en agua tales como: absorción atómica de llama [21], espectrometría de absorción atómica de horno de grafito [22], espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) [23], espectrofotométrico [24] y espectrometría de fluorescencia atómica [25], asimismo, se han establecido varios métodos de separación y preconcentración como coprecipitación [26], micro extracción en fase líquida, extracción líquido-líquido [27], extracción de punto de nube y extracción en fase sólida [28]. Con respecto a esta última técnica se han desarrollado diversos materiales como adsorbentes siendo los polímeros de impresión iónica (IIP) uno de los materiales más utilizados debido a su alta selectividad, afinidad, estabilidad y su capacidad de reutilización [29-32]. En cuanto a la cuantificación, los métodos mencionados anteriormente requieren equipos sofisticados, personal altamente calificado, tiempo prologando de análisis, empleo de ácidos y generación de residuos en grandes cantidades. Con el fin de superar estos problemas, actualmente, los investigadores se han centrado en desarrollo de sensores como un método para la cuantificación de Cd^{2+} , debido a su bajo costo, alta sensibilidad, alta selectividad, fácil operación y a su portabilidad.

Un sensor es un dispositivo constituido por 3 componentes: Receptor, transductor y comunicador, asimismo, de acuerdo con su clasificación se tienen 2 tipos de sensores: sensores físicos y sensores químicos. Un sensor químico según la IUPAC es un dispositivo capaz de transformar la información química, la cual es dependiente de la concentración de un analito, en una señal analítica medible [33]. Dentro de este tipo de sensores químicos, está presente el sensor electroquímico.

Los sensores electroquímicos, se clasifican como potenciométricos (miden el voltaje), amperométricos (mide la corriente) y conductimétricas (mide la conductividad). Este tipo de sensores está conformado básicamente por 3 electrodos: un electrodo de trabajo, un contraelectrodo y un electrodo de referencia, donde el electrodo de trabajo está

involucrado en la reacción. Varios trabajos de investigación se han centrado en la modificación de los electrodos de trabajo para mejorar la sensibilidad y selectividad del analito (Cd^{2+}) [34-35], sin embargo, la mayoría de estas investigaciones mostraron dificultades para lograr la sensibilidad requerida en la cuantificación de bajas concentraciones de Cd^{2+} en agua. Por ende, en los últimos años, se han orientado al uso de nuevos materiales basados en los polímeros de impresión iónica (IIP), las cuales se caracterizan por presentar una gran afinidad y capacidad para pre-concentrar el analito y sobre todo una alta selectividad comparable a las del reconocimiento de los pares antígeno-anticuerpo [29-30]. El método más utilizado en la síntesis de IIP es la polimerización en bulk, este método requiere la presencia del analito, un monómero, un agente reticulante y un iniciador radicalario. El monómero debe presentar fuerte interacción con analito (iones metálicos), el agente reticulante debe ser capaz de proporcionar propiedades mecánicas al material IIP, el iniciador radicalario será el responsable de promover la polimerización en presencia de un factor externo como la luz, temperatura, entre otros. Por último, la eliminación del analito es un paso crucial para la obtención del material, ya que solo se debe eliminar el analito evitando el sangrado o pérdida de otras moléculas [30].

La selectividad entre el analito y el IIP depende del método de síntesis empleado en la obtención de estos materiales. Con respecto a los polímeros orgánicos con impresión iónica (OIIP), son denominado así por el empleo de ligandos orgánicos, mientras que en el caso de los polímeros híbridos impresión iónica (IIHP), emplean moléculas de naturaleza tanto orgánica como inorgánica [31]. Con respecto a este último material, solo se han reportado pocos estudios en donde los autores indican las ventajas que presentan estos materiales: buenas propiedades morfológicas y gran estabilidad física y química debido a su naturaleza orgánica e inorgánica [31-32].

Por otro lado, las nanopartículas de magnetita (estructura de espinela inversa) se caracterizan principalmente por poseer un comportamiento denominado superparamagnético. Dichas partículas superparamagnéticas adquieren cierta magnetización cuando se aplica un campo magnético externo [36]. Además, pueden modificarse fácilmente utilizando otras moléculas con el fin de incorporar grupos funcionalizados en su superficie. Debido a esta última propiedad estos materiales pueden ser fácilmente incorporado en la síntesis de IIPs [37-38].

II. ESTADO DEL ARTE

En 1970 Nishide y colaboradores [39] introdujeron los polímeros impresos con iones (IIP), estos a diferencia de los polímeros molecularmente impresos (MIP) emplean iones metálicos en lugar de moléculas moldes. Además, en los MIPs la interacción entre la molécula plantilla y los monómeros funcionales se da por enlaces de hidrógeno o interacciones de tipo Van der Waals, mientras que en los IIPs la interacción entre el ion metálico y los ligandos o monómeros funcionales se da por medio de enlaces de coordinación ya que forman complejos metálicos [40], donde la elección del ligando o monómero se basa en el concepto ácido-base de Pearson.

En la actualidad, el método de polimerización en bulk es uno de los métodos más empleados para el proceso de impresión iónica, este se basa en el uso de un monómero funcional adecuado capaz de formar un complejo con el ion (analito) y una posterior copolimerización en presencia de un agente reticulante y un iniciador radicalario. Después del proceso de copolimerización se realiza la eliminación del ion de la matriz polimérica obteniéndose sitios específicos de reconocimiento para el ion metálico [41-42]. Los monómeros funcionales más utilizados para la obtención de un polímero impreso iónico para Cd^{2+} de acuerdo con los trabajos publicados son: 1-vinilimidazol (VIN) [43], alitiourea [44], 4-vinilpiridina (VP) [45], 1-(2-piridilazo)-2-naftol [46] entre otros. Con respecto al agente reticulante y al iniciador radicalario los más empleados son el dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) y el 2,2'-azobis-isobutironitrilo (AIBN), respectivamente [43-46].

Los polímeros con impresión de iones poseen alta selectividad intrínseca hacia el ion objetivo debido a un efecto de memoria. Dos factores principales son responsables de esta alta selectividad: la afinidad del ligando por el ión metálico, el tamaño y la forma de las cavidades generadas durante la preparación [41, 43]. Sin embargo, la selectividad entre el analito y el material polimérico impreso iónico, dependen del método de síntesis empleada que involucra al monómero, al ligando (en materiales OIIP), al agente reticulante, al iniciador radicalario, al solvente, y al analito en estudio.

El método de polimerización en masa (bulk) descrito anteriormente presenta ciertas limitaciones como la irregularidad en forma y tamaño del material, escasa solubilidad de la plantilla iónica en la mezcla de impresión y bajo porcentaje de eliminación [35, 40]. Por ende, para superar estas limitaciones se han desarrollado otros métodos como polimerización en suspensión, polimerización de semillas, método de polimerización por dispersión / precipitación y de impresión superficial [47], asimismo, recientemente se han desarrollado otras metodologías basadas en el método de polimerización como:

método jerárquico de doble impresión utilizando el ion metálico y un surfactante catiónico como plantillas, este método fue empleado en las investigaciones realizadas por Oliveira et al. [48], los investigadores sintetizaron un nuevo material selectivo para iones de cobre (Cu^{2+}) basado en poli (dimetacrilato de acrilamida-co-etilenglicol) reticulado jerárquicamente mediante un método de doble impresión empleando bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como surfactante catiónico, los autores mencionan que un aumento en la selectividad de Cu^{2+} se debe al efecto sinérgico entre los iones metálicos y micelas de CTAB que actúan como plantillas en los polímeros.

Por otro lado, para la síntesis de polímeros de impresión con iones orgánicos (OIIP) se han desarrollado dos metodologías, uno de estos métodos emplea un quelante auxiliar (ligando) y un monómero funcional, en el trabajo realizado por Hande et al. [49] se describen diversos ligandos (triglicina, N-allyl-N-(piridina-2-il)piridine-2-amina, dipyrityl, 1-(2-piridilazo)-2-naftol, N-hidroximetilacrilamida, diazoaminobenceno, etc.) y monómeros empleados en la síntesis de OIIP con metales como Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y As^{5+} y el otro método emplea dos monómeros funcionales, con respecto a esta metodología, Cai et al. [50] sintetizaron polímeros impresos con iones Pb^{2+} empleando dos monómeros funcionales ácido metacrílico y VP para la extracción selectiva en fase sólida (SPE) de Pb^{2+} en muestras de agua, estos materiales (OIIP) mostraron una alta selectividad hacia los iones Pb^{2+} sobre otros iones metálicos como Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} . He et al. [51], sintetizaron nuevos polímeros impresos con iones de níquel (Ni^{2+}) basados en nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT), empleando quitosano (CS) y ácido acrílico como monómeros funcionales, Ni^{2+} como molde y N'-N'-metilen-bis-acrilamida como agente reticulante. Ambos autores mencionan que el efecto sinérgico entre los dos monómeros en la polimerización en suspensión permitió obtener una alta selectividad por el template en comparación con aquellos materiales en donde solo se emplea un monómero funcional.

Durante estos 10 últimos años se han venido desarrollando y estudiando novedosos polímeros híbridos impresos con iones (IIHP), debido a su alta estabilidad física y química, bajo efecto de hinchamiento y sobre todo a sus buenas características morfológicas [31-32, 52]. En una investigación realizada por Tarley et al. [32] se reportan la síntesis de un nuevo copolímero híbrido de polivinilimidazol-sílice impreso con iones (IIHC) para Pb^{2+} , para ello utilizaron dos monómeros funcionales (1-vinilimidazol y 3-(trimetoxisilil) propilmetacrilato), tetraetoxisilano (TEOS) como agente reticulante y AIBN como iniciador radicalario. Otro trabajo que describe la síntesis de estos nuevos materiales fue publicado por Liu et al. [53], este grupo de investigadores lograron sintetizar un novedoso adsorbente de sílice funcionalizados con poli-etilenimina (PEI),

los cuales fueron impresos mediante la técnica de injerto de superficie asistida empleado Pb^{2+} como molde y epíclorohidrina como agente reticulante. Como se ha podido observar todas investigaciones citadas se basan en la síntesis de IIHP para el ion Pb^{2+} , mientras que para el ion Cd^{2+} hasta el momento solo se ha reportado un trabajo, el cual fue realizado por Tarley et al. [31] quienes basados en los resultados de la sinergia de 2 monómeros funcionales y las características de los polímeros híbridos, desarrollaron un sistema de preconcentración de Cd^{2+} en línea acoplada a la espectrometría de absorción atómica con horno de llama por termospray TS-FF-AAS, empleando un absorbente híbrido bifuncional selectivos a los iones Cd^{2+} . Para evaluar la eficiencia del material IIHP en la afinidad por el Cd^{2+} , este grupo de investigadores sintetizaron 3 IIPs tales como: un IIHP empleando VP y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MP) como monómeros funcionales, los cuales contienen grupos N y S capaces de interactuar con Cd^{2+} , el otro material fue un polímero impreso orgánico del ion (OIIP), el cual fue obtenido empleando solo un monómero VP y por último, obtuvieron un polímero impreso inorgánico del ion al emplear el MP. Todos estos materiales fueron obtenidos por un proceso de polimerización en presencia de trimetilacrilato de trimetilpropano (TRIM-agente de acoplamiento), 3-trimetoxyxilil-propil metacrilato (TMSPM) y AIBN (iniciador radicalario). Los autores mencionaron que lograron obtener un material altamente selectivo.

De acuerdo con lo expuesto en la revisión bibliográfica se ha observado que los materiales IIP, OIIP y IIHP para iones metálicos, en la mayoría de los casos se han aplicados en métodos de preconcentración en fase sólida, y muy pocos de ellos se han empleado en el área de sensores para su cuantificación (Tabla 1).

Además, se han reportado investigaciones con respecto a la cuantificación de iones metálicos a nivel trazas empleando IIPs en sensores [35, 51]. El primer potencio-electrodo con polímeros impresos para iones calcio y magnesio fue desarrollada en 1991 por Rosatzin et al. [54], donde emplearon un ionóforo neutro (N, N'-dimetil-N, N'bis (4-vinilfenil)-3-oxopentadiamina) como un monómero complejante de iones. Desde entonces, hasta el día hoy, se han reportado varios estudios sobre los polímeros de impresión iónica (IIP) en la cuantificación de Cd^{2+} [55-56] y otros iones metálicos tales como Cu^{2+} [57], Hg^{2+} [58], Pb^{2+} [59], Pd^{2+} [60] entre otros. Sin embargo, con respecto a la cuantificación de Cd^{2+} con sensores electroquímicos a base de IIP se han encontrado pocos trabajos de investigación: Alizadeh et al. [55] desarrollaron un sensor electroquímico altamente selectivo para la determinación de Cd^{2+} en base a un OIIP, el cual fue sintetizado empleando el método de polimerización en bulk en presencia de VP como monómero funcional, ácido quinaldico como ligando, AIBN como iniciador

radicalario y EGDMA como agente reticulante o crosslinker en dimetilsulfóxido (DMSO). El sensor fue un electrodo de pasta de carbono modificado con OIIP, polvo de grafito y n-eicosano. La técnica que emplearon fue la voltametría de pulso diferencial, la respuesta del electrodo modificado con OIIP fue más alta que la del electrodo modificado con el polímero no impreso (ONIP), el cual fue sintetizado sin la molécula molde (Cd^{2+}). El sensor mostró una alta selectividad en presencia de otros iones metálicos (Cu^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+}) y con un bajo límite de detección de $5.2 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$. Ashkenani et al. [46] determinaron Cd^{2+} en muestras de agua utilizando un electrodo de pasta de carbono con IIP, para la obtención del IIP, emplearon 1-(2-piridylazo)-2-naftol (ligando), ácido metacrílico (monómero), EGDMA (agente reticulante) y AIBN (iniciador radicalario). El electrodo utilizado fue el de pasta de carbono modificado con IIP y grafito. El sensor mostró un límite de detección de 0.31 ng. mL^{-1} y un rango lineal entre 2.0 y 200 ng. mL^{-1} . Por otro lado, Ghanei et al. [56], prepararon un nuevo polímero nanoestructurado de iones de cadmio (II) (Cd-IIP) a través del proceso sol-gel para la detección de Cd^{2+} . Para la síntesis de este nuevo polímero los investigadores emplearon como ligando el (3-Aminopropil) trietoxisilano (AMP) y como agente reticulante epiclorohidrina. El electrodo de pasta de carbono fue preparado con el polvo de grafito, Cd-IIP y aceite de parafina. Como se ha podido observar la forma más común de preparar un sensor electroquímico se basa en la incorporación del IIP en el electrodo de pasta de carbono en presencia de un agente aglomerante inmiscible en agua como nujol, n-eicosano, parafina entre otros. Asimismo, Dahaghin et al. [61] prepararon un sensor electroquímico para la determinación de Cd^{2+} mediante la modificación de un electrodo de carbón vítreo con IIP, para la obtención de este material emplearon como núcleo magnético las nanopartículas de magnetita revestidas con 3-viniltrietoxisilano ($\text{Fe}_3\text{O}_4@VTES$), seguida de un proceso de polimerización por precipitación empleando VP (monómero), aminobencimidazol (ligando), EGDMA (agente reticulante) y AIBN (iniciador radicalario) en acetonitrilo. La técnica electroquímica empleada fue la voltamperometría de pulso diferencial, el sensor mostró un rango lineal de 0.008 a $0.05 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ y un límite de detección muy bajo (0.01 nM). Los autores indicaron que la capa de sílice no solo permite proteger a las nanopartículas de Fe_3O_4 , sino también permiten mejorar su estabilidad química. Además, en las investigaciones realizadas por Song et al. [62] y Jiang et al. [59] indican que la presencia de los grupos silanos alrededor de las nanopartículas de magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$) permiten incrementar el área superficial proporcionando una mayor área expuesta para su posterior modificación, en consecuencia, generan un mayor número de sitios activos en el polímero.

Tabla 1. Trabajos reportados de sensores electroquímicos a base de IIP para la cuantificación de Cd²⁺.

AUTOR	TEMA DE INVESTIGACIÓN	Método de síntesis	Nivel de Selectividad	Límite de detección	Rango lineal
Alizadeh et al. (2011) [55]	Sensor electroquímico selectivo Cd ²⁺ en base a un IIP.	Método de copolimerización	Alta selectividad frente los iones: Cu ²⁺ , Hg ²⁺ y Pb ²⁺ . Factor de selectividad mayor a 1.	5.2x10 ⁻¹⁰ M.	1.0x10 ⁻⁹ - 5.0x10 ⁻⁷ M
Ashkenani et al. (2012) [46]	Determinaron Cd ²⁺ utilizando un electrodo de pasta de carbono con IIP.	Método de copolimerización	Alta selectividad frente a varios iones metálicos con un porcentaje mayor a 83.7 %.	0.31 ng mL ⁻¹	2.0 y 200 ng mL ⁻¹ .
Ghanei et al. (2017) [56]	Sensor electroquímico a base de un nuevo polímero nanoestructurado con iones impresos Cd ²⁺ .	Proceso sol-gel	Alta selectividad (100 %) frente a Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ y Ni ²⁺ .	0.15 µg. L ⁻¹	0.5-40 µg L ⁻¹
Dahaghin et al. (2018) [61]	Síntetizaron un electrodo selectivo de Cd ²⁺ con nanopartículas de polímeros impresos con el analito	Fe ₃ O ₄ : coprecipitación Cd-IIP: Método de copolimerización	Alta selectividad (100 %) frente a: Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺ , K ⁺ .	1 × 10 ⁻⁴ µM.	0.008 - 0.05 µM

III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Varias investigaciones publicadas a nivel mundial indican que la presencia de altos niveles de cadmio en los cuerpos de agua se debe principalmente a las diversas actividades del hombre, este metal es considerado como uno de los metales más tóxicos y peligrosos debido a los efectos en la salud de los seres humanos y en el ecosistema acuático y a su capacidad de bioacumulación [1-2, 12-15]. En el Perú se han realizado estudios de cuantificación de Cd^{2+} en los cuerpos de agua, reportándose valores que superan los LMP (Departamento de Cerro de Pasco y Junín [19-20]) y en otros estudios se han encontrado concentraciones muy bajas de Cd^{2+} (Departamento de Lima-Distrito de San Mateo [17]) cuyos valores no fueron detectados debido a la sensibilidad del equipo, todos estos trabajos realizados emplearon técnicas clásicas como absorción atómica, para lo cual han requerido equipos sofisticados, tiempo prolongado de análisis, empleo de ácidos para el análisis y preservación de muestras, que normalmente implican altos costos, por lo tanto, debido a estos problemas en el método de cuantificación, existe la necesidad de desarrollar un método más eficiente, de bajo costo, alta selectividad, buena sensibilidad, pequeños tiempo de análisis y de fácil operación. Los sensores electroquímicos con polímeros de impresión iónica reúnen esas condiciones, varios autores mencionan que la selectividad y la eficiencia del sensor depende principalmente del método de síntesis empleada en la obtención del IIP, con respecto a ello recientes estudios han mostrado que el efecto sinérgico entre 2 monómeros utilizados en los polímeros híbridos de impresión iónica (IIHP) permiten mejorar las características físicas y químicas del material [31-32, 52], sin embargo este tipo de materiales aún no han sido empleados como sensores para la cuantificación del ion Cd^{2+} . Por otro lado, varios grupos de investigación mencionan que la incorporación de las nanopartículas de magnetita en los polímeros de impresión iónica permiten incrementar la exposición del número de sitios activos para la interacción analito-IIHP [37-38, 61]. Debido a lo expuesto, la presente investigación pretende desarrollar un nuevo sensor electroquímico capaz de detectar y cuantificar Cd^{2+} basado en un novedoso material denominado polímero híbrido de impresión iónica (IIHP), empleando como monómeros funcionales VP y VIN y como organosilanos funcionales MP y AMP. Para fines comparativos se prepararon los polímeros híbridos no impresos (NIHPs) y los materiales magnéticos de impresión iónica ($Fe_3O_4@IIHPs$) con sus respectivos materiales magnéticos no impresos ($Fe_3O_4@NIHPs$). Asimismo, para evaluar la selectividad y capacidad de adsorción de los materiales poliméricos se realiza el estudio del proceso de adsorción (cinética e isoterma de adsorción).

IV. JUSTIFICACIÓN CIENTÍFICA Y SOCIAL DEL TEMA

La contaminación del agua por metales pesados es un grave problema a nivel mundial. El cadmio (Cd^{2+}), un metal altamente tóxico está presente en los cuerpos de agua debido principalmente a fuentes antropogénicas tales como: industria metalúrgica, minería, agricultura, industria de pinturas entre otros. Con respecto a la minería, en los últimos años, en los departamentos de Cerro de Pasco y Junín (Perú) se han reportado altos niveles de Cd^{2+} en los ríos cercanos a las minas abandonadas o en operación, afectando a la salud de los pobladores y al medio ambiente.

Sin embargo, los métodos actuales para cuantificar o detectar Cd^{2+} requieren altos costos (debido al uso de equipos sofisticados) y generan grandes cantidades de residuos ácidos (debido al ácido que se emplea). Por ende, existe la necesidad de promover nuevos métodos más eficientes, sencillos, sensibles y de bajo costo, para lo cual este trabajo de tesis pretende desarrollar un nuevo sensor electroquímico a base de un polímero híbrido impreso iónico altamente selectivo que permita la cuantificación Cd^{2+} en muestras de aguas, para ello es necesario evaluar la selectividad y afinidad de estos materiales con el analito mediante un estudio de proceso de adsorción. De esta manera proporcionar una técnica más económica y eficiente en comparación con las técnicas ya existentes.

V. IDENTIFICACIÓN DEL APORTE CIENTÍFICO DEL PROYECTO

Los resultados obtenidos en esta investigación permiten contribuir al desarrollo de la ciencia y tecnología en el área de sensores electroquímicos y de materiales adsorbentes. Asimismo, mediante el uso de este sensor será posible detectar el ion metálico (Cd^{2+}) a nivel trazas ($\mu\text{g L}^{-1}$) presentes en los cuerpos de agua de manera in situ permitiendo realizar monitoreos ambientales en tiempo real.

Esta investigación permite obtener nuevos polímeros híbridos de impresión iónica altamente selectivo a Cd^{2+} , los cuales fueron obtenidos mediante un proceso de polimerización empleando: VP y VIN como monómeros, MP y AMP como organosilanos funcionales, AIBN como iniciador y TRIM como agente reticulante, cuya síntesis y aplicación aún no ha sido reportada.

En un futuro se espera que este trabajo sirva de base para un proceso de implementación del sensor a nivel local y la incorporación de sistemas de desinfección portátiles al sensor, el cual podría ser utilizado en zonas o áreas con altos niveles de contaminación de manera rápida, económica y amigable con el medio ambiente, con el fin de contribuir con la sostenibilidad ambiental.

VI. HIPÓTESIS

En este trabajo de tesis se plantea como hipótesis que mediante la aplicación del método de polimerización será posible obtener los nuevos polímeros híbridos con impresión iónica. Para lo cual, el estudio computacional permitirá encontrar el monómero funcional más afín al este ion metálico (Cd^{2+}), el uso de un solvente adecuado asegurará una correcta eliminación del analito promoviendo la formación de los sitios activos, finalmente el estudio de proceso de adsorción nos informará la capacidad de adsorción y el coeficiente de selectividad del material en presencia de otros iones metálicos.

El IIHP más eficiente será utilizado en la preparación de un sensor electroquímico, este sensor podría ser capaz de presentar alta selectividad por el analito (Cd^{2+}) debido principalmente a la afinidad de los grupos funcionales (N y S) de los monómeros por el ion metálico (“ácido blando”), así como al efecto sinérgico entre los 2 monómeros funcionales y las propiedades físico-químicas de los polímeros híbridos, permitiendo cuantificar los niveles de Cd^{2+} cercanos a lo estipulado en los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) cuyo valor máximo permisible es de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} en agua.

De acuerdo con trabajos previos se plantea que la posible interacción entre metal y el IIHP vendría dada por un enlace de coordinación metal-ligando (grupos funcionales N y S presentes en el IIHP).

VII. OBJETIVOS

7.1 Objetivo general

- Detectar y cuantificar el ion metálico Cd^{2+} en muestras de aguas, mediante un sensor electroquímico basado en un polímero híbrido impreso iónico (IIHP). Estudiar el proceso de adsorción empleando el IIHP como material adsorbente y evaluar su aplicación en muestras de agua.

7.2 Objetivos específicos

- Seleccionar los monómeros compatibles con el analito (Cd^{2+}) a partir de los resultados obtenidos en la simulación computacional.
- Sintetizar y caracterizar los polímeros híbridos con impresión iónica (IIHPs) y sin impresión iónica (NIHPs).
- Realizar el estudio cinético e isoterma de adsorción de Cd^{2+} y evaluar los parámetros que afectan al proceso de adsorción como: masa de adsorbente, efecto pH, efecto de buffer y concentración de Cd^{2+} . Evaluar la selectividad frente a otros iones metálicos.
- Establecer una correlación de los resultados experimentales con los correspondientes modelos teóricos de cinética e isoterma para identificar el posible proceso de adsorción del ion metálico con los polímeros sintetizados.
- Seleccionar el polímero más eficiente a partir de los estudios de adsorción.
- Preparar el sensor electroquímico utilizando un electrodo de pasta de carbono (EPC) modificado con el polímero seleccionado.
- Estudiar la aplicabilidad del sensor electroquímico en la cuantificación de Cd^{2+} en soluciones estandarizadas y optimizar la señal de respuesta mediante la evaluación de parámetros operacionales y analíticos.
- Evaluar los parámetros de validación: linealidad, veracidad, reproducibilidad, selectividad, límite de detección (LD), límite de cuantificación (LC) e incertidumbre de la medida.
- Detectar y cuantificar la concentración de Cd^{2+} en muestras reales de agua de consumo, agua residual doméstico y agua de río (procedentes de ríos de Brasil y Perú).

VIII. MARCO TEÓRICO

8.1 Cadmio

El cadmio es un metal pesado descubierto en 1817 por Friedrich Strohmeyer. Este metal presenta una coloración plateado-blanca y su estado de oxidación más común es +2, sin embargo, puede presentar estado de oxidación +1, pero esta es muy inestable [63]. Se estima que la abundancia de Cd en la corteza terrestre es de aproximadamente 0.1 – 0.2 mg L⁻¹. Este metal no se encuentra en estado puro sino asociado con otros metales como zinc (blenda de zinc), plomo y cobre [63-64].

Existen dos fuentes importantes de contaminación que podrían generar altos niveles de Cd²⁺: (a) Fuentes naturales como la actividad volcánica [65] y (b) fuentes antropogénicas, las cuales aportan un mayor impacto, como la metalurgia [5], operación minera [6], pesticidas, industrias de alimentos y de pinturas [8].

El cadmio es uno de los metales más peligrosos y tóxicos tanto para la salud de los seres humanos como para el ecosistema acuático. Este metal ingresa al cuerpo humano a través del consumo de los alimentos, el agua potable o por inhalación de vapores que contienen cadmio (industrias) [66]. Algunos animales como los peces y crustáceos acumulan cadmio en su organismo y estos al ser ingeridos por los seres humanos tienden a acumularse en el riñón e hígado causando daños renales, carcinogenicidad, teratogenicidad, daños en el ADN. En los sistemas acuáticos los efectos que genera esta bioacumulación es la inhibición de los procesos fisiológicos tales como crecimiento, fotosíntesis y fijación de nitrógeno provocando la muerte de los organismos vivos [3, 67].

8.2 Límites permisibles de Cd²⁺ en agua

Con la finalidad de controlar los efectos tóxicos (en los seres humanos y en el ecosistema acuático) que genera el consumo de agua con altos niveles de cadmio procedentes de las aguas superficiales, los organismos internacionales y nacionales han establecido límites máximos permisibles para controlar estos efectos: la Organización Mundial de la Salud (OMS) [9] y la legislación peruana de acuerdo con el decreto supremo N° 031-2010 -SA [10] han establecido un límite máximo de 0.003 mg L⁻¹ para Cd y la Agencia de Protección Ambiental de los Estado Unidos (EPA) sitúa este límite < 0.005 mg L⁻¹ [11].

8.3 Polímeros de impresión con iones (IIP)

Los polímeros impresos de impresión iónica (IIP) son una nueva clase de materiales poliméricos que poseen sitios o cavidades de unión específica y una alta selectividad para un ion determinado [58]. Estos materiales fueron introducidos en 1976 por Nishide y colaboradores, después de cuatro años de la publicación realizada por Wulff y Klotz (1972), donde los investigadores dan a conocer la síntesis de los primeros polímeros impresos moleculares (MIPs). En los MIPs la interacción entre la molécula plantilla y los monómeros funcionales se da por enlaces de hidrógeno o interacciones de tipo Van der Waals, mientras que en los IIPs la interacción entre el anión metálico y el ligando o el monómero funcional se da por medio de enlaces de coordinación ya que forman complejos metálicos [40].

La alta selectividad de estos materiales está fuertemente influenciada por el efecto memoria del polímero hacia el ion metálico, la cual depende de la interacción con el ligando, carga y tamaño de los iones metálicos y de su número y geometría de coordinación [58, 68]. Además, esta selectividad también depende del método de síntesis empleada que involucra al monómero, al ligando, al agente reticulante, al iniciador radicalario, al solvente, y al analito en estudio [41], a continuación, se describen estos componentes mencionados.

8.3.1 Ligandos

Para formar el complejo se requiere una elección adecuada del ligando, la cual se basa en el concepto ácido-base de Pearson. Estos ligandos poseen átomos dadores de electrones capaces de formar enlaces de coordinación con el ion metálico. Rezvani et al. [69] emplearon como ligandos dos moléculas: 5,7-dicloroquinoleína-8-ol y 4-vinilpiridina para formar un complejo de Cd (II). Por otro lado, Shakerian et al. [68] sintetizaron un complejo de Zn (II) empleando 8-hidroxiquinoleína como ligando y nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). En ambas investigaciones el átomo de N se enlazó al centro metálico, formando un enlace coordinado.

8.3.2 Monómeros

Son aquellas moléculas que tienen la capacidad de formar cadenas poliméricas lineales o ramificadas. Los monómeros más empleados en la preparación de IIPs son: 2-hidroxietilmetacrilato [70], ácido metacrílico, ácido acrílico [71], estireno [72] y alcohol alílico. Además, los monómeros que poseen átomos dadores de electrones pueden actuar como ligando y monómero (capaz de ramificarse), dentro de esto los más comunes son 4-vinilpiridina [73-74], N-isopropilacrilamida, alil mercaptano [75], 1-

vinilimidazol [52], acrilamida [76], alilamina, tiourea entre otros. Por otro lado, algunos investigadores se enfocan en la síntesis de nuevos monómeros con la finalidad de obtener monómeros más selectivos y eficientes para la obtención del IIP, con respecto a lo mencionado Firouzzare y Wang [77], sintetizaron un nuevo monómero de aminotiol (N-Metacriloil-2-mercaptoetilamina) a partir de 2-mercaptoetilamina para formar un complejo de Hg (II) y ser utilizado posteriormente para la preparación de un material IIP.

8.3.3 Iniciador radicalario

Son moléculas responsables de la propagación (radicales) para la formación de polímeros, las cuales suelen iniciar por influencia de varios factores entre ellas la descomposición térmica, fotólisis o radical ionizante, siendo la descomposición térmica una de las metodologías más empleadas en la obtención de estos materiales (IIPs). Los iniciadores térmicos se caracterizan por poseer un enlace (O-O, S-S y N-O) con una energía de disociación comprendida entre 100-170 kJ/mol, mientras mayor sea la energía de disociación más lento será la disociación [78].

Muchos investigadores emplean como iniciador térmico el AIBN en la síntesis de IIPs debido a su temperatura de descomposición (50-70° C) y a su compatibilidad con varios solventes empleados en procesos de polimerización [69, 74-77]. Otros investigadores también emplean peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador térmico en rango de temperatura comprendida entre 80-95° C [79-80]. De manera similar el compuesto persulfato de potasio (PK) también es utilizado como iniciador térmico, pero este solo es empleado en medio acuoso [81].

8.3.4 Agente porogénico

Se denomina agente porogénico al disolvente empleado en el proceso de impresión polimérica debido a la capacidad que tiene para formar poros, esta porosidad es de gran importancia ya que permite el acceso del analito a una mayor cantidad de sitios de enlace [40]. Los disolventes más empleados son: tolueno [82], etanol [83], metanol [84], cloroformo [79], tetrahidrofurano (THF), N, N-dimetilformamida (DMF) [70], acetonitrilo [68-69] y dimetilsulfoxido (DMSO) [77], la elección del disolvente dependerá de la solubilidad del ion, del monómero, del complejo, del iniciador radicalario y del agente reticulante.

8.3.5 Agente reticulante o crosslinker

Este componente es adicionado durante la síntesis de IIP con el fin de proporcionar porosidad y rigidez al polímero. El agente reticulante más utilizado es el etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) [70, 74-78]. Otros agentes reticulantes que también se emplean son el divinilbenceno (DVB) [81, 85], el triacrilato de pentaeritritol (PETRA) [85] y el trimetacrilato de trimetilolpropano (TRIM) [31].

La forma más común para preparar el IIP es mediante el método de polimerización en bulk empleando complejos (ligandos-metal), un monómero funcional (que en algunos casos actúa como ligando capaz de formar complejos con el ion metálico) y una posterior copolimerización en presencia de un agente reticulante y un iniciador radicalario. Posteriormente se realiza la eliminación del ion metálico de la matriz polimérica obteniéndose sitios específicos para el reconocimiento del ion metálico [41-42] (Figura 1). Dentro de este enfoque se han desarrollado dos técnicas para obtener polímeros de impresión molecular, una de estas técnicas se basa en la obtención del material por medio de conexiones covalente entre el monómero y la molécula, la cual es común en la preparación de MIPs mientras que para la preparación de IIPs la técnica más común se basa en las conexiones no covalentes entre el monómero - el ion metálico o monómero-complejo [86-87].

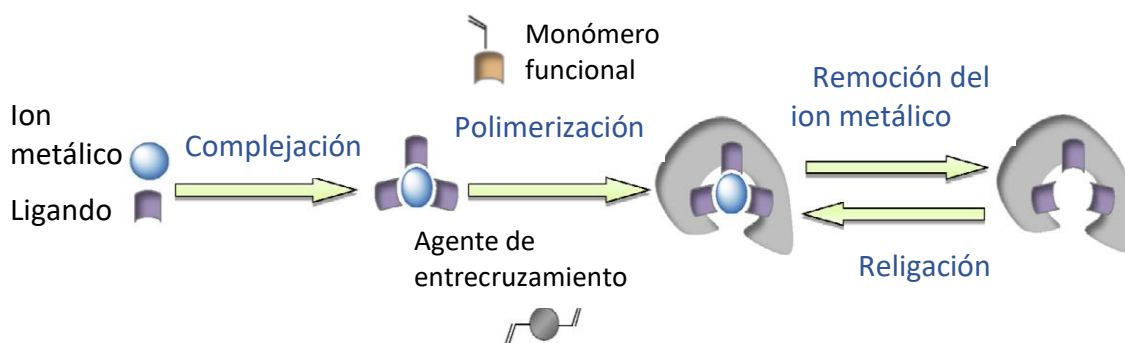


Figura 1. Etapas de la síntesis de IIP [40].

Por otro lado, en los últimos años, el proceso de impresión de polímeros con iones ha sido modificado por la inserción de nanopartículas, las cuales conducen a estructuras de tipo núcleo-cáscara (Figura 2) [40, 88]. La combinación de nanopartículas magnéticas e impresión iónica proporciona una herramienta analítica poderosa con una alta simplicidad, flexibilidad y selectividad [88]. La aplicación de estos materiales magnéticos en procesos de adsorción y desorción permiten superar ciertas dificultades como la distribución heterogénea de los sitios de unión y la mala accesibilidad del sitio hacia el analito debido a que la plantilla y la funcionalidad están totalmente integradas

en las matrices de polímeros [68]. Además, los IIP magnéticos pueden empleados para separar y concentrar productos químicos o moléculas aplicando un campo magnético externo.

Se han reportado algunos trabajos de investigación con respecto a este tipo polímeros iónicos magnéticos: Luo et al. [89] sintetizaron un nuevo polímero con impresión de iones Cu (II) magnéticos mediante la técnica de impresión de superficie combinado con sol-gel y posteriormente fueron evaluados en la adsorción de Cu (II) obteniendo una capacidad de adsorción de 24.2 mg g⁻¹. De manera similar Zhang et al. [90] y Jiang et al. [59] sintetizaron y caracterizaron un polímero con impresión de iones magnéticos de núcleo-carcasa (Fe₃O₄@SiO₂@IIP) con una técnica de impresión de superficie y estudiaron su aplicación en la adsorción del ion metálico Pb (II). En los trabajos descritos anteriormente las partículas magnéticas fueron modificadas con sílice y luego fueron copolimerizadas en presencia del complejo, monómero, agente reticulante e iniciador radicalario en un solvente porogénico adecuado. Asimismo, otras investigaciones realizadas por Song et al. [62] y Jiang et al. [59] indicaron que la presencia de los grupos silanos alrededor de las nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄@SiO₂) permiten incrementar el área superficial proporcionando una mayor área expuesta para su posterior modificación, en consecuencia, generan un mayor número de sitios activos en el polímero.

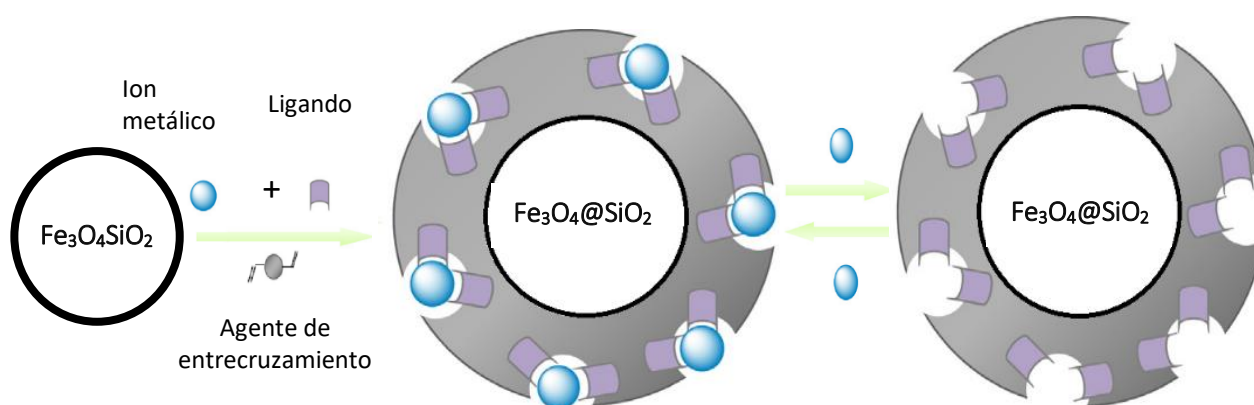


Figura 2. Representación esquemática de la preparación de un polímero con impresión de iones magnéticos [40].

En los últimos 10 años los polímeros de impresión iónica han sido empleados para diversas aplicaciones como: sensores, membranas, catálisis, separación, preconcentración y purificación de iones metálicos, sin embargo la mayor cantidad de trabajos o publicaciones se han orientado a la preparación de IIP para ser utilizado en SPE, debido principalmente a: i) alta selectividad y capacidad de retención, ii) gran

estabilidad química y mecánica, iii) bajo costo, iv) posibilidad de extraer diversos metales a nivel trazas y v) capacidad de reutilización [35, 88].

8.4 Métodos de síntesis de IIP

8.4.1 Polimerización en bulk

La polimerización en masa es una de las técnicas más simple, económicas y de fácil preparación de los polímeros impresos iónicos ya que no requieren equipos sofisticados [91]. Este método utiliza un iniciador, el cual debe ser soluble en el solvente porogénico en presencia del monómero, del agente reticulante y del complejo metálico, después de unas horas el polímero formado debe ser secado, triturado y tamizado hasta obtener partículas de un determinado tamaño. Sin embargo, varios investigadores mencionan que durante la etapa de molienda es posible que algunos sitios de unión puedan ser destruidos [92-93]. Dam y Kim [92] mencionan los principales inconvenientes de este método los cuales son: i) débil homogeneidad en los sitios de impresión; (ii) la producción de varias partículas con tamaños indeseables (bajo porcentaje de rendimiento, menos de 50 % del polímero molido recuperado); (iii) la destrucción de muchos sitios de reconocimiento; (iv) altas cantidades del agente reticulante; y (v) la forma insatisfactoria de las partículas producidas (baja homogeneidad).

8.4.2 Polimerización por precipitación

El método de polimerización por precipitación requiere un tiempo prologando de reacción y un gran volumen de disolvente (porógeno) en comparación con el método de polimerización en bulk. Asimismo, el monómero e iniciador que se emplean deben ser totalmente solubles, para posteriormente formar del polímero, el cual es insoluble y precipita de la solución [40, 91].

Las principales ventajas de este método son: la obtención de los polímeros en forma de partículas, el uso de todos los reactivos de manera eficiente, la fácil eliminación del ion metálico y sobre todo la obtención de partículas de tamaño nano, submicrométrico y micrométrico [40]. La gran desventaja del método es el uso de unos grandes volúmenes de disolventes y las dificultades para una posterior eliminación [92-94]. Con respecto a los trabajos realizados sobre la preparación de IIP-Cd (II) empleando este método de polimerización, Liu et al. [45] y Poursharif et al. [95] han reportado la síntesis de este tipo de materiales empleando metanol como solvente porogénico y vinilpiridina como monómero.

8.4.3 Polimerización por dispersión

La polimerización por dispersión requiere una mezcla homogénea del monómero, iniciador y ion metálico en el agente porogénico y un estabilizador, el cual es un modificador de polímero que les confiere estabilidad a las partículas con el fin de evitar su coagulación [40, 91]. Los polímeros que se obtienen por este método presentan una buena distribución de tamaño y forma [96], pero el proceso de síntesis es relativamente lento implicando tiempos prolongados de reacción.

Hasta el momento solo se han reportado muy pocos trabajos de IIP obtenidos por polimerización por dispersión, por ello para ion metálico Cd (II) solo se ha encontrado el trabajo reportado por Signh et al. [97], este grupo de investigadores sintetizaron un polímero impreso iónico selectivo para Cd (II) empleando este tipo de polimerización.

8.4.4 Polimerización por suspensión y emulsión

La polimerización por suspensión y emulsión se clasifican como una polimerización de tipo heterogénea ya que ambas técnicas requieren dos fases inmiscibles (fase continua- fase dispersa). En este proceso de polimerización por suspensión, las gotitas de monómeros son las responsables de la polimerización (gotitas= pequeños reactores), esta formación de gotas se debe a la insolubilidad del monómero e iniciador en la fase líquida. Debido a que la dispersión de las gotas se genera mediante una agitación continua, se produce una suspensión más uniforme y se obtiene una distribución de tamaño relativamente estrecha [40, 91]. Branger et al. [40] mencionan que con esta técnica es posible controlar la forma y tamaño de las partículas de los polímeros, así como la porosidad mediante el uso del disolvente porogénico. Un ejemplo del uso de este método en la obtención de nuevos polímeros con impresión iónica fue reportado por Gawin et al. [80], en este trabajo los autores describen la síntesis de un material IIP-Cd (II) y su aplicación en la determinación de este ion metálico en agua vía absorción atómica.

La polimerización por emulsión es un proceso que implica una mezcla de polímeros, agua y surfactante para luego ser sometida a emulsificación. Durante el proceso de polimerización las gotitas de monómeros se emulsionan con surfactantes en la fase continua, la cual contiene al iniciador y debido a que cada partícula está rodeada por el surfactante, las cargas presentes en el surfactante evitan la coagulación de las partículas [40, 91, 98]. Las ventajas de este método son la alta homogeneidad y regularidad en el tamaño de las partículas.

Finalmente, ambos métodos implican procesos costosos y complicados debido al uso de agentes dispersantes o surfactantes y a veces se suele perder la fuerza de unión y la especificidad debido a la interacción no deseada entre monómero y surfactante.

8.5 Proceso de adsorción

En 1881 Bois-Reymond propusieron el término de adsorción. Después de unos años Kaysier, London, Custers, Lener y Boer desarrollaron la teoría de adsorción, indicando que la adsorción es un proceso superficial en el cual se transfiere el adsorbato de una fase (líquida o gas) sobre la superficie de una fase sólida (adsorbente).

Basado en la atracción entre el adsorbato y el adsorbente se desarrollaron dos tipos de adsorción [99]:

- Fisisorción: comprende un proceso en el cual el adsorbato se une a la superficie del adsorbente por fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas.
- Quimisorción: el proceso implica una fuerte interacción química entre adsorbato – adsorbente, por lo que el proceso es irreversible y específico.

8.5.1 Cinética de adsorción

Mediante la correlación de los resultados cinéticos experimentales con los modelos teóricos es posible determinar la constante cinética, el tiempo de equilibrio y predecir el mecanismo de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente. Las curvas de cinética se obtienen al graficar la capacidad de adsorción versus el tiempo de contacto entre adsorbato-adsorbente. Los modelos que se emplearán en esta investigación son los siguientes: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich. La capacidad de adsorción en el tiempo t (Q_t) se calcula empleando la siguiente ecuación 1 [97]:

$$Q_t = \frac{C_o - C_t}{m} \times V \quad (1)$$

Donde: C_o (mg L^{-1}) es la concentración inicial del adsorbato (Cd^{2+}), C_t (mg L^{-1}) es la concentración del adsorbato en t (min), m (g) es la masa del adsorbente y V (L) es el volumen de la solución de adsorbato (Cd^{2+}).

8.5.1.1 Modelo cinético de pseudo primer orden

Este modelo fue desarrollado en 1898 por Lagergren [100], el cual propuso la primera ecuación de velocidad que permitió describir la adsorción de un sistema líquido

basado en la capacidad de un sólido [101]. El modelo en su forma linealizada está dado por la ecuación 2:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad (2)$$

Donde: Q_e (mg g⁻¹) es la capacidad de adsorción del soluto sobre el adsorbato en el equilibrio, Q_t (mg g⁻¹) es la capacidad de adsorción del soluto sobre el adsorbato en un tiempo t, k_1 (min⁻¹) es la constante cinética del modelo de pseudo primer orden y t (min) es el tiempo de contacto entre adsorbato-adsorbente.

8.5.1.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden

Ho y Mckay desarrollaron este modelo, el cual describe principalmente la interacción química entre adsorbente y adsorbato, asimismo considera que la adsorción depende de la concentración de los sitios activos presentes en el adsorbato [102]. El modelo en su forma linealizada está dado por la ecuación 3:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Donde: q_e (mg g⁻¹) es la capacidad de adsorción del soluto sobre el adsorbato en el equilibrio, q_t (mg g⁻¹) es la capacidad de adsorción del soluto sobre el adsorbato en el tiempo t, k_2 (mg g⁻¹min⁻¹) es la constante cinética del modelo de pseudo segundo orden y t (min) es el tiempo de contacto.

8.5.1.3 Modelo cinético de Elovich

Este modelo fue propuesto por Roginsky y Zeldovich in 1934. Este modelo define que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos, lo cual genera diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea [103]. Asimismo, es aplicado para procesos de quimisorción. El modelo en su forma linealizada está dado por la ecuación 4:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha x \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4)$$

Donde: q_t (mg g⁻¹) es la capacidad de adsorción del soluto sobre el adsorbato en el tiempo t, α (mg g⁻¹.min⁻¹) es la velocidad inicial de adsorción, β (g mg⁻¹) está relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción y t (min) es el tiempo de contacto.

8.5.2 Isoterma de adsorción

La isoterma de adsorción establece la relación de equilibrio entre la concentración del adsorbato en la solución y la concentración del adsorbato retenido en la superficie del adsorbente a una temperatura constante. La isoterma se obtiene al graficar la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) versus la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_e). En este trabajo se correlacionan los datos experimentales obtenidos con los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Dubinin Radushkevich. La capacidad de adsorción de equilibrio Q_e se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$Q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \quad (5)$$

Donde: C_o (mg L⁻¹) es la concentración inicial del adsorbato, C_e (mg L⁻¹) es la concentración en equilibrio del adsorbato, m (g) es la masa del adsorbente y V (L) es el volumen de la solución de adsorbato.

8.5.2.1 Isoterma de Freundlich

Este modelo de isoterma considera que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, indicando que los grupos activos poseen diferentes potenciales de adsorción [104-105]. La forma linealizada de este modelo está dada por la ecuación 6:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Donde: K_F es la constante de Freundlich, C_e (mg L⁻¹) es la concentración del adsorbato en el equilibrio, q_e (mg L⁻¹) es la capacidad de adsorción en el equilibrio y $1/n$ representa una medida de la intensidad de adsorción.

8.5.2.2 Isoterma de Langmuir

En 1916 Irving Langmuir describe la ecuación para este tipo de isoterma, la cual asume que la adsorción del adsorbato en el adsorbente es una adsorción en monocapa, donde la capacidad de adsorción aumenta con la concentración en el equilibrio hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento total de la superficie de esta monocapa [104-105]. El modelo de isoterma de Langmuir en su forma linealizada está dado por la ecuación 7:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

Donde: q_e (mg g^{-1}) es la capacidad de adsorción o cantidad de adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio, K_L (L mg^{-1}) es la constante de Langmuir, C_e (mg L^{-1}) es la concentración del adsorbato en el equilibrio y q_m (mg g^{-1}) es la capacidad de adsorción de la monocapa.

8.5.2.3 Isoterma de Redlich-Peterson

Este tipo de isoterma combina los elementos de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich y el mecanismo de adsorción es un híbrido único [104, 106]. La ecuación linealizada de esta isoterma está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_R} + \frac{a_R^\beta}{K_R} C_e^\beta \quad (8)$$

Donde: C_e (mg L^{-1}) es la concentración del adsorbato en el equilibrio, q_e (mg L^{-1}) es la capacidad de adsorción en el equilibrio, K_R (L g^{-1}) y a_R ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) son constantes de la isoterma de Redlich- Peterson y β es el exponente entre 0 y 1 (Si β es cercano a 1 la isoterma se acerca al modelo de Langmuir y si β es cercano a 0 la isoterma se acerca a la ecuación de Henry).

8.6 Sensores electroquímicos

Se define como sensor a cualquier dispositivo robusto, portátil, de uso sencillo, capaz de transformar una magnitud del exterior en otra magnitud normalmente eléctrica capaz de ser cuantificada. Un sensor está constituido por 3 componentes: Receptor, transductor y comunicador, asimismo, de acuerdo con su clasificación se tienen 2 tipos de sensores: sensores físicos (detectan cambios físicos como presión, temperatura entre otros) y sensores químicos.

Un sensor químico según la IUPAC es un dispositivo capaz de transformar la información química, la cual es dependiente de la concentración de un analito, en una señal analítica medible. Dentro de este tipo de sensores químicos, está presente el sensor electroquímico. Los sensores electroquímicos, se clasifican como potenciométricos (miden el voltaje), amperométricos (mide la corriente) y conductimétricas (mide la conductividad). Este tipo de sensores está conformado básicamente por 3 electrodos:

- Electrodo de trabajo: Es el electrodo involucrado en el proceso de reacción. Existen una gran variedad de electrodos de trabajo entre las más comunes tenemos al electrodo de carbón vítreo, electrodo de oro, electrodo de plata, electrodo de platino, electrodo de paladio y electrodo de pasta de carbono, este último electrodo puede ser modificado con la finalidad de mejorar la señal de respuesta.
- Electrodo auxiliar: También conocido como contraelectrodo, es un electrodo no polarizable con gran área superficial, cuya función es permitir el paso de la corriente. El más utilizado es el electrodo de platino.
- Electrodo de referencia: Este electrodo se caracteriza por poseer un potencial de equilibrio estable y conocido, por ello es utilizado para medir el potencial frente a otros electrodos.

En los últimos años la determinación de los iones metálicos empleando polímeros impresos iónicos en sensores electroquímicos han atraído la atención de varios investigadores debido a alta sensibilidad, selectividad, bajo costo, fácil operación y posibilidad de su portabilidad (Figura 3). El uso benéfico de los IIP en los sensores radica principalmente en la alta selectividad de estos materiales por el ion, el cual repercute en la sensibilidad del sensor. El primer potencio-electrodo con polímero impreso selectivo para Ca y Mg [107] fue desarrollado por Mosbach et al., después de este trabajo se han publicado varias investigaciones de sensores electroquímicos empleando electrodos a base de pasta de carbono (EPC) modificados con IIP obteniéndose resultados prometedores [55-61]. La metodología utilizada para obtener de este tipo de electrodo es sencilla, solo se requiere la formación de una pasta en la cavidad de un electrodo determinado, para ello se dispersa el polímero en un solvente adecuado y se homogeniza con el grafito, luego de la evaporación del solvente se adiciona unas gotas de aceite mineral (comúnmente nujol o n-eicosano) que actúa como agente aglomerante o aglutinante, el cual permite la compactación de los reactivos para dar lugar a la formación de una pasta [46, 55].

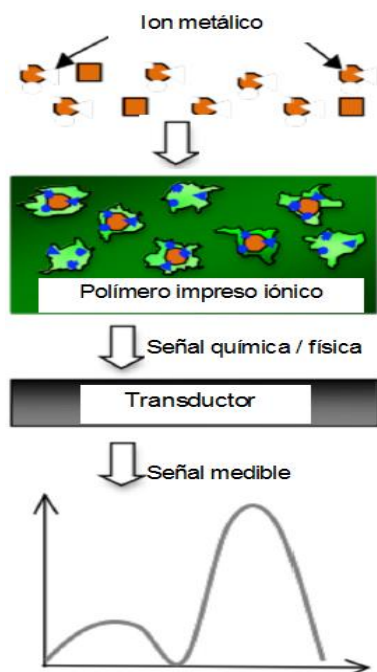


Figura 3. Representación esquemática de un sensor químico basado en IIP (Adaptado de Fuchs et al [86]).

Con respecto a los trabajos reportados que involucren el uso de sensores electroquímicos con polímeros impresos iónicos para la determinación de diversos iones metálicos (Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} y Ni^{2+}) dentro de ellos el Cd^{2+} se describen a continuación: Ghanei et al. [108] prepararon un polímero impreso iónico magnético con $\text{Ag}(\text{I})$ y evaluaron su aplicación en la determinación de $\text{Ag}(\text{I})$ empleando un electrodo de pasta de carbono modificado, obteniendo un límite de detección bajo (15 mol L^{-1}) con una notable selectividad y reproducibilidad. Alizabeh et al. [73] estudiaron la aplicación de un polímero impreso selectivo de Hg^{2+} en la preparación de un nuevo sensor electroquímico para la determinación de este ion metálico. Los resultados del sensor mostraron una respuesta lineal de 2.5×10^{-9} a $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$ y un límite de detección (LD) de $5.2 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$. Luo et al. [109], desarrollaron un sensor electroquímico basado en partículas de polímero con impresión de $\text{Pb}(\text{II})$ para la determinación de este ion metálico a nivel de trazas en diferentes muestras reales, al evaluar los parámetros de validación se encontró una respuesta lineal entre 1.0×10^{-9} a $7.5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ y un límite de detección muy bajo ($1.3 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$). Abu et al. [110] desarrollaron un sensor electroquímico a base de un polímero impreso en iones para el monitoreo ambiental de $\text{Cu}(\text{II})$, los autores reportaron que el sensor funciona satisfactoriamente en un rango de concentración entre 1.0×10^{-1} a $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ en un amplio rango de pH (3-8) con un tiempo de respuesta rápido de 22 segundos y con una larga vida útil de aproximadamente 2 meses. Alizadeh et al. [55] desarrollaron un sensor electroquímico

altamente selectivo para la determinación de Cd^{2+} en base a un OIIP, el cual fue sintetizado empleando el método de polimerización en bulk en presencia de 4VP como monómero funcional, ácido quinaldico como ligando, AIBN como iniciador radicalario y EGDMA como agente reticulante o crosslinker en dimetilsulfóxido (DMSO). El sensor fue un electrodo de pasta de carbono modificado con OIIP, polvo de grafito y n-eicosano. La técnica que emplearon fue la voltametría de pulso diferencial, la respuesta del electrodo modificado con OIIP fue más alta que la del electrodo modificado con el polímero no impreso (ONIP), el cual fue sintetizado sin la molécula molde (Cd^{2+}). El sensor mostró una alta selectividad en presencia de otros metales como: Cu^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} y un bajo límite de detección de 5.2×10^{-10} M. De manera similar, Ashkenani et al. [48] determinaron Cd^{2+} en muestras de agua utilizando un electrodo de pasta de carbono con IIP, para la obtención del IIP, emplearon 1-(2-piridylazo)-2-naftol (ligando), ácido metacrílico (monómero), EGDMA (crosslinker) y AIBN (iniciador radicalario). El electrodo utilizado fue el de pasta de carbono modificado con IIP y grafito. El sensor mostró un límite de detección de 0.31 ng mL^{-1} y un rango lineal entre 2.0 y 200 ng mL^{-1} . Por otro lado, Ghanei et al. [56], prepararon un nuevo polímero nanoestructurado de iones de cadmio (II) (Cd-IIP) a través del proceso sol-gel para la cuantificación de Cd^{2+} . Para la síntesis de este nuevo polímero los investigadores emplearon como ligando el (3-Aminopropil) trietoxisilano y como crosslinker epiclorohidrina. El electrodo de pasta de carbono fue preparado con el polvo de grafito, Cd-IIP y aceite de parafina. Como se ha podido observar la forma más común de preparar un sensor electroquímico se basa en la incorporación del IIP en el electrodo de pasta de carbono en presencia de un agente aglomerante inmiscible en agua como nujol, n-eicosano, parafina entre otros.

8.7 Técnicas electroquímicas

En los últimos años, el uso de mediciones electroquímicas para el estudio y caracterización de sistemas y materiales químicos ha experimentado una expansión extraordinaria debido a la existencia de productos electrónicos más baratos y accesibles.

8.7.1 Voltametría cíclica (VC)

En la técnica de voltametría cíclica el potencial se explora de un lado a otro entre dos límites de potencial mientras se registra la corriente que circula por el circuito. Los voltamogramas cíclicos se obtienen al graficar la corriente en función del potencial aplicado. Estos voltamogramas normalmente se caracterizan por la aparición de varios picos correspondientes a los diferentes procesos electroquímicos que pueden generarse a diferentes potenciales. La identificación de los picos en el voltamograma

proporciona información muy valiosa sobre los procesos que tienen lugar, ya sea de oxidación o reducción. Los parámetros relevantes obtenidos del voltammograma son potencial, corriente (altura) y ancho del pico. El potencial máximo proporciona información cualitativa sobre la naturaleza del proceso y la forma del pico nos da información sobre la naturaleza del proceso que tiene lugar [111].

8.7.2 Voltametría de pulso diferencial (VPD)

La voltamperometría de pulso diferencial consiste en la aplicación del potencial mediante una serie de pulsos a manera de escalera, donde el potencial va aumentando gradualmente en pequeños intervalos. Esta técnica voltamperométrica es similar a la técnica de voltametría de onda cuadrada (SWV), con una discriminación mejorada de las corrientes faradaicas (transferencia de electrones hacia y desde un electrodo) que se puede obtener usando DPV, donde la perturbación potencial, que consiste en pulsos pequeños, es superpuesta sobre una forma de onda de escalera [112]. La intensidad de corriente máxima obtenida es proporcional a la concentración del analito en estudio. Asimismo, esta técnica proporciona una alta sensibilidad y límites de detección muy bajos. En la figura 4 se muestran las relaciones entre el potencial aplicado y las respuestas de la técnica electroquímica.

La voltamperometría de separación anódica (DPASV) es un método voltamperométrico para la determinación y cuantificación de especies iónicas. Este método se basa en la deposición del analito en la superficie del electrodo al aplicar un potencial bajo un determinado tiempo y luego el analito se oxida durante el paso de stripping, donde dicha oxidación se registra generando una señal de corriente.

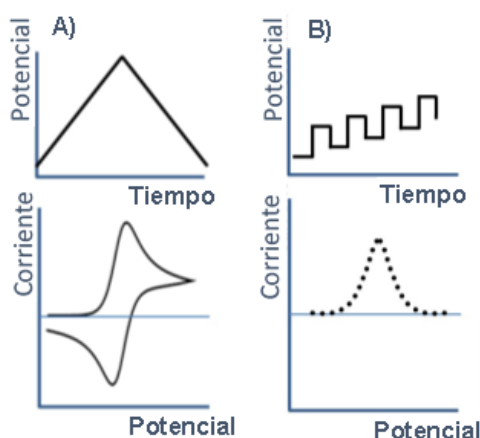


Figura 4. Relación del potencial aplicado y la señal respuesta de la técnica electroquímica: A) Voltametría cíclica y B) voltametría de pulso diferencial. Adaptado de Cliement et al. [111].

8.8 Química computacional

La teoría cuántica se inicia con Max Planck, quien descubrió la ecuación de la energía de radiación emitida por un cuerpo negro caliente, posteriormente el modelo atómico desarrollado por Niels Bohr. Después de unos años Slater y Pauling incluyeron la hibridación con el fin de obtener mejores funciones de onda. La evolución de la mecánica cuántica se debe principalmente a los trabajos realizados por Heisenberg y Schrödinger, quienes desarrollaron la Mecánica Matricial y la Mecánica Ondulatoria, respectivamente. Años más tarde, Hylleraas y Dirac desarrollaron metodologías de cálculo, entre las cuales Hylleraas desarrolló los primeros cálculos aplicados al átomo de helio mientras que Dirac propuso la ecuación relativista y la existencia de las antipartículas [113-114]. Posteriormente, Hartree en 1928 presentó una metodología de resolución de la ecuación de Schrödinger a través de la combinación lineal de orbitales atómicos donde consideraba aproximaciones de electrones independientes, dos años después Fock incluyó el intercambio de electrones que, luego fue complementado por Roothaan [113]. En 1953 Parr y Rudolph desarrollaron un método para calcular moléculas con sistema de electrones π , luego el científico Pople presentó este método como CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), el cual es uno de los primeros métodos semi empíricos de la química cuántica.

En la década de los 70 Karplus, Levitt y Warshel realizaron un trabajo basado en los principios de la física clásica y física cuántica, el cual permitió sentar las bases de los modelos informáticos para replicar los procesos o fenómenos químicos. Después de 25 años un grupo de investigadores (Crutzen, P.; Molina, M. y Sherwood, F.) explicaron la formación y descomposición del ozono en base a modelos matemáticos los cuales consideraban las leyes termodinámicas y químicas. En 1998 la química computacional fue considerada como tal gracias a los trabajos por Parr, R.; Yan, W. y Lee, C, quienes pusieron en práctica la “Teoría de funcionales de la densidad”. El creador de esta teoría W. Kohn recibió el premio nobel en ese año, dicho premio fue compartido con Pople, J. debido a su aporte de los métodos computacionales en química cuántica; este científico también formó parte del grupo, quienes posteriormente desarrollaron el programa Gaussian y las ampliaciones en base gaussiana [113-114].

El desarrollo de la química computacional se debe al avance tecnológico. La tecnología informática en la química teórica ha permitido no solo el uso de una plataforma para la resolución de ecuaciones complejas sino también para la visualización gráfica de los fenómenos químicos involucrados [115]. Además, la química computacional permite simular estructuras y reacciones de manera numérica, estas

simulaciones se basan principalmente en las leyes de la física y la ecuación de Schrodinger [116]. Actualmente la química computacional está siendo aplicada en diversos ámbitos como en: medicina, industria, nanoestructuras, catálisis, electrocatálisis [117] e investigación de compuestos organometálicos y complejos químicos [115, 117]. Asimismo, recientes investigaciones han reportado que la química computacional unida a la química verde permitiría diseñar sustancias ambientalmente benignas con propiedades específicas sin necesidad de realizar la síntesis, debido a que las propiedades moleculares podrían ser calculadas o inferidas por la química computacional basada en la química cuántica [118].

Comúnmente la información que se obtiene de un estudio en química computacional es: la geometría molecular que incluye las formas de las moléculas y las longitudes y ángulos de enlaces, la energía molecular y los estados de transición, así como la reactividad química con información de los sitios nucleofílicos y electrofílicos, además de los espectros IR, RMN y UV [119].

La química computacional se divide en dos grandes categorías: la mecánica molecular y la química cuántica.

8.8.1 Mecánica molecular

Para predecir la estructura y las propiedades de las moléculas, la mecánica molecular se basa en leyes de la física clásica, la cual es aplicada a los núcleos sin considerar de manera explícita a los electrones, ya que considera que este efecto electrónico está incluido implícitamente en el campo de fuerza “*force fields*”. Se denomina campo de fuerza a las funciones de energía potencial y a los parámetros implicados en su evaluación [116]. La energía potencial total de una molécula se expresa como la suma de todos los tipos de fuerzas atractivas y repulsivas involucradas entre los átomos en la estructura, dicha energía total se expresa en la siguiente ecuación [120]:

$$E_{Total} = E_{estiramiento} + E_{bend} + E_{Van\ der\ Waals} + E_{columbica} + E_{torsión} \quad (9)$$

Los métodos empleados en esta categoría se fundamentan en los siguientes principios [113]:

- El núcleo y los electrones de un átomo se consideran como partícula única, esta partícula es representada como una esfera, dichas esferas se encuentran unidas por resortes mecánicos (enlaces covalentes).

- Las interacciones no enlazantes entre partículas, es decir las que no presentan enlaces covalentes son evaluadas empleando la mecánica clásica.
- Para describir las diferentes interacciones se utilizan funciones de potencial individuales. La suma de todas las interacciones determina la distribución espacial de un conjunto de átomos.
- Las energías obtenidas en la mecánica molecular no son cantidades absolutas, estas sólo pueden ser utilizadas para comparar energías estéricas relativas entre dos o más conformaciones de una misma molécula.

La aproximación de los cálculos basados en la mecánica molecular es aplicable a sistemas muy grandes (gran cantidad de átomos). Asimismo, se han desarrollado varios métodos que están disponibles en muchos programas como MM3, HyperChem, Qanta entre otros [116].

8.8.2 Química cuántica

La base de la química cuántica es la ecuación de Schrödinger, la cual permite describir la molécula considerando su estructura electrónica. Schrödinger denominó ecuaciones de onda a las ecuaciones matemática donde el electrón representa la propiedad de las ondas junto con las partículas, a cada solución de esta ecuación de onda se le conoce como funciones de onda y cada una representa un nivel de energía diferente para cada electrón [120].

Dentro de esta categoría los cálculos mecánicos utilizan las teorías de la física cuántica las involucran interacciones entre los núcleos y los electrones y se fundamentan en los siguientes principios [121]:

- Las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo son explícitas. Dichas interacciones están dirigidas por el movimiento y las cargas de los electrones.
- Las interacciones involucradas determinan la distribución espacial del núcleo, los electrones y sus energías.
- Los métodos de la mecánica cuántica resuelven mediante aproximaciones la ecuación de onda de Schrödinger.
- La función de probabilidad normalizada indica la probabilidad de encontrar un electrón en ese estado.

Para esta categoría se han desarrollado 3 enfoques de cálculo: métodos ab initio, métodos semiempíricos y la teoría del funcional de la densidad (DFT). El método ab initio (desde el principio), fue denominado así porque solo considera la información de

las constantes físicas fundamentales, además, este método resuelve de manera aproximada la ecuación de Schrödinger permitiendo obtener la energía y función de onda electrónica de todo el sistema en estudio, sin embargo, este método demanda alta costo, tiempo y se limitan a moléculas pequeñas menores a 1000 átomos [122]. Los métodos semiempíricos son muy eficientes y aplicables para grandes sistemas, aunque la precisión se ve obstaculizada debido a las parametrizaciones integrales, este método emplea parámetros cuyos valores se aproximen con los datos experimentales de cálculos ab initio. Los métodos semiempíricos más conocidos son AM1, MINDO/3 y PM3, los cuales están implementadas en los programas como Gaussian y HyperChem [116]. Por último, la teoría del funcional calcula la densidad de probabilidad electrónica molecular y su energía, este método a diferencia de los anteriores no intenta calcular la función de onda. La gran ventaja de este método es que se obtienen resultados eficientes en un tiempo menor que el ab initio y la desventaja es que solo es aplicable a sistemas pequeños (átomos menores 1000) al igual que el ab initio.

Los químicos computacionales afirman que no existe un “mejor” método entre todos los métodos existentes, ya que cada método presenta sus limitaciones, sin embargo, esta elección dependerá exclusivamente del sistema (tamaño y naturaleza de la molécula), del ordenador y de la exactitud que con la que se desee obtener los cálculos. En la figura 5 se observa la clasificación de los métodos de cálculo según el tamaño del sistema químico que pueden simular y la precisión que pueden alcanzar [122].

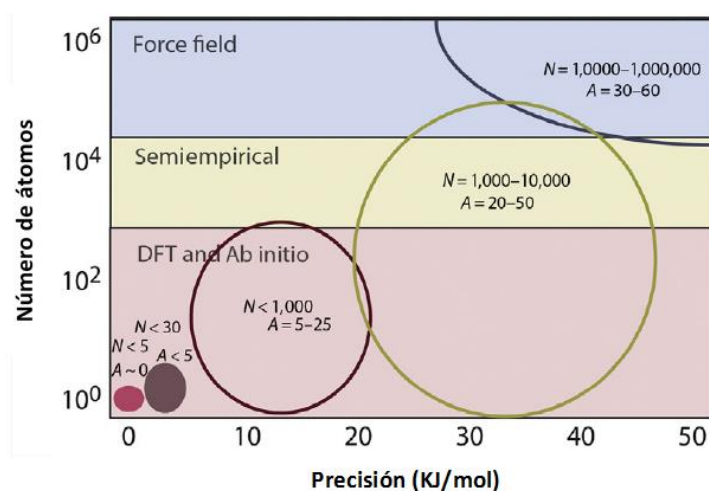


Figura 5. Clasificación de los métodos de cálculos en química computacional en función al número de átomos y su precisión [122].

8.8.2.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La DFT es uno de los métodos relativamente nuevos en la química computacional. Este método no se basa en la función de onda (como en *ab initio* y semiempírico) sino en la función de densidad de probabilidad electrónica o también llamada función de densidad electrónica [119], es decir el cálculo para obtener información de las propiedades de los sistemas se trabaja en función de la densidad electrónica $\rho(r)$, donde dicha función que depende de 3 variables $\rho(r) = f(x, y, z)$.

Los orígenes de esta teoría se basan en los trabajos realizados por Thomas y Fermi quienes emplearon la densidad electrónica para caracterizar sistemas de gran cantidad de partículas, dicha función se describe mediante la siguiente integral [119]:

$$n(r) = N \int dr_2 \dots \int dr_N \varphi^*(r, r_2, \dots, r_N) \varphi(r, r_2, \dots, r_N) \quad (10)$$

Donde:

$n(r)$ es la densidad del electrón.

Posteriormente, las investigaciones realizadas por Dirac, Slater y Gaspar contribuyeron al desarrollo de esta teoría. Dirac incorporo un funcional de energía de intercambio, mientras que Slater demostró que la incorporación de un término que posea dependencia local ($[n(r)^{\frac{1}{3}}]$ de la densidad permite obtener una aproximación del potencial de intercambio en un sistema de densidad variable. Sin embargo, aún esta teoría era imprecisa para la mayoría de las aplicaciones [115]. En 1964 Hohenberg y Kohn proporcionaron la teoría real para la DFT, estos investigadores desarrollaron 2 teoremas: el primer teorema establece que la energía del estado fundamental está determinada únicamente por la densidad electrónica ($\rho(r)$) es decir $E = E(\rho(r))$ y el segundo teorema es un principio variacional matemático $E[\rho_{trial}] \geq E[\rho]$. Por ende, de acuerdo con estos teoremas, la energía y densidad exacta del estado fundamental se pueden calcular sin recurrir directamente a la ecuación de Schrödinger [123]. Sin embargo, hasta ese momento solo se tenía la existencia matemática de la relación entre E y $\rho(r)$ pero no indicaba como se determinaba la función. Kohn era consciente de dicha deficiencia por ende un año después junto con Sham, demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad. Por ende, la energía del estado fundamental funcional fue descrita mediante la siguiente ecuación [124]:

$$E_{XC}[n] = T_S[n] + \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + V_H[n] + E_{XC}[n] \quad (11)$$

Donde: El primer término expresa la energía cinética de la partícula independiente, el segundo es el potencial externo, relacionado con la interacción núcleo-electrón, el tercer término es la interacción electrón-Coulomb, y el último término es la correlación de intercambio de energía (XC).

Con respecto a su aplicación, el método DFT permite describir de manera exitosa las propiedades del estado fundamental de los metales, semiconductores y aislantes, sin embargo, también puede ser aplicado para el estudio de materiales complejos como proteínas y nanotubos de carbono.

8.8.2.2 Basis set

Para realizar los cálculos de DFT que representen con precisión estas complicadas funciones matemáticas, se han establecido dos clases de bases: la base gaussiana y la de ondas planas. Con respecto al conjunto de bases gaussianas y los orbitales de tipo Slater (STO), estas se construyen en función de la combinación local de orbitales atómicos (LCAO), bajo este enfoque el uso de STO como función básica permite obtener buenos resultados, ya que se asemejan a los orbitales atómicos. De acuerdo con los estudios computacionales, los cálculos de DFT con funciones gaussianas contractadas (CGF) utilizadas como funciones básicas se combinan para reproducir STO de manera precisa [124].

Por otro lado, el costo computacional y la precisión que demanda el cálculo es controlada en función al tamaño del conjunto de bases. Por ejemplo, una base pequeña es la base más simple, menos precisa y de bajo costo, ya que solo utiliza una función de base para cada orbital atómico mientras que los conjuntos de bases más precisos y costosos, emplean dos, tres o cuatro funciones básicas por cada orbital atómico. Como la mayor parte de la información químicamente proviene de los electrones de valencia, una estrategia común para obtener resultados más eficientes es aumentar el tamaño de la base solo para los orbitales de valencia [123-124].

El conjunto de la base de la onda plana requiere un gran conjunto de funciones o un corte de energía cinética muy grande, lo que aumenta la precisión y el costo del cálculo. Una forma de superar estas desventajas es modelar solo los estados electrónicos de valencia con las funciones de base de onda plana mientras permanezcan los estados

del núcleo congelados, formando un pseudopotencial, el cual combina los estados de los electrones del núcleo y la interacción del núcleo con los electrones [125].

En general, los conjuntos de bases gaussianas son más apropiados y eficientes para moléculas pequeñas, mientras que los conjuntos de base de ondas planas funcionan mejor para sistemas grandes o periódicos.

8.8.3 Aplicación de la química computacional en el campo de los MIPs e IIPs

Para realizar la síntesis de los MIPs o IIPs se requiere un monómero funcional adecuado, para poder elegir dicho monómero funcional muchos investigadores realizaban varias pruebas experimentales con diferentes monómeros, lo cual demandaba costos elevados y prolongados tiempo de análisis, con el fin de superar estos inconvenientes, en los últimos años varios grupos de investigación han realizado simulaciones computacionales empleando la mecánica cuántica para estudiar la afinidad entre el monómero funcional y la plantilla, donde el monómero funcional que posea la menor energía de unión hacia la plantilla o template debería producir un polímero con la mayor afinidad. Por ende, actualmente estos enfoques computacionales están siendo empleados cada vez más para ayudar en el diseño de polímeros con impresión molecular o polímeros con impresión iónica, ya que proporcionan información mecánica sobre el reconocimiento molecular y la estabilidad de los complejos analito-ligando [126].

La química cuántica dentro de varias metodologías como la teoría de la densidad funcional (DFT) para el estudio de MIPs se considera un enfoque confiable para el estudio de las interacciones ligando-receptor. Sin embargo, las fuerzas de dispersión (como las interacciones de tipo Van der Waals) que afectan la disposición de un ligando orgánico hacia una molécula (plantilla) no se tienen en cuenta mediante los métodos estándar de DFT, lo que conlleva a geometrías moleculares no precisas [127]. Para mejorar la precisión en los cálculos se introduce la DFT de corrección de dispersión (DFT-D), que consiste en incluir una corrección de dispersión de largo alcance semi-empírica a la energía convencional de DFT de Kohn-Sham, proporcionando mejoras significativas en la precisión y en el costo computacional [128].

Para el caso del estudio teórico de la afinidad entre el ligando (monómero funcional) y un ion metálico se han reportado varias investigaciones, donde indicaron que la química computacional es una herramienta útil y eficaz, ya que proporciona los valores de energía de interacción entre ligando-metal permitiendo seleccionar el monómero adecuado para la síntesis de IIP. Con respecto a lo mencionado, en el 2009

Bhaskarapillai et al. [129] reportaron un estudio teórico de la selectividad de un polímero impreso con Co (II), empleando iminodiacetato de vinilbencilo como ligando funcional, frente a varios metales como Fe (II), Ni (II) y Cu (II), esta selectividad fue investigada mediante el cálculo teórico de las energías de formación de los complejos involucrados. Asimismo, Yilmaz et al. [130], realizaron un estudio computacional empleando la DFT con B3LYP (Becke, tres parámetros, Lee-Yang-Parr) y un conjunto de base LANL2DZ para calcular las energías de estabilización entre varios complejos de M (II) con ligando (monómero 2-tiozimetacrilamida) donde M representa a los metales Cu, Ni, Co y Zn. De acuerdo con los resultados los autores mencionaron que el complejo de Cu (II) presentó mayor estabilidad que el resto de los complejos. Tres años después Yilmaz et al. [131] realizaron los cálculos de energía libre para dilucidar la afinidad de N-metacriloil- (L) -histidina con Cd (II), en comparación con varios monómeros, obteniéndose un valor de $-342 \text{ kcal mol}^{-1}$, para realizar estos cálculos emplearon el programa Gaussian 09, la DFT con B3LYP y la base set LanL2MB.

8.9 Validación

La validación de un método analítico es el proceso que asegura la confiabilidad de los resultados mediante el cumplimiento de los requisitos para sus aplicaciones analíticas previstas. El objetivo de la validación de un procedimiento analítico es demostrar que es adecuado para un determinado propósito [132].

Existen dos tipos de métodos analíticos las cuales son los métodos normalizados y métodos no normalizados. Los métodos normalizados se consideran “mejores”, ya que están desarrollados por organismos de Normalización u otros organismos reconocidos a nivel nacional e internacional (AOAC, APHA, AWWA, ASTM, ISO, etc). Mientras que el método no normalizado, incluye a métodos de ensayo desarrollados por el propio laboratorio u otras partes no reconocidas como: Publicaciones en revistas indexadas, kits de ensayos, instrumentos portátiles entre otros.

Antes de iniciar una validación, se deben establecer los objetivos, alcances (tipo de matriz y nivel de concentración) y parámetros de la metodología. En el Perú, el único organismo capaz de acreditar la validez de una metodología es el Instituto Nacional de la Calidad (INACAL). La acreditación se lleva a bajo el cumplimiento de la norma NTP-ISO/IEC 17025:2017 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayos y calibración” [133].

8.9.1 Parámetros de validación

- **Linealidad**

La linealidad de un procedimiento analítico es la relación entre la concentración del analito y las señales de respuesta del método. La curva de calibración no necesariamente debe ser lineal para ser considerado un método eficaz, de ser el caso se debería encontrar algún algoritmo adecuado [132].

- **Límite de detección**

El límite de detección, se considera a la menor cantidad de analito que puede detectarse en una muestra, aunque no necesariamente cuantificarse, bajo las condiciones del experimento dado, se calcula empelado la ecuación 12 [132]:

$$LD = \frac{3s}{a} \quad (12)$$

Donde: s es la desviación estándar de las 10 señales del blanco y a es la pendiente de la curva de calibración.

- **Límite de cuantificación**

El límite de cuantificación es la concentración mínima de analito en una muestra que puede determinarse cuantitativamente con una precisión y exactitud aceptable. Para calcular se emplea la siguiente ecuación [134]:

$$LC = \frac{10 s}{a} \quad (13)$$

Donde: s es la desviación estándar de las 10 señales del blanco y a es la pendiente de la curva de calibración.

- **Rango de trabajo**

Se considera el rango de trabajo al intervalo entre la más alta y baja concentración del analito en la muestra. El rango se expresa en las mismas unidades que los resultados obtenidos para el método en estudio [133].

- **Exactitud**

La exactitud se entiende como el “grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia” [135].

- **Veracidad**

Es el “grado de concordancia existente entre el valor medio obtenido de una gran serie de resultados y un valor aceptado como referencia” [135].

- **Precisión**

La precisión es el “grado de coincidencia existente entre los resultados independientes de un ensayo, obtenidos en determinadas condiciones” [135].

Repetibilidad: Grado de concordancia entre resultados de sucesivas mediciones del mismo mensurando, mediciones efectuadas con las mismas condiciones de medición.

Reproducibilidad: Grado de concordancia entre resultados de sucesivas mediciones del mismo mensurando, mediciones efectuadas bajo diferentes condiciones de medición.

- **Selectividad/ Especificidad**

Es la capacidad para evaluar inequívocamente el analito en presencia de otros componentes presentes en la muestra [134].

- **Lineamientos para la estimación de la incertidumbre de medición:**

El término *incertidumbre* de acuerdo al vocabulario internacional de metrología se entiende como parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando [136]. La estimación de la incertidumbre de una medición requiere evaluaciones tanto matemáticas como estadísticas y en algunas ocasiones suele ser tedioso debido a la gran cantidad de fuentes de error que están implicadas en el proceso analítico.

Para estimar la incertidumbre de la metodología propuesta, se siguió las reglas y procedimientos establecidos en la guía de cuantificación de la incertidumbre en medidas analíticas de EURACHEM [137] y en la guía de la expresión de la incertidumbre de medida de BIPM [138]. En la figura 6 se describen las etapas que se consideraron para la estimación de la incertidumbre.

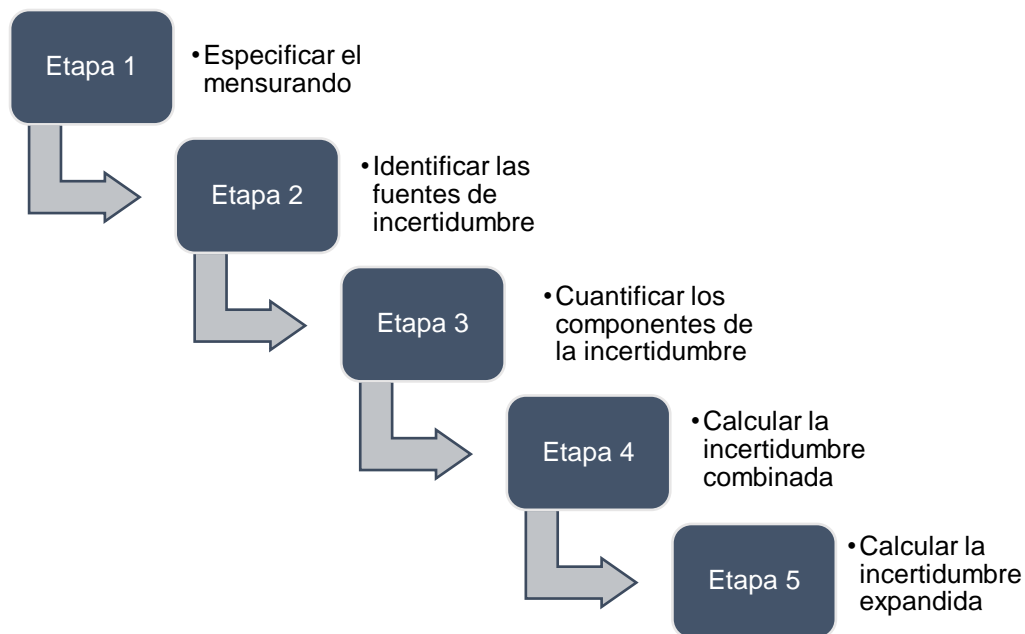


Figura 6. Etapas de la estimación de la incertidumbre [135].

Etapa 1: Especificación del mensurando

En esta etapa se describe de manera clara el procedimiento de medición del mensurando con sus respectivas expresiones matemáticas.

Etapa 2: Identificar las fuentes de incertidumbre

En esta etapa, se identifica las fuentes de incertidumbre involucradas en el proceso de medición. Las fuentes de error se representan gráficamente en un diagrama causa – efecto.

Etapa 3: Cuantificar los componentes de la incertidumbre

En esta etapa se estima la incertidumbre estándar para cada fuente de incertidumbre identificada, ya sea mediante una evaluación de tipo A, la cual requiere análisis estadístico de una serie de n datos o de tipo B, cuya información se encuentra disponible en diversas fuentes como: en las especificaciones del fabricante, en los certificados de calibración de los equipos, valores de incertidumbre de referencia tomada de handbooks, entre otros [139].

En una evaluación de tipo B, la incertidumbre estándar $u(x_i)$ influenciada por una distribución normal es igual a la desviación estándar de dicha distribución normal. Por otro lado, si se tiene el valor de la incertidumbre expandida $U(x_i)$ y el factor de la

cobertura k se emplea la ecuación 14. El valor de k, se obtiene de la tabla de distribución de t-student para infinitos grados de libertad. Los valores de K para los niveles de confianza de 90 %, 95 % y 99 % son 1.64, 1.96 y 2.58 respectivamente [137].

$$u(x_i) = \frac{U(x)_i}{k} \quad (14)$$

Donde: $u(x_i)$ es la incertidumbre estándar, $U(x_i)$ es la incertidumbre expandida y k es el factor de cobertura

Etapa 4: Calcular la incertidumbre combinada

En esta etapa se calcula la incertidumbre combinada (μ_c) mediante la ley de propagación de incertidumbres. Para obtener el valor de μ_c las incertidumbres estándar asociadas se combinan cuadráticamente, tal como se describen en la ecuación 15.

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2} \quad (15)$$

Cada contribución a la incertidumbre combinada, se obtiene al multiplicar la incertidumbre estándar $u(x_i)$ con el coeficiente de sensibilidad c_i (ecuación 16).

$$u_i = c_i \times u(x_i) \quad (16)$$

El valor de c_i se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad (17)$$

Etapa 5: Calcular la incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida (U), se calcula multiplicando la incertidumbre estándar combinada determinada en la etapa anterior por el factor de cobertura k, el cual toma un valor según el nivel de confianza con el cual se trabaje, con respecto al valor de k para un nivel de confianza de 95 % comúnmente se considera un valor de 2. Finalmente, este valor establece el intervalo alrededor del resultado de la medición, asimismo es importante mencionar que el resultado de una medición debe ser expresado con el mismo número de decimales que la incertidumbre expandida [139].

IX. METODOLOGÍA

9.1 Búsqueda del monómero funcional mediante simulación computacional

Se realizó un estudio computacional para seleccionar el monómero adecuado, el cual fue empleado para obtener un IIP altamente selectivo, promotor de una fuerte interacción entre monómero y el analito de interés impreso en la plantilla.

Las simulaciones se basaron en la afinidad entre el analito y varios monómeros (que contengan átomos de N) comerciales disponibles y utilizados comúnmente en la preparación de IIPs, para finalmente obtener el monómero deseado. Para la optimización y realización de los cálculos teóricos (energías de enlace) se utilizó el programa Gaussian 9.0 empleando el método de DFT con funcional M062X y el conjunto de bases 6-31G/Lan2DZ, dichas bases son comúnmente utilizadas en la simulación de estructuras con metales según la bibliografía reportada [130-131]. En cuanto al funcional M062X de acuerdo con los estudios realizados por Walker et al. [140], mencionan que este funcional presenta un mejor rendimiento en los cálculos de las energías relativas y las estructuras geométricas en comparación con otras funcionales existentes. En la figura 7 se presenta un diagrama de flujo de los pasos principales empleados en el estudio teórico de los monómeros y complejos.

Mediante el cálculo teórico se lograron obtener los valores de energía de enlace entre monómero-ion metálico (Cd^{2+}), en donde un mayor valor de energía de enlace indica una mejor interacción con el analito. Las energías de enlace (ΔE) se calcularon utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta E = E(\text{complejo "monómero - ion metálico"}) - E(\text{ion metálico}) - E(\text{monómero}) \quad (18)$$

En la tabla 2 se muestran los monómeros que fueron empleados en la simulación computacional, las cuales son compatibles con el Cd^{2+} según reportes bibliográficos (basados en la afinidad entre ácidos blandos " Cd^{2+} " y bases blandas).

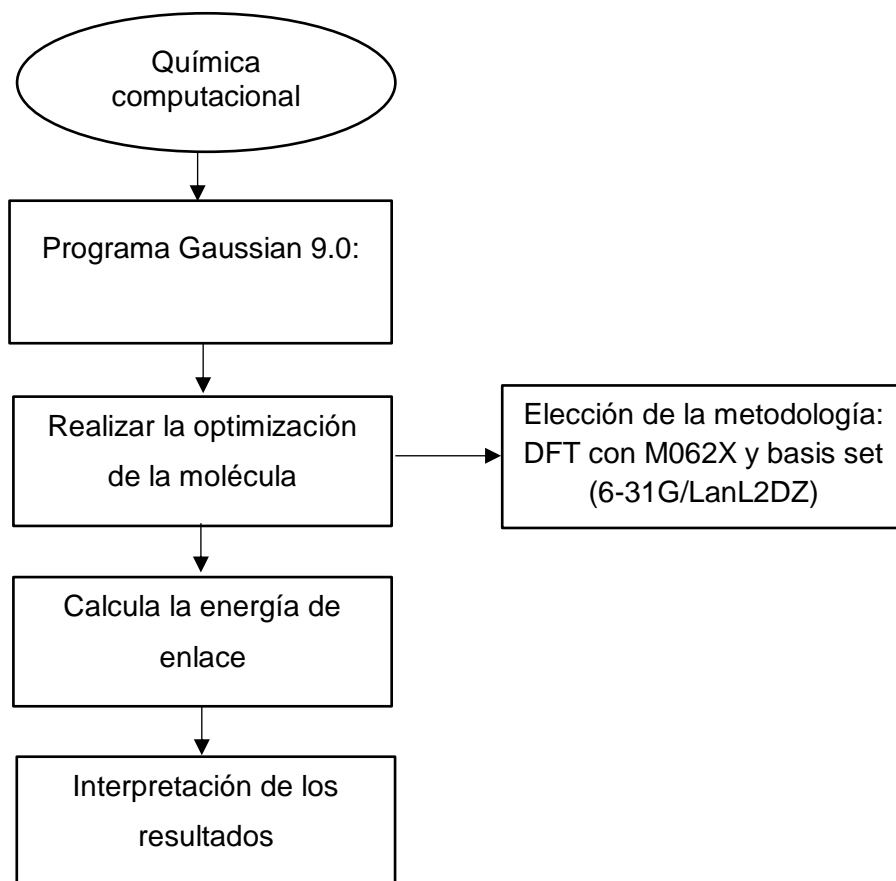


Figura 7. Diagrama de flujo de los pasos principales empleados en el estudio teórico de las moléculas y los complejos metálicos.

Tabla 2. Monómeros funcionales empleados en la simulación computacional.

Monómero	Estructura Química
4-VINILPIRIDINA	
2-VINILPIRIDINA	
ACRILAMIDA	
METACRILAMIDA	
1-VINILIMIDAZOL	

9.2. Reactivos, materiales y equipos:

9.2.1. Reactivos y materiales:

Cloruro férrico hexahidratado (Sigma Aldrich, 95 %), sulfato ferroso tetrahidratado (Merck, 95 – 102 %), metacrilato de trimetoxisilil propilo (MPS, Sigma Aldrich), tolueno (Merck), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, Sigma Aldrich), hidróxido de amonio (Sigma Aldrich, 25 % w/w), hidróxido de sodio (Merck, 99 %), etanol (Sigma Aldrich), Nitrato de cadmio tetrahidratado (Sigma Aldrich, 98 %), 4-vinilpiridina (VP, Sigma Aldrich, 95 %), 1-vinilimidazol (VIN, Sigma Aldrich, ≥ 99 %), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MP, Sigma Aldrich, 95 %), 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMP, Sigma Aldrich, 97 %), trimetacrilato de trimetilopropano (TRIM, Sigma Aldrich), tetraetoxisilano (TEOS, Merck, ≥ 99 %), ácido clorhídrico (Merck, 37 %), ácido nítrico (Neon, 65 %), ácido sulfúrico (Merck, 95 – 97 %), tris-HCl (Sigma Aldrich, > 99 %), HEPES (Sigma Aldrich, > 99.5 %), PIPES (Sigma Aldrich, ≥ 99 %), di-Sodio hidrogenofosfato heptahidrato (Quemis), fosfato de sodio monobásico monohidratado (Vetec, 98 – 102 %), cloruro de potasio (Merck, ≥ 99.5 %), solución estándar de cadmio (NIST, Merck), ferricianuro de potasio (Merck, ≥ 99 %), nitrato de níquel (II) hexahidratado (Merck, 99 - 102 %), nitrato de plomo (II) (Merck, ≥ 99.5 %), nitrato de cobre (II) trihidratado (Merck, ≥ 99.5 %), nitrato de hierro (III) nonahidratado (Merck, 99 - 101 %), nitrato de cobalto (II) hexahidratado (Merck, ≥ 99 %), nitrato de zinc (II) hexahidratado (Sigma Aldrich, 98 %), cloruro de estaño (II) dihidratado (Merck, 98 - 103 %), cloruro de mercurio (II) (Merck, ≥ 99.5 %), aceite mineral (Sigma Aldrich), polvo de grafito (Sigma Aldrich), papel filtro # 42 (125 mm diámetro) y agua ultrapura Milli-Q (Tipo I). El polvo de grafito es de color gris oscuro y presenta un brillo metálico. Electrodo de pasta de carbono, electrodo de referencia Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino. Micropipetas de 100 μ L, 1 mL y 5 mL (marca Discovery comfort).

Todos los reactivos fueron utilizados sin una purificación adicional. Todos los materiales empleados fueron lavados con una solución de HNO₃ (10 % v/v).

9.2.2. Equipos

Balanza analítica (Mettler Toledo, AG 245), plancha de calentamiento (Velp Scientifica), estufa de secado (Solab, SL 100), sonicador – lavadora ultrasónica (Unique), baño maría (Solab, SL 150/10), homogenizador de muestras (Norte Científica, NH 2200), centrifuga (Centri Lab, 80-2B), agitador mecánico (IKA, EUROSTAR 20 digital), espectrómetro infrarrojo (FTIR), Bruker, modelo ALPHA II), difractor de

rayos X (DRX, Bruker, modelo D2 PHASER), equipo de termogravimetría (TGA, Perkin Elmer, STA 6000), magnetómetro de muestra vibrante (VSM, modelo Versalab Free 3 Tesla Cryogen Free VSM), absorción atómica (Analytik Jena, ContrAA 300), microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX, Jeol, modelo JSM7500F), recubridor: pulverización de muestras (Bal-Tec, modelo SCD 050), agitador (Velp científica) y un potenciómetro (Autolab PGSTAT 204).

9.3 Síntesis de los materiales IIHPs y NIHPs.

La preparación de los materiales se llevó a cabo mediante el método desarrollado por Tarley et al. [31]. Se pesó 0.1850 g de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y se disolvió en 10 mL de etanol, luego a esta solución se añadió el monómero (1.075 mL de VP o 0.905 mL de VIN) y el organosilano funcional (1 mL de MP o 0.9 mL de AMP). Después se adicionó 1.188 mL de MPS, 1.25 mL de TRIM y 0.075 g de AIBN. Luego la mezcla se purgó con N_2 por 10 min y se llevó calentamiento durante 10 min en baño de aceite para obtener una mezcla homogénea. Seguidamente se adicionó 2 mL de TEOS disuelto en etanol y 0.95 mL de NaOH (1 mol L^{-1}). La mezcla final se calentó a 60 °C por 24 h para promover la polimerización. Finalmente, los materiales obtenidos fueron secados a 60 °C, triturado y tamizado empleando la malla #100 (partículas menores a 154 μm). Los iones metálicos Cd^{2+} fueron eliminados de la matriz polimérica empleando una solución de HNO_3 (1 mol L^{-1}), este residuo de lavado fue analizado por absorción atómica con el fin de asegurar un completo lavado del material. Para el caso de los materiales no impresos (NIHPs), estas fueron sintetizados en ausencia del ion metálico (Cd^{2+}).

Para fines comparativos se sintetizaron los materiales magnéticos ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ IIHPs y $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ NIHPs). La síntesis de la magnetita, su modificación y los materiales magnéticos se describen en el [anexo 1](#).

En la figura 8 se presenta el diagrama de flujo detallado del proceso empleado para la preparación de los IIHPs y NIHPs. En la tabla 3 se observa la denominación asignada para cada material polimérico obtenido.

9.4 Cuantificación de Cd^{2+} por absorción atómica

Tanto las soluciones residuales de lavado de todos los polímeros, así como los ensayos de adsorción de Cd^{2+} fueron analizadas con un espectrómetro de absorción atómica (Analytik Jena AG, modelo contraAA®300 con software Aspect C.S 2.1.2.0 Tech), con la finalidad de cuantificar el contenido de Cd^{2+} . Las muestras fueron acidificadas con una solución de HNO_3 (3.5 %) y las lecturas fueron realizadas a 228.8 nm [141].

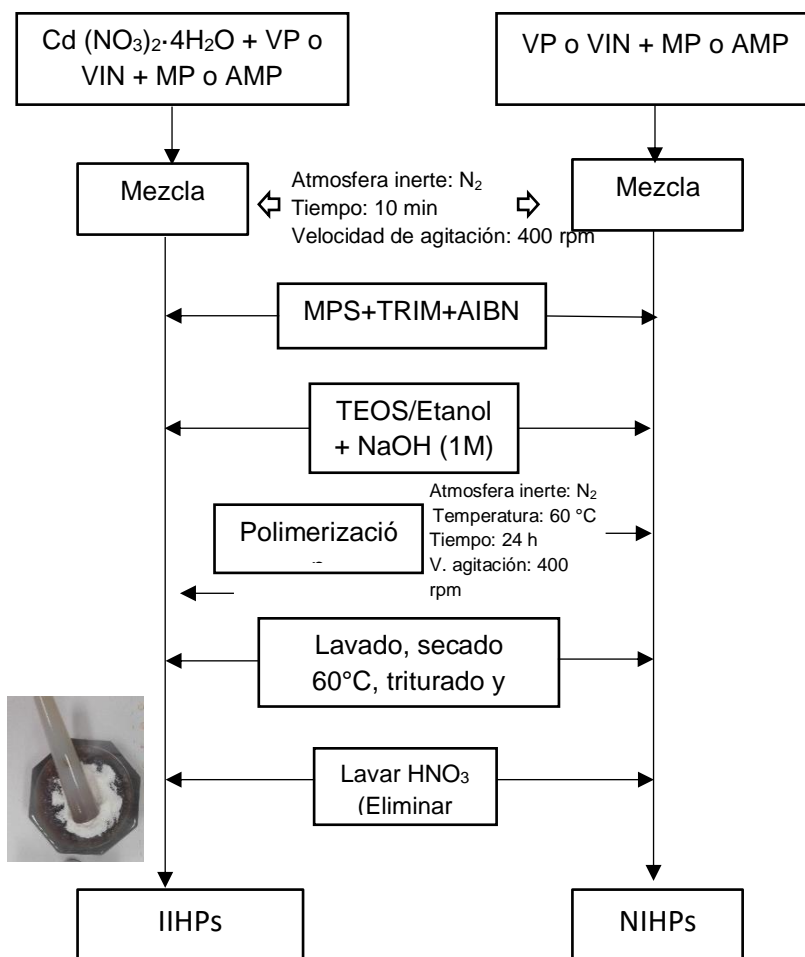


Figura 8. Diagrama de flujo del proceso empleado para la síntesis de IIHPs y NIHPs.

Tabla 3. Lista de los polímeros híbridos sintetizados.

Nombre	Descripción
IIHP-VP-AMP	Polímero híbrido impreso: monómero VP y organosilano AMP.
NIHP-VP-AMP	Polímero híbrido no impreso: monómero VP y organosilano AMP.
IIHP-VIN-AMP	Polímero híbrido impreso: monómero VIN y organosilano AMP.
NIHP-VIN-AMP	Polímero híbrido no impreso: monómero VIN y organosilano AMP.
IIHP-VP-MP	Polímero híbrido impreso: monómero VP y organosilano MP.
NIHP-VP-MP	Polímero híbrido no impreso: monómero VP y organosilano MP.
IIHP-VIN-MP	Polímero híbrido impreso: monómero VIN y organosilano MP.
NIHP-VIN-MP	Polímero híbrido no impreso: monómero VIN y organosilano MP.

9.5 Caracterización de los materiales sintetizados:

La caracterización de los materiales sintetizados se realizó empleando diversas técnicas instrumentales, las cuales nos permitió determinar las características estructurales, morfológicas, texturales y magnéticas.

- **Análisis por Espectroscopia Infrarroja (FTIR)**

Mediante la espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR), se pudo evaluar los cambios estructurales en la magnetita al ser modificada y los materiales magnéticos y no magnéticos, así como los grupos funcionales presentes en cada material. Para este análisis se empleó el espectrómetro Bruker modelo ALPHA II, ubicado en el Laboratorio de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias de la UNI (2do piso). Los materiales fueron colocados de manera directa en el porta-muestra, y fue analizada en el rango de 400-4000 cm^{-1} [31, 142].

- **Análisis termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico fue aplicado para evaluar la estabilidad térmica de los materiales. Para realizar los ensayos se utilizó el equipo Perkin Elmer STA 6000, ubicado en el Laboratorio de Laboratorio de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias de la UNI (4to piso). Las condiciones de análisis fueron: masa aproximada de 10 mg, una rampa de calentamiento de 10° C por min, en el rango de 35° C a 800° C y en una atmósfera de N_2 con una velocidad de flujo de 20 mL min^{-1} [105].

- **Análisis morfológico y de composición química**

Para analizar la morfología y composición elemental de la magnetita y sus modificaciones, así como de los materiales magnéticos y no magnéticos, se empleó un microscopio electrónico de barrido acoplado a un analizador de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) de la marca Jeol modelo JSM7500F con 2 detectores: electrones secundarios (ETD) y electrones retrodispersivos (CBS), ubicado en el Instituto de Química de la UNESP. Previo al análisis, los materiales fueron secados a 60° C en la estufa, colocados sobre una oblea de carbono y luego fueron sometidos a una pulverización catódica (sputtering) empleando un equipo recubridor de pulverización de la marca Bal-Tec modelo SCD 050. La pulverización catódica permitió la deposición de capas delgadas de carbono sobre los polímeros no conductores con la finalidad de proporcionar una superficie conductora, susceptible de ser detectada por el equipo SEM-EDS. Las muestras son introducidas en una cámara, a la cual se aplica un alto

vacío, seguidamente se dispara un haz de electrones en las partículas donde los electrones secundarios específicos son expulsados del material y finalmente detectados para construir una imagen 3D [143]. Mediante la ayuda de un software se establecieron las condiciones para el análisis y se obtuvo las micrografías SEM con aumentos de 25000x.

El método empleado para la caracterización de la magnetita, su modificación y los materiales magnéticos se describen en el [anexo 2](#).

9.6 Estudio del proceso de adsorción

9.6.1 Estudio de la cinética de adsorción

Los ensayos cinéticos se llevaron a cabo en sistema batch, para ello se utilizaron viales de 15 mL, y en cada uno se pesó 10 mg del material adsorbente (IIHPs, NIHPs, $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHPs$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHPs$), luego se adicionó 10 mL de solución de 5 mg L^{-1} de Cd^{2+} en medio de buffer Tris-HCl a $\text{pH}=7.2$. La mezcla se agitó a 300 rpm a temperatura ambiente bajo diversos intervalos de tiempo: 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 y 120 min, al finalizar el tiempo establecido se centrifugó (polímeros no magnéticos) o se separó con la ayuda de un imán (materiales magnéticos) y se midió la concentración del adsorbato remanente empleando la técnica descrita en la sección 9.4. Los resultados experimentales se correlacionaron con los siguientes modelos cinéticos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich. Estos ensayos de cinética de adsorción fueron realizados por triplicado.

9.6.2 Estudio de la isoterma de adsorción

El estudio de isoterma de adsorción se realizó por triplicado, en la cual cada punto de la isoterma de adsorción se obtuvo empleando el tiempo de equilibrio previamente determinado en los ensayos de cinética. Para ello se utilizaron viales de 15 mL, en donde se colocó 10 mg del material adsorbente y se adicionó 10 mL de la solución de Cd^{2+} con diferentes concentraciones iniciales: 1, 2.5, 5, 8, 10, 15, 20, 25, 35 y 45 mg L^{-1} . Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente y con buffer Tris-HCl a $\text{pH}=7.2$. Los datos experimentales obtenidos se correlacionaron con los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich, Redlinch-Peterson y Dubinin Radushkevich.

9.6.3 Evaluación de las condiciones óptimas en el proceso de adsorción

- **Efecto de la cantidad de adsorbente**

Para evaluar este efecto se varió la masa del adsorbente entre 2.5 y 20 mg, manteniendo constante los parámetros como: Temperatura, concentración del adsorbato, tiempo de agitación, pH y buffer. Este análisis se realiza con la finalidad de determinar la masa óptima, es decir aquella que me permita obtener la mayor eficiencia en la adsorción.

- **Efecto de pH de la solución**

Los experimentos se llevaron a cabo en sistemas batch, para ello se utilizaron soluciones de 5 mg L⁻¹ Cd²⁺ a pH comprendido entre 4 y 9 manteniendo los otros parámetros constantes. El pH es un factor muy importante y determinante en la adsorción de iones metálicos en solución acuosas.

- **Efecto de buffer**

Para evaluar la influencia de este efecto en la capacidad de adsorción se emplearon diversas soluciones de buffers como: Tris-HCl, HEPES y fosfato a pH 7.2, mientras el que el resto de los parámetros se mantuvo constante.

9.6.4 Evaluación de la selectividad

Para evaluar la selectividad de los polímeros sintetizados, se realizó la adsorción competitiva empleando soluciones binarias Cd²⁺/Pb²⁺, Cd²⁺/Zn²⁺, Cd²⁺/Hg²⁺, Cd²⁺/Cu²⁺, Cd²⁺/Ni²⁺ en una proporción de 1: 10 y las soluciones Cd²⁺/Ca²⁺, Cd²⁺/Mg²⁺ y Cd²⁺/Na⁺ en una proporción de 1:100. La concentración de Cd²⁺ fue de 1 mg L⁻¹. Asimismo, se determinó los coeficientes de distribución (K_d), selectividad (k) y selectividad relativa (k') del ion metálico Cd²⁺ con respecto a los cationes interferentes en estudio. Las ecuaciones que se emplearon para determinar dichos coeficientes se describen a continuación [98, 133]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (19)$$

$$k = \frac{K_d C d^{2+}}{K_d M^{X+}} \quad (20)$$

$$k' = \frac{k_{IIHP}}{k_{NIHP}} \quad (21)$$

Donde: C_o (mg L⁻¹) es la concentración inicial del adsorbato, C_e (mg L⁻¹) es la concentración en equilibrio del adsorbato, m (g) es la masa del material adsorbente y V (mL) es el volumen de la solución de adsorbato.

9.6.5 Puebas de reutilizabilidad y estabilidad

Para evaluar la reutilizabilidad y estabilidad de los polímeros se realizaron 4 adsorciones/ desorciones consecutivas. Para la adsorción se usó 20 mg de polímero y se agregó 20 mL de una solución de 5 mg L⁻¹ Cd²⁺, el cual se agitó durante 1 hora, posteriormente se centrifugó y la solución fue analizada por absorción atómica. Para la desorción se puso en contacto el polímero utilizado en la adsorción con una solución de HNO₃ (0.25 mol L⁻¹), esta mezcla se agitó durante 5 horas y la solución residual fue analizada por absorción atómica con el fin de asegurar una completa eliminación del ion cadmio, este procedimiento se repitió varias veces hasta que el material esté libre de Cd²⁺.

9.6.6 Aplicación

Se tomaron 3 muestras de agua de ríos (Batalha, Pepira y Guaçu) del estado de Sao-Paulo-Brasil en botellas de polipropileno. Después, se filtró empleando papel Whatman #42 y se llevó a pH= 7.2 con Tris-HCl. Para las pruebas de adsorción se pesó 10 mg de los materiales sintetizados y se adicionó 10 mL de cada muestra de agua de río por separado (adición hasta obtener de 5 mg L⁻¹ Cd²⁺), posteriormente esta solución se puso en agitación durante 60 min a 300rpm, finalmente se centrifugó y analizó la solución remanente por absorción atómica (Sección 9.4) Este procedimiento fue realizado por triplicado.

9.7 Evaluación electroquímica

9.7.1 Preparación del sensor electroquímico

El sensor utilizado para la cuantificación de Cd²⁺ fue preparado empleando 80 mg de polvo de grafito (GP) y 20 mg del polímero IIHP-VIN-MP o NIHP-VIN-MP, con aproximadamente 1 mL de KCl (0.1 mol L⁻¹), después de un secado de 12 horas a temperatura ambiente se adicionó 85 µL de aceite mineral gota a gota para lograr obtener una pasta. La pasta obtenida se empaquetó en la cavidad del electrodo de pasta de carbono (EPC), cuyo diámetro interno mide 3 mm con una profundidad de 1 mm. La

superficie de la pasta resultante se alisó manualmente y se enjuagó con agua Milli-Q antes de cada medición. La pasta sin modificar fue preparada solo con polvo de grafito. En la figura 9 se muestra el proceso empleado en la preparación del sensor electroquímico y en la tabla 4 se presenta la denominación asignada para cada electrodo de trabajo o sensor electroquímico.

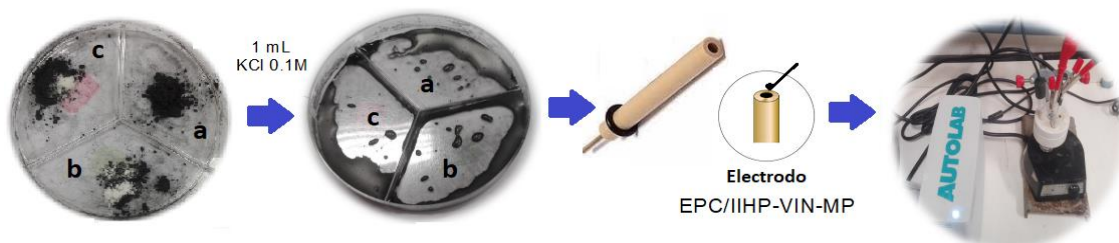


Figura 9. Proceso empleado en la preparación y aplicación del sensor electroquímico: a) EPC, b) EPC/ IIHP-VIN-MP y c) EPC/ NIHP-VIN-MP.

Tabla 4. Denominación asignada para cada sensor electroquímico.

Sensor electroquímico	Preparación
EPC	GP
EPC/IIHP-VIN-MP	GP + IIHP-VIN-MP
EPC/NIHP-VIN-MP	GP + NIHP-VIN-MP

9.7.2 Evaluación del área electroactiva del sensor

Para determinar el área electroactiva se realizó el siguiente procedimiento: Se transfirió un volumen de 10 mL de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1×10^{-3} mol L^{-1} en KCl 0.1 mol L^{-1} a la celda electroquímica, se colocó la tapa y se sumergieron los electrodos (electrodo de trabajo, electrodo de referencia a base Ag/AgCl y el electrodo de platino como electrodo auxiliar). Se empleó la técnica voltametría cíclica con una ventana de potencial entre -0.15 hasta 0.6 V (con un salto de potencial de 2 mV) vs Ag/AgCl, se varió la velocidad de barrido desde 10 hasta 250 $mV s^{-1}$. Estos parámetros fueron aplicados para cada electrodo de trabajo EPC, EPC/IIHP-VIN-MP y EPC/NIHP-VIN-MP.

El área electroactiva del sensor se determinó mediante la ecuación de Randles-Sevcik [144], donde se considera que el valor de coeficiente de difusión de la solución Ferri/Ferrocianuro a 25° C en KCl 0.1 mol L^{-1} es de 0.692×10^{-5} $cm^2 s^{-1}$, este valor se obtuvo de reportes bibliográficos [145].

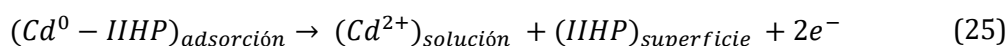
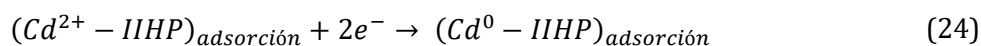
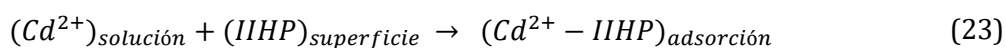
$$I_p = 2.687 \times 10^5 ACn^{\frac{3}{2}}(Dv)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

Donde: I_p (A) es la corriente máxima, A (cm^2) es el área electroactiva, C (mol cm^{-3}) es la concentración de la especie electroactiva, n es el número de electrones intercambiados, D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) es el coeficiente de difusión y v es la velocidad de exploración (V s^{-1}).

9.7.3 Mediciones electroquímicas mediante DPASV

Para realizar las mediciones electroquímicas, se acondicionó una celda electroquímica, empleando 3 electrodos: un electrodo de trabajo EPC o EPC/IIHP-VIN-MP o EPC/IIHP-VIN-MP, un electrodo de referencia a base Ag/AgCl y un electrodo de platino como electrodo auxiliar. Se utilizó como electrolito soporte 10 mL de HCl 0.1 mol L^{-1} . Para la cuantificación de Cd^{2+} se empleó la técnica de DPASV utilizando soluciones estándar de Cd^{2+} . Las mediciones electroquímicas fueron realizadas empleando el potencióstato modelo Autolab PGSTAT204 de la marca Metrohm.

Con respecto a las mediciones electroquímicas mediante DPASV, se empleó como primer paso la preconcentración a un potencial -1.2 V, en la cual el metal Cd^{2+} se deposita en la superficie del electrodo de trabajo (Ecuación 23), simultáneamente los iones Cd^{2+} acumulados se reducen a Cd^0 (Ecuación 24). Después de la preconcentración, se aplica el paso de "stripping" en un rango entre -1.1 y -0.6 V, en esta etapa se oxida el Cd^0 a Cd^{2+} (Ecuación 25). Finalmente, la corriente máxima se mide aproximadamente a -0.8 V debido a la oxidación y separación del metal de cadmio.



9.7.4 Optimización de los parámetros implicados en la determinación de Cd^{2+} mediante DPASV

La optimización tanto de los parámetros experimentales como de la medida se llevaron a cabo empleando el sensor electroquímico EPC/IIHP-VIN-MP.

- **Evaluación del electrolito soporte**

Para evaluar este parámetro las medidas de DPASV se utilizaron 5 soluciones como electrolito soporte: HCl, H₂SO₄, PIPES, HEPES y buffer fosfato, todas con una concentración de 0.1 mol L⁻¹.

- **Evaluación de la concentración de HCl**

Se evaluó el efecto de la concentración del HCl en la variación de corriente de pico anódico del sensor propuesto, para ello se utilizaron 6 soluciones de 2000 µg L⁻¹ de Cd²⁺ en medio de diferentes concentraciones de HCl: 0.05 mol L⁻¹, 0.1 mol L⁻¹, 0.2 mol L⁻¹, 0.3 mol L⁻¹, 0.4 mol L⁻¹ y 0.5 mol L⁻¹.

- **Evaluación de la cantidad de material polimérico en la preparación del sensor**

Para optimizar la cantidad adecuada del material polimérico, se prepararon varias pastas utilizando 100 mg de IIHP y GP con las siguientes combinaciones mixtas: 5-95 mg, 10-90 mg, 20-80 mg, 25-75 mg, 35-65 mg y 50-50 mg. Las medidas de DPASV se realizaron empleando una concentración de 2000 µg L⁻¹ de Cd²⁺ en medio de HCl 0.1 mol L⁻¹.

- **Evaluación del potencial de deposición**

Se evaluaron diferentes valores de potencial de deposición de Cd²⁺: -1.6 V, -1.4 V, -1.2 V y -1.0 V. Las medidas de DPASV fueron realizadas en una concentración de 2000 µg L⁻¹ de Cd²⁺ en medio de HCl 0.1 mol L⁻¹.

- **Evaluación del tiempo de deposición**

Para evaluar este efecto se estudió un rango de tiempo de deposición comprendido entre 25 y 500 s. Para el análisis por DPASV se empleó una solución de 2000 µg L⁻¹ de Cd²⁺ en medio de HCl 0.1 mol L⁻¹ con un potencial de deposición de -1.2V.

9.7.5 Evaluación de los sensores EPC, EPC/IIHP-VIN-MP y EPC/NIHP-VIN-MP en la determinación de Cd²⁺

Con el fin de evaluar la importancia de la impresión del analito en el polímero, se realizaron las medidas de DPASV empleando los sensores EPC, EPC/IIHP-VIN-MP, EPC/NIHP-VIN-MP en una solución de 2000 µg L⁻¹ de Cd²⁺ en HCl 0.1mol L⁻¹. La cantidad de polímero impreso (IIHP-VIN-MP) y no impreso (NIHP-VIN-MP) que se empleó para la preparación de cada electrodo fue de 80 mg con 20 mg de GP.

9.7.6 Validación de la metodología

9.7.6.1 Evaluación de los requisitos estadísticos de la validación [146-147]

- **Evaluación de datos atípicos**

Para identificar los valores atípicos de los datos en cada nivel estudiado, se calculó el valor de Z-score, empleando la ecuación 26. En la tabla 5 se describe el criterio de aceptación para la aceptación o rechazo de un dato.

$$Z - \text{score} = \frac{X_i - \bar{X}}{s} \quad (26)$$

Donde: x_i es el dato que se quiere evaluar, \bar{x} es el promedio de los datos y s es la desviación estándar.

Tabla 5. Criterio de aceptación para la aceptación o rechazo de un dato atípico.

Criterio de decisión	Conclusión
Z-score \leq 2	El dato atípico se acepta.
2 < Z-score < 3	El dato atípico es cuestionable.
Z-score \geq 3	El dato atípico se rechaza.

- **Normalidad de datos**

Se evaluó la normalidad de los 10 datos obtenidos de una adición estándar de 50, 1000 y 4000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} en muestras de agua de consumo, agua residual doméstico y agua de río, respectivamente (Prueba de veracidad). Así como también se evaluó la normal de los 20 datos obtenidas en diferentes laboratorios de las universidades de UNESP y UNI, en cada laboratorio se realizaron 10 réplicas para cada nivel: bajo (50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+}), medio (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+}) y alto (4000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+}) (Pruebas de precisión).

Para evaluar la normalidad en ambos casos se empleó la prueba de Anderson-Darling, esta es una prueba no paramétrica sobre si los datos de una muestra provienen de una distribución específica. Para la obtener el valor de p-value se utilizó el programa estadístico Minitab 18 Statistical Software. La hipótesis y el criterio de decisión para un nivel de significación 0.05 se describen en la tabla 6.

Tabla 6. Hipótesis y criterio de decisión para evaluar la normalidad de los datos mediante la prueba de Anderson-Darling.

HIPÓTESIS	
HIPÓTESIS NULA (H_0)	Los datos siguen una distribución normal
HIPÓTESIS ALTERNATIVA (H_a)	Los datos no siguen una distribución normal
Criterio de decisión	Conclusión
P-value ≥ 0.05	Los datos son normales
P-value < 0.05	Los datos no son normales

- **Linealidad**

Para evaluar la linealidad se realizaron tres curvas de calibración por un mismo analista, las cuales fueron obtenidas de forma independiente en 3 días diferentes con concentraciones de Cd^{2+} comprendidas entre $1 \mu g L^{-1}$ y $5000 \mu g L^{-1}$. Para la preparación de la curva de calibración se utilizó como material de referencia una solución estándar de $1000 mg L^{-1}$ de Cd^{2+} , cuyo certificado se muestra en el [anexo 12](#). Se realizó un análisis de regresión lineal para cada curva de calibración. La tabla 7 muestra la hipótesis y el criterio de decisión establecido para evaluar la linealidad.

Tabla 7. Hipótesis y criterio de decisión para evaluar la linealidad de las curvas de calibración.

HIPÓTESIS	
HIPÓTESIS NULA (H_0)	El método es lineal en el rango de trabajo evaluado.
HIPÓTESIS ALTERNATIVA (H_a)	El método no es lineal en el rango de trabajo evaluado.
Criterio de decisión	Conclusión
$r \geq 0.90$	El método es lineal
$r < 0.90$	El método no es lineal

*r: Coeficiente de correlación

- **Límite de detección y cuantificación**

Para determinar el límite de detección (LD), se analizaron y cuantificaron 10 réplicas de blancos (BK) en medio de HCl 0.1M, todas las medidas se realizaron bajo las mismas condiciones. El LD y LC se obtuvo al aplicar las ecuaciones (12) y (13) [148-149]:

- **Veracidad:**

Para evaluar la veracidad se analizaron 10 réplicas con adiciones estándar de 50, 1000 y 4000 $\mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ a las muestras de agua de consumo, agua residual doméstico y agua de río, respectivamente. Todas las muestras fueron analizadas en medio de HCl 0.1M. Para determinar la veracidad se empleó el test t-student para una muestra, donde el valor de t_{tabla} se extrajo de la tabla de distribución t ([Anexo 13](#)) y el valor de $t_{\text{experimental}}$ se calculó empleando la ecuación 27. La tabla 8 muestra la hipótesis y el criterio de decisión establecido para evaluar veracidad de la metodología.

$$t_{\text{experimental}} = \frac{(\bar{x} - \mu) \times \sqrt{n}}{s} \quad (27)$$

Donde: \bar{x} es el promedio de los datos, μ es el valor referencial, s es la desviación estándar y n es el número de datos.

Tabla 8. Hipótesis y criterio de decisión para evaluar la veracidad de la metodología.

HIPÓTESIS	
HIPÓTESIS NULA (H_0)	Existe diferencia significativa en los datos.
HIPÓTESIS ALTERNATIVA (H_a)	No existe diferencia significativa en los datos.
Criterio de decisión	Conclusión
$t_{\text{experimental}} < t_{\text{tabla}}$	La metodología es veraz.
$t_{\text{experimental}} \geq t_{\text{tabla}}$	La metodología no es veraz.

- **Precisión**

La precisión en términos de reproducibilidad de la metodología se determinó mediante el test de F de Fisher. El valor de F_{tabla} se extrae de la tabla de los valores críticos de F para un contraste de una cola ($p=0.05$) ([Anexo 14](#)) y el valor de $F_{\text{experimental}}$

se determinó mediante la ecuación 28. En la tabla 9 se muestra la hipótesis y el criterio de decisión establecido para evaluar la precisión.

$$F_{experimental} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad S_2 < S_1 \quad (28)$$

Donde: S^2 : Varianza de los datos

Tabla 9. Hipótesis y criterio de decisión para evaluar la precisión en términos de reproducibilidad.

HIPÓTESIS	
HIPÓTESIS NULA (H_0)	Igualdad de varianzas.
HIPÓTESIS ALTERNATIVA (H_a)	Las varianzas son diferentes.
Criterio de decisión	Conclusión
$F_{experimental} < F_{tabla}$	Poseen igual nivel de dispersión.
$F_{experimental} \geq F_{tabla}$	Poseen diferente nivel de dispersión.

La precisión en términos de repetibilidad de la metodología se determinó mediante la comparación del $RSD_{experimental}$ y el $RSD_{Horwitz}$. Para determinar los valores RSD se aplicó la ecuación 29 y 30 para el $RSD_{experimental}$ y el $RSD_{Horwitz}$, respectivamente. En la tabla 10 se muestra la hipótesis y el criterio de decisión establecido, de acuerdo al criterio de decisión, se observa que la metodología se considera preciso si el valor de $RSD_{experimental}$ obtenido es menor que el $RSD_{Horwitz}$.

$$RSD_{experimental} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \% \quad (29)$$

$$RSD_{Horwitz} = \frac{2}{3} \times (2^{1-0.5 \log(\text{Concentración})}) \quad (30)$$

Donde: RSD es la desviación estándar relativa.

Tabla 10. Hipótesis y criterio de decisión para evaluar la precisión de la metodología por comparación del RSD experimental con el RSD de Horwitz.

HIPÓTESIS	
HIPÓTESIS NULA (H_0)	La desviación experimental es menor a la desviación teórica.
HIPÓTESIS ALTERNATIVA (H_a)	La desviación experimental es menor a la desviación teórica.
Criterio de aceptación	Conclusión
$RSD_{\text{experimental}} < RSD_{\text{Horwitz}}$	Metodología precisa.
$RSD_{\text{experimental}} \geq RSD_{\text{Horwitz}}$	Metodología no precisa.

Los límites de repetibilidad y reproducibilidad se determinan mediante la ecuación 31 y 32, respectivamente.

$$r = 2.8 \sigma_r \quad (31)$$

$$r = 2.8 s_r \quad (32)$$

- **Selectividad**

Para evaluar la selectividad se prepararon soluciones binarias de Cd^{2+} /ion interferente en una proporción de 1:1, 1:10 y 1:50. Los iones interferentes que se emplearon para este estudio fueron: Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} . La concentración de Cd^{2+} que se utilizó para este estudio fue de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y las concentraciones de los iones interferentes fueron $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $500 \mu\text{g L}^{-1}$ y $2500 \mu\text{g L}^{-1}$ según la proporción 1:1, 1:10 y 1:50, respectivamente.

9.7.6.2 Estimación de la incertidumbre de la medida

Para estimar la incertidumbre de la metodología se siguieron las 5 etapas establecidas en la guía de cuantificación de la incertidumbre en medidas analíticas de EURACHEM [137] y en la guía de la expresión de la incertidumbre de medida de BIPM [138]. A continuación, se describen el procedimiento realizados en cada etapa, cabe mencionar que las dos primeras etapas se discuten en los resultados.

- **Etapa 1. Especificación del mensurando**

En esta etapa se estableció el mensurando, el método analítico y la expresión matemática para cuantificar el analito.

- **Etapa 2. Identificación de las fuentes de incertidumbre**

En esta etapa se evaluó e identificó las fuentes de incertidumbre implicadas en el proceso analítico, para lo cual se construyó un diagrama de causa – efecto.

- **Etapa 3. Cuantificación de los componentes de la incertidumbre $\mu(x_i)$**

Para evaluar esta etapa, se emplearon los datos previamente obtenidos en la prueba de veracidad para diferentes matrices (agua de consumo, agua residual doméstico y agua de río). Las incertidumbres estándar asociadas fueron determinadas a partir de incertidumbres de los componentes individuales, previamente identificado en la etapa 2.

- **Etapa 4. Estimación de la incertidumbre combinada (μ_c)**

En esta etapa se determina la incertidumbre combinada (μ_c) mediante la sumatoria de las incertidumbres estándar asociadas (ecuación 15).

- **Etapa 5. Estimación de la incertidumbre expandida (U)**

Finalmente, la incertidumbre expandida se calculó al multiplicar la incertidumbre combinada por el factor de cobertura k (k=2 al 95 %).

9.7.7 Estudio de la reusabilidad y estabilidad del sensor propuesto EPC/IIHP-VIN-MP

La reusabilidad y estabilidad del sensor es un factor importante durante el proceso de medición. Para investigar este factor, el sensor EPC/IIHP-VIN-MP fue usado semanalmente para la cuantificación de una solución de 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} , después de cada medida el sensor fue lavado con agua ultrapura y almacenado a temperatura ambiente en una solución de HCl 0.1 mol L^{-1} . Este ensayo se realizó por un periodo durante 30 días.

9.7.8 Aplicación del sensor electroquímico EPC/IIHP-VIN-MP

Para evaluar la aplicación del sensor EPC/IIHP-VIN-MP se tomaron varias muestras de agua de río procedentes de Brasil (Batalha, Pepira y Guaçu) y de Perú (Mantaro), agua de consumo y agua residual doméstico. Todas las muestras fueron filtradas con

papel Whatman #42. Para la cuantificación de Cd^{2+} mediante DPASV, las muestras fueron fortificadas con Cd^{2+} en solución hasta obtener una concentración de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} . Este procedimiento se realizó por triplicado. Las muestras también fueron leídas por absorción atómica.

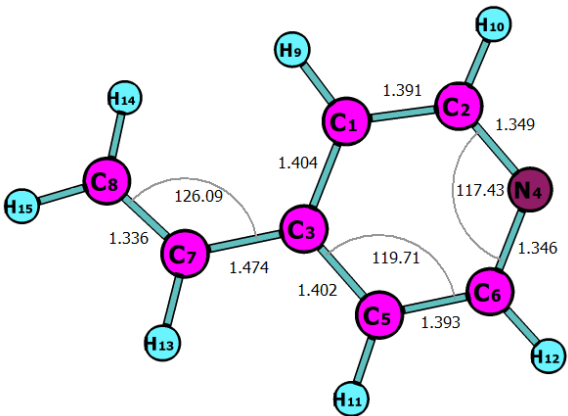
X. RESULTADOS Y DISCUSIONES

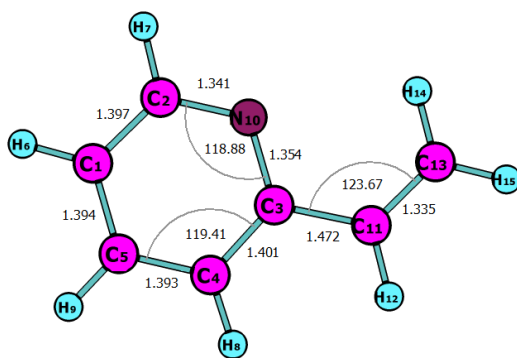
10.1 Estudio teórico computacional

Los estudios químicos teóricos proporcionan información sobre el reconocimiento molecular y la estabilidad de los complejos ligando- analito (monómero-metal), por ello actualmente son muy empleados en el estudio de IIPs.

Los cálculos computacionales se realizaron con el programa Gaussian 9.0 empleando el método de DFT con funcional M062X y el conjunto de bases 6-31G/Lan2DZ, ya que dicha metodología es comúnmente utilizada en la simulación de complejo debido al gran rendimiento en los cálculos de energías y estructuras geométricas en comparación con otras técnicas como B3LYP [121, 122]. La geometría optimizada y caracterizada por poseer una energía mínima fue utilizada para los cálculos de la energía de enlace ($\Delta E, kcal\ mol^{-1}$), la cual fue obtenida aplicando la ecuación 18, donde un mayor valor de energía de enlace supondrá una mejor interacción con el metal. La tabla 11 muestra las estructuras optimizadas de los monómeros.

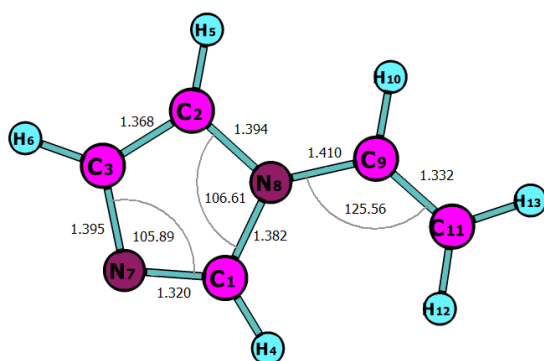
Tabla 11. Estructuras optimizadas y características geométricas de los monómeros.

MONÓMEROS	CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS
	<p>C₇-C₈: 1.336 Å C₇-C₃: 1.474 Å C₃-C₅, C₃-C₁ ~ 1.40 Å C₅-C₆, C₁-C₂ ~ 1.39 Å C₆-N₄, N₄-C₂ ~ 1.35 Å <C₆-N₄-C₂: 117.43° <C₃-C₅-C₆: 119.71° <C₈-C₇-C₃: 126.09°</p>
4-vinilpiridina (VP)	



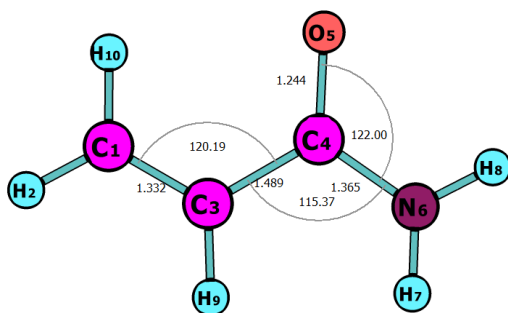
2-vinilpiridina (2VP)

$C_{11}-C_{13}$: 1.335 Å
 C_3-C_{11} : 1.472 Å
 $C_1-C_2, C_3-C_4 \sim 1.40$ Å
 $C_1-C_5, C_5-C_4 \sim 1.39$ Å
 $C_2-N_{10}, N_{10}-C_3 \sim 1.35$ Å
 $\angle C_2-N_{10}-C_4$: 118.88°
 $\angle C_5-C_4-C_3$: 119.41°
 $\angle C_3-C_{11}-C_{13}$: 123.67°



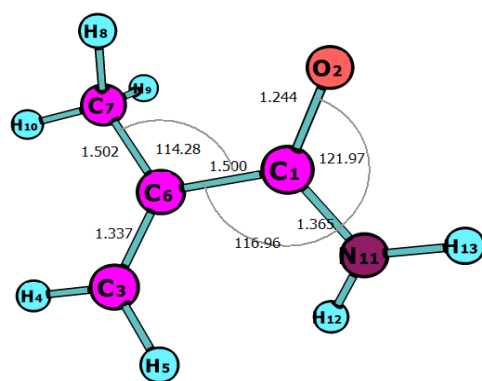
1-vinylimidazol (VIN)

C_3-C_2 : 1.368 Å
 C_3-N_7 : 1.395 Å
 C_2-N_8 : 1.394 Å
 N_7-C_1 : 1.320 Å
 N_8-C_1 : 1.382 Å
 N_8-C_9 : 1.410 Å
 C_9-C_{11} : 1.332 Å
 $\angle C_3-N_7-C_1$: 105.89°
 $\angle C_2-N_8-C_1$: 106.61°
 $\angle N_8-C_9-C_{11}$: 125.56°



Acrilamida (ACRI)

C_1-C_3 : 1.332 Å
 C_3-C_4 : 1.489 Å
 C_4-N_6 : 1.365 Å
 C_4-O_5 : 1.244 Å
 $\angle C_1-C_3-C_4$: 120.19°
 $\angle C_3-C_4-N_6$: 115.37°
 $\angle O_5-C_4-N_6$: 122.00°



Metacrilamida (MET)

C_7-C_8 : 1.502 Å
C_3-C_6 : 1.337 Å
C_6-C_1 : 1.500 Å
C_1-N_{11} : 1.365 Å
C_1-O_2 : 1.244 Å
$\angle C_7-C_6-C_1$: 114.28°
$\angle C_6-C_1-N_{11}$: 116.96°
$\angle O_2-C_1-N_{11}$: 121.97°

Al comparar los valores de energía obtenidos mediante el estudio de simulación computacional empleando el método de DFT con funcional M062X/6-31G/Lan2DZ (Tabla 12), se observó que el mayor valor de energía de enlace se obtuvo para el complejo Cd^{2+} -VIN tanto en la simulación sin solvente ($\Delta E = -148.86 \text{ kcal mol}^{-1}$) como con solvente ($\Delta E_{\text{etanol}} = -21.86 \text{ kcal mol}^{-1}$), mientras que el menor valor de energía fue obtenido con el complejo Cd^{2+} -ACRI ($\Delta E_{\text{etanol}} = -3.29 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $\Delta E_{\text{gas}} = -102.19 \text{ kcal mol}^{-1}$). El orden de los monómeros basándonos en los valores de energía de enlace fue: $VIN > VP > 2VP > MET > ACR$, estos resultados indican que la interacción entre el ion metálico Cd^{2+} y el monómero VIN es más estable y fuerte en comparación con el resto de monómeros empleados en la simulación. El orden obtenido en esta simulación es comparable con el resultado reportado por Yilmaz et al. [131], quienes reportan un mayor valor de energía para el complejo Cd^{2+} -VIN en comparación con los complejos Cd^{2+} -VP y Cd^{2+} -MET, sin embargo, estos valores de energía de enlace son mayores a los obtenidos en el presente trabajo, esta diferencia se debería al nivel de teoría empleada en la simulación, la cual fue el método DFT con funcional B3LYP/LanL2MB. Asimismo, se puede deducir que los monómeros que contienen anillos en su estructura presentaron mayor valor de energía de enlace.

En síntesis, de acuerdo a los resultados obtenidos en la simulación los monómeros que presentarían una interacción más fuerte con el Cd^{2+} serían las moléculas VIN y VP mientras que la interacción con la molécula ACRI sería la más débil. Por ende, estas dos moléculas fueron seleccionadas como monómeros funcionales para la síntesis de los IIHPs y NIHPs. En la tabla 12 se muestra los resultados de energía obtenidas para el metal (Cd^{2+}), los monómeros y los complejos.

Tabla 12. Valores de energías obtenidas para el Cd²⁺ para todos los monómeros seleccionados y las energías de enlace (ΔE) de todos los complejos (monómero "ligando"-Cd²⁺) en etanol y gas. Método DFT con funcional M062X y el conjunto de bases 6-31G/Lan2DZ. (1 a.u. = 627.52 kcal mol⁻¹).

Monomers	Energía del Cd (II) (a.u)	Energía del monómero (a.u)	Energía del complejo Cd-monómero (a.u)	Energía de enlace (kcal mol ⁻¹)
Solvente: Etanol				
1-vinilimidazol (VIN)	-47.704	-303.395	-351.134	-21.86
4-vinilpiridina (VP)	-47.704	-325.461	-373.195	-19.15
2-vinilpiridina (2VP)	-47.704	-325.464	-373.193	-15.49
Metacrilamida (MET)	-47.704	-286.412	-334.122	-3.80
Acrilamida (ACR)	-47.704	-247.124	-294.833	-3.29
Gas				
1-vinilimidazol (VIN)	-47.049	-303.385458	-350.671207	-148.86
4-vinilpiridina (VP)	-47.049	-325.453977	-372.732612	-144.40
2-vinilpiridina (2VP)	-47.049	-325.458515	-372.7356477	-143.45
Metacrilamida (MET)	-47.049	-286.401083	-333.633808	-115.59
Acrilamida (ACR)	-47.049	-247.112108	-294.323481	-102.19

10.2 Preparación de los polímeros híbridos impresos y no impresos.

Los IIHPs fueron obtenidos mediante un proceso de polimerización del monómero funcional (VP o VIN), un organosilano funcional (MP o AMP), empleando el MPS como reactivo de acoplamiento para las fases orgánicas e inorgánicas, TRIM como agente reticulante y AIBN como iniciador radicalario. Después del proceso de polimerización, se realizó el lavado con HNO₃ para eliminar la plantilla, con la finalidad de crear una cavidad tridimensional libre para que actúe como una "memoria", es decir, el Cd²⁺ tendría la capacidad de volver a conectar de manera selectiva. La interacción existente de los monómeros y los organosilanos funcionales permiten la formación de los complejos de coordinación con Cd²⁺ a través de sitios del nitrógeno del anillo de piridina (VP) o del imidazol (VIN) [31-32] y del grupo tiol (SH) de MP o del grupo amina (NH₂) de AMP [31, 150]. Todos los IIHPs y NIHPs obtenidos fueron sólidos de color

blanco. La representación del proceso de síntesis del material IIHP-VIN-MP y la interacción entre ion metálico y los grupos funcionales se muestran en las figuras 10 y 11, respectivamente.

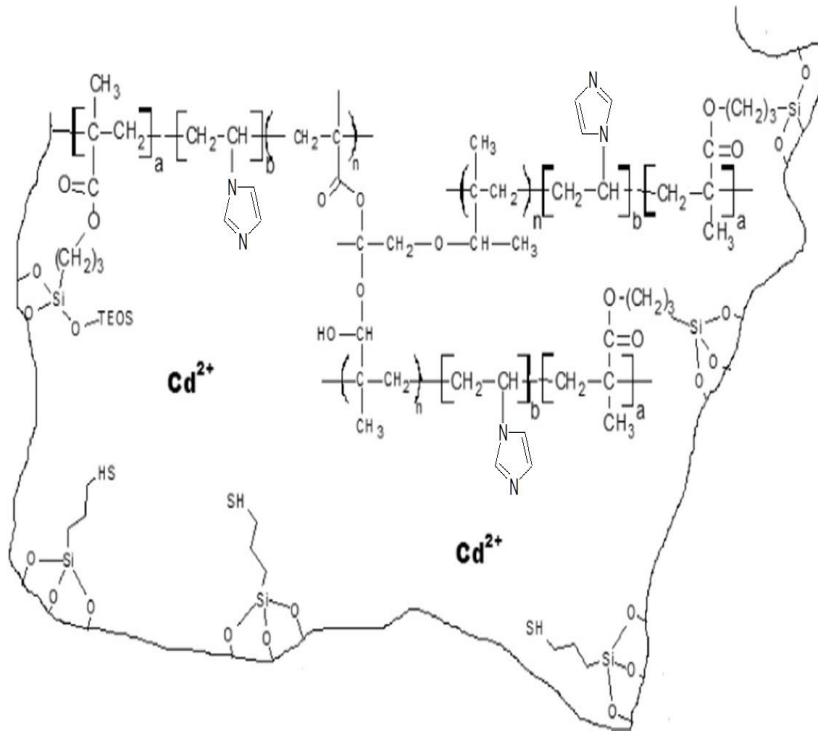


Figura 10. Representación del proceso de síntesis del IIHP-VIN-MP. Adaptado de Tarley [31].

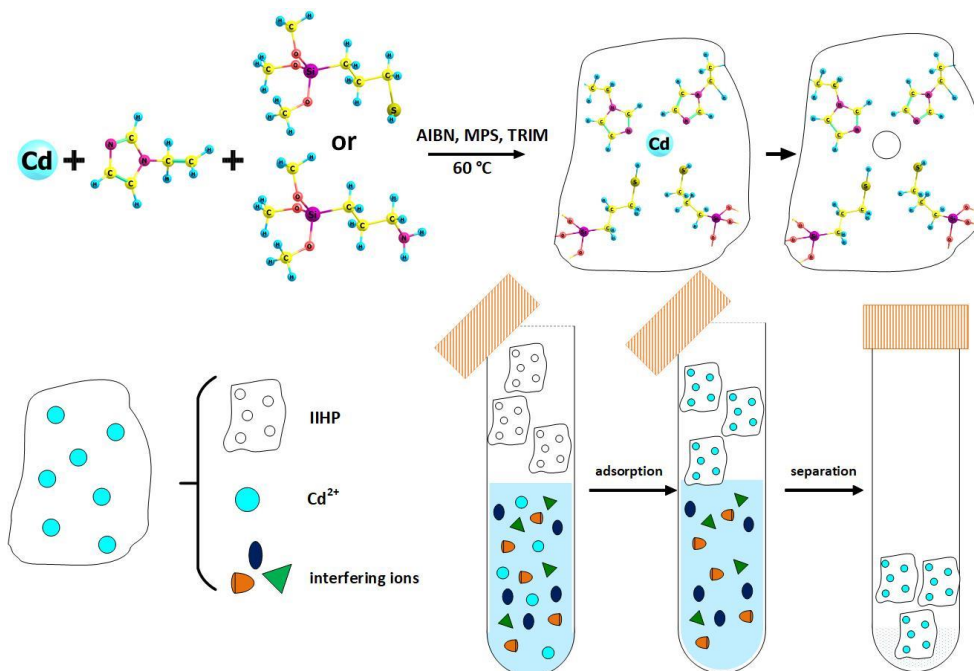


Figura 11. Representación de la interacción del ion metálico Cd^{2+} en el material IIHP. Proceso de adsorción y separación.

10.3 Caracterización de los materiales

10.3.1 Análisis por espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Se realizó el análisis de FTIR para identificar los grupos funcionales presentes en los materiales poliméricos sintetizados. Asimismo, se realizó una comparación de los espectros IR de los polímeros híbridos impresos y no impresos con sus correspondientes monómeros, estos resultados se muestran en las figuras 12-15.

Las señales comunes en todos espectros tanto de los IIHPs como de los NIHPs observadas en las figuras 12-15 fueron: una banda ancha entre $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al enlace O-H del agua adsorbida en la estructura [31], una banda de mediana intensidad a 2948 cm^{-1} asociada al enlace C-H de la cadena polimérica [52, 151] y una banda de gran intensidad cercana a 1720 cm^{-1} atribuida al enlace C=O del TRIM y del MPS [131], una señal alrededor de 1640 cm^{-1} correspondiente a la deformación del enlace O-H-O del agua adsorbida o al enlace C=C de los grupos vinílicos de los monómeros o al enlace C=N de los monómeros [52, 130], una señal a 1450 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de flexión del C-H de los grupos metilo del TRIM y MPS y la banda que apareció alrededor de 1135 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-O de MPS, TRIM, MP y AMP [152]. La presencia de las bandas alrededor de $1082, 912$ y 745 cm^{-1} está relacionada con el estiramiento asimétrico del Si-O-Si, Si-O-H y Si-O, respectivamente [31, 88] y por último la señal más importante que confirmaría la presencia de los monómeros estaría ubicada alrededor de 1383 cm^{-1} perteneciente al enlace C-N [31, 52]. Sin embargo, en las figuras 13 y 15 no se lograron observar la señal del enlace S-H ubicada a 2555 cm^{-1} del MP [151], debido probablemente a la baja intensidad que posee la señal del enlace S-H, mientras que las figuras 12 y 14 correspondientes a los polímeros sintetizados con el organosilano funcional AMP, el estiramiento N-H del grupo amina estaría ubicado alrededor de 3456 cm^{-1} [152]. En la tabla 13 se resume todas las señales representativas de los monómeros (VP y VIN) y de los polímeros híbridos (IIHPs y NIHPs).

Tabla 13. Señales características de los monómeros y de los polímeros híbridos en FTIR.

Material	Enlace	Número de onda (cm ⁻¹)
	Estiramiento C-H	3250
VP	Estiramiento C=C	1715
	Estiramiento C=C-C (anillo)	1680
	Estiramiento C=N	1585
	Estiramiento C-C	1307
	Estiramiento C-H	3200
VIN	Estiramiento C=C	1772
	Estiramiento C=N	1580
	Estiramiento O-H	3500-3000
	Deformación axial de C (C-H)	2940
	Estiramiento C=O	1735
IIHPs y NIHPs	Deformación O-H-O	1645
	Vibraciones de flexión del CH	1450
	Estiramiento C-N	1383
	Estiramiento C-C	1135
	Estiramiento asimétrico de Si-O, Si-O-H, Si-O-Si	745, 954, 1090

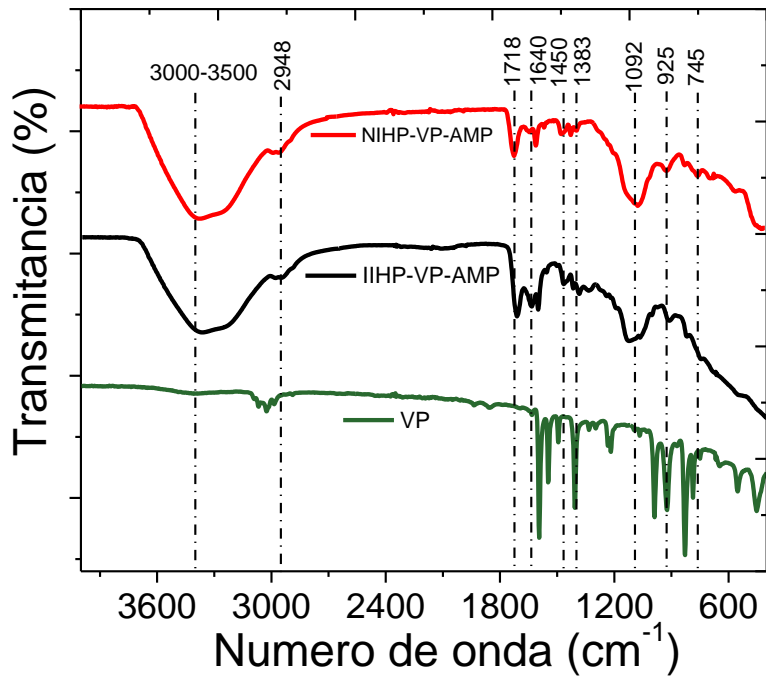


Figura 12. Espectros FTIR de los materiales sintetizados y el monómero VP: IIHP-VP-AMP y NIHP-VP-AMP.

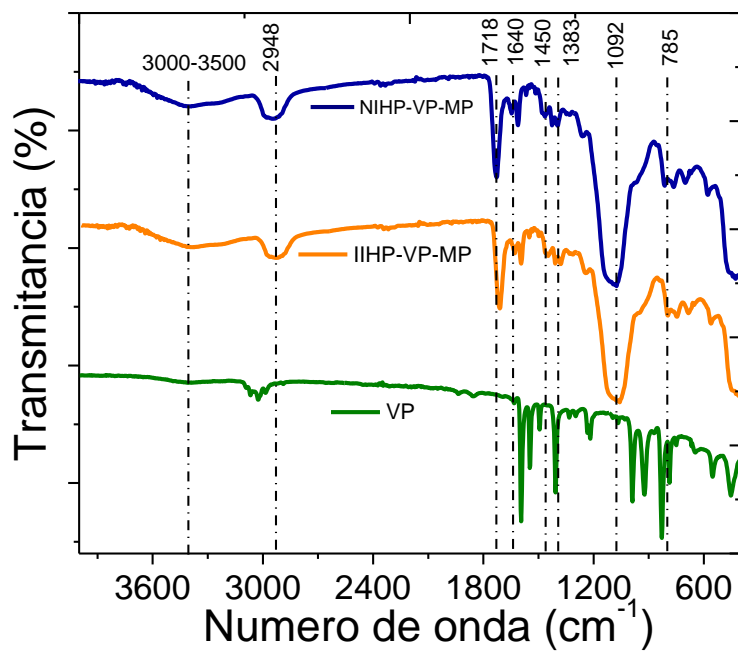


Figura 13. Espectros FTIR de los materiales sintetizados y el monómero VP: IIHP-VP-MP y NIHP-VP-MP.

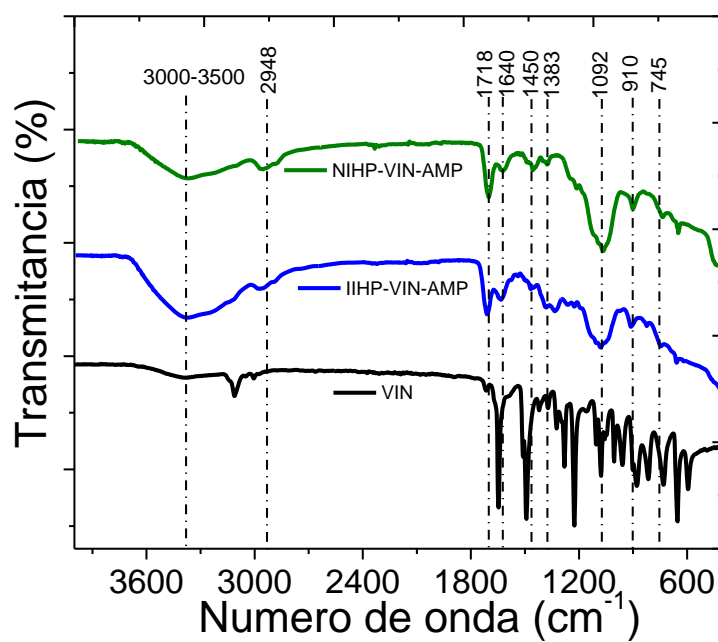


Figura 14. Espectros FTIR de los materiales sintetizados y el monómero VIN: IIHP-VIN-AMP y NIHP-VIN-AMP.

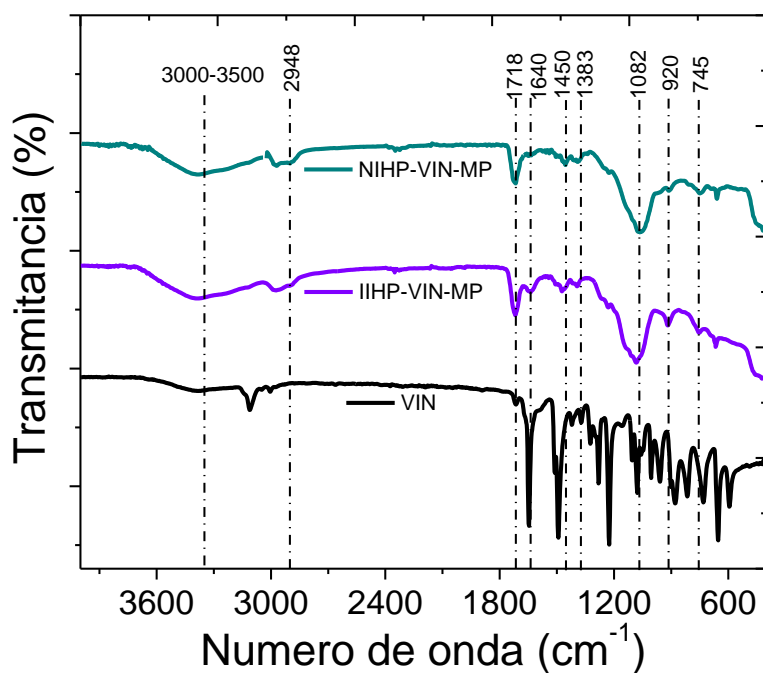


Figura 15. Espectros FTIR de los materiales sintetizados y el monómero VIN: IIHP-VIN-MP y NIHP-VIN-MP.

10.3.2 Análisis morfológico y composición química

Con la finalidad de observar los cambios morfológicos en las nanopartículas magnéticas y sus modificaciones, así como en todos los polímeros sintetizados se realizó el análisis por SEM, empleando un microscopio electrónico de barrido. Las micrografías SEM obtenidas de los todos materiales se muestran en la figura 16.

En la figura 16 se muestra una comparación de las imágenes SEM de los polímeros impresos y no impresos, es decir de los IIHPs y NIHPs. Las imágenes SEM de los IIHPs y NIHPs muestran ciertas diferencias en cada caso, esta diferencia estaría relacionada con el cambio en la estructura del IIHP generado durante el proceso de eliminación del ion metálico (Cd^{2+}), tal como lo menciona Duan et al. [153] y Zhu et al. [105]. Además, se observa que este proceso de eliminación genera una superficie más rugosa debido a la formación de una compleja estructura de poros causada por la creación de sitios de reconocimiento [105]. Esta creación de sitios tiene gran influencia en la capacidad de adsorción.

Al analizar la micrografía de cada material se observó, en general, la presencia de partículas cohesivas con alto grado de agregación, con tamaño y formas irregulares, además de presentar superficies rugosas aparentemente más pronunciada en los IIHPs que en los NIHPs (Figura 16). Las imágenes de los materiales IIHP-VP-AMP, IIHP-VIN-AMP, IIHP-VP-MP y IIHP-VIN-MP mostraron características propias de los materiales basados en matriz de sílice al igual que los NIHPs sintetizados [31]. Por otro lado, la presencia de los monómeros tanto del VP como del VIN, así como de los organosilanos funcionales (AMP y MP) empleados en la síntesis de los materiales no presentaron alguna variación en la morfología obtenida para cada material.

Por otro lado, se realizó el análisis por EDS con la finalidad de obtener información de la composición química de los materiales permitiendo corroborar la presencia de átomos presentes en la estructura como: C, O, Si y S. En la figura 17 se muestran los espectros de EDS de los materiales poliméricos (IIHPs y NIHPs).

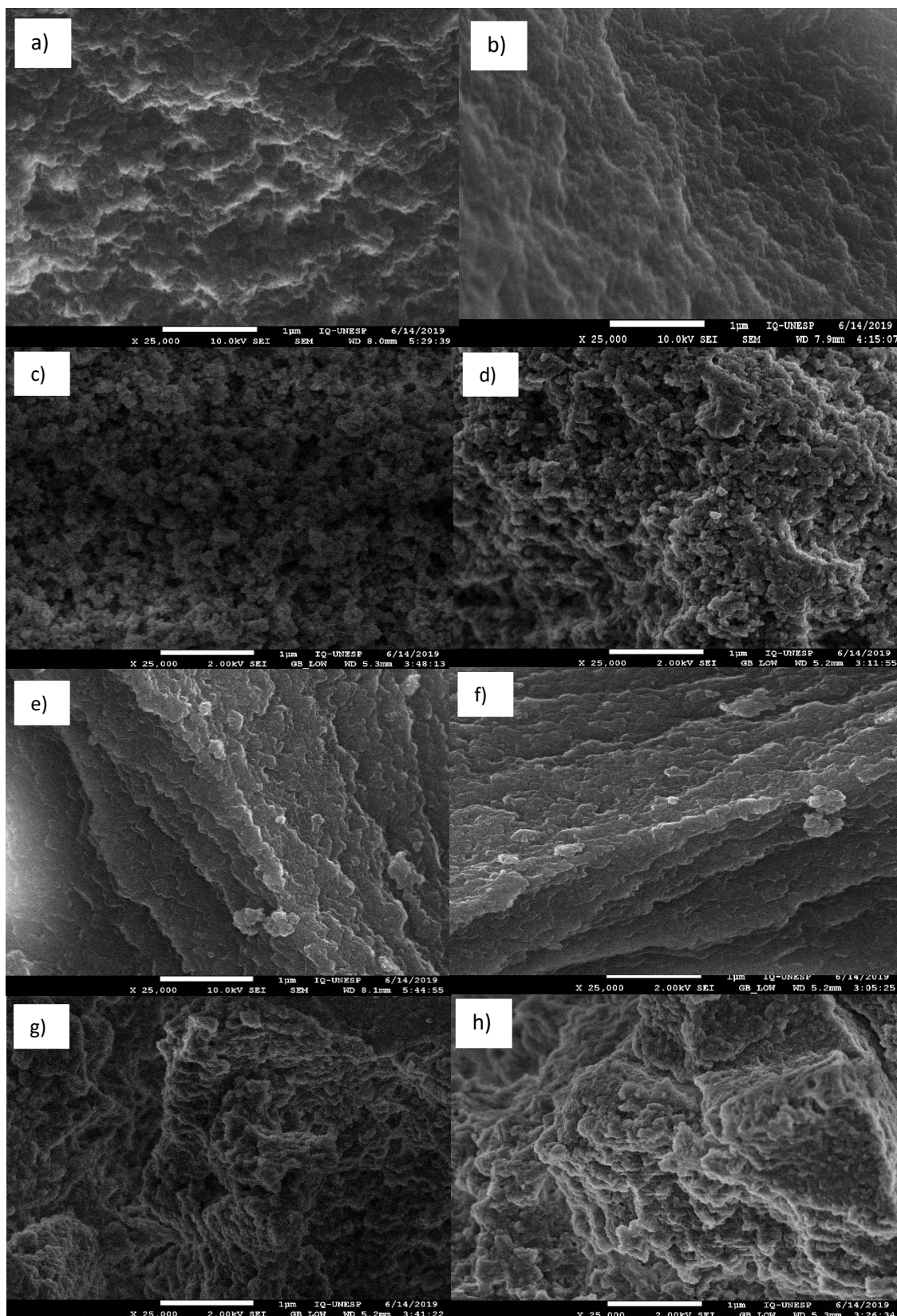


Figura 16. Imágenes SEM de los materiales poliméricos con aumentos de 25000x: a) IIHP-VP-AMP, b) NIHP-VP-AMP, c) IIHP-VIN-AMP, d) NIHP-VIN-AMP, e) IIHP-VP-MP, f) NIHP-VP-MP, g) IIHP-VIN-MP y h) NIHP-VIN-MP.

A partir de los espectros EDS (Figura 17), se puede observar que todos los materiales tanto los IIHPs como los NIHPs mostraron en común los átomos de C, Si y O, indicando una presencia predominante de Si seguida de O. Los materiales IIHP-VP-MP (Figura 17e), NIHP-VP-MP (Figura 17f), IIHP-VIN-MP (Figura 17g) y NIHP-VIN-MP (Figura 17h) presentaron el átomo de S en el espectro EDS, esto es debido a que estos materiales fueron sintetizados empleando el organosilano funcional MP, cuya estructura química contiene al átomo de S.

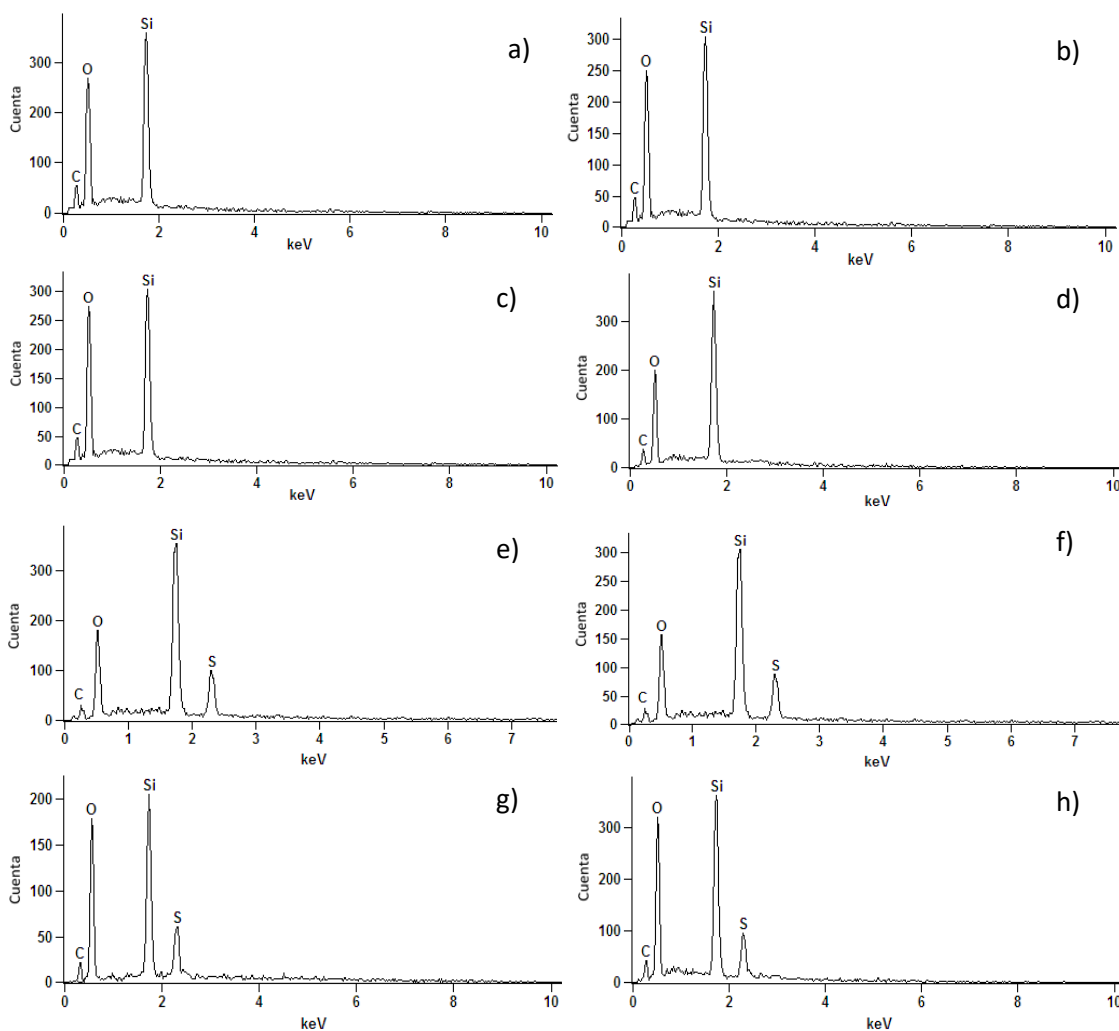


Figura 17. Espectros de EDS de los materiales: a) IIHP-VP-AMP, b) NIHP-VP-AMP, (c) IIHP-VIN-AMP, d) NIHP-VIN-AMP, e) IIHP-VP-MP, f) NIHP-VP-MP, g) IIHP-VIN-MP y h) NIHP-VIN-MP.

10.3.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimetría (TGA) se basa en la medida de la variación de masa en función de la temperatura en una atmósfera controlada y para identificar las temperaturas a las cuales se producen dicha variación se aplica la derivada a la curva de TGA (DTG). Las muestras sintetizadas fueron analizadas mediante esta técnica con la finalidad de estudiar su estabilidad térmica y su composición relativa. Las curvas de TGA y DTG fueron obtenidas al graficar el porcentaje de masa versus la temperatura y la derivada de la curva TGA versus la temperatura, respectivamente.

En general, al analizar las curvas de TGA de los IIHPs (Figuras 18-21), se observaron 3 etapas de descenso de masa, la primera etapa se registró a temperaturas alrededor de 70 °C con una pérdida de masa <25 %, que es atribuida con la pérdida del agua y etanol fisiorbidos en los polímeros la cual no fue eliminada durante el proceso de secado ($T^{\circ}=60$ °C) [33-34]. La segunda etapa se registra aproximadamente entre 105-300 °C, este descenso está relacionado con la descomposición de los organosilanos funcionales a 185 °C y con la degradación del enlace éster del MPS a 298 °C [155], dichos cambios se evidencian en las curvas de DTG. En la última etapa, se observó un descenso abrupto aproximadamente entre 300-450 °C con una pérdida de masa alrededor entre 50-65 %, este descenso fue asociado a la degradación de la cadena polimérica de los monómeros y del TRIM. Asimismo, la degradación del grupo silanol y de los enlaces Si-C y Si-O se registran a 545 y 405 °C, respectivamente [33, 156-157]. Para el caso de los NIHPs (Figuras 18 - 21) se observaron 2 descensos, el primer descenso (<100 °C) fue asociada a eliminación del agua y etanol adsorbido físicamente y el segundo descenso ubicado entre 300-550 °C fue atribuido a la degradación de la cadena polimérica de los monómeros y del TRIM, al igual que los IIHPs. Los materiales NIHP presentaron una pérdida de masa alrededor entre 10-15 % y entre 60-65 % en la primera y segunda etapa, respectivamente.

Las curvas de DTG (Figura 18) muestran que el pico de degradación principal se sitúa a 385 y 407 °C para los materiales IIHP-VP-AMP y NIHP-VP-AMP, respectivamente. Mientras que en los materiales IIHP-VIN-AMP y NIHP-VIN-AMP (Figura 19), dicho pico estaría ubicado a 412 y 427 °C, respectivamente. En ambos casos, los resultados evidencian que los polímeros no impresos, es decir los HNIPs, presentan mayor estabilidad térmica que sus respectivos polímeros impresos (IIHPs), esta diferencia probablemente esté relacionada con el mayor fortalecimiento de los enlaces químicos en la estructura del polímero tanto de la porción orgánica como de la inorgánica debido a la ausencia de la plantilla (Cd^{2+}), dicho comportamiento también fue

observado en otros trabajos de investigación realizados por Teixeira et al. [32, 55] y Oliveira et al. [48]. En concordancia a lo expuesto Zhang et al. [154] mencionan que la complejación con los iones Cd^{2+} generan cambios significativos en la densidad electrónica del monómero, lo que ocasiona un debilitamiento de los enlaces químicos tanto de los monómeros como de la cadena principal polimérica provocando una reducción en la estabilidad térmica de los IHPs. Por otro lado, las curvas de DTG de las figuras 20 y 21 muestran que el pico de degradación principal se produciría a 385, 387, 416 y 418 °C para los materiales IIHP-VP-MP, NIHP-VP-MP, IIHP-VIN-MP y NIHP-VIN-MP, respectivamente. Al comparar las temperaturas del IIHP con su respectivo NIHP, se ve claramente que no hay una variación significativa, indicando que la estabilidad térmica sería similar para ambos polímeros.

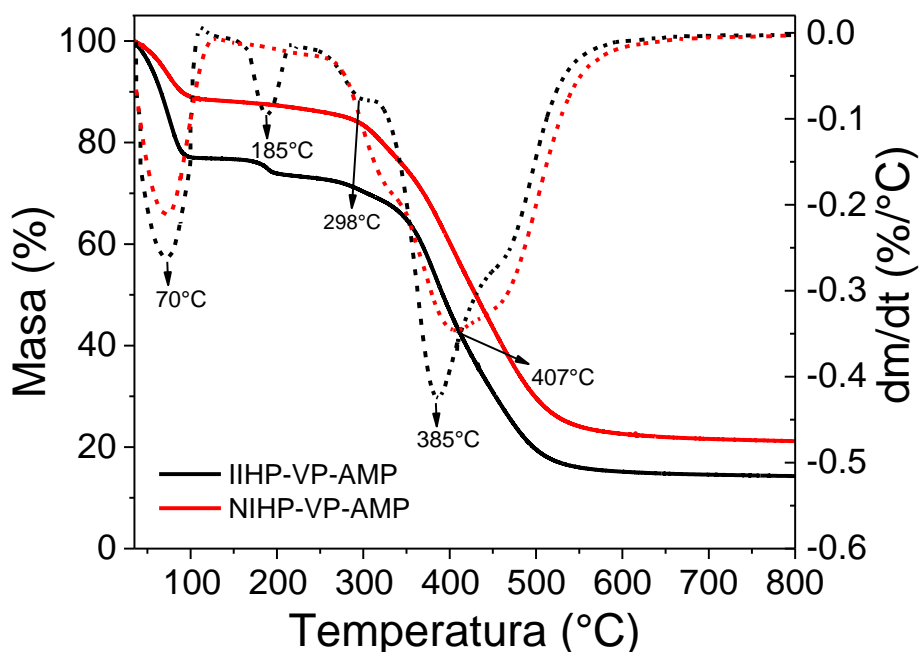


Figura 18. Curvas de TGA y DTG de las muestras: IIHP-VP-AMP y NIHP-VP-AMP.

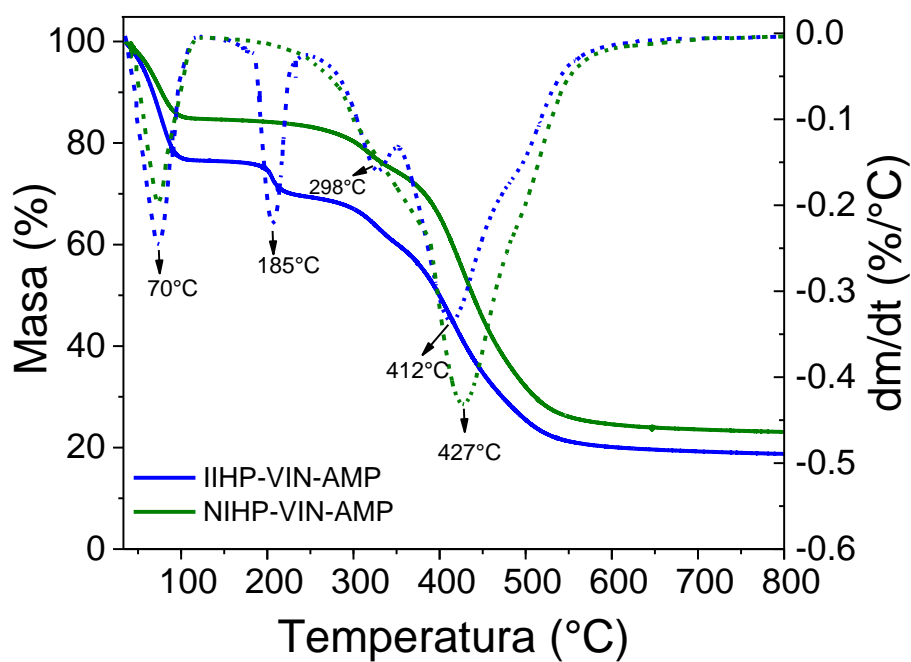


Figura 19. Curvas de TGA y DTG de las muestras: IIHP-VIN-AMP y NIHP-VIN-AMP.

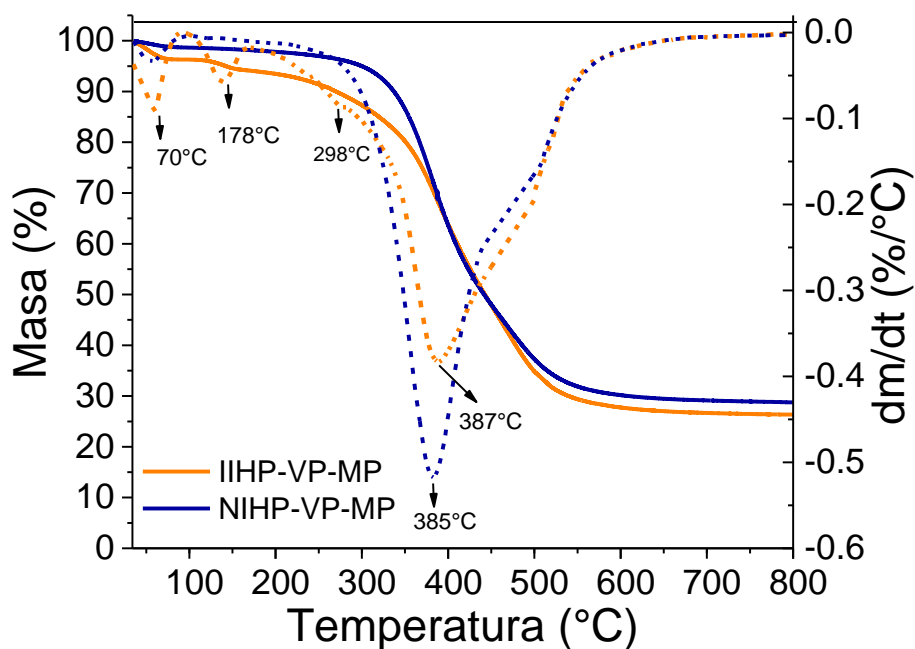


Figura 20. Curvas de TGA y DTG de las muestras: IIHP-VP-MP y NIHP-VP-MP.

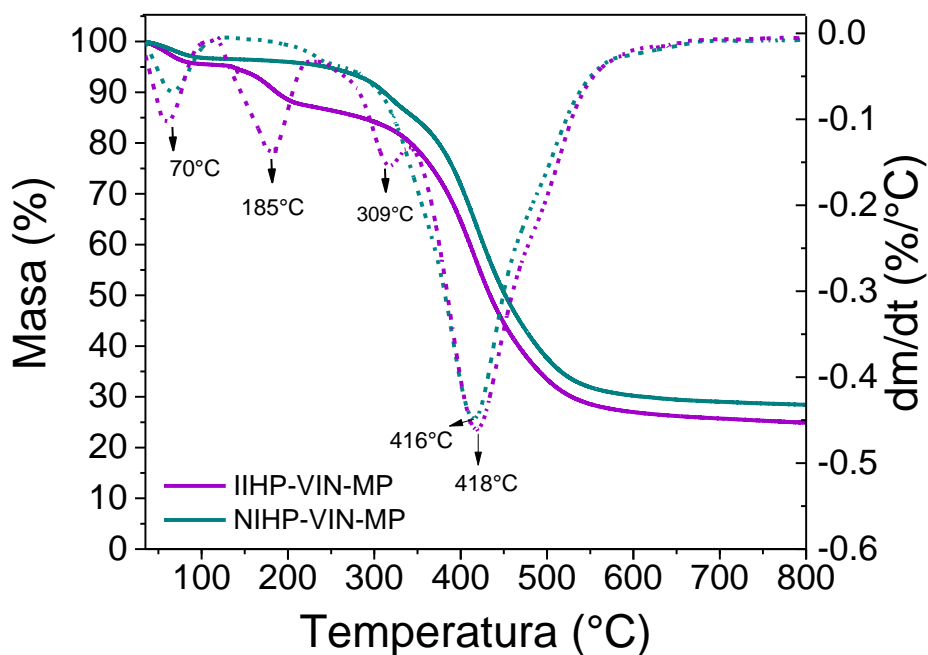


Figura 21. Curvas de TGA y DTG de las muestras: IIHP-VIN-MP y NIHP-VIN-MP.

10.4. Estudio de la adsorción de cadmio

10.4.1. Cinética de adsorción y modelamiento

Los ensayos de cinética de adsorción permitieron determinar tanto el tiempo de contacto óptimo para alcanzar las condiciones de equilibrio, así como las constantes cinéticas de adsorción. Los ensayos cinéticos fueron realizados por triplicado siguiendo el procedimiento descrito en la sección 9.6.1.

Las curvas de cinética de adsorción obtenidas a partir de los ensayos experimentales se muestran en las figuras 22 y 23. En todas las curvas se puede observar que la adsorción del ion metálico Cd^{2+} sobre los polímeros tanto impresos como no impresos fue rápida en los primeros minutos logrando alcanzar el equilibrio a los 60 min, después de ese tiempo de contacto la adsorción se mantuvo constante, indicando la saturación de los sitios de adsorción. Al evaluar la influencia de los monómeros VIN y VP en las estructuras de los polímeros, se evidenció que la presencia del monómero VIN en los polímeros permitió obtener valores más altos de Q_t que el monómero VP, estos resultados experimentales se correlacionan con los resultados encontrados en el estudio computacional discutidos en la sección 10.1, donde el valor de la energía de enlace para complejo Cd^{2+} -VIN fue mayor que para el complejo Cd^{2+} -VP. Basado en estos resultados se seleccionó el monómero VIN para la preparación de los materiales

magnéticos. Por otro lado, al estudiar la influencia de los organosilanos funcionales se observó que los polímeros con MP presentaron un mayor valor de Q_t en comparación con los polímeros con AMP, indicando que el grupo S-H presentaría mayor afinidad con el Cd^{2+} que el grupo amina NH_2 .

Los valores de Q_t obtenidos a partir de las curvas de cinética de adsorción se resumen en la tabla 18, donde se puede ver claramente que para los polímeros impresos la máxima capacidad de adsorción se obtuvo con el polímero IIHP-VIN-MP (4.73 ± 0.09 $mg\ g^{-1}$) y la mínima capacidad de adsorción se obtuvo con el polímero IIHP-VP-AMP (0.38 ± 0.07 $mg\ g^{-1}$), similar tendencia se presentó en los polímeros no-impresos, obteniéndose un valor de 4.10 ± 0.11 y 0.18 ± 0.06 $mg\ g^{-1}$ para los materiales NIHP-VIN-MP y NIHP-VP-AMP, respectivamente. Debido a los resultados obtenidos en cuanto de la capacidad de adsorción de los materiales IIHP-VP-AMP y NIHP-VP-AMP, estos fueron descartados para los posteriores estudios. En la tabla 14 se muestran los valores de capacidad de adsorción de Cd^{2+} sobre los polímeros sintetizados.

Con respecto a la capacidad de adsorción de los materiales magnéticos impresos se encontró que el material $Fe_3O_4@IIHP-VIN-MP$ presentó mayor capacidad de adsorción que el polímero $Fe_3O_4@IIHP-VIN-AMP$, este efecto está relacionado con el grupo del organosilano funcional presente en la estructura de cada polímero, el cual es responsable de la formación de los complejos con Cd^{2+} ([Anexo 4](#)). La importancia del uso de materiales magnéticos como adsorbentes radica en la facilidad de separación que poseen estos materiales al estar en contacto con el ion metálico, ya que solo con la ayuda de un imán sería posible su separación, evitando el uso de una centrifuga u otro instrumento implicado en la separación permitiendo no solo la reducción del costo del proceso sino también a la contribución del uso responsable de la energía eléctrica evitando la contaminación ambiental.

En general, se observó que todos los materiales impresos presentaron una mayor capacidad de adsorción en comparación con sus respectivos polímeros no impresos, esto se debería a la presencia de las cavidades con forma y tamaño específicos para el ion Cd^{2+} en los polímeros.

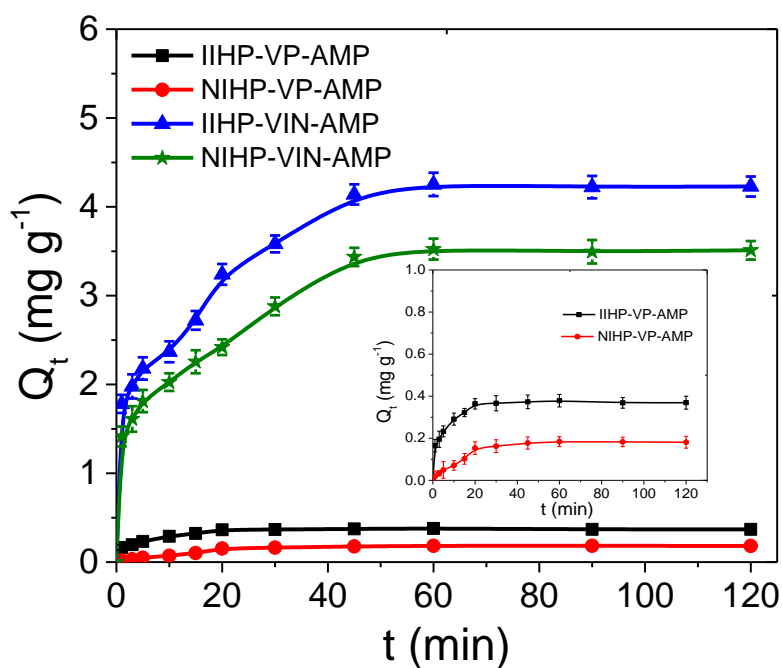


Figura 22. Curvas de cinética de adsorción de Cd^{2+} utilizando los materiales: (■) IIP-VP-AMP, (●) NIHP-VP-AMP, (▲) IIHP-VIN-AMP y (★) IIHP-VIN-AMP. ($\text{pH} = 7.2$, $\text{Cd}^{2+} = 5 \text{ mg L}^{-1}$, Buffer = Tris-HCl y $m = 10 \text{ mg}$).

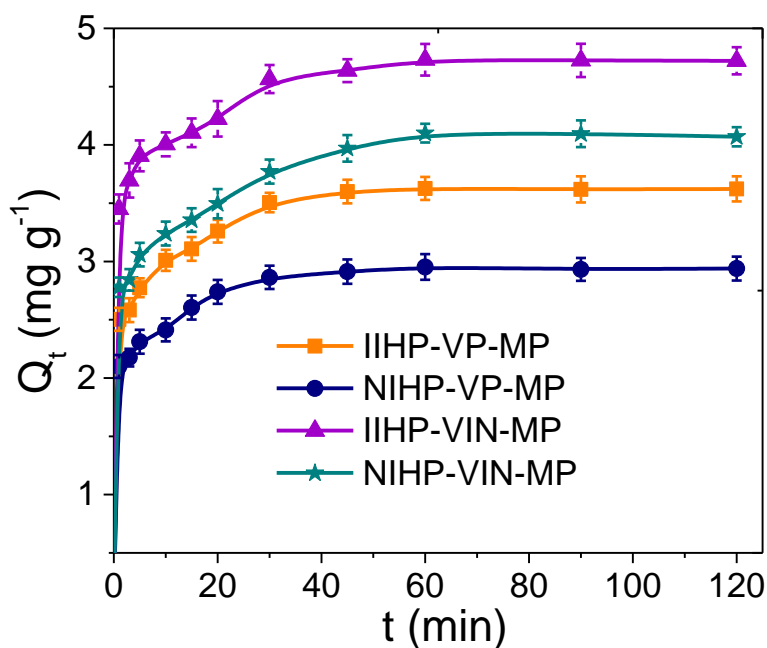


Figura 23. Curvas de cinética de adsorción de Cd^{2+} utilizando los materiales: (■) IIP-VP-MP, (●) NIHP-VP-MP, (▲) IIHP-VIN-MP y (★) NIHP-VIN-MP. ($\text{pH} = 7.2$, $\text{Cd}^{2+} = 5 \text{ mg L}^{-1}$, Buffer = Tris-HCl y $m = 10 \text{ mg}$).

Tabla 14. Capacidad de adsorción de Cd²⁺ sobre los polímeros sintetizados.

Material	Q_t (mg g⁻¹)
IIHP-VP-AMP	0.38 ± 0.07
NIHP-VP-AMP	0.18 ± 0.06
IIHP-VIN-AMP	4.25 ± 0.10
NIHP-VIN-AMP	3.52 ± 0.10
IIHP-VP-MP	3.63 ± 0.12
NIHP-VP-MP	2.95 ± 0.10
IIHP-VIN-MP	4.73 ± 0.09
NIHP-VIN-MP	4.10 ± 0.11

- **Correlación de los datos experimentales con los modelos de cinética.**

Con fin de explicar el mecanismo de adsorción, los datos experimentales se correlacionaron con los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich. En la tabla 15 se muestran los parámetros cinéticos y los coeficientes de correlación (R²) de cada modelo para la adsorción de Cd²⁺ de los polímeros híbridos y en el [anexo 5](#) se muestran los resultados para el caso de los materiales magnéticos.

Al comparar los modelos propuestos para la adsorción de Cd²⁺, se observó (tabla 18) que todos los materiales adsorbentes presentaron un mejor ajuste con el modelo de pseudo segundo orden, obteniéndose altos valores del coeficiente de correlación (R² próximos a 1). Con respecto a los valores de la constante k₂ (g mg⁻¹ min⁻¹), se observó que los materiales sintetizados empleando VP como monómero presentaron valores más alto en comparación con los materiales que contienen VIN como monómero, por lo que se puede establecer que la adsorción de los polímeros con VP es más rápida en comparación con el resto de los materiales (contienen VIN). Asimismo, los valores de Q_{t,cal} obtenidos con este modelo son muy similares a los Q_{t,exp} obtenidos experimentalmente. De acuerdo con este modelo de pseudo segundo orden, el proceso de adsorción de Cd²⁺ sobre los materiales poliméricos estarían asociados principalmente de la disponibilidad de los sitios activos en el adsorbente. En el caso de los materiales IIHP-VP-MP, NIHP-VP-MP, IIHP-VIN-MP y NIHP-VIN-MP los sitios de

unión estarían conformados por los átomos de S del organosilano MP y por los átomos de N del monómero VIN, los cuales permitirían formar un complejo con el ion metálico Cd^{2+} , mientras que para los materiales IIHP-VP-AMP, NIHP-VP-AMP, IIHP-VIN-AMP y NIHP-VIN-AMP, los sitios de unión estarían conformados por los átomos de N tanto del organosilano AMP como del monómero VIN.

Con respecto al modelo de pseudo - primer orden, se observó que todos los materiales mostraron valores de R^2 menores a 0.945, indicando que este modelo no permite predecir con exactitud los valores experimentales de Q_t . Para el caso del modelo de Elovich, se obtuvieron valores de R^2 entre 0.89 y 0.96, sin embargo, a pesar de obtener valores moderadamente altos, este modelo no permite predecir adecuadamente los valores de Q_{t-exp} . Al evaluar los valores de la extensión de recubrimiento superficial (β) de los materiales, se observó, en todos los casos que los polímeros impresos presentaron un menor valor de β en comparación con los polímeros no-impresos.

Tabla 15. Constantes y coeficientes de correlación obtenidas con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich para la adsorción de Cd²⁺ utilizando los polímeros híbridos.

Pseudo-primer orden					
Adsorbentes	Q_e (mg g⁻¹)	k₁(min⁻¹)	R²	X²	
IIHP-VP-AMP	0.28 ± 0.004	0.12 ± 0.009	0.934 ± 0.021	0.094 ± 0.038	
NIHP-VP-AMP	0.17 ± 0.020	0.08 ± 0.010	0.945 ± 0.009	0.35 ± 0.082	
IIHP-VIN-AMP	3.07 ± 0.024	0.05 ± 0.001	0.922 ± 0.007	1.15 ± 0.32	
NIHP-VIN-AMP	2.48 ± 0.067	0.04 ± 0.001	0.900 ± 0.004	0.93 ± 0.12	
IIHP-VP-MP	1.57 ± 0.12	0.07 ± 0.013	0.793 ± 0.088	2.69 ± 0.75	
NIHP-VP-MP	1.34 ± 0.08	0.08 ± 0.012	0.837 ± 0.049	2.18 ± 0.17	
IIHP-VIN-MP	1.88 ± 0.02	0.08 ± 0.002	0.781 ± 0.012	4.74 ± 0.72	
NIHP-VIN-MP	1.85 ± 0.04	0.06 ± 0.001	0.758 ± 0.008	2.32 ± 0.18	
Pseudo-segundo orden					
Adsorbentes	Q_e (mg g⁻¹)	k₂(g mg⁻¹ min⁻¹)	R²	X²	
IIHP-VP-AMP	0.35 ± 0.03	0.66 ± 0.03	0.999 ± 0.001	0.028 ± 0.004	
NIHP-VP-AMP	0.18 ± 0.02	0.56 ± 0.12	0.981 ± 0.003	0.025 ± 0.002	
IIHP-VIN-AMP	4.43 ± 0.08	0.05 ± 0.002	0.994 ± 0.001	1.69 ± 0.040	
NIHP-VIN-AMP	3.69 ± 0.13	0.05 ± 0.001	0.993 ± 0.002	1.50 ± 0.18	
IIHP-VP-MP	3.65 ± 0.13	0.18 ± 0.01	0.999 ± 0.001	0.79 ± 0.14	
NIHP-VP-MP	3.01 ± 0.12	0.25 ± 0.03	1.000 ± 0.001	0.58 ± 0.13	
IIHP-VIN-MP	4.78 ± 0.10	0.16 ± 0.01	1.000 ± 0.001	0.90 ± 0.01	
NIHP-VIN-MP	4.15 ± 0.12	0.11 ± 0.009	0.999 ± 0.001	1.51 ± 0.14	
Elovich					
Adsorbentes	1/β (mg g⁻¹)	α (mg g⁻¹ min⁻¹)	β (g mg⁻¹)	R²	X²
IIHP-VP-AMP	0.050 ± 0.001	0.20 ± 0.03	7.37 ± 1.52	0.895 ± 0.010	0.022 ± 0.003
NIHP-VP-AMP	0.037 ± 0.005	0.11 ± 0.19	6.34 ± 1.25	0.909 ± 0.006	0.090 ± 0.008
IIHP-VIN-AMP	0.64 ± 0.011	2.13 ± 0.09	0.77 ± 0.001	0.918 ± 0.001	0.349 ± 0.040
NIHP-VIN-AMP	1.08 ± 0.08	1.76 ± 0.077	0.93 ± 0.066	0.920 ± 0.001	0.266 ± 0.010
IIHP-VP-MP	0.27 ± 0.016	2.69 ± 0.08	0.42 ± 0.012	0.952 ± 0.003	0.027 ± 0.003
NIHP-VP-MP	0.22 ± 0.012	2.24 ± 0.08	0.50 ± 0.019	0.935 ± 0.004	0.029 ± 0.003
IIHP-VIN-MP	0.31 ± 0.012	3.67 ± 0.12	0.30 ± 0.012	0.964 ± 0.004	0.001 ± 0.001
NIHP-VIN-MP	0.34 ± 0.010	2.91 ± 0.08	0.39 ± 0.012	0.947 ± 0.003	0.043 ± 0.001

10.4.2 Isotermas de adsorción y modelamiento

Mediante las isotermas de adsorción es posible explicar el comportamiento de adsorción a una misma temperatura y diferente concentración inicial. Los ensayos de la adsorción de Cd^{2+} se llevaron a cabo empleando 10 mL de una solución de Cd^{2+} en un rango de concentración entre 1 - 45 mg L^{-1} con una cantidad de 10 mg de polímero y en un tiempo de contacto de 60 min, la cual fue determinada en los ensayos de cinética de adsorción (Sección 10.4.1). Las muestras extraídas al cabo de ese tiempo fueron centrifugadas (materiales no magnéticos) o separadas con la ayuda de un imán (materiales magnéticos) y posteriormente la solución remanente fue analizada por absorción atómica. Las curvas de isoterma de la adsorción de Cd^{2+} al emplear los polímeros híbridos se muestran en las figuras 24 y 25.

En general, todas las isotermas de adsorción (Figuras 24 y 25), mostraron una tendencia lineal a bajas concentraciones y un incremento de Q_e a altas concentraciones, estas isotermas se asemejan al modelo de tipo L según la clasificación recomendada por la IUPAC [158], indicando una saturación progresiva del material, la cual se ve reflejada en la formación de una monocapa en los sitios activos de la superficie de los polímeros híbridos. Con respecto a la capacidad de adsorción, se observa que los materiales que presentan el monómero VIN y el organosilano MP presentaron mayor capacidad de adsorción en comparación con los materiales que poseen las moléculas VP y AMP, este efecto se debería a la afinidad existente del átomo de N del monómero VIN y de los grupos S-H del MP por el Cd^{2+} , tal como se predijo en los estudios computacionales.

Con respecto a los valores de la capacidad de adsorción en el equilibrio, los polímeros impresos (Figura 24 y 25) mostraron el siguiente orden de Q_e : IIHP-VIN-MP > IIHP-VIN-AMP > IIHP-VP-MP, similar orden de Q_e se obtuvo con los polímeros no impresos (Figura 24 y 25), siendo el siguiente: NIHP-VIN-MP > NIHP-VIN-AMP > NIHP-VP-MP. En todos los casos, el orden de los valores de la capacidad de adsorción encontrado guarda relación con el tipo de organosilano funcional empleando (MP > AMP) y con el monómero utilizado (VIN > VP), este último concuerda no solo con los resultados obtenidos en los ensayos cinéticos sino también con los de simulación computacional. En el caso de los materiales magnéticos (Anexo 6), los materiales impresos presentaron un valor de Q_e máximo aproximadamente de 14.5 y 9 mg g^{-1} al emplear los materiales $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ IIHP-VIN-MP y $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ IIHP-VIN-AMP, respectivamente, mientras que los valores de Q_e de sus respectivos polímeros no impresos, disminuyeron alrededor de un 50 % en cada caso.

En general, los materiales impresos presentaron valores de Q_e mayores que sus respectivos polímeros no impresos, indicando la efectividad de la impresión iónica el cual permitió incrementar el número de sitios activos específicos para la adsorción de Cd^{2+} , los cuales fueron generados durante la síntesis.

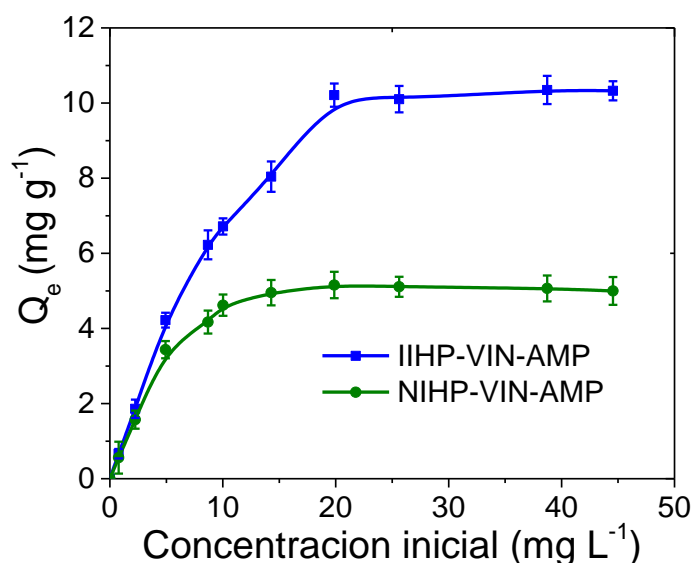


Figura 24. Isotermas de adsorción de Cd^{2+} empleando los materiales: (■) IIHP-VIN-AMP y (●) NIHP-VIN-AMP a diferentes concentraciones (Condiciones: pH = 7.2, Buffer = Tris-HCl y m = 10 mg).

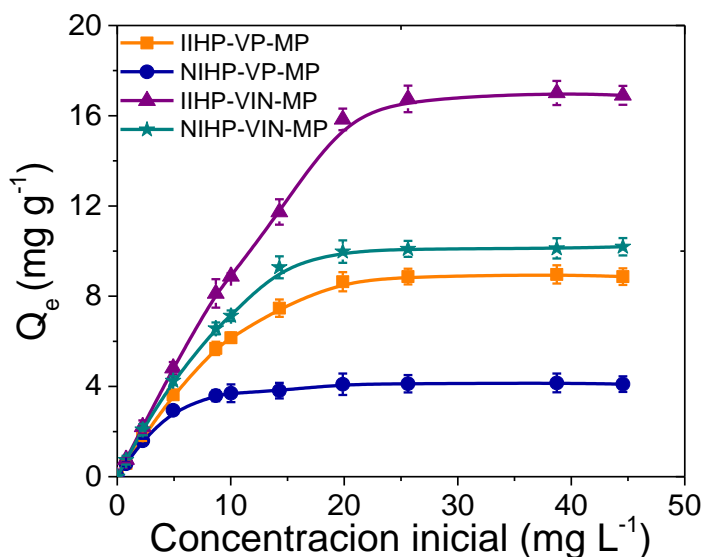


Figura 25. Isotermas de adsorción de Cd^{2+} empleando los materiales: (■) IIHP-VP-MP, (●) NIHP-VP-MP, (▲) IIHP-VIN-MP y (★) NIHP-VIN-MP a diferentes concentraciones. (Condiciones: pH = 7.2, Buffer = Tris-HCl y m = 10 mg).

- **Correlación de los datos experimentales con los modelos de isoterma**

Los valores experimentales de las isotermas de Cd^{2+} se correlacionaron con los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson, con el objetivo de predecir el mecanismo de adsorción. La tabla 16 muestra los parámetros y los coeficientes de correlación obtenidos para cada modelo de isoterma. En el [anexo 7](#) se muestran los resultados de correlación de los modelos de isoterma de los materiales magnéticos.

Según el modelamiento realizado para cada polímero (Tabla 16), se observa que los modelos Langmuir y Redlich-Peterson presentaron un mejor ajuste con los datos experimentales, ya que ambos modelos presentaron altos valores de coeficiente de correlación. El modelo de Redlich-Peterson mostró valores de R^2 mayores o iguales a 0.970 y un β cercano a 1, este último valor indicaría un comportamiento similar al modelo de Langmuir [\[105-106\]](#), dicho modelo asume que la adsorción de Cd^{2+} sobre los polímeros es una adsorción en monocapa donde los sitios activos son energéticamente equivalentes.

Con respecto al modelo de Freundlich, el cual describe sistemas de adsorción heterogéneos, se obtuvieron valores de R^2 relativamente altos comprendidas entre 0.821 y 0.974. Al analizar los parámetros de este modelo, se observa que los valores obtenidos de $1/n_F$ fueron menores a 1 sumado a altos valores de K_F , indicarían que la adsorción del Cd^{2+} sobre estos materiales son favorables.

Tabla 16. Parámetros y coeficientes de correlación de los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson utilizados en la adsorción de Cd²⁺ empleando los materiales sintetizados.

ISOTERMA DE FREUNDLICH					
Adsorbentes	R ²	χ ²	n _F	K _F (mg g ⁻¹). (L mg ⁻¹) ^{1/n}	
IIHP-VIN-AMP	0.972 ± 0.003	0.195 ± 0.040	1.17 ± 0.072	0.84 ± 0.12	
NIHP-VIN-AMP	0.913 ± 0.003	0.399 ± 0.049	1.54 ± 0.047	0.86 ± 0.06	
IIHP-VP-MP	0.936 ± 0.041	0.441 ± 0.036	1.24 ± 0.141	1.75 ± 0.81	
NIHP-VP-MP	0.843 ± 0.046	0.612 ± 0.028	1.08 ± 0.350	1.41 ± 0.49	
IIHP-VIN-MP	0.935 ± 0.018	0.187 ± 0.014	1.68 ± 0.385	2.50 ± 0.57	
NIHP-VIN-MP	0.933 ± 0.042	0.210 ± 0.08	1.09 ± 0.359	2.33 ± 0.42	
ISOTERMA DE LANGMUIR					
Adsorbentes	R ²	χ ²	q máx. (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	
IIHP-VIN-AMP	0.996 ± 0.003	0.34 ± 0.28	1.12 ± 0.14	0.020 ± 0.010	
NIHP-VIN-AMP	0.995 ± 0.001	0.17 ± 0.03	0.92 ± 0.06	0.071 ± 0.012	
IIHP-VP-MP	0.998 ± 0.001	0.07 ± 0.06	2.45 ± 169	0.204 ± 0.171	
NIHP-VP-MP	0.993 ± 0.002	0.13 ± 0.06	2.33 ± 1.49	0.423 ± 0.088	
IIHP-VIN-MP	0.995 ± 0.005	0.04 ± 0.01	3.65 ± 0.80	0.128 ± 0.010	
NIHP-VIN-MP	1.000 ± 0.001	0.07 ± 0.03	2.95 ± 0.04	0.229 ± 0.185	
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON					
Adsorbentes	R ²	χ ²	β	α (L mg ⁻¹) ^β	K _{RP} (L/g)
IIHP-VIN-AMP	0.972 ± 0.003	0.07 ± 0.04	0.91 ± 0.021	0.04 ± 0.011	0.88 ± 0.109
NIHP-VIN-AMP	0.987 ± 0.005	0.13 ± 0.002	0.96 ± 0.021	0.16 ± 0.012	1.05 ± 0.070
IIHP-VP-MP	0.984 ± 0.024	0.05 ± 0.009	0.97 ± 0.030	0.26 ± 0.018	0.93 ± 0.11
NIHP-VP-MP	0.995 ± 0.006	0.11 ± 0.018	0.99 ± 0.007	0.45 ± 0.080	1.64 ± 0.23
IIHP-VIN-MP	0.989 ± 0.002	0.08 ± 0.005	0.92 ± 0.063	0.20 ± 0.006	2.28 ± 0.07
NIHP-VIN-MP	0.982 ± 0.025	0.06 ± 0.009	0.96 ± 0.025	0.45 ± 0.085	3.80 ± 0.06

10.4.3 Optimización de diversos parámetros de un proceso de adsorción

10.4.3.1 Efecto de la masa de los materiales adsorbentes

Con el fin de lograr la mayor eficiencia cuantitativa en la adsorción de iones de cadmio, se realizaron los ensayos de adsorción de Cd^{2+} con los polímeros empleando diferentes cantidades del material adsorbente (polímero híbrido): 2.5, 5, 10, 15 y 20 mg. En las figuras 26 y 27 se observan los resultados del porcentaje de remoción de Cd^{2+} al emplear diferentes cantidades del polímero.

Con respecto al porcentaje de adsorción de Cd^{2+} al variar la masa del polímero (Figuras 26 y 27), se observó que el porcentaje de adsorción se relaciona directamente con la cantidad de masa de polímero empleado en la adsorción, es decir a medida que se incrementa la masa del polímero el porcentaje de adsorción se incrementa, dicho incremento se debería a la mayor disponibilidad de sitios activos en los materiales adsorbentes [159]. Por otro lado, cabe señalar que todos los polímeros impresos presentaron un mayor porcentaje de remoción de Cd^{2+} en comparación con sus respectivos polímeros no impresos, esto indicaría la importancia de la impresión en la obtención de los polímeros.

Al analizar de manera detallada las figuras 26 y 27, se evidenció que el material IIHP-VIN-MP presentó un porcentaje de remoción muy alto alcanzando un valor de 100 %, mientras que el material IIHP-VP-MP presentó un porcentaje de adsorción no muy elevado alrededor de 80 %, ambos valores fueron obtenidos al emplear 20 mg de material. Al evaluar estos resultados se puede inferir que la presencia del monómero VIN en la estructura del polímero presenta una fuerte influencia en la adsorción del Cd^{2+} , lo cual se relaciona con los resultados de energía de enlace obtenidos en la simulación computacional, asimismo, la evidencia de los grupos funcionales tanto del VIN como del VP fueron registrados en los espectros infrarrojos discutidos en la sección 10.3.1. Sin embargo, para todos los estudios de adsorción se emplearon 10 mg de material adsorbente.

Por otro lado, las gráficas del efecto de masa de los materiales magnéticos ([Anexo 8](#)) revelaron que existe una relación directa entre la cantidad del polímero y el porcentaje de remoción de Cd^{2+} . Asimismo, se observó, que al emplear 20 mg de polímero se obtuvo un porcentaje de remoción alrededor de 95 % y 82 % para los materiales $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ IIHP-VIN-MP y $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ IIHP-VIN-AMP, respectivamente, este resultado indicaría que la presencia del organosilano funcional MP en el polímero promueve una

mayor adsorción que el organosilano AMP, debido a una fuerte interacción y afinidad del grupo S-H del MP por el ion metálico Cd^{2+} .

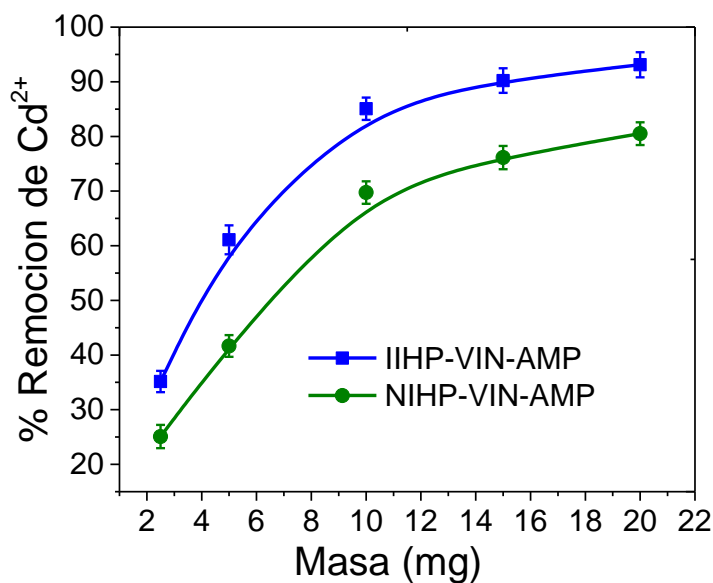


Figura 26. Porcentaje de remoción de Cd^{2+} obtenido con los materiales: (■) IIHP-VIN-AMP y (●) NIHP-VIN-AMP variando la masa del material adsorbente a pH=7.2 con buffer Tris-HCl empleando 5 mg L^{-1} de Cd^{2+} .

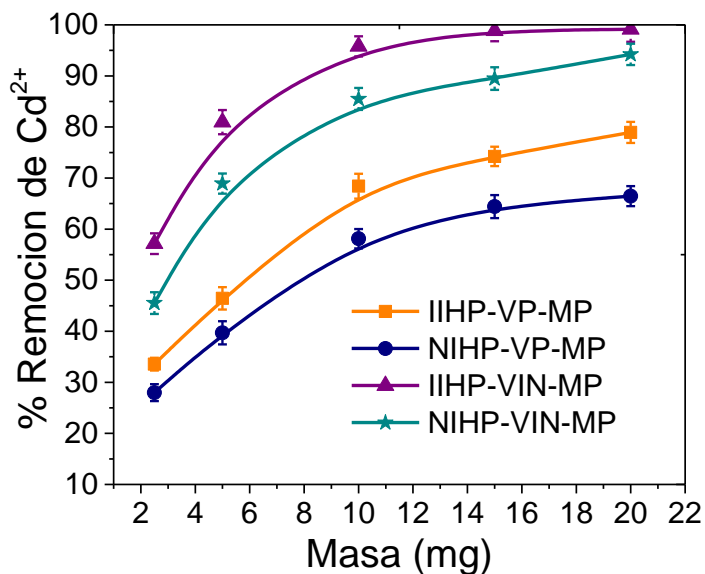


Figura 27. Porcentaje de remoción de Cd^{2+} con diferentes cantidades de masa del material adsorbente: (■) IIHP-VP-MP, (●) NIHP-VP-MP, (▲) IIHP-VIN-MP y (★) NIHP-VIN-MP a pH=7.2 con buffer Tris-HCl empleando 5 mg L^{-1} de Cd^{2+} .

10.4.3.2 Efecto de pH

Se realizaron los ensayos de adsorción de Cd^{2+} con los polímeros a diferentes valores de pH manteniendo constante el resto de parámetros como la masa del adsorbente (10 mg) y la concentración de Cd^{2+} (5 mg L^{-1}). Los resultados de la capacidad de adsorción de Cd^{2+} en función a diferentes valores de pH se muestran en las figuras 28 y 29.

La efectividad de la adsorción de un ion metálico depende del pH de la solución, por ende, encontrar el pH óptimo es un factor importante en el proceso de adsorción. Los resultados obtenidos al emplear los materiales sintetizados (Figuras 28 y 29) revelaron que la máxima capacidad de adsorción de Cd^{2+} se logra a pH 7.2. La disminución de la capacidad de adsorción de Cd^{2+} a pH ácido es atribuida a la protonación de los átomos nitrógeno y azufre, el cual impide la coordinación con los iones de cadmio. Asimismo, la disminución de la adsorción a pH básicos se debería principalmente a la precipitación de Cd^{2+} como $\text{Cd}(\text{OH})_2$ [160]. Debido a estos resultados, en este trabajo se seleccionó el pH=7.2 como el valor de pH óptimo para el proceso de adsorción, por ende, todas las muestras fueron tamponadas a este valor de pH. Al comparar estos resultados con los obtenidos en otros trabajos de investigación, los autores mencionaron efectos similares del pH en la adsorción de otros iones metálicos como por ejemplo Cu^{2+} [159] y Ni^{2+} [161].

El comportamiento de los polímeros híbridos a diferentes valores de pH mostrados en las figuras 28 y 29 mostraron que la adsorción fue efectiva dentro de un rango de pH 6.5 -7.5, siendo el más óptimo a pH=7.2. Los valores de Q_e obtenidos con los polímeros impresos a este valor de pH fueron 4.92, 4.30 y 3.60 mg g^{-1} para los materiales IIHP-VIN-MP, IIHP-VIN-AMP y IIHP-VP-MP, respectivamente, mientras que a valores de pH 4 y 9 los valores de Q_e disminuyeron dramáticamente, debido a que a pH ácido el exceso de protones dificulta la coordinación de los átomos de N y S con los iones de cadmio y a pH básico se forma el $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Además, se observó en todo el rango de pH que los polímeros impresos mostraron mayores valores de Q_e en comparación con sus correspondientes polímeros no impresos debido al efecto de impresión iónica.

Con respecto a los materiales magnéticos ([Anexo 9](#)), se observó el siguiente orden de los valores de Q_e : $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{IIHP-VIN-MP} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{IIHP-VIN-AMP} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NIHP-VIN-MP} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NIHP-VIN-AMP}$, este orden fue la misma en todo el rango de pH comprendida entre 4 y 9. Asimismo, se observó que el valor de Q_e presentó la misma tendencia que el resto de materiales, es decir que a valores de pH ácidos y básicos se lograron obtener un menor valor de Q_e mientras que a valores de pH cercano a 7.2 se lograron alcanzar valores de Q_e máximo.

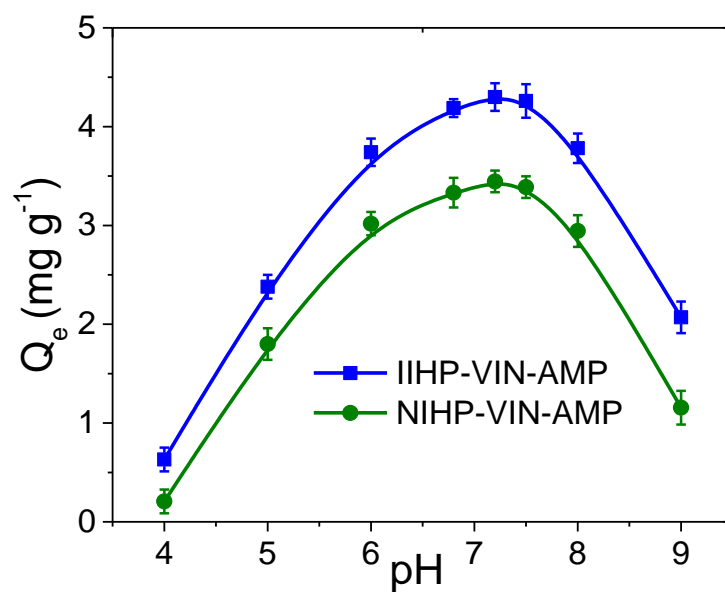


Figura 28. Adsorción de Cd²⁺ utilizando los polímeros híbridos: (■) IIHP-VIN-AMP y (●) NIHP-VIN-AMP a diferentes valores de pH.

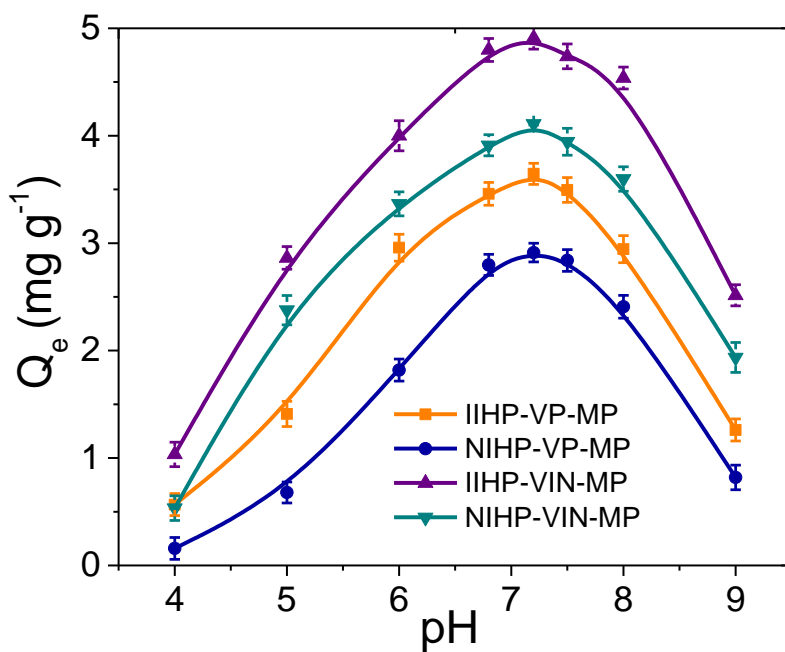
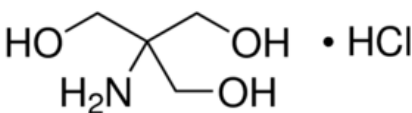
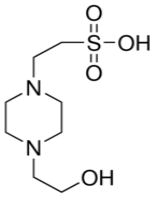
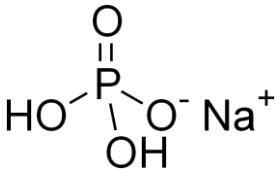


Figura 29. Adsorción de Cd²⁺ a diferentes valores de pH utilizando los polímeros híbridos: (■) IIHP-VP-MP, (●) NIHP-VP-MP, (▲) IIHP-VIN-MP y (★) NIHP-VIN-MP a diferentes valores de pH.

10.4.3.3 Efecto de buffers

Para evaluar la influencia del buffer en la adsorción, se realizaron los ensayos de adsorción de Cd^{2+} con los polímeros tanto impresos como no impresos empleando los buffers Tris-HCl, HEPES y fosfato, mientras que se mantuvieron constante el resto parámetros como: 10 mg del adsorbente, 5 mg L^{-1} de Cd^{2+} y $\text{pH}=7.2$. En la tabla 17 se observan las estructuras químicas de los buffers empleados en el estudio de adsorción. Las figuras 30 y 31 muestran los resultados de Q_e en función del buffer.

Tabla 17. Estructura química de los buffers empleados en estudio de adsorción de Cd^{2+} .

Buffers	Estructura química
Tris-HCl	
HEPES	
FOSFATO	

En general, todos los polímeros impresos presentaron un mayor valor de Q_e al emplear el buffer Tris-HCl, alcanzado un valor máximo de 4.90 mg g^{-1} con el material IIHP-VIN-MP y un mínimo valor de 2.35 mg g^{-1} para IIHP-VP-MP al emplear el buffer fosfato. Para el caso de los polímeros no impresos la tendencia fue la similar, obteniéndose un valor máximo de Q_e de 2.60 mg g^{-1} con el material NIIHP-VIN-MP y un valor mínimo de Q_e de 1.80 mg g^{-1} con el material NIHP-VP-MP al emplear los buffers tris-HCl y fosfato, respectivamente. Estos resultados indicarían que el proceso de adsorción de Cd^{2+} en presencia de buffer fosfato, obstruye la coordinación del ion metálico con los átomos de N y S o N y N según sea el caso, debido probablemente a una competencia de iones, mientras que el buffer Tris-HCl permite incrementar los valores de Q_e , este incremento podría ser atribuido a dos factores: a) a los grupos

funcionales presentes en la molécula Tris-HCl y b) al tamaño de la molécula, el cual no obstruye los sitios o cavidades específicas del ion metálico Cd^{2+} . Por ende, se consideró el uso del buffer Tris-HCl como el más favorable para el estudio de proceso de adsorción.

Por otro lado, al analizar detalladamente los resultados de la figura 30, se observó que el material IIHP-VIN-AMP presentó un valor de Q_e de 4.28, 4.11 y 3.57 mg g^{-1} en medio de buffers Tris-HCl, HEPES y fosfato, respectivamente, mientras que el material NIHP-VIN-AMP mostró los siguientes valores de Q_e : 3.50 mg g^{-1} (Tris-HCl), 2.60 mg g^{-1} (HEPES) y 2.20 mg g^{-1} (fosfato). Estos resultados evidencian la importancia de la impresión iónica en la estructura del polímero.

Con respecto a la figura 31, se observó que los valores de Q_e fueron mayores en medio del buffer Tris-HCl, seguida del buffer HEPES y por último el buffer fosfato, esta misma tendencia fue observada en los 4 polímeros, este efecto se debió principalmente a las estructuras químicas de los buffers, como se explicó anteriormente. Además, a partir de esta figura se observa que tanto la presencia del monómero VIN como la impresión del ion metálico Cd^{2+} en el polímero permiten incrementar la capacidad de adsorción del Cd^{2+} .

En el [anexo 10](#) se observa la influencia de los tipos de buffers en la adsorción del Cd^{2+} sobre los materiales magnéticos, donde se ve claramente que al emplear el buffer Tris-HCl se logra alcanzar la máxima adsorción, mientras que con el buffer fosfato se logra una menor capacidad adsorción debido a la competencia de iones.

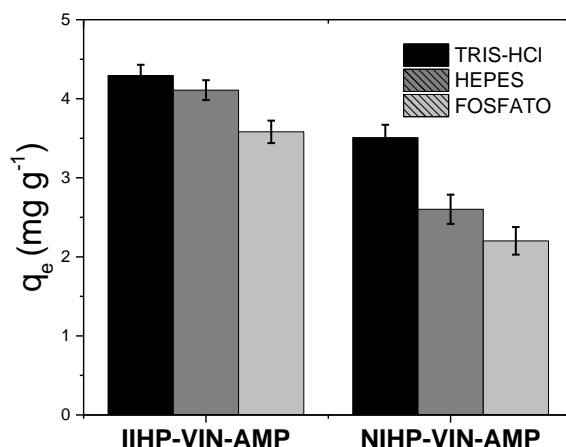


Figura 30. Adsorción de Cd^{2+} con los polímeros híbridos IIHP-VIN-AMP y NIHP-VIN-AMP en presencia de los buffers Tris-HCl, HEPES y fosfato.

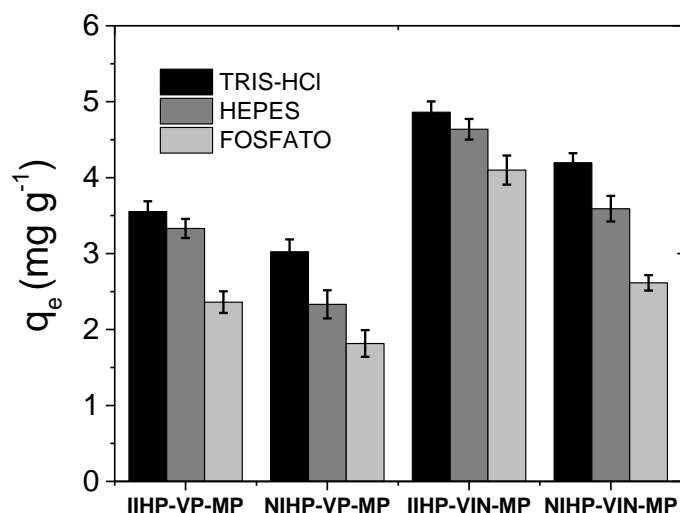


Figura 31. Adsorción de Cd²⁺ con los polímeros híbridos: IIHP-VP-MP, NIHP-VIN-MP, IIHP-VIN-MP y NIHP-VIN-MP en presencia de los buffers Tris-HCl, HEPES y fosfato.

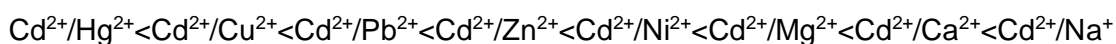
10.4.4 Evaluación de la selectividad de los materiales

Con la finalidad de evaluar la selectividad y el efecto de impresión del ion Cd²⁺ de los polímeros sintetizados, se realizó la adsorción competitiva empleando 8 soluciones binarias: Cd²⁺/Pb²⁺, Cd²⁺/Zn²⁺, Cd²⁺/Hg²⁺, Cd²⁺/Cu²⁺, Cd²⁺/Ni²⁺ en proporciones 1:10 y Cd²⁺/Ca²⁺, Cd²⁺/Mg²⁺ y Cd²⁺/Na⁺ en proporción 1:100. La proporción establecida para los iones alcalinos y alcalinotérreo se realizó basándonos en los niveles concentración comúnmente presentes en los cuerpos de agua. Las soluciones de los iones interferentes Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ y Na⁺ fueron obtenidos a partir de sus respectivas sales de nitratos mientras que las soluciones de los iones Ca²⁺, Mg²⁺ y Hg²⁺ se obtuvieron a partir de sales de cloruros. El coeficiente de distribución, selectividad y selectividad relativa de los polímeros se resumen en la tabla 18.

Como era de esperarse, los valores de los coeficientes de correlación (K_d) de los iones de cadmio obtenidos a partir de las 8 soluciones binarias fueron mayores para los polímeros impresos en comparación con sus respectivos polímeros no impresos. En cuanto a los coeficientes de selectividad (k), el polímero impreso IIHP-VIN-MP presentó para Cd²⁺/Pb²⁺, Cd²⁺/Cu²⁺, Cd²⁺/Zn²⁺, Cd²⁺/Ni²⁺, Cd²⁺/Hg²⁺, Cd²⁺/Ca²⁺, Cd²⁺/Mg²⁺ y Cd²⁺/Na⁺ un valor de k de 304.0, 30.0, 93.8, 45.5, 2.4, 4266.4, 1476.4 y 1976.4 respectivamente. Mientras, que los valores de k de su respectivo polímero no impreso (NIHP-VIN-MP) fueron de 67.6, 3.2, 13.9, 6.4, 2.1, 168.9, 69.1 y 42.6, respectivamente.

Asimismo, los coeficientes de la selectividad relativa (k') determinado para IIHP-VIN-MP/NIHP-VIN-MP fueron mayores a uno obteniéndose valores de 4.5, 3.1, 6.7, 7.1, 2.1 25.3, 21.4 y 46.4 para $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ y $\text{Cd}^{2+}/\text{Na}^+$, respectivamente. Similar tendencia tanto en los valores de k como en k' fueron observadas en los polímeros con organosilano AMP, es decir en los materiales IIHP-VIN-AMP y NIHP-VIN-AMP, sin embargo, estos valores fueron menores debido a la influencia del organosilano funcional AMP.

Al analizar detalladamente los valores de k' de todos los iones Cd^{2+} /interferente se observaron que estos fueron mayores a uno debido a la formación de sitios de reconocimiento específicos para iones Cd^{2+} durante el proceso de impresión. En todos los polímeros se observó que el orden de los valores de k' en las soluciones binarias para Cd^{2+} /ion interferente fueron:



El orden mencionado está relacionado principalmente con el radio iónico de los iones metálicos y con su clasificación en la tabla periódica, por ende mientras las propiedades y los valores de radio iónico de los iones interferentes difieran significativamente con la del ion Cd^{2+} , los valores de k' serán mayores indicando una mejor selectividad y por el contrario si las propiedades y los radios iónicos de los iones interferentes sean similares a la del Cd^{2+} , los polímeros presentarán menores valores de k' , indicando menor selectividad debido a la competencia por los sitios activos, tal es el caso del ion Hg^{2+} , cuyo valor de radio iónico difiere en solo 0.07 Å con el valor de radio iónico del Cd^{2+} y además ambos pertenecen al grupo IIB (metales de transición-familia del zinc).

Para explicar de manera más detallada, en la figura 32 se muestra la gráfica de la selectividad relativa versus el radio iónico de los iones interferentes obtenidos con el material IIHP-VIN-MP, donde se puede ver que los iones Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+} , cuyos radios iónicos difieren significativamente con el valor del radio iónico del Cd^{2+} (0.95 Å), presentaron valores de k' mayores a 3.1, mientras que el ion Hg^{2+} por pertenecer al mismo grupo que el Cd^{2+} , por la afinidad hacia el grupo S-H y por poseer un radio iónico muy próximo al radio iónico del Cd^{2+} , generan una gran competencia por los sitios activos de adsorción conllevando a la obtención de valores k' bajos (cerca de 2.4). Por otro lado, en presencia de los iones Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} los valores de k' fueron muy altos debido a dos factores: i) la concentración de estos iones metálicos en comparación con la del Cd^{2+} y ii) propiedades generales de los iones de los metales alcalinos y alcalinotérreos en comparación con iones de los metales de transición (suelen formar

compuestos de coordinación). Este mismo efecto fue observado en todos los materiales poliméricos.

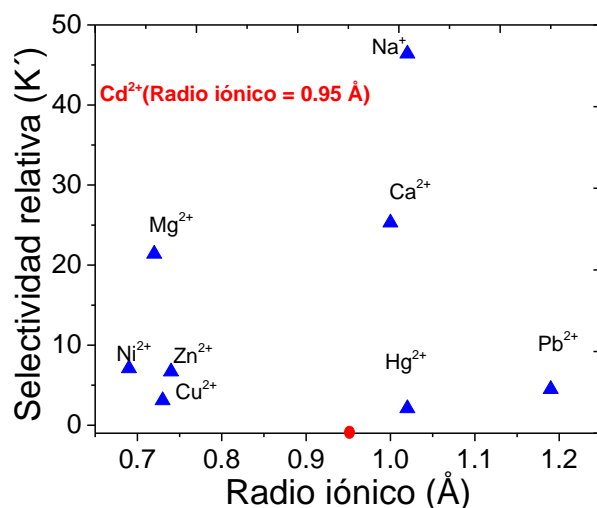


Figura 32. Gráfica de la selectividad relativa versus el radio iónico de los iones interferentes obtenidos con el material IIHP-VIN-MP.

Por otro lado, con respecto a los materiales magnéticos ([Anexo 11](#)) se observó que los valores de k y k' obtenidos para los polímeros impresos $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHP\text{-VIN-MP}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHP\text{-VIN-AMP}$ fueron mayores que los polímeros no impresos $\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHP\text{-VIN-MP}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHP\text{-VIN-AMP}$ respectivamente, a partir de estos resultados se puede evidenciar la importancia de la impresión de iones cadmio en la estructura de los materiales magnéticos. Al comparar los valores de coeficiente de selectividad de los materiales magnéticos y no magnéticos, se observó que estos últimos materiales mostraron mayores valores de selectividad indicando que estos materiales serían más eficientes durante el proceso de adsorción de Cd^{2+} . Sin embargo, a pesar de esta diferencia en los valores de selectividad, los materiales magnéticos tienen otra ventaja importante que es la de evitar la centrifugación durante la separación del polímero de la solución, el cual contribuye a la reducción de la contaminación, del tiempo y costo.

En síntesis, a partir de estos resultados obtenidos, se pudo evidenciar que los polímeros impresos con Cd^{2+} presentaron mayor selectividad para los iones cadmio en una solución mixta en comparación con sus respectivos polímeros no impresos, esto se debería al proceso de síntesis, el cual permitió crear sitios o cavidades con tamaño y forma específicas para el ion cadmio. Finalmente, el material que registro mejores resultados en cuanto a la selectividad en presencia de 8 diferentes iones metálicos fue el polímero IIHP-VIN-MP.

Tabla 18. Coeficiente de distribución y de selectividad de los polímeros: IIHPs y NIHPs.

Solución binaria	Ion metálico	IIHP-VIN-AMP		NIHP-VIN-AMP		k'	IIHP-VIN-MP		NIHP-VIN-MP		k'
		K _d	k	K _d	k		K _d	K	K _d	k	
Cd ²⁺ /Pb ²⁺	Cd ²⁺	2690.9	98.7	1226.7	24.4	4.1	13350.9	304.0	3943.6	67.6	4.5
	(1:10) Pb ²⁺	27.3		50.3			43.9		58.3		
Cd ²⁺ /Cu ²⁺	Cd ²⁺	485.5	2.2	220.2	1.1	1.9	2214.2	30.0	1038.6	9.7	3.1
	(1:10) Cu ²⁺	222.9		192.9			73.8		107.07		
Cd ²⁺ /Zn ²⁺	Cd ²⁺	2448.9	23.1	2056.5	5.2	4.5	4161.9	93.8	2777.8	13.9	6.7
	(1:10) Zn ²⁺	106.2		398.2			44.4		199.6		
Cd ²⁺ /Ni ²⁺	Cd ²⁺	649.2	4.5	405.6	1.2	3.8	5004.6	45.5	681.9	6.4	7.1
	(1:10) Ni ²⁺	144.6		351.5			110.1		107.2		
Cd ²⁺ /Hg ²⁺	Cd ²⁺	930.8	1.8	688.0	1.1	1.6	6037.3	2.4	5837.7	1.2	2.1
	(1:10) Hg ²⁺	524.2		626.2			2509.6		5001.9		
Cd ²⁺ /Ca ²⁺	Cd ²⁺	4255.0	4414.1	3855.9	194.3	22.7	35565.5	4266.4	6427.9	168.9	25.3
	(1:100) Ca ²⁺	0.96		19.9			8.3		38.1		
Cd ²⁺ /Mg ²⁺	Cd ²⁺	5839.1	660.7	5536.4	624.6	17.9	44815.5	1476.4	6946.5	69.1	21.4
	(1:100) Mg ²⁺	8.8		8.9			30.4		100.5		
Cd ²⁺ /Na ⁺	Cd ²⁺	3067.1	399.2	1268.9	10.0	39.8	34584.5	1976.4	3720.5	42.6	46.4
	(1:100) Na ⁺	7.7		126.4			17.5		87.3		

10.4.5 Reusabilidad y estabilidad de los materiales

Evaluar la regeneración de los materiales adsorbentes es un factor importante en los procesos de adsorción. Para este estudio se realizaron 4 adsorciones/ desorciones consecutivas, para la adsorción se empleó una solución de 5 mg L⁻¹ de Cd²⁺ y para la desorción se empleó una solución de HNO₃ (0.25 mol L⁻¹) hasta que el material esté libre de Cd²⁺, el cual fue comprobado mediante el análisis por absorción atómica. En cada repetición se registraron las capacidades de adsorción, las cuales se muestran en la figura 33. De acuerdo con los resultados se observó una ligera disminución de la

capacidad de adsorción en cada ciclo de reutilización, indicando que el proceso de desorción no tuvo una fuerte influencia en las cavidades específicas del polímero. Por ende, los polímeros IIHP-VIN-MP y NIHP-VIN-MP son considerados materiales estables y con gran capacidad de reutilización.

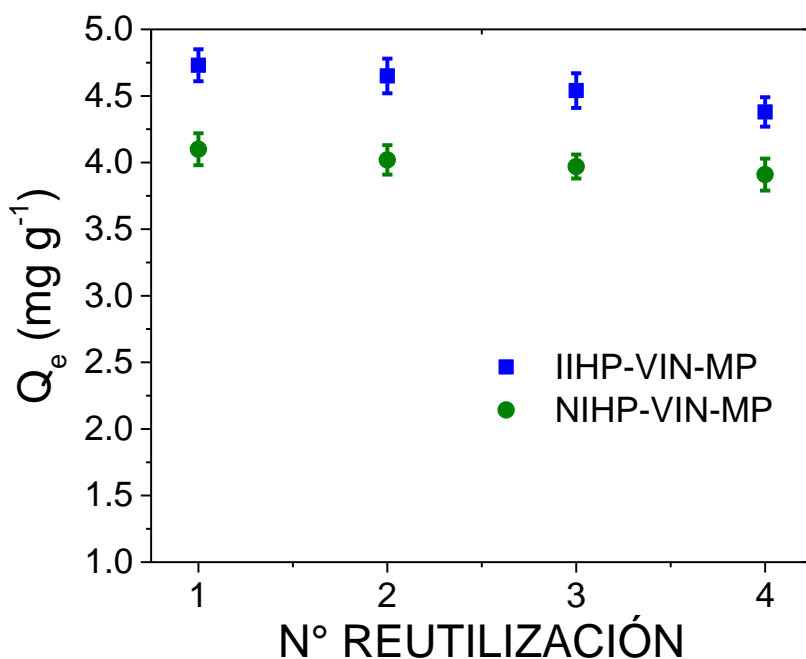


Figura 33. Efecto de la reutilización en la capacidad de adsorción de los polímeros IIHP-VIN-MP y NIHP-VIN-MP.

10.4.6. Aplicación en muestras reales

Con la finalidad de demostrar la viabilidad del uso del material como un material adsorbente se utilizaron muestras reales procedentes de 3 ríos del estado de Sao Paulo-Brasil: BATALHA, PEPIRA y GUAÇU. Las muestras no contenían Cd^{2+} , debido a ello se realizó una adición estándar de 5 mg L^{-1} de Cd^{2+} a cada muestra de agua. En la tabla 19 se observa los valores obtenidos de la remoción de Cd^{2+} para cada muestra real, esta tabla muestra altos porcentajes de remoción (superiores a 82 %) con los polímeros impresos IIHP-VIN-MP y IIHP-VIN-AMP, mientras que los porcentajes de remoción de Cd^{2+} fueron menores en el caso de los polímeros no impresos. Estos resultados indican que el polímero IIHP-VIN-MP es un material altamente eficiente y selectivo.

Asimismo, al comparar influencia de la naturaleza de las muestras reales se pudo ver claramente que no existe una diferencia significativa en los porcentajes de remoción del ion metálico Cd^{2+} al emplear los polímeros como material adsorbente, esto se debería

al tipo de matriz empleada en el estudio, ya que las tres son aguas de río. Sin embargo, se podría esperar una variación significativa en el porcentaje de remoción de Cd²⁺ cuando se realizan los ensayos empleando muestras de diferentes matrices.

Tabla 19. Resultados del porcentaje de adsorción de Cd²⁺ al emplear los polímeros híbridos como materiales adsorbentes en muestras de agua de río.

Muestra de río	Material adsorbente	Adición estándar de Cd ²⁺ (mg L ⁻¹)	Remoción de Cd ²⁺ (%)
BATALHA	IIHP-VIN-AMP	5	82.89 ± 1.19
	NIHP-VIN-AMP	5	68.24 ± 1.24
	IIHP-VIN-MP	5	90.25 ± 1.13
	NIHP-VIN-MP	5	79.92 ± 1.16
PEPIRA	IIHP-VIN-AMP	5	82.63 ± 1.15
	NIHP-VIN-AMP	5	67.98 ± 1.20
	IIHP-VIN-MP	5	90.06 ± 1.08
	NIHP-VIN-MP	5	79.65 ± 1.12
GUAÇU	IIHP-VIN-AMP	5	82.58 ± 1.12
	NIHP-VIN-AMP	5	68.42 ± 1.15
	IIHP-VIN-MP	5	90.12 ± 1.07
	NIHP-VIN-MP	5	80.00 ± 1.14

10.5. Estudio electroquímico.

Basándonos en los resultados obtenidos en el proceso de adsorción se seleccionó el material más eficiente para preparar el sensor electroquímico, el cual fue el polímero híbrido impreso IIHP-VIN-MP

10.5.1 Comportamiento voltamperométrico de Cd(II) utilizando el sensor electroquímico

El comportamiento electroquímico del Cd²⁺ empleando el sensor propuesto fue estudiado mediante la técnica de voltametría cíclica, esta técnica nos permite identificar en manera precisa los potenciales de electroactividad de una especie química y la reversibilidad de la reacción redox que podrían presentar.

La figura 34 muestra los voltamogramas cíclicos del sensor propuesto en medio de HCl 0.1 mol L⁻¹ (electrolito) y en una solución de Cd(II) 1000 µg L⁻¹, en un rango de potencial de -0.9 a -0.2 V con una velocidad de exploración de 100 mV s⁻¹. En el voltamograma del ion Cd²⁺ se observa una corriente de pico anódico entre -0.75 V y -0.8V, la cual corresponde a la oxidación de Cd⁰ a Cd²⁺ y una corriente de pico catódico entre -0.75 y -0.80 V, la cual se corresponde a la reducción de Cd²⁺ a Cd⁰. Asimismo, se observa que el electrolito no genera interferencia en la medida del analito en estudio.

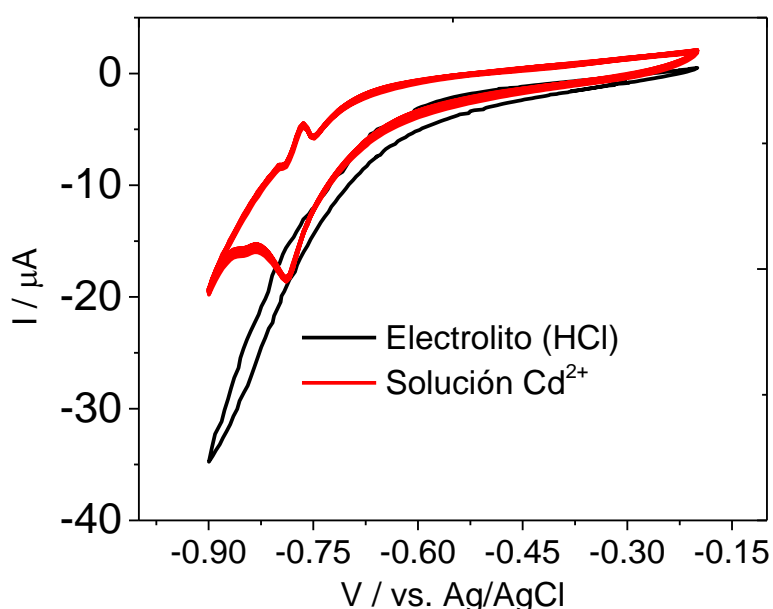
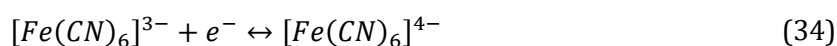


Figura 34. Voltametría cíclica del sensor propuesto. Condiciones de análisis: 0,1 mol L⁻¹ de HCl (electrolito), solución de 1000 µg L⁻¹ de Cd (II) y $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

10.5.2 Estimación del área electroactiva del sensor electroquímico

Para estimar el área electroactiva del sensor electroquímico se empleó el proceso rédox de la cupla Ferro/Ferricianuro ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) como electrolito. Las figuras 34-36 muestran los voltamogramas a diferentes velocidades de barrido del par rédox $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ empleando como electrodos de trabajo EPC, EPC/IIHP-VIN-MP y EPC/NHHP-VIN-MP, respectivamente. El sistema rédox se rige bajo la ecuación de reacción de reducción:



El sistema rédox de la ecuación 34, se lleva a cabo sobre la superficie de los electrodos de trabajo, donde el compuesto ferri se acerca a la superficie del electrodo

dando lugar a la reducción y el ferro difunde hacia el seno de la solución, produciendo una corriente eléctrica a cada instante.

Al evaluar el comportamiento de los voltamogramas (Figura 34-36), se observa que en todas las velocidades de barrido a potenciales entre 0.1 y 0.2 V se registra el onset de la oxidación de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a $[Fe(CN)_6]^{3-}$ que se ha acumulado cerca de la superficie del electrodo, la cual se ve reflejado en incremento exponencial de la corriente. Esta corriente anódica alcanza un valor máximo entre 0.30 y 0.35 V y luego disminuye a medida que el Fe^{2+} se consume en la semi-reacción anódica hasta llegar a 0.6 V de potencial. Luego no se observa corriente faradaica entre un potencial de 0.6 – 0.3 V, ya que la especie no es reducible en este intervalo de potencial [162]. Cuando se alcanza valores entre 0.3 – 0.25 V se empieza a formar una corriente catódica debido a la reducción de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ a $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y se alcanzan las corrientes máximas de reducción entre 0.1 y 0.15 V.

Por otro lado, en los voltamogramas obtenidos al emplear los electrodos de trabajo a diferentes velocidades de barrido, se observó un aumento en la intensidad de la corriente a media que se incrementaba la velocidad de barrido, donde los picos de oxidación se fueron incrementando desde 0.30 hasta 0.35 V y picos de reducción desde 0.10 hasta 0.18 V, conforme la velocidad de barrido se incrementó desde 10 $mV s^{-1}$ hasta 250 $mV s^{-1}$.

De manera general, se puede observar que el potencial y la intensidad de pico de reducción/oxidación del par redox ferri/ferro en los voltamogramas cíclicos, dependen de las interacciones del electrodo y electrolito [163]. Considerando que el sistema se comporta de manera reversible, es decir que el transporte de masa tiene lugar por difusión, las características como área y tamaño de partícula explicarían que el sensor EPC/IIHP-VIN-MP presente las más altas corrientes en comparación con los sensores EPC/NIHP-VIN-MP y EPC. Para corroborar la reversibilidad del proceso se evaluó la linealidad de la curva dada por la intensidad de corriente de pico catódico o anódico versus la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (I_p vs $V^{1/2}$). A partir de las figuras 35-37 se observó una dependencia lineal de la corriente máxima de pico anódico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, en todos los electrodos empleados. Además, basándose en los coeficientes de correlación obtenidos en estas figuras, los cuales son muy cercanos a 1, se demuestra que el proceso redox esta controlado por difusión.

Finalmente, se calcularon las áreas electroactivas para cada electrodo de trabajo empleando la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 22) con un valor de coeficiente de

difusión de $0.692 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, cuyos valores se reportan en la tabla 20. Los sensores con los materiales poliméricos mostraron un aumento en el área electroactiva en comparación al sensor EPC, cuyo aumento fue de 1.8 y 1.3 veces más que el área de EPC para los sensores EPC/IIHP-VIN-MP y EPC/NIHP-VIN-MP, respectivamente. Este incremento en el área activa del electrodo modificado con IIHP-VIN-MP, estaría asociada a la cantidad de cavidades selectivas presentes en el material polimérico. A partir de estos resultados, es posible afirmar que el electrodo EPC/IIHP-VIN-MP presentará una mayor transferencia electrónica permitiendo mejorar la sensibilidad del sistema al analizar o detectar Cd (II).

Tabla 20. Áreas electroactivas de los sensores EPC, EPC/IIHP-VIN-MP y EPC/NIHP-VIN-MP.

Sensores	Área electroactiva (cm ²)
EPC	0.0345
EPC/IIHP-VIN-MP	0.0622
EPC/NIHP-VIN-MP	0.0458

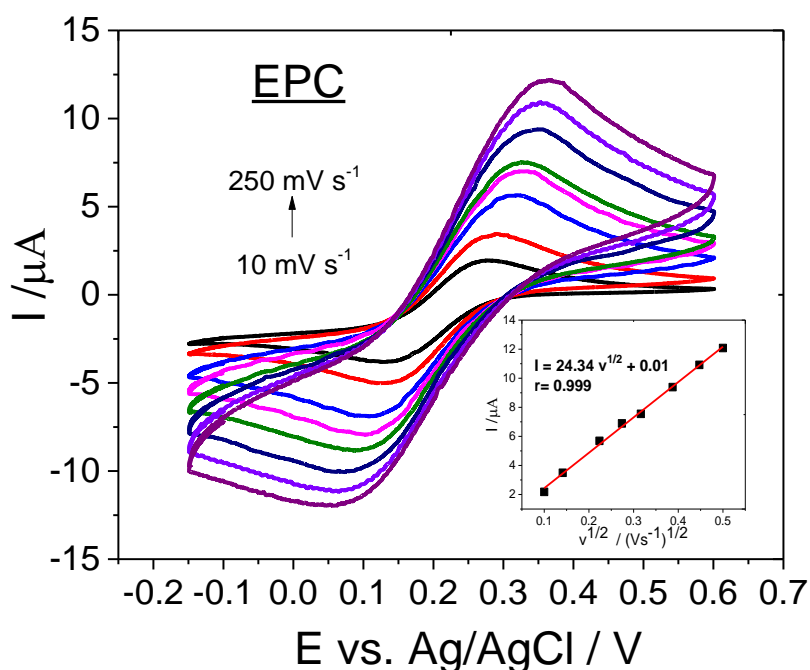


Figura 35. Voltamograma del sensor EPC en el par rédox Ferri/Ferro $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl 0.1 mol L^{-1} a diferentes velocidades de barrido.

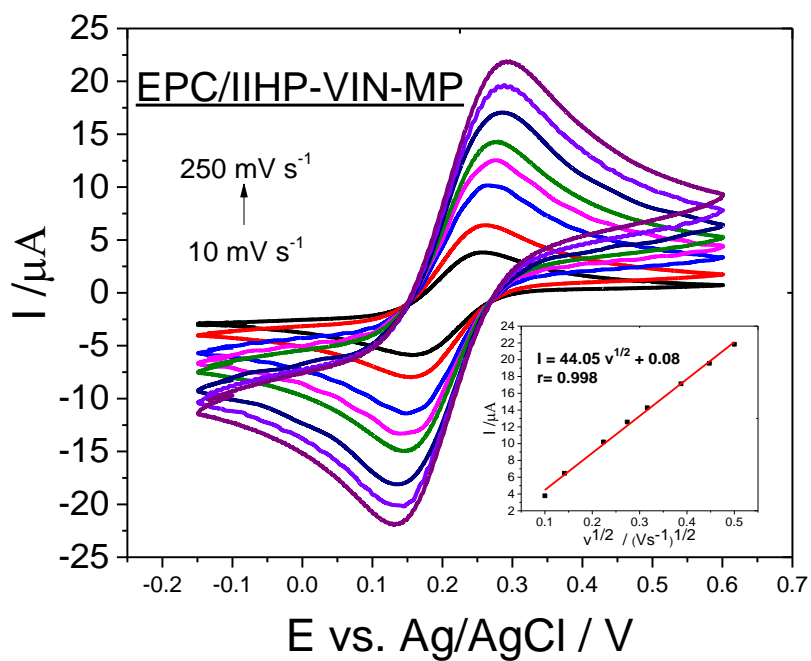


Figura 36. Voltamograma del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en el par rédox Ferri/Ferro $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en HCl 0.1 mol L^{-1} a diferentes velocidades de barrido.

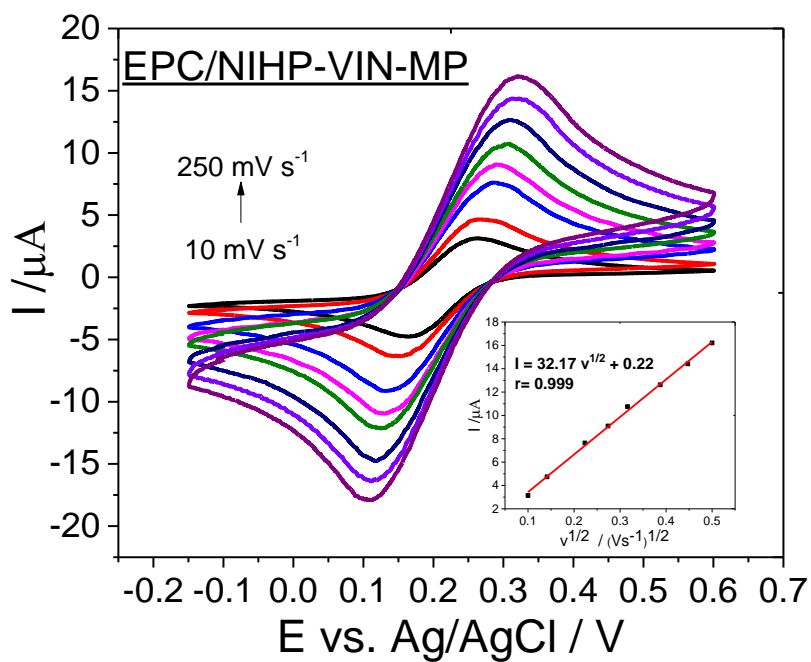


Figura 37. Voltamograma del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en el par rédox Ferri/Ferro $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en KCl 0.1 mol L^{-1} a diferentes velocidades de barrido.

10.5.3 Optimización de los parámetros analíticos y operacionales en la determinación de Cd²⁺ mediante DPASV

10.5.3.1 Efecto de los electrolitos en la respuesta del sensor EPC/IIHP-VIN-MP.

Se evaluaron la influencia de 5 diferentes electrolitos en el análisis de DPASV, los electrolitos proporcionaron los medios tanto ácidos (HCl y H₂SO₄) como neutros (buffer fosfato, PIPES y HEPES). La concentración de todos los electrolitos empleados fue de 0.1 mol L⁻¹. En la figura 38 se muestran los resultados obtenidas para cada electrolito.

En la figura 38 se puede apreciar que el tipo de electrolito influye notablemente en el comportamiento de respuesta del sensor EPC/IIHP-VIN-MP, los cuales generan cambios principalmente en la amplitud de la señal, el potencial y la variación de la corriente de pico anódico. La mejor respuesta que se obtuvo fue con la solución de HCl 0.1M, ya que esta solución permitió obtener un valor más alto de corriente ($101.79 \pm 1.45 \mu\text{A}$) con un buen comportamiento en la forma y una adecuada amplitud de la señal de respuesta, esta solución se empleó en todas las medidas electroquímicas. Mientras que la respuesta con el electrolito HEPES fue la peor tanto en amplitud de señal como en el valor de corriente, alcanzado un valor de solo $25.52 \pm 2.04 \mu\text{A}$. En general, al evaluar la influencia del medio (neutro o ácido), se pudo encontrar que en medio ácido se obtiene una mejor forma y amplitud de respuesta que en un medio neutro, sin embargo, en cuanto a los valores de corriente, se observó que no existe una dependencia en cuanto al medio del electrolito, ya que si comparamos los valores de corriente obtenidas en medio de H₂SO₄, buffers fosfato y PIPES se ve claramente que los valores de corriente no presentan una diferencia significativa (Tabla 21) pero si comparamos los valores de corriente obtenidas con HCl y HEPES si se logra observar una diferencia muy significativa.

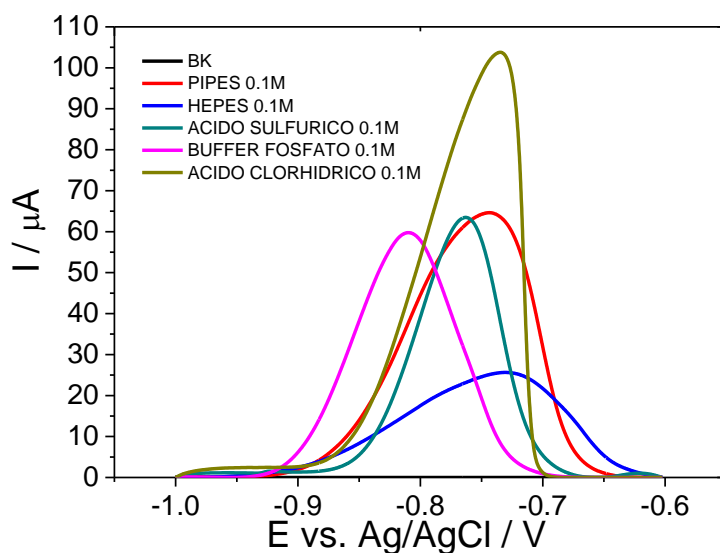


Figura 38. Efecto de los diferentes electrolitos en la respuesta voltamétrica del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en una solución de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} . Condiciones de medida: Potencial de deposición de -1.2 V , tiempo de deposición de 300 s , amplitud de modulación de 0.1 V , tiempo de modulación de 0.015 s y step de 0.005 V .

Tabla 21. Valores de corriente máxima obtenida con el sensor EPC/IIHP-VIN-MP para cada electrolito empleado.

Electrolito	$I / \mu\text{A}$
PIPES 0.1M	64.82 ± 1.85
HEPES 0.1M	25.52 ± 2.04
Buffer fosfato 0.1M	59.52 ± 1.52
Ácido sulfúrico 0.1M	63.50 ± 1.96
Ácido clorhídrico 0.1M	101.79 ± 1.45

10.5.3.2 Efecto de la concentración de HCl en la respuesta del sensor EPC/IIHP-VIN-MP.

Debido a la respuesta obtenida al evaluar el efecto de electrolito, en la cual se encontró que el HCl presentó mejores resultados con respecto al resto de electrolito, se evaluó el efecto de la concentración del HCl en la variación de corriente de pico anódico

del sensor EPC/IIHP-VIN-MP, para ello se utilizaron 6 soluciones con concentraciones en el rango de 0.05 mol L^{-1} y 0.5 mol L^{-1} .

En la figura 39 se muestra una corriente de pico anódico relativamente pequeña de $43 \pm 1.36 \mu\text{A}$ al emplear una concentración de 0.05 mol L^{-1} de HCl, luego al incrementar la concentración hasta 0.1 mol L^{-1} de HCl esta corriente aumenta drásticamente alcanzando un valor aproximadamente de $105 \pm 1.98 \mu\text{A}$ y al seguir incrementando la concentración de HCl se observa que la corriente disminuye gradualmente hasta un valor de $20 \pm 1.42 \mu\text{A}$ (HCl 0.5 mol L^{-1}). Basado en estos resultados, se utilizó una solución de HCl 0.1 mol L^{-1} en todas las medidas electroquímicas por VDP.

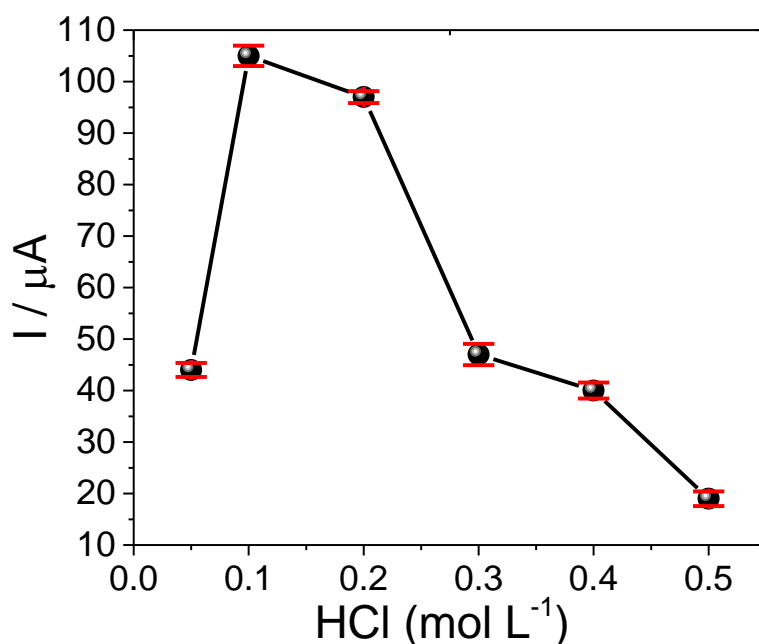


Figura 39. Efecto de la concentración de HCl en la variación de corriente del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en una solución de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} en HCl. Condiciones de medida: Potencial de deposición de -1.2 V , tiempo de deposición de 300 s , amplitud de modulación de 0.1 V , tiempo de modulación de 0.015 s y step de 0.005 V .

10.5.3.3 Efecto de la cantidad de material polimérico en la respuesta del sensor EPC/IIHP-VIN-MP.

Con el fin de encontrar la mejor composición del sensor EPC/IIHP-VIN-MP, se evaluaron diferentes cantidades de polímero IIHP-VIN-MP y GP, para ello se siguió el procedimiento descrito en la sección 9.7.5. Este estudio permitió establecer una relación entre la señal analítica expresada en corriente de pico anódico (μA) y la cantidad de

IIHP-VIN-MP utilizada en el sensor. Los resultados obtenidos del efecto de masa del polímero se muestran en la figura 40.

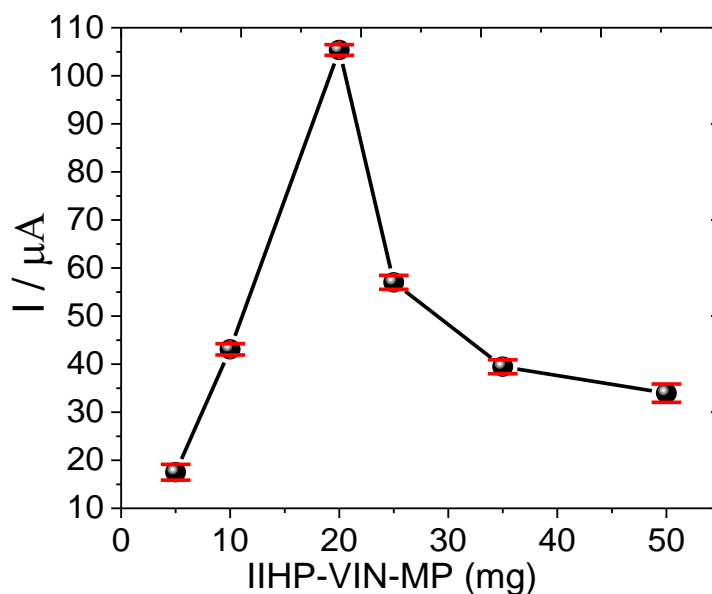


Figura 40. Efecto de la variación de masa en la corriente del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en una solución de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} en $\text{HCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Condiciones de medida: Potencial de deposición de -1.2 V , tiempo de deposición de 300 s , amplitud de modulación de 0.1 V , tiempo de modulación de 0.015 s y step de 0.005 V .

Como se puede ver en la figura 40, el uso de diferentes cantidades de polímero influye notablemente en las señales de respuesta. Basados en estos resultados, se observa que la máxima corriente de pico anódico ($101.26 \pm 1.12 \mu\text{A}$) se alcanza con una cantidad de 20 mg de IIHP-VIN-MP y 80 mg de GP, este valor máximo podría relacionarse con los sitios de reconocimiento presentes en la superficie del sensor. Asimismo, se puede apreciar que la corriente mejora a medida que se incrementa la cantidad de IIHP-VIN-MP hasta llegar a una cantidad de 20 mg , sin embargo, por encima de esta masa de polímero la corriente o señal de respuesta disminuye considerablemente debido posiblemente a la disminución de la conductividad de la superficie del sensor o a un bloqueo en la transferencia de electrones. A partir de estos resultados, se decidió emplear 20 mg de IIHP-VIN-MP y 80 mg de GP en la preparación de pasta, el cual fue utilizado en el resto de estudio voltamétricos.

10.5.3.4 Efecto del potencial de deposición en la respuesta del sensor EPC/IIHP-VIN-MP.

Se evaluaron diferentes valores de potencial de deposición del Cd^{2+} en la superficie del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en un rango comprendido entre -1.0 y -1.6 V, los resultados se muestran en la figura 41. La corriente de pico anódico más alta se obtuvo con un potencial de -1.2 V, indicando que este potencial es el óptimo para promover la reducción de Cd^{2+} a Cd^0 . Asimismo, se observó que a potenciales más negativos o positivos con respecto a -1.2 V, las corrientes máximas disminuyen. Para el caso de los potenciales -1.6 y -1.4 V, la disminución de las corrientes estarían relacionadas con la evolución de hidrógeno [164].

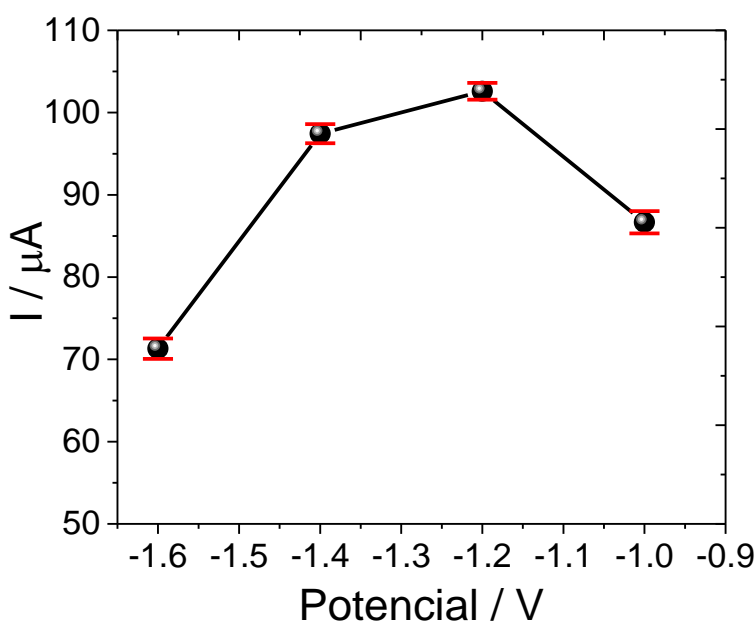


Figura 41. Efecto del potencial de deposición en la variación de corriente del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en una solución de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} en $\text{HCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Condiciones de medida: Tiempo de deposición de 300 s, amplitud de modulación de 0.1 V, tiempo de modulación de 0.015 s y step de 0.005 V.

10.5.3.5 Efecto del tiempo de deposición en la respuesta del sensor EPC/IIHP-VIN-MP

El tiempo de deposición presenta una gran influencia en la señal de respuesta del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en la determinación de Cd^{2+} . Para evaluar este efecto se estudió un rango de tiempo comprendido entre 25 a 500 s. Los resultados se muestran en la figura 42, donde se ve claramente que la corriente de pico anódico aumenta a

medida que se incrementa el tiempo de deposición, llegando a un valor máximo de corriente de $105 \pm 1.5 \mu\text{A}$ a los 300 s, por encima de este tiempo los valores de la corriente no muestran una variación significativa debido a la saturación de la superficie del sensor. Por ende, se eligió un tiempo de deposición de 300 s para todos los estudios voltamétricos.

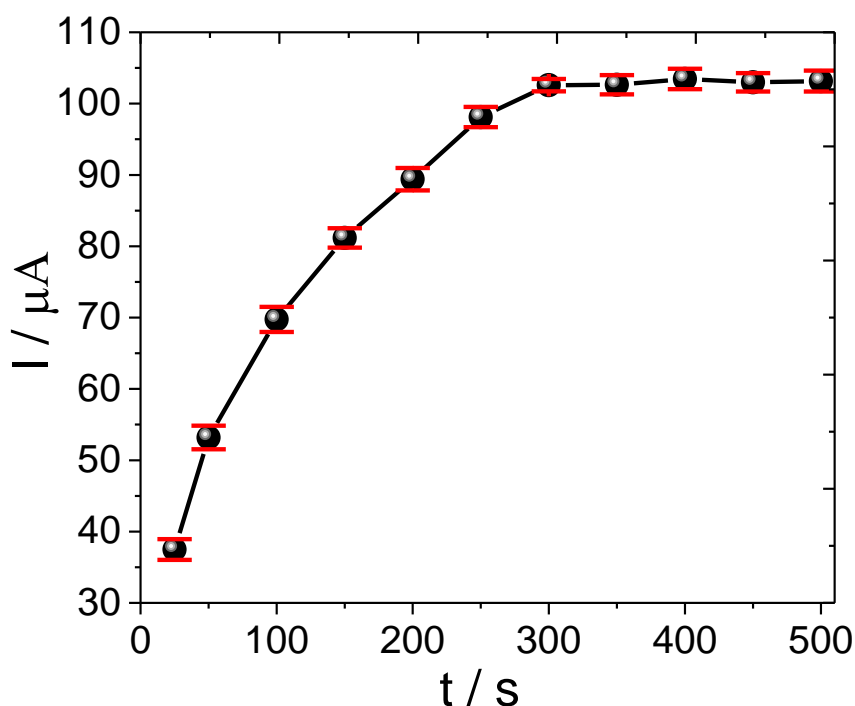


Figura 42. Efecto del tiempo de deposición en la variación de corriente del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en una solución de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} en $\text{HCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Condiciones de medida: Potencial de deposición -1.2 V , amplitud de modulación de 0.1 V , tiempo de modulación de 0.015 s y step de 0.005 V .

10.5.4 Comparación de las señales de respuesta de los sensores EPC, EPC/IIHP-VIN-MP, EPC/NIHP-VIN-MP en la determinación de Cd^{2+} mediante DPASV.

Se evaluaron las respuestas voltamétricas de la determinación de Cd^{2+} por DPASV en una solución que contiene $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} en $\text{HCl } 0.1\text{M}$ de los sensores EPC, EPC/IIHP-VIN-MP, EPC/NIHP-VIN-MP y los resultados se muestran en la figura 43. Como se muestra en la figura, la mejor respuesta voltamétrica se obtuvo con el sensor EPC/IIHP-VIN-MP el cual se vio reflejado en la máxima intensidad de corriente de pico anódico encontrado. Las corrientes de pico anódico obtenidos con los sensores

EPC/IIHP-VIN-MP y EPC/NIHP-VIN-MP fueron de 100.23 μA y 80.21 μA , respectivamente, esta diferencia está asociada al proceso impresión iónica del analito en el material polímero permitiendo crear cavidades con tamaño y forma específicas para Cd^{2+} . Asimismo, se observó que los sensores EPC/IIHP-VIN-MP y EPC/NIHP-VIN-MP presentaron un incremento de 1.77 y 1.42 veces la corriente de pico anódico del sensor EPC, indicando que la incorporación del material polimérico permite aumentar con éxito la señal electroquímica. Por lo tanto, las mediciones voltamétricas para la determinación de Cd^{2+} se llevaron a cabo con el sensor EPC/IIHP-VIN-MP.

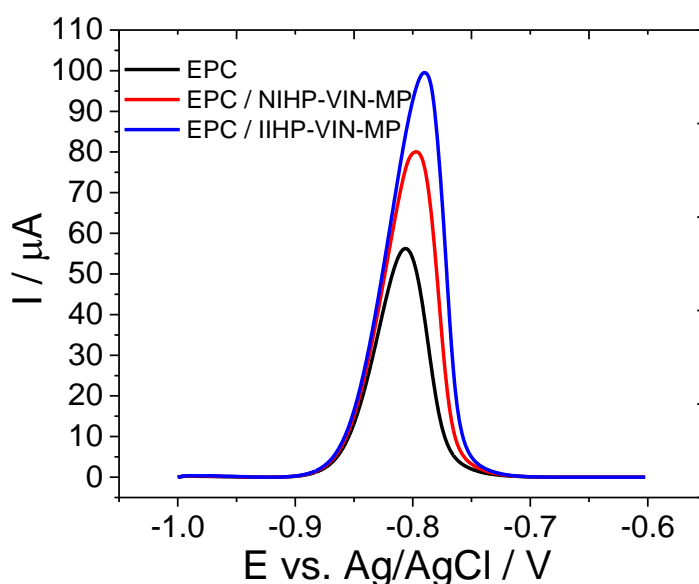


Figura 43. Respuestas de DPASV de los sensores EPC, EPC/IIHP-VIN-MP, EPC/NIHP-VIN-MP al emplear una solución de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} en $\text{HCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Condiciones de medida: Potencial de deposición -1.2 V , tiempo de deposición 300 s , amplitud de modulación de 0.1 V , tiempo de modulación de 0.015 s y step de 0.005 V .

10.5.5 Evaluación de parámetros de validación de la metodología

10.5.5.1 Linealidad

Para evaluar la linealidad se realizaron 3 curvas de calibración por un solo analista en días diferentes, tal como se describe en la sección 9.7.6.1. En la tabla 22 se muestran los resultados de la curva de calibración obtenidos con el sensor electroquímico propuesto (EPC/ IIHP-VIN-MP) en un rango de concentración de 1 a $5000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} y en la tabla 23 se muestran los parámetros estadísticos de la regresión lineal de cada curva de calibración.

En la tabla 23 se observa que los valores de r son superiores a 0.9 en cada rango y de acuerdo al criterio de aceptación (sección 9.7.6.1), se infiere que el método es lineal en los 3 rangos de trabajo: Nivel bajo [$1 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+}], nivel medio [$100 - 2750 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+}] y nivel alto [$2750 - 5000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+}]. Asimismo, en la figura 44 se muestran los voltamogramas de cuantificación de Cd^{2+} obtenidos mediante DPASV y la curva de calibración promedio, la cual evidencia la linealidad en los 3 niveles de concentración de Cd^{2+} .

Tabla 22. Valores de corriente (μA) de las 3 curvas de calibración obtenido con el sensor EPC/IIHP-VIN en un rango comprendido entre $1 - 5000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} .

Concentración Cd^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Curva de calibración 1 (μA)	Curva de calibración 2 (μA)	Curva de calibración 3 (μA)	Promedio (μA)	Desviación estándar
1	0.097	0.093	0.100	0.097	0.003
2.5	0.215	0.228	0.237	0.215	0.011
5	0.399	0.402	0.409	0.399	0.005
7.5	0.722	0.724	0.717	0.722	0.004
10	1.144	1.141	1.153	1.144	0.006
15	1.739	1.743	1.751	1.739	0.006
20	2.115	2.126	2.136	2.115	0.011
50	5.624	5.612	5.638	5.624	0.013
75	7.977	7.969	7.999	7.977	0.016
100	10.441	10.563	10.673	10.441	0.116
200	14.086	14.126	13.995	14.086	0.067
300	22.439	22.492	22.486	22.439	0.029
500	32.100	31.850	32.326	32.100	0.238
750	41.208	41.149	41.347	41.208	0.102
1000	50.581	50.675	50.667	50.6410	0.052
1200	65.873	65.986	66.178	66.0122	0.154
1500	78.044	77.869	78.164	78.0257	0.148
1750	94.313	94.425	94.156	94.2978	0.135
2000	102.061	102.306	101.857	102.0747	0.225
2250	113.956	114.022	113.701	113.8930	0.170
2500	128.497	128.252	128.856	128.5350	0.304
2750	138.775	138.758	138.963	138.8318	0.113
3000	142.258	142.491	141.992	142.2470	0.250
3500	152.725	152.636	152.698	152.6863	0.046

4000	165.254	164.523	164.847	164.8747	0.366
4500	175.426	175.437	175.261	175.3747	0.099
5000	189.863	190.212	189.580	189.8850	0.317

Tabla 23. Parámetros estadísticos correspondiente a las curvas de calibración obtenido con el sensor EPC/IIHP-VIN en un rango comprendido entre 1 – 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} .

Nivel ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Curva	M	Intercepto	R²	R
Nivel bajo [1 - 100]	curva 1	0.1059	0.017	0.9985	0.999
	curva 2	0.1067	0.009	0.9989	0.999
	curva 3	0.1075	0.007	0.9990	1.000
Promedio		0.1067	0.011	0.9988	0.999
Nivel medio [100 - 2750]	curva 1	0.0486	5.861	0.9980	0.999
	curva 2	0.0486	5.884	0.9981	0.999
	curva 3	0.0486	5.972	0.9980	0.999
Promedio		0.0486	5.906	0.9980	0.999
Nivel alto [2750 - 5000]	curva 1	0.0227	74.571	0.9950	0.998
	curva 2	0.0228	74.394	0.9939	0.997
	curva 3	0.0226	74.930	0.9945	0.997
Promedio		0.0227	74.631	0.9946	0.997

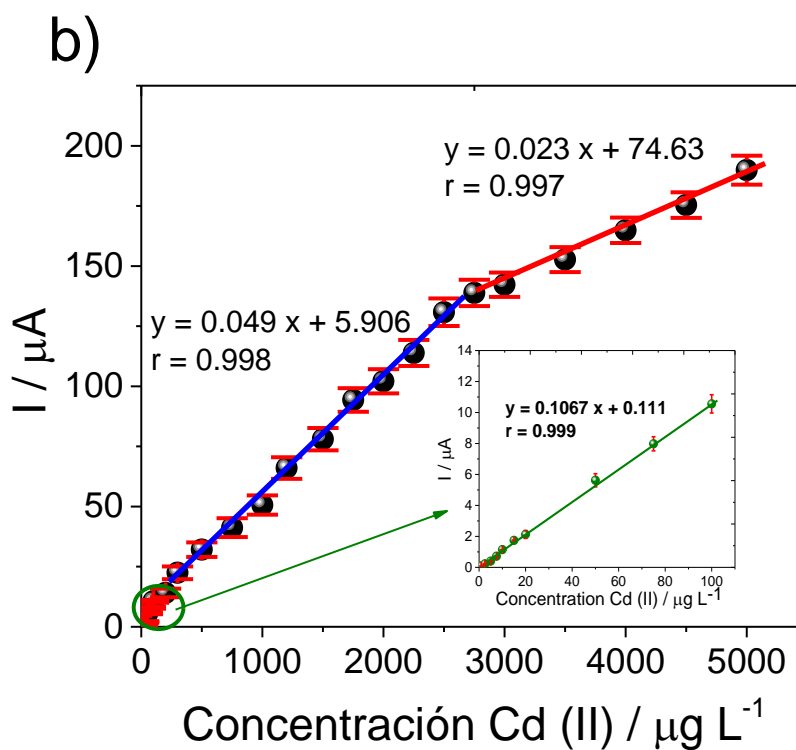
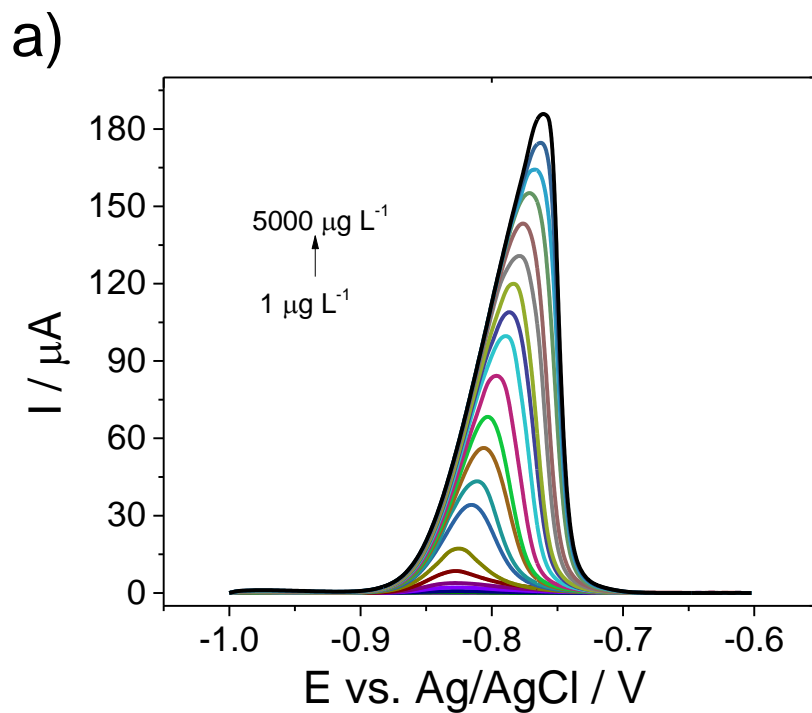


Figura 44. a) Voltamogramas de la cuantificación de Cd^{2+} en un rango comprendido entre 1 – 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} en HCl 0.1 mol L^{-1} y b) Curva de calibración promedio de la cuantificación de Cd^{2+} obtenido con el sensor EPC/IIHP-VIN-MP.

10.5.5.2 Límite de detección y cuantificación

Para determinar el límite de detección (LD) se analizaron 10 réplicas de blancos, tal como se describe en la sección 9.7.6.1. Posteriormente, a partir del LD encontrado se determinó el límite de cuantificación (LC). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 24.

Tabla 24. Datos de los blancos obtenidos mediante DPASV con el sensor EPC/ IIHP-VIN-MP para determinación de los límites de detección y cuantificación.

Bk	Concentración Cd ²⁺ (µg L ⁻¹)	Desviación estándar
Bk 1	0.017	
Bk 2	0.011	
Bk 3	0.010	
Bk 4	0.017	0.037
Bk 5	0.019	
Bk 6	0.016	
Bk 7	0.010	
Bk 8	0.014	
Bk 9	0.012	
Bk 10	0.010	

El límite de detección y cuantificación fueron calculados empleando las ecuaciones 25 y 26. Los resultados fueron redondeados al máximo posible valor con 2 cifras significativas. El valor LD y LC obtenido se presenta en la tabla 25.

Tabla 25. Valores de LD y LC.

	Cd ²⁺ (µg L ⁻¹)
LD	0.10
LC	0.34

10.5.5.3 Veracidad

La prueba de veracidad del método se determinó empleando la metodología descrita en la sección 9.7.6.1, para ello se realizó una adición estándar de Cd²⁺ en 3 niveles de concentración 50, 1000 y 4000 µg L⁻¹ Cd²⁺ para tres tipos de matrices agua de consumo, agua residual doméstica y agua de río. Todas las muestras no contenían Cd²⁺. La tabla 26 muestra los resultados de las adiciones estándar de las diferentes muestras.

Tabla 26. Resultados de la adición estándar en las diferentes matrices. Porcentaje de recuperación y sus valores estadísticos en base a 10 réplicas.

N° replicas	Nivel bajo		Nivel medio		Nivel alto	
	Adición 50 µg L ⁻¹ Cd ²⁺		Adición 1000 µg L ⁻¹ Cd ²⁺		Adición 4000 µg L ⁻¹ Cd ²⁺	
	Agua de consumo	% Recuperación	Agua residual doméstico	% recuperación	Agua de río	% recuperación
1	49.271	98.542	980.946	98.095	3954.756	98.869
2	50.558	101.116	1009.606	100.961	3948.729	98.718
3	49.783	99.567	954.546	95.455	4044.698	101.117
4	51.735	103.469	1055.657	105.566	3898.169	97.454
5	51.206	102.412	978.230	97.823	3998.415	99.960
6	49.869	99.738	1023.281	102.328	4031.887	100.797
7	50.741	101.482	1000.810	100.081	4013.343	100.334
8	50.282	100.565	970.088	97.009	4068.045	101.701
9	49.557	99.113	1040.418	104.042	3892.387	97.310
10	49.066	98.132	1014.957	101.496	4090.713	102.268
\bar{x}	50.207	100.414	1002.854	100.285	3994.114	99.853
s	0.859	1.718	32.156	3.216	68.584	1.715

Evaluación de puntos atípicos

Para evaluar los puntos atípicos de los datos obtenidos en cada nivel se aplicó el estadístico de Z-score. Los valores de Z-score calculados para los valores máximos y mínimos se muestran en la tabla 27. Basados en el criterio de aceptación establecido para la evaluación de los puntos atípicos (sección 9.7.6.1), se concluyó que los datos no presentan puntos atípicos, ya que los valores máximos y mínimos en todos los casos son aceptables.

Tabla 27. Valores de Z-score máximo y mínimo para cada matriz de agua.

	Tipo de matriz	Z-score (máx)	Sentencia	Z-score (min)	Sentencia
Nivel bajo Adición 50 µg L⁻¹ Cd²⁺	Agua de consumo	1.779	Aceptable	1.328	Aceptable
Nivel medio Adición 1000 µg L⁻¹ Cd²⁺	Agua residual doméstico	1.642	Aceptable	1.502	Aceptable
Nivel 3 Adición 4000 µg L⁻¹ Cd²⁺	Agua de río	1.408	Aceptable	1.483	Aceptable

Evaluación de la normalidad de los datos

Para evaluar la normalidad de los resultados se empleó la prueba de Anderson-Darling. En el [anexo 15](#) se muestran los gráficos de probabilidad con su respectivo histograma de distribución de datos para cada nivel y matriz estudiado, donde la línea roja presente en cada histograma corresponde a la distribución normal de los datos. La tabla 28 resume los valores de p-value para cada nivel y matriz, al analizar estos valores de p-value y basado en el criterio de aceptación descrito en la sección 9.7.6.1, se observó que todos los valores de p-value son mayores al nivel de significancia $\alpha = 0.05$, evidenciando que todos los datos de cada nivel y matriz evaluado presentan una distribución.

Tabla 28. Valores de p-value para cada matriz de agua.

		p-value	Sentencia
Nivel bajo Adición de 50 µg L⁻¹ Cd²⁺	Agua de consumo	0.902	Distribución normal
Nivel medio Adición de 1000 µg L⁻¹ Cd²⁺	Agua residual doméstico	0.937	Distribución normal
Nivel alto Adición de 4000 µg L⁻¹ Cd²⁺	Agua de río	0.748	Distribución normal

Después de realizar la evaluación de los valores atípicos y la prueba de la normalidad, se concluyó que los datos presentan una distribución normal, por ende, para evaluar la veracidad del método se empleó métodos para distribuciones paramétricas como el test de t-Student de una muestra. Los datos que se utilizaron para evaluar la

veracidad se obtuvieron a partir de las adiciones estándar a las muestras de agua de consumo, agua residual doméstico y agua de río para diferentes niveles de concentración de 50, 1000 y 4000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} , respectivamente. En la tabla 29 se resume los resultados de t-student obtenidos de los datos de la adición estándar para cada matriz.

El valor de t-student fue hallado de tabla, obteniéndose un valor de $t_{(9, 0.005)}$ de 2.262 para todos matrices de agua (Anexo 13). Como todos los valores de $t_{\text{experimental}}$ fueron mayores al $t_{9,0.05}$, se acepta la hipótesis nula, por ende, se establece que la metodología es veraz.

Tabla 29. Resultados de t-student para cada matriz de agua.

Valor de t	Nivel bajo Adición 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd^{2+}	Nivel medio Adición 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd^{2+}	Nivel alto Adición 4000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd^{2+}
	Agua de consumo	Agua residual doméstico	Agua de río
$t_{\text{experimental}}$	0.762	0.281	0.271
$t_{9, 0.05}$	2.262	2.262	2.262

10.5.5.4 Precisión

La precisión en términos de reproducibilidad y repetibilidad fueron obtenidas siguiendo la metodología descrita en la sección 9.7.6.1. Para ello se evaluaron 3 niveles (bajo, medio y alto) de concentración de Cd^{2+} con 10 réplicas para cada nivel en diferentes laboratorios (Lab.1 y Lab. 2). La tabla 30 presenta los datos obtenidos para cada nivel de concentración de Cd^{2+} .

Tabla 30. Resultados de la cuantificación de materiales de referencias para 3 niveles de concentración (50, 1000 y 4000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+}) y sus valores estadísticos. Cada nivel presenta 10 réplicas de los diferentes laboratorios.

N° replicas	Nivel bajo (50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd^{2+})		Nivel medio (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd^{2+})		Nivel alto (4000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd^{2+})	
	Lab. 1	Lab. 2	Lab. 1	Lab. 2	Lab. 1	Lab. 2
1	49.732	49.592	986.642	973.452	4052.533	3950.756
2	50.296	50.484	1001.358	1001.299	3919.200	4059.644
3	49.404	49.685	995.585	1008.364	3995.467	3986.311
4	50.108	50.155	1008.247	980.266	3962.311	3936.089
5	49.732	49.573	987.307	1004.802	4017.422	4030.756
6	49.873	49.826	997.425	1015.487	3971.644	3981.422
7	49.357	50.155	1010.751	990.047	4007.200	4064.978
8	50.014	50.038	1017.249	986.642	3962.756	3946.756
9	50.343	50.014	1009.205	1021.355	4008.089	4073.867
10	49.310	50.038	995.644	989.362	3984.978	4025.422
\bar{x}	49.817	49.956	1000.941	997.108	3988.160	4005.600
s	0.378	0.288	10.239	15.606	36.765	52.059
RSD	0.759	0.576	1.023	1.565	0.922	1.300

\bar{x} = promedio de 10 mediciones electroquímicas, s = desviación estándar (n = 10) y RSD = desviación estándar relativa.

Evaluación de puntos atípicos

La tabla 31 muestra los valores de Z-score calculados para los valores máximos y mínimos de los datos de la tabla 30. De acuerdo con el criterio de aceptación establecido en la evaluación de los puntos atípicos (sección 9.7.6.1) se concluye que los valores máximos y mínimos de cada nivel son aceptables, por ende, no existen puntos atípicos.

Tabla 31. Valores de Z-score máximo y mínimo para nivel estudiado.

	Z-score (máx)	Sentencia	Z-score (min)	Sentencia
Nivel bajo (50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd^{2+})	1.785	Aceptable	1.723	Aceptable
Nivel medio (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd^{2+})	1.718	Aceptable	1.968	Aceptable
Nivel alto (4000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd^{2+})	1.720	Aceptable	1.735	Aceptable

Evaluación de la normalidad de los datos

De igual manera que el caso anterior (datos para evaluar la veracidad), la normalidad de los resultados se evaluó mediante la prueba de Anderson-Darling. El [anexo 16](#) muestra los gráficos de probabilidad e histograma de distribución de datos para cada nivel estudiado. En la tabla 32 se muestra los valores de p-value obtenido para cada nivel. Los valores de p-value fueron 0.782, 0.860 y 0.887 para los niveles bajo, medio y alto respectivamente. Basado en el criterio de aceptación establecido en la sección 9.8.6.1, se observó que todos los valores de p-value son mayores al nivel de significancia $\alpha = 0.05$, indicando una distribución normal de los datos en los 3 niveles estudiados.

Tabla 32. Valores de p-value para cada nivel de concentración.

Nivel	p-value	Sentencia
Nivel bajo (50 $\mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$)	0.782	Distribución normal
Nivel medio (1000 $\mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$)	0.860	Distribución normal
Nivel alto (4000 $\mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$)	0.887	Distribución normal

Repetibilidad

La precisión en términos de repetibilidad de la metodología se determinó mediante la comparación del $\text{RSD}_{\text{experimental}}$ y el $\text{RSD}_{\text{Horwitz}}$ obtenido al emplear las ecuaciones 29 y 30, ya que los datos presentaron una distribución normal. En la tabla 33 se muestran los valores encontrados de RSD experimental y RSD Horwitz.

Al analizar los resultados de la tabla 33, se observó que en todos niveles y para cada laboratorio los valores de RSD experimentales fueron menores que los valores de RSD de Horwitz, por ende, de acuerdo al criterio de aceptación la hipótesis nula se acepta, indicando que la precisión del método es aceptable para todos los niveles (en cada laboratorio) de concentración estudiados.

Tabla 33. Valores de RSD experimental y RSD Horwitz obtenidos para evaluar la precisión en términos de repetibilidad de la metodología.

	Nivel bajo (50 µg L ⁻¹ Cd ²⁺)		Nivel medio (1000 µg L ⁻¹ Cd ²⁺)		Nivel alto (4000 µg L ⁻¹ Cd ²⁺)	
	Lab. 1	Lab. 2	Lab. 1	Lab. 2	Lab. 1	Lab. 2
\bar{x}	49.817	49.956	1000.941	997.108	3988.160	4005.600
S	0.378	0.288	10.239	15.606	36.765	52.059
RSD experimental	0.759	0.576	1.023	1.565	0.922	1.300
RSD horwitz	16.744	16.744	10.667	10.667	8.658	8.658

Reproducibilidad

La precisión en términos de reproducibilidad se obtuvo al emplear la prueba F de Fisher para una cola, tal como se describe en la sección 9.7.6.1, debido a que los datos presentaron una distribución normal. En la tabla 34 se muestran los valores obtenidos de F_{tabla} y $F_{\text{experimental}}$. Como cada laboratorio contiene 10 datos en cada nivel, el número de grados de libertad es 9 en cada caso, por lo tanto, el valor crítico de $F_{9,9}$ es igual a 3.179 ([Anexo 14](#)).

Al observar la tabla 34, se puede evidenciar que los valores de F experimental son menores a los valores de $F_{9,9}$ para cada nivel de concentración estudiada. Por ende, se concluye que los datos obtenidos en diferente laboratorio tienen similar precisión para cada nivel de concentración.

Tabla 34. Valores obtenidos de F experimental y F de tabla para evaluar la precisión en términos de reproducibilidad de la metodología.

		Nivel bajo (50 µg L ⁻¹ Cd ²⁺)	Nivel medio (1000 µg L ⁻¹ Cd ²⁺)	Nivel alto (4000 µg L ⁻¹ Cd ²⁺)
Lab 1	S_1^2	0.143	243.539	1351.688
Lab 2	S_2^2	0.083	104.831	2710.176
F experimental		1.729	2.323	2.005
F 9,9		3.179	3.179	3.179

Por último, en la tabla 35 se muestran los valores de límites de repetibilidad y reproducibilidad para cada nivel de concentración de Cd^{2+} . Estos valores de límite máximo indican las tolerancias aceptadas para esta metodología.

Tabla 35. Estimación de límites de repetibilidad y reproducibilidad para los diferentes niveles de concentración de Cd^{2+} .

	Nivel bajo (50 $\mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$)	Nivel medio (1000 $\mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$)	Nivel alto (4000 $\mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$)
Límite de Repetibilidad (r)	0.940	36.954	126.184
Límite de Reproducibilidad (R)	1.035	37.588	130.688

10.5.5.5 Selectividad

Con el fin de demostrar la selectividad del método propuesto (empleando el sensor EPC/IIHP-VIN-MP), se evaluaron diversos iones interferentes en la determinación electroquímica de Cd^{2+} , para lo cual se empleó una solución binaria de Cd^{2+} ($50 \mu\text{g L}^{-1}$)/ ion interferente en una proporción de 1:1, 1:10 y 1:50. Las relaciones de interferencia y los porcentajes de recuperación se muestran la tabla 36. Como se puede observar en la tabla 36, los porcentajes de recuperación de la señal de Cd^{2+} fueron mayores a 90.06 % y menores a 109.01 % para los iones interferentes Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} y Cu^{2+} , estos valores de recuperación obtenidos son aceptables, lo cual indica que no existe interferencia con estos iones metálicos en la cuantificación del Cd^{2+} . Asimismo, este resultado estaría relacionado con la creación de los sitios específicos creados en el polímero y con el diferente potencial de oxidación de los iones metálicos en comparación con el Cd^{2+} . Sin embargo, el ión Hg^{2+} si mostró interferencia en la determinación de Cd^{2+} en una relación de 1:50 ($\text{Cd}^{2+}:\text{Hg}^{2+}$), lo cual se vio reflejada en un aumento significativo de la corriente anódica (122.56 % de recuperación). Este aumento positivo podría atribuirse a una posible formación de una película en la superficie del electrodo, el cual facilita la acumulación de Cd (II) tal como lo menciona Marino et al. [164].

Tabla 36. Influencia de los iones coexistentes en la cuantificación de Cd²⁺ mediante DPASV empleando el sensor EPC/IIHP-VIN-MP. (Recuperación para la señal analítica de cadmio utilizando una solución de 50 µg L⁻¹).

Ion interferente	Analito: ion interferente	Recuperación (%)
Co ²⁺	1:1	106.43
	1:10	104.31
	1:50	103.66
Pb ²⁺	1:1	99.49
	1:10	105.09
	1:50	103.07
Ni ²⁺	1:1	99.89
	1:10	95.08
	1:50	93.23
Zn ²⁺	1:1	101.09
	1:10	104.85
	1:50	98.74
Fe ²⁺	1:1	102.29
	1:10	109.01
	1:50	106.99
Fe ³⁺	1:1	99.38
	1:10	106.77
	1:50	89.98
Sn ²⁺	1:1	102.97
	1:10	97.95
	1:50	90.06
Cu ²⁺	1:1	97.14
	1:10	103.41
	1:50	97.82
Hg ²⁺	1:1	101.95
	1:10	114.22
	1:50	122.56

10.5.5.6 Estimación de la incertidumbre

Para estimar la incertidumbre de la medición en cada nivel, se siguió el procedimiento descrito en la sección 9.7.6.2.

a) Etapa 1: Especificación del mensurando

El mensurando es la concentración de Cd^{2+} en muestras de agua. El método analítico que se empleó para determinar la concentración de Cd^{2+} es la técnica voltamperometría de separación anódica de pulso diferencial (DPASV) para lo cual se empleó un sensor electroquímico EPC/IIHP-VIN-MP. La expresión matemática para la determinación del Cd^{2+} en agua esta dada por la siguiente ecuación:

$$C_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{(I_A - I_{BK}) - b}{m} \times F_d \quad (35)$$

Donde: C ($\mu\text{g L}^{-1}$) es la concentración de Cd^{2+} , I_A (μA) es la corriente de la muestra analizada, I_{BK} (μA) es la corriente del BK, F_d es el factor de dilución, m y b son la pendiente y el intercepto de la curva de calibración, respectivamente.

b) Etapa 2: Identificar las fuentes de incertidumbre

En esta etapa, se identificó las posibles fuentes de incertidumbre involucradas en proceso analítico y se representaron en el diagrama de causa – efecto (Figura 45). Como se puede observar en la figura 45, se identificaron 4 fuentes de incertidumbre: Sesgo del analista, dispersión que esta asociada a la repetibilidad, factor de dilución y curva de calibración.

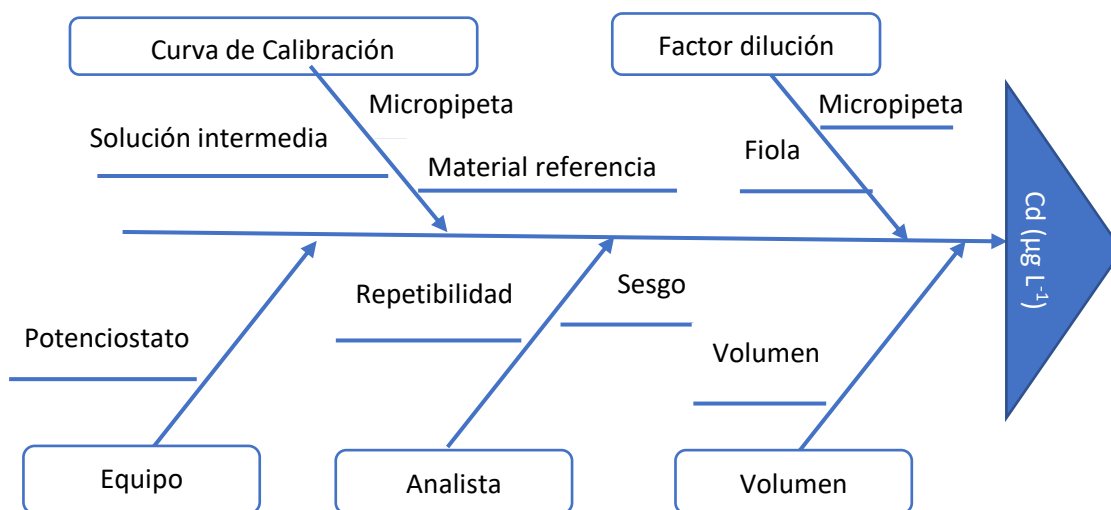


Figura 45. Diagrama de causa – efecto de las fuentes de incertidumbre.

c) Etapa 3: Cuantificación de los componentes de la incertidumbre $\mu(x_i)$

En esta etapa se estimó los valores de incertidumbre de estándar asociadas al sesgo del analista, a la dispersión, al factor de dilución, al volumen, a la curva de calibración y al equipo. Los datos de la tabla 30 correspondientes a la prueba de veracidad, fueron los datos que se tomaron en cuenta para los cálculos correspondientes a la estimación de la incertidumbre estándar asociada.

- Incertidumbre del analista:

Sesgo: Se puede definir como “un valor estimado de un error sistemático de medida” [136].

Para la estimación de la incertidumbre del sesgo del analista se empleó la ecuación 36 y 37. En la tabla 37 se muestran los valores empleados en el cálculo y el valor de la incertidumbre del sesgo del analista.

$$sesgo = [u - \bar{x}] \quad (36)$$

$$u_{sesgo} = \frac{sesgo}{\sqrt{n}} \quad (37)$$

Donde: u es el valor referencial ($\mu\text{g L}^{-1}$), \bar{x} es el promedio de los datos y n es el número de datos.

Tabla 37. Datos empleados en el cálculo y los valores de la incertidumbre del sesgo del analista para cada nivel.

	Nivel bajo (50 $\mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$)	Nivel medio (1000 $\mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$)	Nivel alto (4000 $\mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$)
u	50	1000	4000
\bar{x}	50.207	1002.854	3994.114
N	10	10	10
u_{sesgo}	0.065	1.37	1.86

Incertidumbre de la dispersión:

La incertidumbre de la dispersión de la repetibilidad se estimó mediante la ecuación 38. En la tabla 38 se muestran los valores empleados en el cálculo y el valor de la incertidumbre dispersión de la repetibilidad.

$$u_{dispersión} = \frac{s_r}{\sqrt{n}} \quad (38)$$

Donde: s_r es la desviación estándar y n es el número de datos.

Tabla 38. Datos empleados en el cálculo y los valores de la incertidumbre de dispersión asociada a la repetibilidad para cada nivel.

	Nivel bajo (50 µg L⁻¹ Cd²⁺)	Nivel medio (1000 µg L⁻¹ Cd²⁺)	Nivel alto (4000 µg L⁻¹ Cd²⁺)
s_r	0.859	32.156	68.584
n	10	10	10
$u_{dispersión}$	0.27	10.19	21.69

Por último, el valor de incertidumbre del analista ($u_{analista}$) fue calculado mediante la ecuación 39 (basado en la ley de propagación de la incertidumbre), para ello se empleó el valor de incertidumbre del sesgo y el valor de incertidumbre de la dispersión obtenido en cada nivel.

$$u_{analista} = \sqrt{(\mu_{sesgo})^2 + (\mu_{dispersión})^2} \quad (39)$$

Los valores de incertidumbre del analista fueron 0.279, 10.28, 21.76 para los niveles bajo, medio y alto, respectivamente.

- **Incertidumbre del factor de dilución:**

La estimación de la incertidumbre del factor de dilución fue calculada mediante las ecuaciones 40 y 41. En la tabla 39 se muestran los valores empleados en el cálculo y el valor estimado de la incertidumbre del factor de dilución ($F_d=10$).

$$F_d = \frac{V_{aforo}}{V_{alicuota}} \quad (40)$$

$$u_{F_d}^2 = \left(\frac{\partial F_d}{\partial V_{aforo}}\right)^2 u_{aforo}^2 + \left(\frac{\partial F_d}{\partial V_{aliquota}}\right)^2 u_{aliquota}^2 \quad (41)$$

Tabla 39. Resultados de la estimación de la incertidumbre el factor de dilución para todos los niveles de concentración.

	Resultado de derivar	μ	u_{fd}
Volumen de aforo	1	0.025	
Volumen de la alícuota	-10	0.0008	0.026

- *Incertidumbre de la curva de calibración:*

Para estimar la incertidumbre de la curva de calibración se estimó basándonos en el error de la regresión lineal de la curva de calibración, del volumen tomado para preparar los estándares de calibración y de la solución estándar empleada.

Incertidumbre asociado a la regresión:

Para evaluar la incertidumbre asociada a la regresión se emplearon los datos de la tabla (Tabla 23) en la ecuación 42 y 43. En la tabla 40 se muestran los valores empleados en el cálculo y el valor de la incertidumbre asociado a la regresión.

$$u_{regresión}^2 = \frac{S^2_e}{b^2} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(X_0 - x_{prom})^2}{n S_X^2} \right] \quad (42)$$

$$u_{regresión} = \sqrt{u_{regresión}^2} \quad (43)$$

Donde: n es el número de estándares de la calibración, m son las repeticiones de las lecturas, X_{prom} es el promedio de los estándares, S_X^2 es la varianza de los estándares, b es la pendiente de la recta de calibración, X_0 es la concentración promedio y S_e^2 es el cuadrado medio de la regresión lineal.

Tabla 40. Datos empleados en el cálculo y los valores de la incertidumbre asociado de la regresión para cada nivel.

	Nivel bajo (50 µg L⁻¹ Cd²⁺)	Nivel medio (1000 µg L⁻¹ Cd²⁺)	Nivel alto (4000 µg L⁻¹ Cd²⁺)
N	7	13	6
M	1	1	1
X _{prom}	28.714	1296.154	3791.667
S ² _x	1064.490	758639.053	633680.556
B	0.021	0.051	0.022
a	-0.103	-5.867	74.088
X _o	50	1000	4000
S ² _e	7.07932E-33	1.53936E-29	6.77658E-30
<i>u_{regresión}</i>	9.23E-17	4.09E-15	2.83E-15

- ***Incertidumbre asociada a las soluciones intermedias:***

Para evaluar la incertidumbre asociada a las soluciones intermedias se emplearon las ecuaciones 44 y 45. La tabla 41 muestra los datos empleados en la estimación de incertidumbre para cada solución intermedia y en la tabla 42 se muestra el resumen de la estimación de la incertidumbre de las soluciones intermedias para cada nivel.

$$u_i = \frac{\text{Tolerancia}}{k} \quad (44)$$

Donde: k es el factor de cobertura (k = 2.45, distribución triangular)

$$u_{sol.intermedia} = \sqrt{(\mu_{fiola})^2 + (\mu_{micropipeta})^2 + (\mu_{sol.estandar})^2} \quad (45)$$

Tabla 41. Datos empleados en la estimación de la incertidumbre para cada solución

Sol. Intermedia 1 (100000 $\mu\text{g L}^{-1}$ <> 100 mg L^{-1})		
Fuente	Tolerancia	μ parcial
Fiola (10 mL)	0.025	0.0102
Micropipeta (1 mL)	0.008	1.066E-05
Sol. estándar	4	1.6327
<i>u_{sol.intermedia 1}</i>		1.63
Sol. Intermedia 2 (10000 $\mu\text{g L}^{-1}$ <> 10 mg L^{-1})		
Fuente	Tolerancia	μ parcial
Fiola (10 mL)	0.025	0.0102
Micropipeta (1 mL)	0.008	1.066E-05
Sol. Intermedia 1	1.633	0.444
<i>u_{sol.intermedia 2}</i>		0.67
Sol. Intermedia 3 (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ <> 1 mg L^{-1})		
Fuente	Tolerancia	μ parcial
Fiola (10 mL)	0.025	0.0102
Micropipeta (1 mL)	0.008	1.066E-05
Sol. Intermedia 2	0.666	0.074
<i>u_{sol.intermedia 3}</i>		0.27

Tabla 42. Resultados de la estimación de la incertidumbre de las soluciones intermedias para cada nivel.

	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
Sol. intermedias	1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ 10000 $\mu\text{g L}^{-1}$	10000 $\mu\text{g L}^{-1}$	100000 $\mu\text{g L}^{-1}$
<i>u_{sol.intermedia final}</i>	0.72	0.67	1.63

- Incertidumbre asociado al volumen:

Para estimar la incertidumbre asociada al volumen se empleó la ecuación 46 y con los datos establecidos en la tabla 43. Los volúmenes que se consideraron para estimar la incertidumbre fueron: el volumen del buffer, el volumen de las diluciones y el volumen del HCl para preparar la pasta.

$$u_{volumen} = \sqrt{(\mu_{buffer})^2 + (\mu_{HCl})^2 + (\mu_{diluciones})^2} \quad (46)$$

Tabla 43. Datos empleados en el cálculo y valores de la incertidumbre asociado de la regresión para cada nivel. Valor empleado de k = 2.45.

Proceso	Material	Tolerancia	μ parcial
V _{diluciones}	Micropipeta (100 μ L)	0.0008	0.00033
V _{buffer}	Micropipeta (1 mL)	0.008	0.00327
V _{HCl}	Micropipeta (5 mL)	0.015	0.00612
	<i>u_{volumen}</i>		0.0069

- Incertidumbre asociada al equipo:

Para evaluar la incertidumbre asociada al equipo se empleó la ecuación 49. Se consideró un valor de tolerancia para el potencióstato de 0.2 % (Modelo: PGSTAT204) y el factor de cobertura que se consideró fue de k=2.45.

Tabla 44. Resultados de la estimación de la incertidumbre asociadas al equipo.

Nivel bajo, medio y alto	
<i>u_{equipo}</i>	8.16E-4

d) Etapa 4: Calcular la incertidumbre combinada total

Después de estimar las incertidumbres parciales de todas las fuentes de error previamente identificadas en la etapa 2, se procedió a calcular la incertidumbre combinada. Para estimar la incertidumbre combinada se empleó la ecuación 47. En la tabla 45 se muestra el resumen de las incertidumbres parciales, los valores de sensibilidad y el porcentaje de contribución a la incertidumbre total.

$$u_c = \sqrt{(\mu_{analista})^2 + (\mu_{volumen})^2 + (\mu_{fd})^2 + (\mu_{curva})^2 + (\mu_{equipo})^2} \quad (47)$$

Tabla 45. Estimación de la incertidumbre combinada total y sus porcentajes de contribución.

Fuente de incertidumbre	Analista	Volumen	Factor de dilución	Curva de calibración		Equipo
				Regresión	Sol. Intermedia	
Nivel bajo						
μ parcial	0.2794	0.0069	0.026	9.23E-17	0.72	8.16E-4
sensibilidad	1	1	10	1	1	1
μ^2 parcial	0.078	4.76E-5	0.069	8.52E-33	0.52	6.66E-7
Porcentaje de contribución	11.73 %	0.007 %	10.36 %	0.00 %	77.91 %	0.00 %
u_c	0.82					
Nivel medio						
μ parcial	10.281	0.0069	0.026	4.09E-15	0.67	8.16E-4
sensibilidad	1	1	10	1	1	1
μ^2 parcial	105.69	4.76E-5	0.069	1.67E-29	0.45	6.66E-7
Porcentaje de contribución	99.52 %	0.00 %	0.065 %	0.000 %	0.42 %	0.00 %
u_c	10.31					
Nivel alto						
μ parcial	21.767	0.0069	0.026	2.83E-15	1.63	8.16E-4
sensibilidad	1	1	10	1	1	1
μ^2 parcial	473.8	4.76E-5	0.069	8.01E-30	2.66	6.66E-7
Porcentaje de contribución	99.43 %	0.00 %	0.014 %	0.00 %	0.56%	0.00 %
u_c	21.83					

En la figura 46 se muestran los diagramas de Kragten correspondiente a un valor de incertidumbre (μ^2 parcial) para cada fuente de incertidumbre. En dicha figura se ve

claramente que, en el nivel bajo, la mayor fuente de contribución a la incertidumbre fue la preparación de las soluciones intermedias, mientras que en el nivel medio y alto la mayor fuente de error fue asociado al analista.

En resumen los resultados de μc obtenidos fueron 0.82 para el nivel bajo, 10.31 para el nivel medio y 21.83 para el nivel alto.

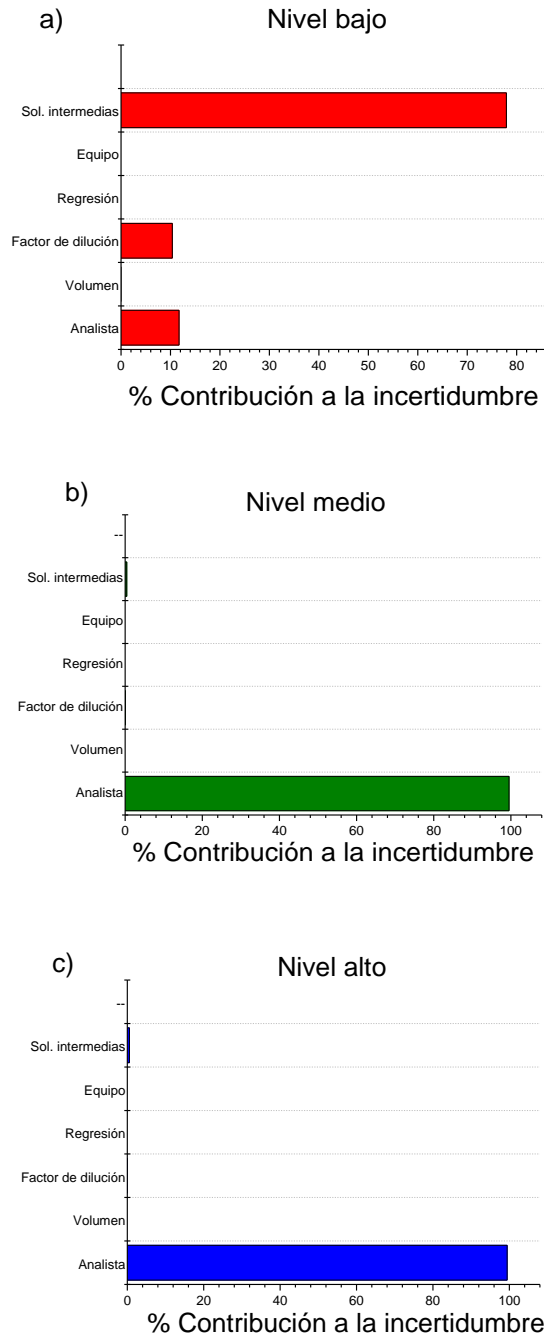


Figura 46. Diagrama de Kragten de la contribución de las diversas fuentes de incertidumbre para cada nivel de concentración evaluado: a) Nivel bajo, b) Nivel medio y c) Nivel alto.

e) Etapa 5: Estimación de la incertidumbre expandida

El valor de la incertidumbre expandida (U) se obtiene al multiplicar el valor de μ_c por un valor de 2 (95 %), tal como se describe en la sección 9.7.6.2. Además es importante mencionar que este valor de U hallado, es el valor que acompaña al resultado final de concentración de Cd^{2+} . Finalmente, los valores de U se muestran en la tabla 46.

Tabla 46. Estimación de la incertidumbre expandida para cada nivel.

	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
U	1.64	20.62	43.66

10.5.6 Evaluación de la reusabilidad y estabilidad del sensor propuesto EPC/IIHP-VIN-MP

Para investigar este efecto se empleó el mismo sensor electroquímico EPC/IIHP-VIN-MP en la cuantificación de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} por DPASV en un intervalo de 7 días durante 1 mes. Como se ve en la figura 47 la corriente inicial de $102.83 \mu\text{A}$ disminuye paulatinamente con el paso de los días alcanzando un valor de $88.68 \mu\text{A}$ (día 29), esta variación se debería al área electroactiva presente en el sensor electroquímico. Asimismo, al determinar la concentración de Cd^{2+} a partir de las corrientes obtenidas durante los días estudiados, se registró en el día 30 una concentración de $1850 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd^{2+} de una solución que contenía $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd^{2+} , presentado un porcentaje de recuperación alrededor de 86 % (valor aceptable). Estos resultados evidencian una gran estabilidad y reusabilidad del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en la cuantificación de Cd^{2+} .

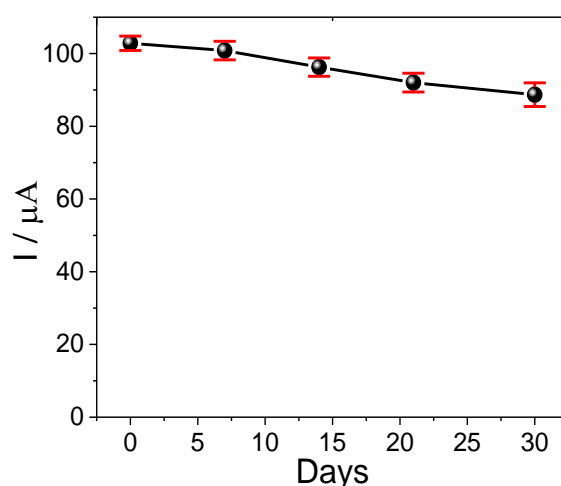


Figura 47. Reusabilidad y estabilidad del sensor EPC/IIHP-VIN-MP en un intervalo de 7 días por un mes. Concentración de Cd^{2+} : $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ en $\text{HCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.

10.5.7 Comparación del sensor propuesto con otros sensores previamente reportados

Se realizó una comparación del rendimiento analítico del sensor propuesto con otros sensores reportados anteriormente (Tabla 47). Si bien algunos de estos métodos tienen límites de detección inferiores al del método propuesto, el sensor propuesto EPC/IIHP-VIN-MP exhibe una gran estabilidad, amplio rango lineal, una preparación simple y económica en comparación con el resto de sensores reportados.

Tabla 47. Comparación de las características analíticas del sensor propuesto con algunos sensores electroquímicos Cd²⁺ previamente informados.

Material	Método	Rango Lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ref.
SiZrPH	DPASV	15 – 90	3.5	[165]
EPC/IIP	DPASV	0.112 - 56.2	0.058	[55]
EPC/Cd-IIP	DPASV	2 – 200	2.1 y 3.4	[46]
EPC/ MOF- TMU- 16-NH ₂	DPASV	0.7 – 120	0.2	[166]
Sb/NaMM-EPC	SWV	4 – 150	0.25	[167]
EPC/ HIIP	DPASV	10 – 2750	4.95	[168]
EPC/IIP	DPASV	0.5 – 40	0.15	[56]
EPC/IIHP-VIN-MP	DPASV	1 – 100 100 -2750 2750 – 5000	0.10	Este trabajo

* SiZrPH: Sílice modificada con fosfato de zirconio.

* EPC: Electrodo de pasta de carbono.

* MOF: Estructura orgánica de metal.

* NaMM: Montmorillonita de sodio

*SWW: Voltametría de onda cuadrada

* DPASV: Voltamperometría de separación anódica de pulso diferencial

10.5.8 Aplicación del sensor electroquímico EPC/IIHP-VIN-MP en muestras reales

Basado en la respuesta voltamétrica y en el estudio de los diferentes factores que afectan al rendimiento analítico del sensor impreso propuesto (EPC/IIHP-VIN-MP), se evaluó la aplicabilidad del sensor en la cuantificación de iones de Cd^{2+} en muestras de agua de río, agua de consumo y agua residual doméstico. Las muestras de agua se filtraron con papel Whatman #42 para eliminar algún sólido presente en la muestra. Cada análisis fue realizado por triplicado.

La cuantificación de Cd^{2+} por DPASV se realizó a través de adiciones estándar de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y para la verificación de la precisión del método se comparó con los resultados obtenidos mediante absorción atómica (AA). La tabla 48 resume los resultados del análisis de las diferentes muestras de agua obtenidas tanto por VDP como por AA. Como se puede ver en la tabla, no se evidencia alguna variación significativa en la concentración determinada mediante VDP con respecto a la AA, indicando que ambos métodos permiten cuantificar Cd^{2+} con una gran precisión. De acuerdo con los porcentajes de recuperación se observa que las matrices no causaron ninguna interferencia significativa. Finalmente, basándonos en los resultados obtenidos se evidencia que el sensor propuesto tiene un gran potencial para ser utilizado en la cuantificación de Cd^{2+} en diferentes muestras reales.

Tabla 48. Determinación de Cd^{2+} en muestras de agua mediante DPASV y AA.

Muestras	Cantidad adicionada Cd^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentración determinada por DPASV ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Porcentaje de recuperación (%) [*]	Concentración determinada por AA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Error relativo con respecto a AA (%) ^{**}
Río Batalha (Brasil)	50	49.8 ± 1.4	99.6	50.5 ± 1.0	-1.39
Río Pepira (Brasil)	50	49.5 ± 1.1	99.0	51.2 ± 1.0	-3.32
Río Guaçu (Brasil)	50	49.3 ± 1.3	98.6	51.0 ± 1.1	-3.33
Agua de consumo (Perú)	50	49.7 ± 0.7	99.4	50.2 ± 0.5	-0.99
Agua residual doméstico (Perú)	50	45.3 ± 1.2	90.6	47.4 ± 1.0	-4.43
Río Mantaro (Perú)	50	46.8 ± 1.4	93.6	48.7 ± 1.1	-3.90

* Porcentaje de recuperación (%) = [fundada por DPASV] / [cantidad agregada / $\times 100$

** Error relativo = [(método propuesto - método comparativo) / (método comparativo)] $\times 100$.

XI. CONCLUSIONES

En conclusión, mediante el estudio computacional, se seleccionaron los monómeros 4-vinilpiridina (VP) y 1-vinilimidazol (VIN), los cuales son adecuados para obtener polímeros altamente selectivos para el ion metálico Cd^{2+} . Los nuevos polímeros híbridos impresos (IIHPs) se obtuvieron mediante un proceso de polimerización del monómero funcional VIN o VP, del organosilano funcional 3-aminopropil trimetoxisilano (AMP) o 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MP), empleando el metacrilato de trimetoxisilil propilo (MPS) como reactivo de acoplamiento para las fases orgánicas e inorgánicas, trimetacrilato de trimetilopropano (TRIM) como agente reticulante y 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador radicalario. Se eliminó el template con HNO_3 con el fin de crear una cavidad tridimensional selectiva para Cd^{2+} , este proceso de eliminación no tuvo influencia sobre la estructura de la cavidad y las propiedades químicas de los polímeros, lo que indica que los polímeros tienen buena estabilidad. Para fines comparativos se prepararon los polímeros híbridos sin impresión iónica (NIHPs) y los materiales magnéticos con impresión iónica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ IIHPs) y sin impresión iónica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ NIHPs). En el caso de los materiales magnéticos, se emplearon las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) modificadas con TEOS y MPS. Por último, los sitios de unión que permitieron la formación de los complejos con el ion metálico Cd^{2+} fueron los átomos de N y S o N y N según sea el caso. Los materiales fueron caracterizados por XRD, FTIR, SEM-EDS y TGA/DTG, estos resultados de caracterización permitieron confirmar la obtención de los materiales poliméricos.

Los resultados experimentales de cinética e isoterma mostraron un similar comportamiento con los modelos de pseudo segundo orden y Langmuir respectivamente, lo que indica que el proceso de adsorción depende de la disponibilidad de sitios de adsorción, las cuales son energéticamente equivalentes. Con respecto a la capacidad de adsorción se observó que todos los polímeros impresos exhibieron una mayor capacidad de adsorción en comparación con sus respectivos polímeros no impresos. Las condiciones óptimas para lograr una máxima adsorción fueron a pH 7.2 en medio de buffer Tris-HCl. Del estudio de la selectividad, se evidenció que los valores de k' obtenidos en todos los iones Cd^{2+} /interferentes, fueron mayores a uno, debido a la formación de sitios o cavidades con un tamaño y forma específica para el ion metálico Cd^{2+} . Es importante señalar que a pesar de que los materiales magnéticos presentaron una menor capacidad de adsorción que sus respectivos polímeros no magnéticos, estos polímeros podrían ser considerados excelentes materiales adsorbentes, debido principalmente a la facilidad de separación del polímero de la solución (imán externo), el cual contribuye con el uso responsable de la energía eléctrica evitando la

contaminación ambiental y minimizando el tiempo y costo del proceso. Las pruebas de reutilización de los materiales IIHP-VIN-MP y NIHP-VIN-MP mostraron buena estabilidad y una gran capacidad de reutilización. Finalmente, basado en el rendimiento demostrado en el estudio de adsorción, el polímero IIHP-VIN-MP fue seleccionado para la preparación del sensor electroquímico.

Se aplicó con éxito el método electroquímico para la cuantificación del ion metálico Cd^{2+} . Este ion se detectó mediante la técnica de voltamperometría de separación anódica de pulso diferencial (DPASV), el material polimérico IIHP-VIN-MP fue utilizado para mejorar la sensibilidad de la determinación del cadmio. Asimismo, se observó que el sensor EPC/IIHP-VIN-MP mostró mejor señal de respuesta que el sensor EPC/NIHP-VIN-MP, este efecto se debe al proceso de impresión del ion Cd^{2+} en la estructura del polímero. Los resultados del estudio electroquímico demostraron que este método es válido para la medición de Cd^{2+} en muestras reales como en agua de consumo, agua residual doméstico y agua de río. Asimismo, este método propuesto permitió cuantificar Cd^{2+} en agua de manera rápida, precisa y con bajo costo. Además, se obtuvieron LD y LC aceptables, amplio rango lineal, buena estabilidad y reusabilidad y elevada selectividad. La validación del método para la determinación de Cd(II) en agua de diferentes matrices fueron realizados con gran éxito.

Por último, es importante destacar que los polímeros impresos iónicos poseen alta selectividad intrínseca y específica hacia el ion en estudio debido al “ efecto memoria”, por lo cual tienen una gran aplicación en diversos campos como: sensores, procesos de adsorción, catálisis entre otros.

XII. AGRADECIMIENTOS

Un sincero agradecimiento a la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima-Perú y al FONDECYT (Acuerdo No. 237-2017-FONDECYT) por financiar este trabajo a través de la beca de Doctorado en Química.

XIII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Järup, L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, **2003**, 68, 167–182.
- [2] Ali, I. Generation adsorbents for water treatment. *Chemical Reviews*, **2012**, 112, 5073- 5091.
- [3] Sarkar, A., Ravindran, G., Krishnamurthy, V. A brief review on the effect of cadmium toxicity: from cellular to organ level. *International Journal of Bio-Technology and Research*, **2013**, 3, 17-36.
- [4] Olympio, K.; Silva, J.; Silva, A.; Souza, V.; Buzalaf, M.; Barbosa, F. Blood lead and cadmium levels in preschool children and associated risk factors in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Pollution*, **2018**, 240, 831-838.
- [5] Shao, X.; Cheng, H.; Li, Q.; Lin, C. Anthropogenic atmospheric emissions of cadmium in China, *Atmospheric Environment*. **2013**, 79, 155–160.
- [6] Taylor, M.; Mould, S.; Kristensen, L.; Rouillon, M. Environmental arsenic, cadmium and lead dust emissions from metal mine operations: Implications for environmental management, monitoring and human health. *Environmental Research*, **2014**, 135, 296–303.
- [7] Perera, P.; Sundarabarathy, T.; Sivananthawerl, T.; Kodithuwakku, S.; Edirisinghe, U. Arsenic and Cadmium Contamination in Water, Sediments and Fish is a Consequence of Paddy Cultivation: Evidence of River Pollution in Sri Lanka. *Achievements in the Life Sciences*, **2016**, 10, 144–160.
- [8] Turner, A. Cadmium pigments in consumer products and their health risks. *Science of The Total Environment*. *Science of the Total Environment*, 2019, 657, 1409–1418.
- [9] World Health Organization (WHO), *Guidelines for Drinking Water Quality*, 4th ed., 2011. Consultado: 12-06-18. Disponible en: <https://www.who.int/ipcs/features/cadmium.pdf?ua=1>
- [10] Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano. Consultado: 12-06-18. Disponible en: http://www.digesa.minsa.gob.pe/publicaciones/ descargas/Reglamento_Calidad_Agua.pdf.
- [11] Unites States Environmental Protection Agency (EPA), *National Primary Drinking Water Standards*. Consultado: 12-06-18 Disponible en: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/cadmium-compounds.pdf>
- [12] Momodu, M.; Anyakora, C. Heavy metal contamination of ground water: the Surulere case study. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences*, **2010**, 2, 39–43.
- [13] Zhao, X.; Yao, L.; Ma, Q.; Zhou, G.; Wang, L.; Fang, Q.; Xu, Z. Distribution and ecological risk assessment of cadmium in water and sediment in Longjiang River, China:

Implication on water quality management after pollution accident. *Chemosphere*, **2018**, 194, 107-116.

[14] Bhuyan, M.; Bakar, M.; Akhtar, A.; Hossain, B.; Ali, M.; Islam, S. Heavy metal contamination in surface water and sediment of the Meghna River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **2017**, 8, 273-279.

[15] Jauasumana, M., Paranagama, A., Amarasinge, M., Fonseka, J., Wijekoon, V. Possible link of Chronic arsenic toxicity with Chronic Kidney Disease of unknown etiology in Sri Lanka. *Journal of Natural Sciences Research*. **2013**, 3(1), 64-73.

[16] Huaranga, F.; Méndez, E.; Quilcat, V.; Huaranga, F. Contaminación por metales pesados en la Cuenca del Río Moche, 1980 – 2010, La Libertad – Perú. *Scientia Agropecuaria*, **2012**, 3, 235 – 247.

[17] Autoridad Nacional del Agua (ANA). Consultado: 13-06-18. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/209912077/MONITOREO-CALIDAD-AGUA-AYAVIRI-PUCARA>.

[18] Basualdo, G. and Yacila, J. Determinacion de arsénico y cadmio en aguas del río rímac y habas cultivadas en el distrito de san mateo de huánchor de la region de lima. Tesis para obtener el Título profesional de Químico Farmacéutico, Universidad Mayor de San Marcos, **2015**, Perú.

[19] Source - International. Consultado: 12-06-18 Disponible en: <https://www.source-international.org/first-hand-data-over-the-rivers-basins-in-cerro-de-pasco-peru/?lang=en>.

[20] Reuer, M.; Bower, N.; Koball, J.; Hinostroza, E.; De la Torre, M.; Hurtado, J.; Echevarria, S. Lead, Arsenic, and Cadmium Contamination and Its Impact on Children's Health in La Oroya, Peru. *International Scholarly Research Notices*.

[21] Pourreza, N. and Mousavi, Z. Determination of cadmium by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on naphthalene–methyltrioctylammonium chloride adsorbent as tetraiodocadmiate (II) ions. *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 503, 2, 279-282.

[22] Atsumi, K.; Minami, T.; Ueda, J. Determination of cadmium in spring water by graphite-furnace atomic absorption spectrometry after coprecipitation with ytterbium hydroxide. *Analytical Science & Technology*, **2005**, 21, 647-649.

[23] Zougagh, M. Determination of cadmium in water by ICP-AES with on-line adsorption preconcentration using DPTH-gel and TS-gel microcolumns. *Talanta*. 56(4) (2002) 753–761.

[24] Mohamed, G.; Bindary, A.; Rizk, M.; Diab, M.; El-Sonbati, A.; Sadek, M. Extractive spectrophotometric method for determination of cadmium (II) in different water sources. *Journal of Molecular Liquids*, **2015**, 212, 517–523.

[25] Sun, R.; Ma, G.; Duan, X.; Sun, J. Determination of cadmium in seawater by chelate vapor generation atomic fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **2018**, 141, 22-27.

- [26] Komjarova, I. and Blust, R. Comparison of liquid–liquid extraction, solid-phase extraction and co-precipitation preconcentration methods for the determination of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in seawater. *Analytica Chimica Acta*, **2006**, 576, 221-228.
- [27] Ferreira, S.; Andrade, J.; Korn, M.; Pereira, M.; Lemos, V.; Dos Santos, W.; Medeiros, F.; Souza, A.; Ferreira, H.; Da Silva, E. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 145, 358–367.
- [28] Pourreza, N. and Ghanemi, K. Solid phase extraction of cadmium on 2-mercaptobenzothiazole loaded on sulfur powder in the medium of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and cold vapor generation–atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 178, 566–571.
- [29] Dahaghin, Z.; Mousavi, H.; Sajjadi, H. A novel magnetic ion imprinted polymer as a selective magnetic solid phase for separation of trace lead (II) ions from agricultural products, and optimization using a Box–Behnken design, *Food Chemistry*, **2017**, 237, 275-281.
- [30] Quinn, T. *Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) challenges, uses and prospects*. Edit. Nova, Polymer Science and Technology, **2017**.
- [31] Tarley, C., Corazza, M.; De Oliveira, F.; Somera, B.; Nascentes, C.; Segatelli, M. On-line micro-solid phase preconcentration of Cd²⁺ coupled to TS-FF-AAS using a novel ion-selective bifunctional hybrid imprinted adsorbent. *Microchemical Journal*, **2017**, 131, 57–69.
- [32] Tarley, C., Andrade, F.; De Oliveira, F.; Corazza, M.; De Azevedo, L., Segatelli, M. Synthesis and application of imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for Pb²⁺ determination by flow-injection thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **2011**, 703(2), 145–151.
- [33] Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F. Chemical sensors definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry*, **1991**, 63, 1247-1250.
- [34] Estévez O, Naranjo I, Hidalgo de Cisneros J, Reguera E. Evaluation of carbón paste electrodes modified with 1-furoylthioureas for the analysis of cadmium by differential pulse anodic stripping voltametry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2007**, 123, 488-494.
- [35] Roa, G.; Ramirez, m.; Romero, M.; Galicia, I. Determination of lead and cadmium using a polycyclodextrin-modified carbon paste electrode with anodic stripping voltametry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2003**, 377, 763-769.
- [36] Noval, V.; Ochoa, C.; Carriazo, J. Magnetite (Fe₃O₄): An inorganic structure with many applications for heterogeneous catalysis. *Colombian chemistry journal*, **2017**, 46, 1, 42-59.
- [37] Sayar, O., Akbarzadeh, N.; Saravani, H.; Mehranic, K.; Behbahani, A.; Moghadam, H. A novel magnetic ion imprinted polymer for selective adsorption of trace amounts of

lead (II) ions in environment samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2014**, 20, 5, 2657-2662.

[38] Aliakbari, Azam.; Amini, A.; Mehrani, K.; Moghadam, H. Magnetic ion imprinted polymer nanoparticles for the preconcentration of vanadium (IV) ions. *Microchim Acta*, **2014**, 181, 15-16.

[39] Nishide, H.; Deguchi, J.; Tsuchida, E. Chem. Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template. *Chemical Society of Japan*, **1976**, 169–174.

[40] Branger, C.; Meouche, W.; Margaillan, A. Recent advances on ion-imprinted polymers. *Reactive and Functional Polymers*, **2013**, 73, 859-875.

[41] Marestoni, L.; Sotomayor, M.; Segatelli, M.; Sartori, L.; Tarley, C. Ion imprinted polymers: fundamentals, preparation strategies and applications in analytical chemistry. *Quimica Nova* 36, **2013**, 1194–1207.

[42] Felix, C.; Silva, D.; Andrade, H.; Riatto, V.; Victor, M.; Ferreira, S. An on-line system using ion-imprinted polymer for preconcentration and determination of bismuth in seawater employing atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, **2018**, 184, 87-92.

[43] Segatelli, M.; Silva, V.; Teixeira, A.; Pagotto, I.; Teixeira, C. Tarley. Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly (ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole). *Reactive & Functional Polymers*, **2010**, 70, 325–333.

[44] Li, M.; Feng, C.; Li, M.; Zeng, Q.; Gan, Q.; Yang, H. Synthesis and characterization of a surface-grafted Cd(II) ion-imprinted polymer for selective separation of Cd(II) ion from aqueous solution. *Applied Surface Science*, **2015**, 332, 463-472.

[45] Liu Y., Chang X., Wang Sui., Guo Y., Din B., Meng S. Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd (II)-DAAB-VP) packed columns. *Analytica Chimica Acta*. **2004**, 519, 173–179.

[46] Ashkenani, H. and Taher, M. Determination of cadmium(II) using carbon paste electrode modified with a Cd-ion imprinted polymer. *Microchimica Acta*, **2012**, 178, 53–60.

[47] Chen, L.; Xu, c.; Li, J. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications. *Royal Society of Chemistry* **2011**, 40, 2922-2942.

[48] Oliveira, T.; Zanetti, M.; Gava, M.; Schwingel, E.; Santos, M.; Galunin, E.; Teixeira, C. Synthesis of novel copper ion-selective material based on hierarchically imprinted cross-linked poly (acrylamide-co-ethylene glicol dimethacrylate). *Reactive & Functional Polymers*, **2014**, 82, 72–80.

[49] Hande, H.; Samui, A.; Kulkarni, P. Highly selective monitoring of metals by using ion-imprinted polymers. *Environmental Science and Pollution Research*, **2015**, 22, 7375–7404.

- [50] Cai, X.; Li, J.; Zhang, Z.; Yang, F.; Dong, R.; Chen, L. Novel Pb²⁺ ion imprinted polymers based on ionic interaction via synergy of dual functional monomers for selective solid-phase extraction of Pb²⁺ in water samples, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2014**, 6, 305–313.
- [51] He, J.; Shang, H.; Zhang, X.; Sun, X. Synthesis and application of ion imprinting polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective adsorption of nickel ion. *Applied Surface Science*, **2018**, 428, 110-117.
- [52] Tarley, C.; Corazza, M.; Somera B.; Segatelli, M. Preparation of new ion-selective cross-linked poly (vinylimidazole-co-ethylene glycol dimethacrylate) using a double-imprinting process for the preconcentration of Pb²⁺ ions. *Journal of colloid and Interface Science*, **2015**, 450, 254-63.
- [53] Liu, M.; Sun, Y.; Na, S.; Yan, F. Selective adsorption of lead (II) from aqueous solution by ion-imprinted PEI-functionalized silica sorbent: studies on equilibrium isotherm, kinetics, and thermodynamics. *Desalination Water Treatment*, **2016**, 57, 3270–3282.
- [54] Rosatzin, T., Anderson, L., Simon, W., Mosbach, K. Preparation of Ca²⁺ selective sorbents by molecular imprinting using polymer is able ionophores. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, **1991**, 25, 1261– 1265.
- [55] Alizadeh, T.; Reza, M.; Nourozi, P.; Zare, M.; Hoseini, M. A carbon paste electrode impregnated with Cd²⁺ imprinted polymer as a new and high selective electrochemical sensor for determination of ultra-trace Cd²⁺ in water samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2011**, 657, 98–106.
- [56] Ghanei, M and Taher, M. Novel imprinted polymeric nanoparticles prepared by sol-gel technique for electrochemical detection of toxic cadmium (II) ions. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 327, 135-141.
- [57] Abu-Dalo, M.; Salam, A.; Nassory, N. Ion Imprinted Polymer Based Electrochemical Sensor for Environmental Monitoring of Copper (II). *International Journal of Electrochemistry*, **2015**, 10, 6780 – 6793.
- [58] Rajabi, H.; Shamsipur, M.; Zahedi, M.; Roushani, M. On-line flow injection solid phase extraction using imprinted polymeric nanobeads for the preconcentration and determination of mercury ions. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 259, 330-337.
- [59] Jiang, H.; Zhang, Y.; Chen, R.; Sun, M., Tong, H.; Xu, J. Preparation of ion imprinted magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for selective remediation of Pb (II). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2017**, 80, 184-191.
- [60] Bai, H.; Wang, S.; Liu, P.; Xiong, C.; Zhang, K.; Cao, Q. Electrochemical sensor based on in situ polymerized ion-imprinted membranes at graphene modified electrode for palladium determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2016**, 771, 29–36.
- [61] Dahaghin, Z.; Kilmartin, P.; Zavvar, H. Determination of cadmium (II) using a glassy carbon electrode modified with a Cd-ion imprinted polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2018**, 810, 185-190.

- [62] Song, Q.; Li, M.; Huang, L.; Wu, Q.; Zhou, Y.; Wang, Y. Bifunctional polydopamine@Fe₃O₄ core-shell nanoparticles for electrochemical determination of lead (II) and cadmium (II). *Analytica chimica acta*, **2013**, 787, 64-70.
- [63] Chapter 20 Cadmium, *Comprehensive Analytical Chemistry*, **1996**, 30, 361-376.
- [64] Devesa, V.; Vélez, D. Cadmium: Properties and Determination. *Encyclopedia of Food and Health*, **2016**, 543–549.
- [65] Vigneri, R., Malandrino, P.; Gianí, F.; Russo, M.; Vigneri, P. Heavy metals in the volcanic environment and thyroid cancer. *Molecular and Cellular Endocrinology*, **2017**, 457, 73–80.
- [66] Ramirez, A. Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. *Anales de la Facultad de Medicina de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos*, **2002**, ISSN 1025-5583, 63, 51-64.
- [67] Inthorn, D.; Nagase, H.; Isaji, Y.; Hirata, K. Removal of Cadmium from Aqueous Solution by the filamentous cyanobacterium *Tolypothrix tenuis*. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **1996**, 82, 580-584.
- [68] Shakerian, F.; Dadfarnia, S.; Shabani, A. Synthesis and application of nano-pore size ion imprinted polymer for solid phase extraction and determination of zinc in different matrices. *Food Chemistry*, **2012**, 134, 488-493.
- [69] Rezvani, S.; Darroudi, A.; Arbab, M.; Zohuri, G.; Ashraf, N. Ion imprinted polymer based potentiometric sensor for the trace determination of Cadmium (II) ions, *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10, S864-S869.
- [70] Lopes, S.; Descalzo, A.; Raimundo, I.; Orellana, G.; Moreno, M. Fluorescent ion-imprinted polymers for selective Cu (II) optosensing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2012**, 402, 3253-3260.
- [71] Singh, D.; Mishra, S. Synthesis and characterization of Fe (III)-ion imprinted polymer for recovery of Fe (III) from water samples. *Journal of Scientific & Industrial Research*, **2010**, 69, 767-772.
- [72] Tobiasz, A.; Walas, S.; Trzewik, B.; Grzybek, P.; Zaitz, M.; Gawin, M.; Mrowiec, H. Cu (II)-imprinted styrene-divinylbenzene beads as a new sorbent for Flow injection-flame atomic absorption determination of copper. *Microchemical Journal*, **2009**, 93 87-92.
- [73] Alizadeh, T.; Ganjali, M.; Zare, M. Application of an Hg²⁺ selective imprinted polymer as a new modifying agent for the preparation of a novel highly selective and sensitive electrochemical sensor for the determination of ultratrace mercury ions. *Analytica Chimica Acta*, **2011**, 689, 52–59.
- [74] Ng, S.; Narayanaswamy, R. Demonstration of a simple, economical and practical technique utilising an imprinted polymer for metal ion sensing. *Microchim Acta*, **2010**, 169, 303–311.

- [75] Li, M.; Meng, X.; Li, B.; Yuan, J.; Hu, X.; Wu, Z.; Yuan, X. A novel In (III) ion-imprinted polymer (IIP) for selective extraction of In (III) ions from aqueous solutions. *Hydrometallurgy*, **2018**, 176, 243-252.
- [76] Baghel, A.; Boopathi, M.; Singh, B.; Pandey, P.; Mahato, T.; Gutch, P.; Sekhar, K. Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper. *Biosensors and Bioelectronics*, **2007**, 22, 3326-3334.
- [77] Firouzzare, M. and Wang, Q. Synthesis and characterization of a high selective mercury (II)-imprinted polymer using novel aminothiols monomer. *Talanta*, **2012**, 101, 261-266.
- [78] Ramis, X. Estudio de la eficiencia de sistemas químicos del curado de resinas de poliéster insaturado. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, Departamento de Maquinas y motores térmicos, **1994**.
- [79] Walas, S.; Tobiasz, A.; Gawin, M.; Trzewik, B.; Strojny, M.; Mrowiec, H. Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen–Cu complex to Flow injection preconcentration and FAAS determination of copper. *Talanta*, **2008**, 76, 96–101.
- [80] Gawin, M.; Konefał, J., Trzewik, B.; Walas, S.; Tobiasz, A.; Mrowiec, H.; Witek, E. Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium (II) via flow-injection-flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **2010**, 80, 1305-1310.
- [81] Demiralay, E.; Andac, M.; Say, R.; Alsancak, G.; Denizli, A. Nickel (II)-imprinted monolithic columns for selective nickel recognition. *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, 117, 3704-3714.
- [82] Jiang, Y.; Kim, D. Effect of solvent/monomer feed ratio on the structure and adsorption properties of Cu²⁺-imprinted microporous polymer particles. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 166, 435-444.
- [83] Lesniewska, B.; Kosinska, M.; Godlewska-Zylkiewicz, B.; Zambrzycka, E.; Wilczewska, A. Selective solid phase extraction of platinum on an ion imprinted polymer for its electrothermal atomic absorption spectrometric determination in environmental samples. *Microchimica Acta*, **2011**, 175, 273-282.
- [84] Zhai, Y.; Yang, D.; Chang, X.; Liu, Y.; He, Q. Selective enrichment of trace copper (II) from biological and natural water samples by SPE using ion imprinted polymer. *Journal of Separation Science*, **2008**, 31, 1195-1200.
- [85] Otero, J.; Moreda, A.; Bermejo, P.; Martín, A. Ionic imprinted polymer for nickel recognition by using the bi-functionalized 5-vinyl-8-hydroxyquinoline as a monomer: Application as a new solid phase extraction support. *Microchemical Journal*, **2009**, 93, 225-231.
- [86] Fuchs, Y.; Soppera, O.; Haupt, K. Photopolymerization and photostructuring of molecularly imprinted polymers for sensor applications—A review. *Analytica Chimica Acta*, **2012**, 717, 7-20.

- [87] Gama, M. and Grespan, C. Molecularly imprinted polymers for bioanalytical sample preparation. *Journal of Chromatography B* Volume 1043, **2017**, 1, 107-121.
- [88] Su, X.; Li, X.; Li, J.; Liu, M.; Lei, F.; Tan, X.; Li, P.; Luo, W. Synthesis and characterization of core-shell magnetic molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and determination of Rhodamine B in food. *Food Chemistry*, **2015**, 171, 292-297.
- [89] Luo, X.; Luo, S.; Zhan, Y.; Shu, H.; Huang, Y.; Tu, X. Novel Cu(II) magnetic ion imprinted materials prepared by surface imprinted technique combined with a sol-gel process. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 192, 949- 955.
- [90] Zhang, M.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Yang, X.; Luo, L.; Chen, J.; Yao, S. Preparation of core-shell magnetic ion-imprinted polymer for selective extraction of Pb(II) from environmental samples. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 178, 443-450.
- [91] Shakerian, F.; Kim, K.; Kwon, E.; Szulejko, J.; Kumar, P.; Dadfarnia, S.; Mohammad, A. Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. *Trends in Analytical Chemistry*, **2016**, 83, 55-69.
- [92] Dam, H. and Kim, D. Selective Copper (II) Sorption Behavior of Surface-Imprinted Core-Shell-Type Polymethacrylate Microspheres. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2016**, 55, 12, 3668-3678.
- [93] Martin-Esteban, A. Molecularly imprinted polymers: new molecular recognition materials for selective solid-phase extraction of organic compounds. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **2001**, 370, 795-802.
- [94] Daniel, S.; Prabhakara, P.; Prasada, T. Investigation of different polymerization methods on the analytical performance of palladium (II) ion imprinted polymer materials. *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 536, 197-206.
- [95] Poursharifi, M. and Moghimi, A. Determination of cadmium (II) using Cd(II)-imprinted nano diazoaminobenzene-vinylpyridine copolymers. *Asian Journal of Chemistry*, **2012**, 24, 4563-4568.
- [96] Birlik, E.; Ersöz, A.; Açıkkalp, E.; Denizli, A.; Say, R. Cr(III)-imprinted polymeric beads: sorption and preconcentration studies. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 140, 110-116.
- [97] Singh, D. and Mishra, S. Synthesis, characterization and removal of Cd(II) using Cd (II)-ion imprinted polymer. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 164, 1547-1551.
- [98] Pérez, N. and Mayes, A. Comparative study of imprinted polymer particles prepared by different polymerisation methods. *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 504, 15-21.
- [99] Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., He, H. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*, **2016**, 123, 239-258.

- [100] Tseng, R., Wu, F., Juang, R. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2010**, 41, 661-669.
- [101] Iftikhar, A.; Bhatti, H.; Hanif, M.; Nadeem, R. Kinetic and thermodynamic aspects of Cu (II) and Cr (III) removal from aqueous solutions using rose wastebiomass. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 161, 941–947.
- [102] Ho, Y., McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **1999**, 34, 451–465.
- [103] W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska, Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2009**, 152, 2–13.
- [104] Limousin, G., Gaudet, J., Charlet, J., Szenknect, S.; Barthes, V.; Krimissa, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, **2007**, 22, 249–275.
- [105] Zhu, F.; Li, L.; Xin, J. Selective adsorption behavior of Cd(II) ion imprinted polymers synthesized by microwave-assisted inverse emulsion polymerization: Adsorption performance and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, **2017**, 321, 103–110.
- [106] Daniel, S.; Babu, P.; Rao, T. Preconcentrative separation of Palladium (II) using palladium (II) ion-imprinted polymer particles formed with different quinoline derivatives and evaluation of binding parameters based on adsorption isotherm models. *Talanta*, **2005**, 65, 441–452.
- [107] Rao, P.; Kala, R.; Daniel S. Review Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 578, 105–116.
- [108] Ghanei, M. and Taher, M. Magnetic silver(I) ion-imprinted polymeric nanoparticles on a carbon paste electrode for voltammetric determination of silver(I). *Microchim Acta*, **2017**, 184, 1961-1699.
- [109] Luo, X.; Huang, W.; Shi, Q.; Xu, W.; Luan, Y.; Yang, Y.; Wang, H.; Yang, W. Electrochemical sensor based on lead ion-imprinted polymer particles for ultra-trace determination of lead ions in different real samples. *RSC Advances*, **2017**, 26.
- [110] Abu, M.; Salam, A.; Nassory, N. Ion Imprinted Polymer Based Electrochemical Sensor for Environmental Monitoring of Copper (II). *International Journal of Electrochemical Science*, **2015**, 10, 6780-6793.
- [111] Climent, V., & Feliu, J. Cyclic Voltammetry. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. **2018**, 48-74
- [112] Scott, K. Electrochemical principles and characterization of bioelectrochemical systems. *Microbial Electrochemical and Fuel Cells*, **2016**, 29–66.
- [113] Garritz A. Historia de la química cuántica. *Educacion Química*. **2014**, 25, 170–175.

- [114] Brian, T.; Sutcliffe, R.; Guy Woolley. Atoms and Molecules in Classical Chemistry and Quantum Mechanics, *Philosophy of Chemistry*, **2012**, 387-426.
- [115] Roy, K.; Kar, S.; Das, R. Chapter 5 - Computational Chemistry. Understanding the Basics of QSAR for Applications in Pharmaceutical Sciences and Risk Assessment, **2015**, 151-189.
- [116] Foresman, J. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Gaussian In. Pittsburgh, PA. **1996**.
- [117] Groß A. Computational Modeling of Electrocatalytic Reactions. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, **2018**, 455-465.
- [118] Mammino L. Incorporating information on green chemistry into theoretical chemistry courses. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2018, 13, 76-80.
- [119] Lewars E. Computational chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. 2nd Edition. Springer, New York, **2011**.
- [120] Royal, K.; Kar, S.; Nayaran, R. Chapter 5: Computational Chemistry. Understanding the Basics of QSAR for Applications in Pharmaceutical Sciences and Risk Assessment, **2015**, 151-189.
- [121] Ramachandran, K.; Deepa, G.; Namboori, K. Computational Chemistry and Molecular Modeling Principles and Applications. Springer Verlag Berlin Heidelberg, **2008**.
- [122] Pidko, E.; Hensen, E. Chapter 3: Computational Chemistry of Zeolite Catalysis. *Zeolites and Zeolite-Like Materials*, **2016**, 111-135.
- [123] Lenhard, J. Disciplines, models, and computers: The path to computational quantum chemistry. *Studies in History and Philosophy of Science*. 2014, 48, 89-96.
- [124] Garcia, L.; Skylaris, C. Chapter 8 - DFT modeling of metallic nanoparticles. *Frontiers of Nanoscience*, **2018**, 12, 239-293.
- [125] Pacific Northwest National Laboratory. Consultado: 16-11-18. Disponible en: <http://www.nwchem-sw.org/images/Pw-lecture.pdf>.
- [126] Piletsky, S.; Karim, E.; Piletska, C.; Day, K.; Freebairn, W.; Legge, C, Turner, A. Recognition of ephedrine enantiomers by molecularly imprinted polymers designed using a computational approach. *Analyst*, **2001**, 126, 1826-1830.
- [127] Moura, S.; Fajardo, L.; Cunha, L.; Taboada, S.; Correto, M.; Ferrão, L.; Pividori, M. Theoretical and experimental study for the biomimetic recognition of levothyroxine hormone on magnetic molecularly imprinted polymer. *Biosensors and Bioelectronics*, **2018**, 107, 203-210.
- [128] Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry*, **2004**, 25, 1463-1473.

- [129] Bhaskarapillai, A.; Chandrac, S.; Sevilimedub, N.; Sellergren, B. Theoretical investigations of the experimentally observed selectivity of a cobalt imprinted polymer. *Biosensors and Bioelectronics*, **2009**, 25, 558-562.
- [130] Yilmaz, V.; Arslan, Z.; Hazer, O.; Yilmaz, H. Selective solid phase extraction of copper using a new Cu (II)-imprinted polymer and determination by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). *Microchemical Journal*, **2014**, 114, 65–72.
- [131] Yilmaz, V.; Yilmaz, H.; Arslan, Z.; Leszczynski, J. Novel Imprinted Polymer for the Preconcentration of Cadmium with Determination by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. *Analytical Letters*, **2017**; 50, 482-499.
- [132] ICH Topic Q 2 (R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology. Disponible en: https://www.ema.europa.eu/en/documents/scientific-guideline/ich-q-2-r1-validation-analytical-procedures-text-methodology-step-5_en.pdf.
- [133] International Organization for Standardization (ISO). ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Disponible en: <https://www.iso.org/standard/66912.html>.
- [134] Instituto Nacional de Calidad (INACAL). Directriz para la validación de métodos de ensayo. Disponible en: https://www.inacal.gob.pe/repositorioaps/data/1/1/5/jer/boletinmetrologia/files/GUIA%20-%20incertidumbre%20_pisco%202019-07-09.pdf
- [135] International Organization for Standardization (ISO). ISO 5725-2:2019. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. Disponible en: <https://www.iso.org/standard/69419.html>
- [136] Instituto Nacional de Calidad (INACAL). Vocabulario Internacional de Metrología Conceptos fundamentales y generales. Disponible en: <https://www.inacal.gob.pe>.
- [137] Eurachem - a focus for analytical chemistry in Europe. Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas. Disponible en: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1_ES.pdf
- [138] Burea International des Poids et Mesure (BIPM). Evaluation of measurement data - Supplement 2 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)” - Extension to any number of output quantities. Disponible en: https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_102_2011_E.pdf.
- [139] Instituto Nacional de Calidad (INACAL). Guía para la estimación de la incertidumbre de las mediciones de los parámetros físico-químicos del pisco. Disponible en: https://www.inacal.gob.pe/repositorioaps/data/1/1/5/jer/boletinmetrologia/files/GUIA%20-%20incertidumbre%20_pisco%202019-07-09.pdf
- [140] Walker, M.; Harvey, A.; Sen, A.; Dessent, C. Performance of M06, M06-2X, and M06-HF Density Functionals for Conformationally Flexible Anionic Clusters: M06 Functionals Perform Better than B3LYP for a Model System with Dispersión and Ionic

Hydrogen-Bonding Interactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2013**, 117, 12590-12600.

[141] Rice, E., Baird, R., Eaton, A., Clesceri, L. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, **2012**, 3-9-3-12.

[142] Cheng, Y., Nie, J., Li, J., Liu, H., Yan, Z., Kuang, L. Synthesis and characterization of core-shell magnetic molecularly imprinted polymers for selective recognition and determination of quercetin in apple samples. *Food Chemistry*, **2019**, 287, 100-106.

[143] Middelmeer, G.; Dubruel, P.; Saeger, S. Characterization of MIP and MIP functionalized surfaces: current state-of-the-art. *Trends in Analytical Chemistry*, **2016**, 76, 71-85.

[144] Salinas-Torres, D., Huerta, F., Montilla, F., & Morallón, E. Study on electroactive and electrocatalytic surfaces of single walled carbon nanotube-modified electrodes. *Electrochimica Acta*, **2011**, 56(5), 2464–470.

[145] Konopka, S.; McDuffie, B. Diffusion coefficients of Ferri- and Ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry. *Analytical Chemistry*, **1970**, 42(14), 1741-1746.

[146] Eurolab España Eurachem. La Adecuación Al Uso de Los Métodos Analíticos Una Guía de Laboratorio Para Validación de Métodos y Temas relacionados. Disponible en: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_e

[147] Standard International Organization. ISO/IEC 17025 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración, **2017**.

[148] E. Wierzbicka, G. Sulka. Nanoporous spongelike Au–Ag films for electrochemical epinephrine sensing. *J. Electroanal. Química*. 762, **2016**, 43–50. doi: 10.1016/j.jelechem.2015.12.013.

[149] H. Madhuchandra, B. E. Swamy, Electrochemical Determination of Adrenaline and Uric acid at 2-Hydroxybenzimidazole Modified Carbon Paste Electrode Sensor: A Voltammetric study. *Mat. Sci. Energy Technol.* 3, **2020**, 464-471. doi: 10.1016/j.mset.2020.02.006.

[150] Liang, X; Xu, Y.; Sun, G.; Wang, L.; Sun, Y.; Qin, X. Preparation, characterization of thiol-functionalized silica and application for sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺. *Colloids Surfaces A Physicochem.*, **2009**, 349, 61–68.

[151] Zhang, N. and Hu, B. Cadmium (II) imprinted 3-mercaptopropyltrimethoxysilane coated stir bar for selective extraction of trace cadmium from environmental water samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Analytica Chimica Acta*, **2012**, 723, 5460.

[152] Wang, J. and Liu, F. Synthesis and application of ion-imprinted interpenetrating polymer network gel for selective solid phase extraction of Cd²⁺. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 242, 117–126.

- [153] Duan, J.; Li, X.; Zhang, C. The synthesis and adsorption performance of polyamine Cu²⁺ imprinted polymer for selective removal of Cu²⁺. *Polymer Bulletin*, **2017**, 74 (9), 3487–3504.
- [154] Zhang, L.-J., Cao, L.-Q., Wang, X.-H., & Wang, J.-D. Preparation of the thermosensitive metal ion imprinted polymer in supercritical carbon dioxide: application in the selective recognition of copper (II). *Polymers for Advanced Technologies*, **2011**, 23(8), 1174–1180.
- [155] Tarley, C.; Nascimento, F.; Santana, H.; Mozorin, D.; Alberto, L.; Gava, M. Ion-imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for selective extraction of Pb (II): Characterization and metal adsorption kinetic and thermodynamic studies. *Reactive and Functional Polymers*, **2012**, 72(1), 83–91.
- [156] Nacano, L.; Segatelli, M.; Tarley, C. Selective sorbent enrichment of nickel ions from aqueous solutions using a hierarchically hybrid organic-inorganic polymer based on double imprinting concept. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2010**, 21, 419–430.
- [157] Zulfikar, M.; Mohammad, A.; Kadhum, A.; Hilal, N. Synthesis and characterization of poly (methyl methacrylate) /SiO₂ hybrid membrane. *Materials Science and Engineering: A*, **2007**, 452-453, 422-6.
- [158] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J. Rodriguez, F., Rouquerol, J., & Sing, K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **2015**, 87(9-10).
- [159] Dahaghin, Z., Mousavi, H. Z., & Boutorabi, L. Application of magnetic ion-imprinted polymer as a new environmentally-friendly nonocomposite for a selective adsorption of the trace level of Cu (II) from aqueous solution and different samples. *Journal of Molecular Liquids*, **2017**, 243, 380–386.
- [160] Xie, C., Wei, S., Chen, D., Lan, W., Yan, Z., & Wang, Z. Preparation of magnetic ion imprinted polymer with waste beer yeast as functional monomer for Cd(II) adsorption and detection. *RSC Advances*, **2019**, 9(41), 23474–23483.
- [161] Zhou, Z., Kong, D., Zhu, H., Wang, N., Wang, Z., Wang, Q., Liu, W., Li, Q., Zhang, W., Ren, Z. Preparation and adsorption characteristics of an ion-imprinted polymer for fast removal of Ni (II) ions from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **2018**, 341, 355–364.
- [162] Pandurangachar, M.; Kumara, B.; Chandrashekar, B.; Gilbert, O.; Reddy, S.; Sherigara, B. Electrochemical Investigations of Potassium Ferricyanide and Dopamine by 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoro borate Modified Carbon Paste Electrode: A Cyclic Voltammetric Study. *International Journal of Electrochemical Science*, **2010**, 5, 1187 – 1202.
- [163] Mundinamani, S.; Rabinal, M. Cyclic Voltammetric Studies on the Role of Electrode, Electrode Surface Modification and Electrolyte Solution of an Electrochemical Cell. *Journal of Applied Chemistry*, **2014**, 7(2), 45-52.

- [164] Marino, G., Bergaminl, M., Teixeira, M., & Cavalheiro, E. Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalized amorphous silica in the cadmium determination in a differential pulse anodic stripping voltammetric procedure. *Talanta*, **2003**, 59(5), 1021–1028.
- [165] Shamsa, E. & Torabi, R. Determination of nanomolar concentrations of cadmium by anodic-stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with zirconium phosphated amorphous silica. *Sensors and Actuators B*, **2006**, 117, 86–92.
- [166] Roushani, M., Valipour, A., & Saedi, Z. Electroanalytical sensing of Cd²⁺ based on metal–organic framework modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2016**, 233, 419–425.
- [167] Chen, G., Hao, X., Li, B., Luo, H., & Li, N. Anodic stripping voltammetric measurement of trace cadmium at antimony film modified sodium montmorillonite doped carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2016**, 237, 570–574.
- [168] Coelho, M., De Oliveira, H., De Almeida, F., Borges, K., Tarley, C. & Pereira, A. Development of carbon paste electrode modified with cadmium ion-imprinted polymer for selective voltammetric determination of Cd²⁺. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **2017**, 97(14-15), 1378–1392.
- [169] Sulistyaningsih, T.; Santosa, J.; Siswanta, D.; Rusdiarso, B. Synthesis and Characterization of Magnetites Obtained from Mechanically and Sonochemically Assisted Co-precipitation and Reverse Co-precipitation Methods. *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing*, **2017**, 5 (1), 16-19.
- [170] Lu, F.; Sun, M.; Fan, L.; Qiu, H.; Li, X.; Luo, C. Flow injection chemiluminescence sensor based on core–shell magnetic molecularly imprinted nanoparticles for determination of chrysoidine in food samples, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2012**, 173, 591–598.
- [171] Kong, X.; Gao, R.; He, X.; Chen, L.; Zhang, Y. Synthesis and characterization of the core–shell magnetic molecularly imprinted polymers (Fe₃O₄@MIPs) adsorbents for effective extraction and determination of sulfonamides in the poultry feed. *Journal of Chromatography A*, **2012**, 1245, 8– 16.
- [172] Men, H.; Liu, H.; Zhang, Z.; Huang, J.; Zhang, J.; Zhai, Y.; Li, L. Synthesis, properties and application research of atrazine Fe₃O₄@SiO₂ magnetic molecularly imprinted polymer. *Environmental Science and Pollution Research*, **2012**, 19(6), 2271–2280.
- [173] Apesteguy, J.; Kurlyandskaya, G.; De Celis, J.; Safronov, A.; Schegoleva, N. Magnetite nanoparticles prepared by co-precipitation method in different conditions. *Materials Chemistry and Physics*, **2015**, 161, 243-249.
- [174] Jordán, D.; González, D.; Laura, D.; León, H.; Montebancho, E.; Gutarra, A.; Avilés, L. Detection of magnetic moment in thin films with a home-made vibrating sample magnetometer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2018**, 456, 56-61.

- [175] Alvear, D.; Galeas, S.; Guerrero, V.; Debut, A. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Magnetita. *Revista Politécnica*, **2017**, 39 (2).
- [176] Baker, I. 8 - Magnetic nanoparticle synthesis. *Nanobiomaterials Nanostructured Materials for Biomedical Applications*, **2018**, 197-229.
- [177] Pan, S.; Shen, H.; Zhou, L.; Chen, X.; Zhao, Y.; Cai, M.; Jin, M. Controlled synthesis of pentachlorophenol-imprinted polymers on the surface of magnetic graphene oxide for highly selective adsorption. *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2, 15345-15356.
- [178] Abbas, M.; Parvatheeswara, B.; Naga, S.; Takahashi, M.; Kim, C. Synthesis of high magnetization hydrophilic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles in single reaction-surfactantless polyol process. *Ceramics International*, **2013**, 39, 7605-7611.
- [179] Petcharoen, K., and Sirivat, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering: B*, **2012**, 177(5), 421–427.
- [180] Lu, Y.; Guo, H.; Mao, H.; Xiong, X.; Liu, Y.; Li, Y. Preparation of core-shell magnetic molecularly imprinted polymer nanoparticle for the rapid and selective enrichment of trace diuron from complicated matrices. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2019**, 177, 66–76.
- [181] Gao, D.; Wang, D.; Fu, Q.; Wang, L.; Zhang, K.; Yang, F.; Xia, Z. Preparation and evaluation of magnetic molecularly imprinted polymers for the specific enrichment of phloridzin. *Talanta*, **2018**, 178, 299-307.
- [182] Chen, F.; Xie, X.; Shi, Y. Magnetic molecularly imprinted polymer for the selective extraction of sildenafil, vardenafil and their analogs from herbal medicines. *Talanta*, **2013**, 115, 482-489.
- [183] Grandi, S.; Magistris, A.; Mustarelli, P.; Quartarone, E.; Tomasi, C.; Meda, L. Synthesis and characterization of SiO_2 -PEG hybrid materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2006**, 352, 273-280.
- [184] Uzuriaga, R.; Khan, S.; Wong, A.; Picasso, G.; Pividori, M.; Taboada, M. Magnetically separable polymer (Mag-MIP) for selective analysis of biotin in food samples. *Food Chemistry*, **2016**, 190, 460-467.

ANEXOS

ANEXO 1: Preparación de las nanopartículas magnéticas (Fe₃O₄) y su modificación.

- **Síntesis de la Fe₃O₄ por el método de coprecipitación**

La síntesis de las nanopartículas magnéticas se realizó mediante el método de coprecipitación. Para esta síntesis se siguió la metodología empleada por Sulistyaningsih et al. [169], para ello se pesó 4.0530 g de FeCl₃.6H₂O y 2.7802 g de FeSO₄.7H₂O (relación molar Fe³⁺: Fe²⁺ = 1.5:1) y luego cada sal fue disuelta con 40 mL de H₂O ultrapura Milli-Q en atmósfera inerte bajo agitación constante (300rpm). Ambas soluciones fueron mezcladas en un vaso precipitado. Se adicionó aproximadamente 10 mL de NH₄OHcc a la mezcla, el cual permitió alcanzar un pH = 11, luego se llevó a una temperatura de 50° C por 3 h, inmediatamente después de la adición de NH₄OH se evidenció la aparición de un precipitado negro el cual corresponde a la formación de magnetita. Finalmente; el producto (sólido negro) fue lavado con agua ultrapura Milli-Q hasta alcanzar un pH neutro y separado con la ayuda de un imán, se secó a 60°C, trituró y tamizó.

- **Síntesis de Fe₃O₄@SiO₂ y su modificación con MPS (Fe₃O₄@SiO₂C=C)**

La síntesis de Fe₃O₄ @ SiO₂ se realizó siguiendo la metodología descrita por Lu et al. [170]. Se dispersó 300 mg de nanopartículas magnéticas, obtenidas en la etapa anterior, en 4 mL de H₂O Milli-Q y 40 mL de etanol, luego esta mezcla fue homogenizada mediante vibración ultrasónica por 15 min. Después, se añadió 5 mL de NH₄OH y 2 mL de TEOS bajo agitación mecánica continua (300rpm) y se dejó reaccionar durante 12 h. En esta etapa se formó una capa de sílice sobre la superficie de las nanopartículas de magnetita por medio de hidrólisis y condensación de TEOS. Finalmente, el producto obtenido (Fe₃O₄@SiO₂) se recuperó por separación magnética con un imán de neodimio, se lavó con H₂O Milli-Q hasta alcanzar un pH neutro, se secó a 60° C, molió y tamizó.

Para la modificación del producto Fe₃O₄@SiO₂ con MPS [170-171], se pesó 250 mg del producto anterior y se dispersó en 50 mL de tolueno que contenía 5 ml de MPS. La mezcla se dejó reaccionar por 12 h en atmósfera de N₂. Finalmente, el producto modificado se separó con la ayuda de un imán externo, se realizó lavados sucesivos con etanol-agua y se secó a 60° C.

- **Síntesis de los materiales $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHPs$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHPs$**

La síntesis de los materiales magnéticos ($\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHPs$) se realizó empleando la misma metodología descrita en la sección 9.3, pero en presencia de la magnetita modificada (200 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2C=C$). Para el caso de los materiales no impresos tanto los NIHPs como los $\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHPs$, estas fueron sintetizadas en ausencia del ion metálico (Cd^{2+}).

En la tabla A1 se muestran la lista de los materiales magnéticos obtenidos y en la figura A1 se presenta el diagrama de flujo del proceso empleado para la síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHPs$.

Tabla A1. Lista de los materiales magnéticos sintetizados.

Nombre	Descripción
$\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHP-VIN-AMP$	Fe_3O_4 revestida con polímero híbrido impreso: monómero VIN y organosilano AMP.
$\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHP-VIN-AMP$	Fe_3O_4 revestida con polímero híbrido no impreso: monómero VIN y organosilano AMP.
$\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHP-VIN-MP$	Fe_3O_4 revestida con polímero híbrido impreso: monómero VIN y organosilano MP.
$\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHP-VIN-MP$	Fe_3O_4 revestida con polímero híbrido no impreso: monómero VIN y organosilano MP.

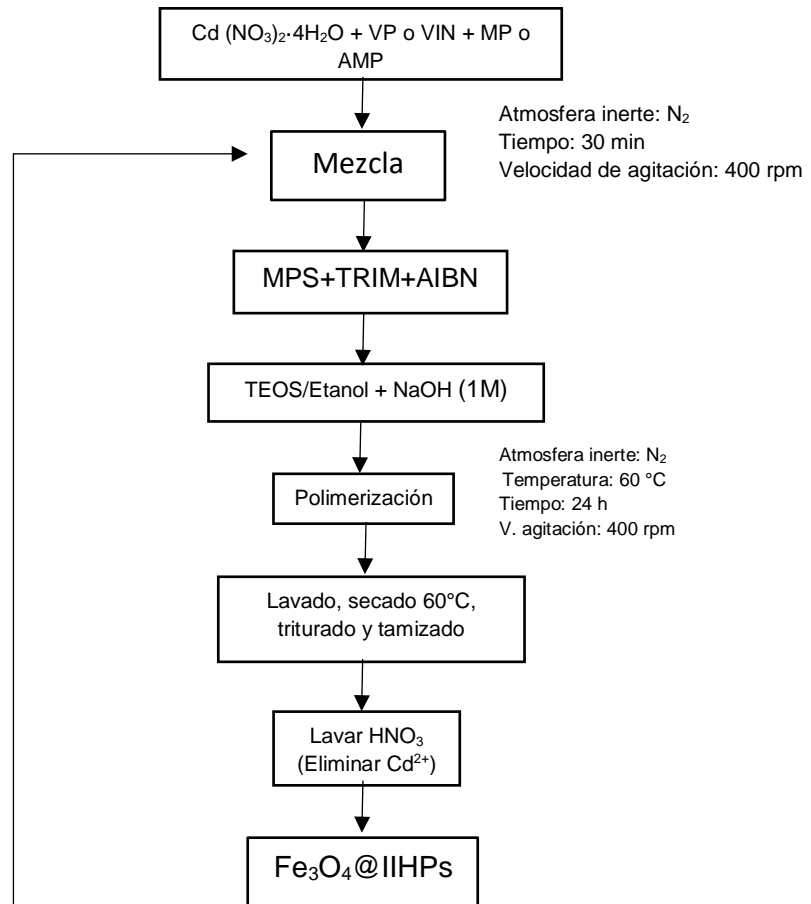
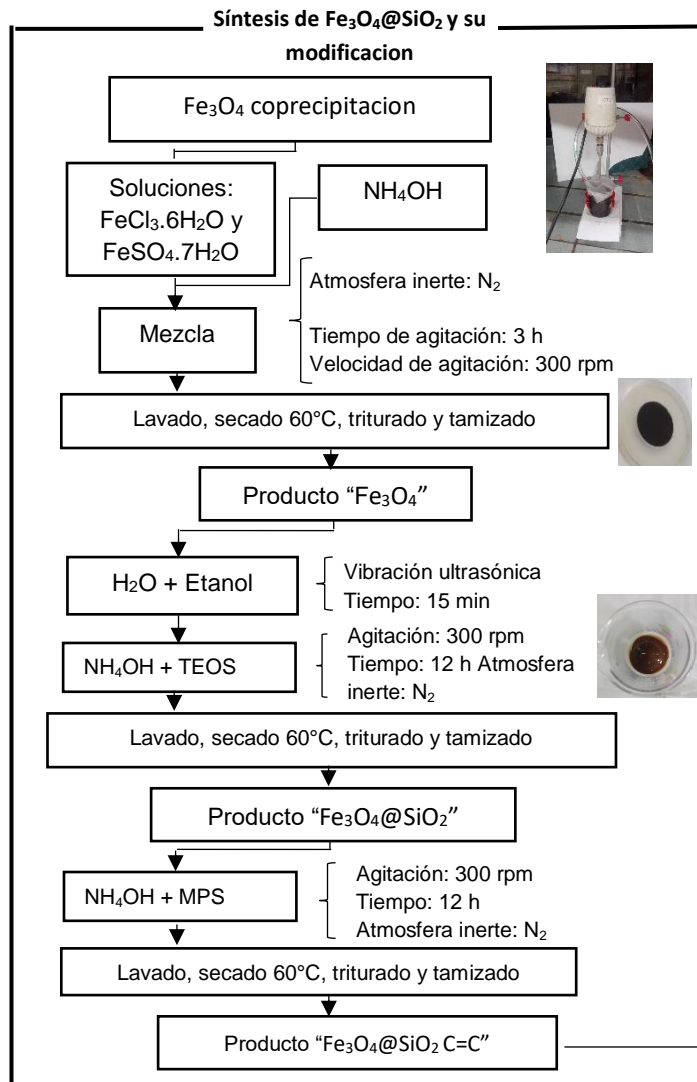


Figura A1. Diagrama de flujo del proceso empleado para la síntesis de Fe₃O₄@IIHPs.

ANEXO 2: Metodología empleada para la caracterización de las nanopartículas magnéticas (Fe₃O₄) y su modificación.

- **Análisis por difracción de rayos X (XRD)**

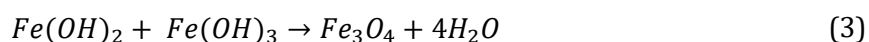
El análisis por difracción de rayos X permitió determinar la estructura cristalina de los materiales. Para este análisis se empleó un difractómetro de la marca Bruker, modelo D2 PHASER, que se encuentra ubicado en el Laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la UNI (2do piso). Se empleó un generador de rayos X a 30 kV y 10 mA, con una fuente de radiación de CuK α = 1.5406 Å con filtro de Ni. Los difractogramas fueron registrados en el intervalo angular (2θ) de 10-90°, a una velocidad de 1°/min [31, 172-173]. Para cada ensayo se utilizó aproximadamente 200 mg de muestra.

- **Análisis de las propiedades magnéticas (Magnetómetro de muestra vibrante -VSM)**

Se empleó la técnica magnetometría de muestra vibratoria (VSM) para estudiar las propiedades magnéticas de los materiales sintetizados, para lo cual se empleó un equipo de VSM implementado por el laboratorio de Física de la Facultad de Ciencias de la UNI [174]. Las muestras se colocaron en una pequeña capsula, luego fueron introducidas en el extremo de una varilla de vidrio de 5 mm de diámetro unida a la membrana del altavoz. Posteriormente el porta-muestra y la varilla fueron colocadas entre dos bobinas, donde el número de vueltas de cada bobina se determinaron a través del voltaje inducido producido por el campo magnético externo. El campo magnético fue detectado y medido por una sonda transversal de Hall conectada a un transductor magnético LOBALMAG modelo TMAGV2 y la recopilación de datos se realizó utilizando el lenguaje de programación Python [174].

ANEXO 3: Resultados de la síntesis y caracterización de las nanopartículas magnéticas (Fe₃O₄) y su modificación.

Se obtuvieron las nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) mediante el método de coprecipitación empleando la metodología descrita por Sulistyaningsih et al. [169], y de acuerdo al diagrama de Pourbaix la formación de la magnetita se produce a pH=11, por tal motivo se añadió 10 mL de NH₄OH durante la síntesis. Asimismo, las reacciones involucradas durante la síntesis por co-precipitación se representan mediante las siguientes ecuaciones:



Las nanopartículas magnéticas obtenidas presentaron una coloración negruzca con un rendimiento de 77.12 %, con un tamaño promedio de nanopartícula de Fe₃O₄ de 15.21 ± 1.33 nm, la cual fue obtenido por SEM. Tanto el rendimiento como el tamaño de las Fe₃O₄ se ven influenciada por varios factores según mencionan Alvear et al. [175], Baker [176] y Apesteguy et al. [173], dentro de estos factores se consideran la velocidad de agitación, tiempo de reacción, temperatura, pH del medio, la relación entre Fe²⁺/Fe³⁺ y el medio de reacción (etanol, agua, etanol-agua), por ende, durante la síntesis es necesario controlar todos estos factores.

La primera modificación de la magnetita con TEOS generó un revestimiento de sílice alrededor de la nanopartícula de magnetita, esta formación se llevó a cabo través de hidrólisis y condensación de TEOS. La segunda modificación sobre la superficie de Fe₃O₄@SiO₂ se realizó mediante la adición de MPS, el cual le permitió incorporar grupos C=C y C-H, la presencia de estos grupos facilitaron la modificación y polimerización sobre la superficie de la Fe₃O₄ recubierta, obteniéndose de esta manera los materiales magnéticos (Fe₃O₄@IIHPs y Fe₃O₄@NIHPs). Estas modificaciones disminuyen la atracción del dipolo magnético entre las nanopartículas de magnetita, ocasionando un incremento de la dispersión de la magnetita. En cuanto a su apariencia física de las nanopartículas modificadas, estos materiales mostraron un cambio de coloración de negro (Fe₃O₄) a marrón (Fe₃O₄@SiO₂ y Fe₃O₄@SiO₂C=C). Finalmente, los materiales magnéticos se recubrieron en la superficie de Fe₃O₄@SiO₂C=C mediante un proceso de polimerización similar a los otros materiales no magnéticos. Todos los materiales magnéticos mostraron una coloración parduzca (sólido) debido a la presencia de la

magnetita. La representación gráfica del proceso de síntesis y la adsorción selectiva de los materiales magnéticos se muestran en la figura A2.

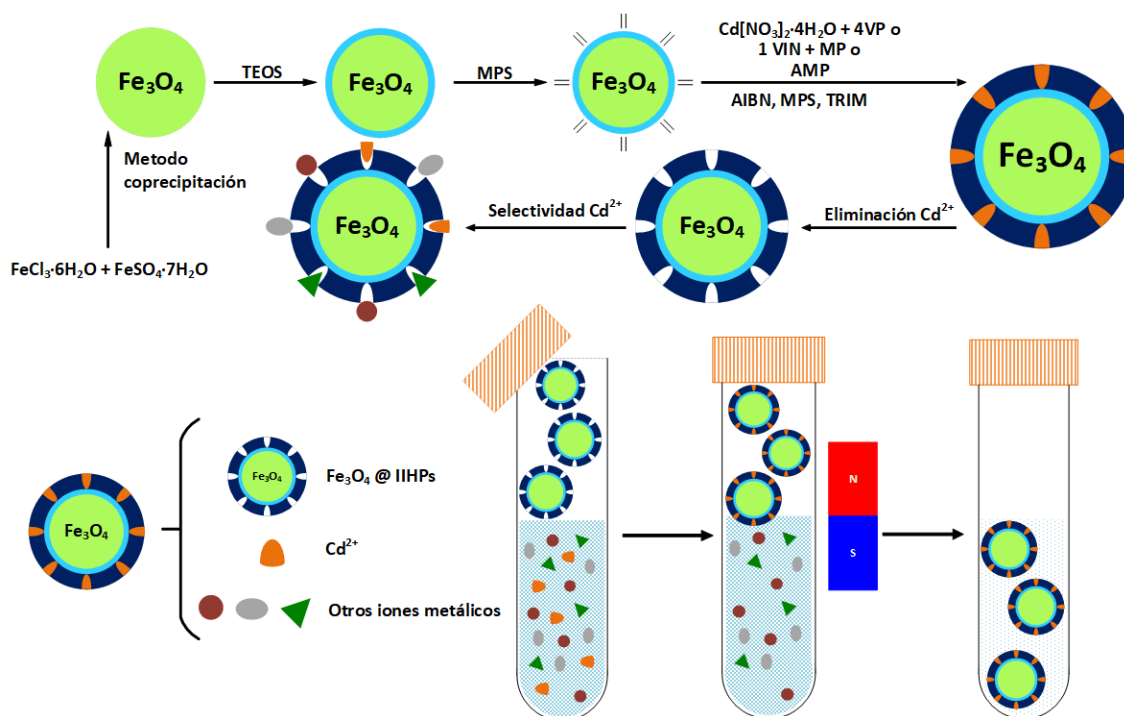


Figura A2. Representación gráfica del proceso de síntesis y adsorción de los materiales magnéticos $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHPs$.

- **Análisis por difracción de rayos X (XRD)**

La magnetita sintetizada por co-precipitación presentó una alta cristalinidad (Figura A3), la cual fue disminuyendo con la modificación de SiO_2 -MPS. En la figura 3b se muestra el difractograma de la Fe_3O_4 obtenido en este trabajo, en la cual se observa 7 picos característicos ubicados a valores de 2θ de 30.19° , 35.65° , 43.38° , 53.83° , 57.18° , 62.90° y 74.18° , las cuales corresponden a los planos 220, 311, 400, 422, 511, 440 y 533, respectivamente. Dicho difractograma al ser comparada con reportes bibliográficos [169, 173], correspondería a una estructura tipo espinela inversa cúbica de la Fe_3O_4 . Asimismo, al comparar el difractograma de la Fe_3O_4 obtenido por Pan et al. [177] (Figura A3a) con el difractograma obtenido en este trabajo se observó que no existe diferencias significativas, indicando una correcta síntesis de la Fe_3O_4 .

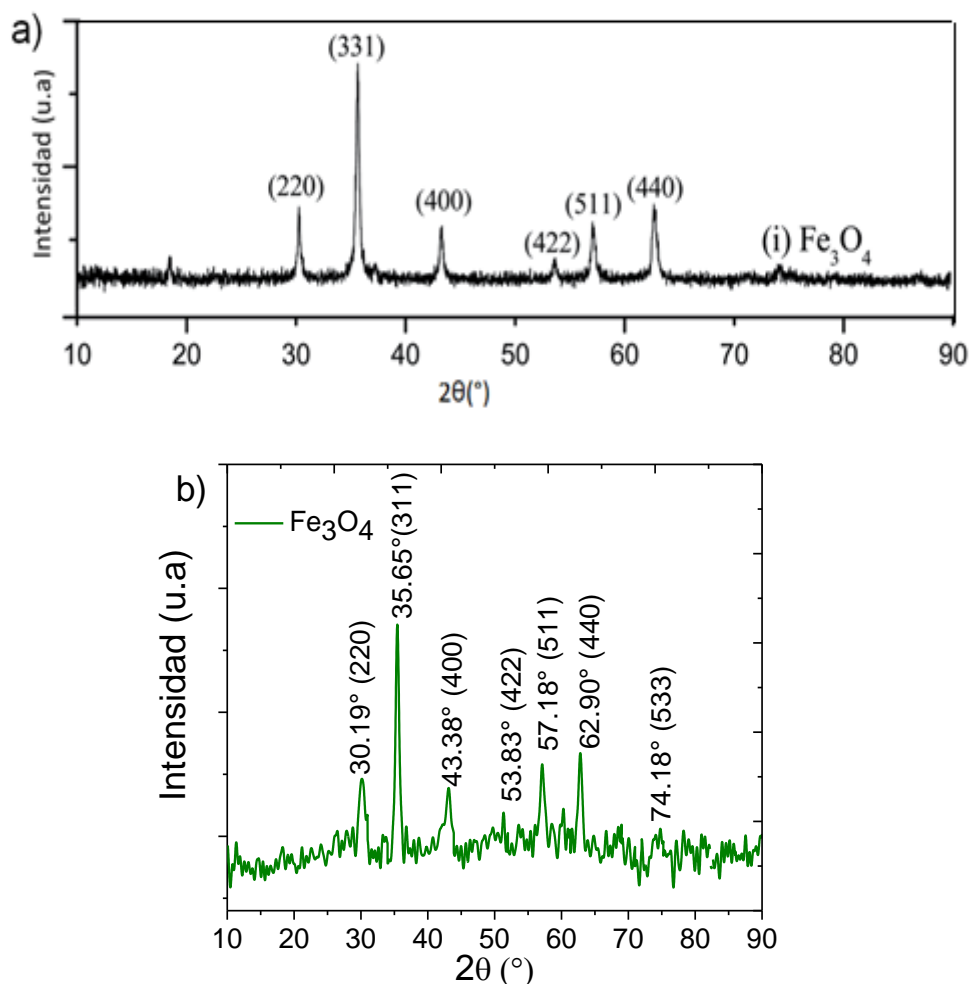


Figura A3. Difractograma de la Fe₃O₄ con sus respectivos índices de Miller (hkl). a) Reportado por Pan et al. [177] y b) Obtenido en este trabajo.

Por otro lado, se realizó la comparación de los difractogramas de los materiales Fe₃O₄ y Fe₃O₄@SiO₂C=C (Figura A4), con la finalidad de observar cambios en la estructura de la Fe₃O₄ después de su modificación. Al comparar de los difractogramas de la magnetita modificada con TEOS (Fe₃O₄@SiO₂) y MPS (Fe₃O₄@SiO₂C=C), no se lograron observar cambios en el patrón cristalográfico de la magnetita, indicando que no hubo cambios en su estructura interna, sin embargo, se evidenció la presencia de un pequeño hombro alrededor de 2θ=20° C, la cual está relacionada con el SiO₂ según lo menciona Kong et al. [171].

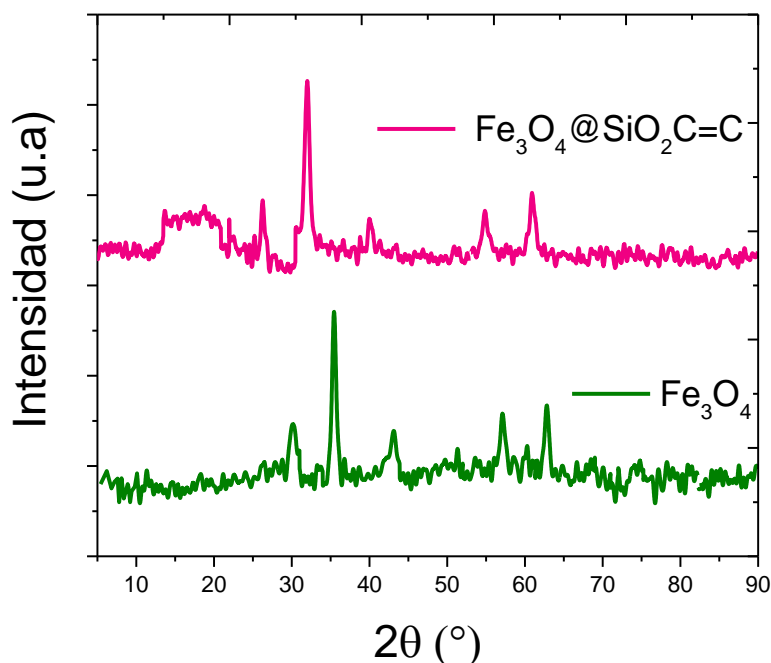
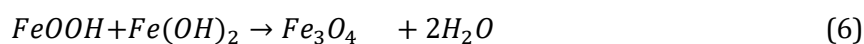
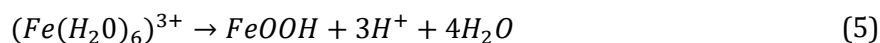


Figura A4. Comparación de los difractogramas de los materiales sintetizados: Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}=\text{C}$.

- **Análisis por espectroscopía Infrarroja (FTIR)**

Se realizó el análisis de FTIR para identificar los grupos funcionales presentes en los materiales, se evaluó los cambios estructurales en la magnetita y sus modificaciones, así como en los materiales magnéticos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{IIHPs}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NIHPs}$.

Los espectros de la magnetita y sus modificados presentaron los siguientes resultados (Figura A5): en el espectro de la Fe_3O_4 se observaron 3 bandas, una banda intensa alrededor de 558 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace Fe-O [50, 178], una banda de absorción débil a 1634 cm^{-1} atribuida a la deformación del enlace O-H-O y una banda ancha e intensa entre $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento del enlace O-H del agua adsorbida sobre la superficie de magnetita [169, 178] u otros productos intermedios involucrados durante el proceso de coprecipitación según menciona Petcharoen et al. [179], dichos productos se forman mediante las siguientes reacciones:



En la modificación de la magnetita con SiO_2 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$), se observaron varias bandas, siendo las bandas más importantes a 1091, 935 y 785 cm^{-1} correspondiente al estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-Si [180-182] y la banda a 558 cm^{-1} fue asociada a la vibración del enlace Fe-O de la Fe_3O_4 , estos resultados confirmarían una correcta cubierta de la Fe_3O_4 con SiO_2 . En el espectro de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ modificada con MPS (Figura A5), a diferencia de los grupos presentes en los espectros anteriores, se observaron una pequeña banda del enlace C=C a 1698 cm^{-1} [130] y otra banda alrededor de 2950 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace C-H del grupo metilo del MPS [151], estas dos señales indicaron una modificación exitosa sobre la superficie de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ con el grupo vinilo. En la tabla A2 se resumen las señales más representativas de la magnetita y sus modificaciones, así como de los materiales magnéticos.

Por último, la figura A6 muestra los espectros de los materiales magnéticos $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ IIHPs y $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ NIHPs. Todos estos espectros presentaron otras bandas adicionales y representativas en comparación con el espectro del material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}=\text{C}$, estas bandas fueron: una banda a 1388 cm^{-1} del enlace C-N del VIN, una banda muy intensa y aguda ubicada a 1720 cm^{-1} atribuida al enlace C=O del TRIM y una banda alrededor de 2950 cm^{-1} correspondiente al enlace C-H de la cadena polimérica [52, 151]. En este caso, al igual que los otros polímeros descritos anteriormente se compararon los espectros de los materiales magnéticos impresos y no impresos observándose que ambos no mostraron ninguna diferencia significativa en sus espectros IR.

Tabla A2. Señales características en FTIR de las nanopartículas magnéticas y sus modificaciones.

Material	Enlace	Número de onda (cm ⁻¹)
Fe ₃ O ₄	Flexión Fe-O	558
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Estiramiento asimétrico de Si-O-Si	1091-935-785
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C=C	Estiramiento asimétrico de Si-O-Si	785 - 1091
	Estiramiento C=C	1698
	Estiramiento C-H	2950
	Estiramiento O-H	3500-3200
	Deformación axial de C-H	2940
	Estiramiento C=O	1735
Fe ₃ O ₄ @IIHPs y Fe ₃ O ₄ @NIHPs	Deformación H-O-H	1645
	Vibraciones de flexión del CH	1450
	Estiramiento C-N	1383
	Estiramiento C-O	1135
	Estiramiento Si-O, Si-O-H y Si-O-Si	785, 920 y 1070

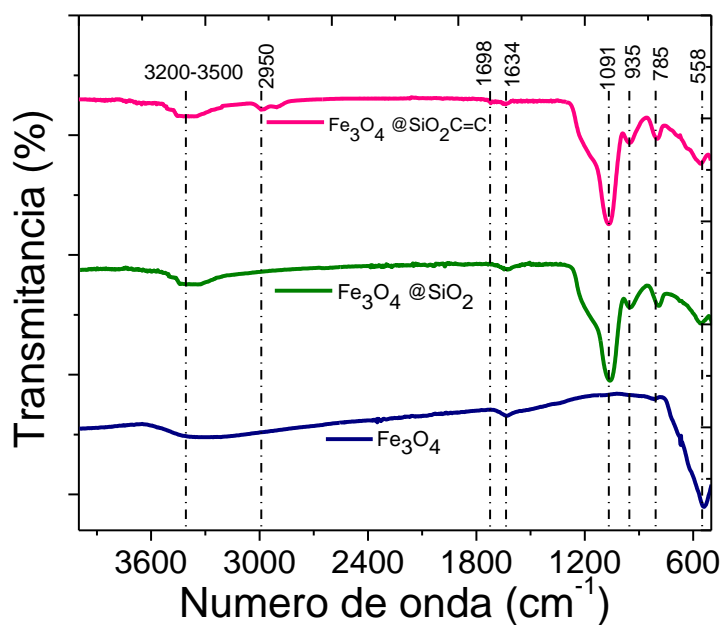


Figura A5. Espectros FTIR de los materiales sintetizados: Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2C=C$.

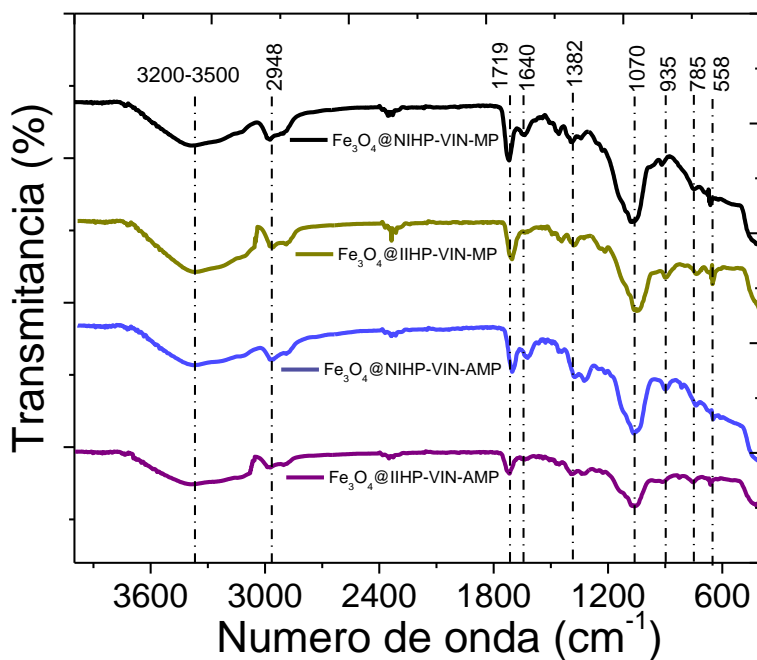


Figura A6. Espectros FTIR de los materiales magnéticos: $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHP-VIN-AMP$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHP-VIN-AMP$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHP-VIN-MP$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHP-VIN-MP$.

- **Análisis morfológico y composición química**

En la figura A7 se presentan las imágenes SEM de la Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}=\text{C}$. En las micrografías SEM de las Fe_3O_4 (Figura A7a) se evidenció la forma esférica de las Fe_3O_4 con cierto grado de aglomeración, además de una distribución estrecha de tamaño con diámetro promedio de 15.21 ± 1.33 nm, cuyo valor fue determinado empleando el programa Image J. Con respecto al espectro EDS de las Fe_3O_4 , se observaron los átomos de O y Fe. Por otro lado, las nanopartículas recubiertas (figuras A7b y A7c) mostraron partículas esféricas con un tamaño de diámetro promedio alrededor de 143.25 ± 4.15 y 192.00 ± 5.35 nm para los materiales $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}=\text{C}$, respectivamente. El incremento en el tamaño de las nanopartículas modificadas se debe a los agentes de recubrimiento sobre la superficie de la Fe_3O_4 , como era de esperarse a medida que se incrementa el recubrimiento el tamaño de partículas aumenta, obteniéndose un menor tamaño para el material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ en comparación con el material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}=\text{C}$, ya que este último material además de ser recubierto con una capa de sílice fue recubierto con MPS con el fin de incorporar los grupos vinílicos en la superficie. Las composiciones químicas de los materiales $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (Figura A7b) y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}=\text{C}$ (Figura A7c) fueron obtenidas mediante el análisis de EDS, en ambos espectros EDS se observaron las señales de los átomos de O, Fe y Si, debido a la presencia de la Fe_3O_4 y de SiO_2 en su estructura, además de lo expuesto, el material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}=\text{C}$ presentó una señal adicional correspondiente el átomo de C del MPS, indicando un correcto recubrimiento del grupo vinilo sobre la superficie de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

En general, las micrografías correspondientes a los materiales $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{IIHPs}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NIHPs}$ (Figura A8) presentaron superficies rugosas y partículas cohesivas con alto grado de agregación. Al comparar las imágenes SEM de los materiales magnéticos impresos y no impresos se observó que los polímeros no impresos presentaron una aglomeración de partículas más compactas que los polímeros impresos, este efecto se debe al proceso de lavado, el cual genera cambios en las estructuras de los materiales magnéticos como consecuencia de la formación de los sitios de reconocimiento. Los espectros EDS de los materiales $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{IIHPs}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NIHPs}$ (Figura A9), mostraron la presencia de los átomos de C, Si, O y Fe, con una mayor proporción para los átomos de Si y O en comparación con el átomo de C. Como era de esperarse los espectros EDS de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{IIHP-VIN-MP}$ (Figura A9c) y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NIHP-VIN-MP}$ (Figura A9d), ambos sintetizados en presencia de MP (organosilano), presentaron la señal del átomo de S.

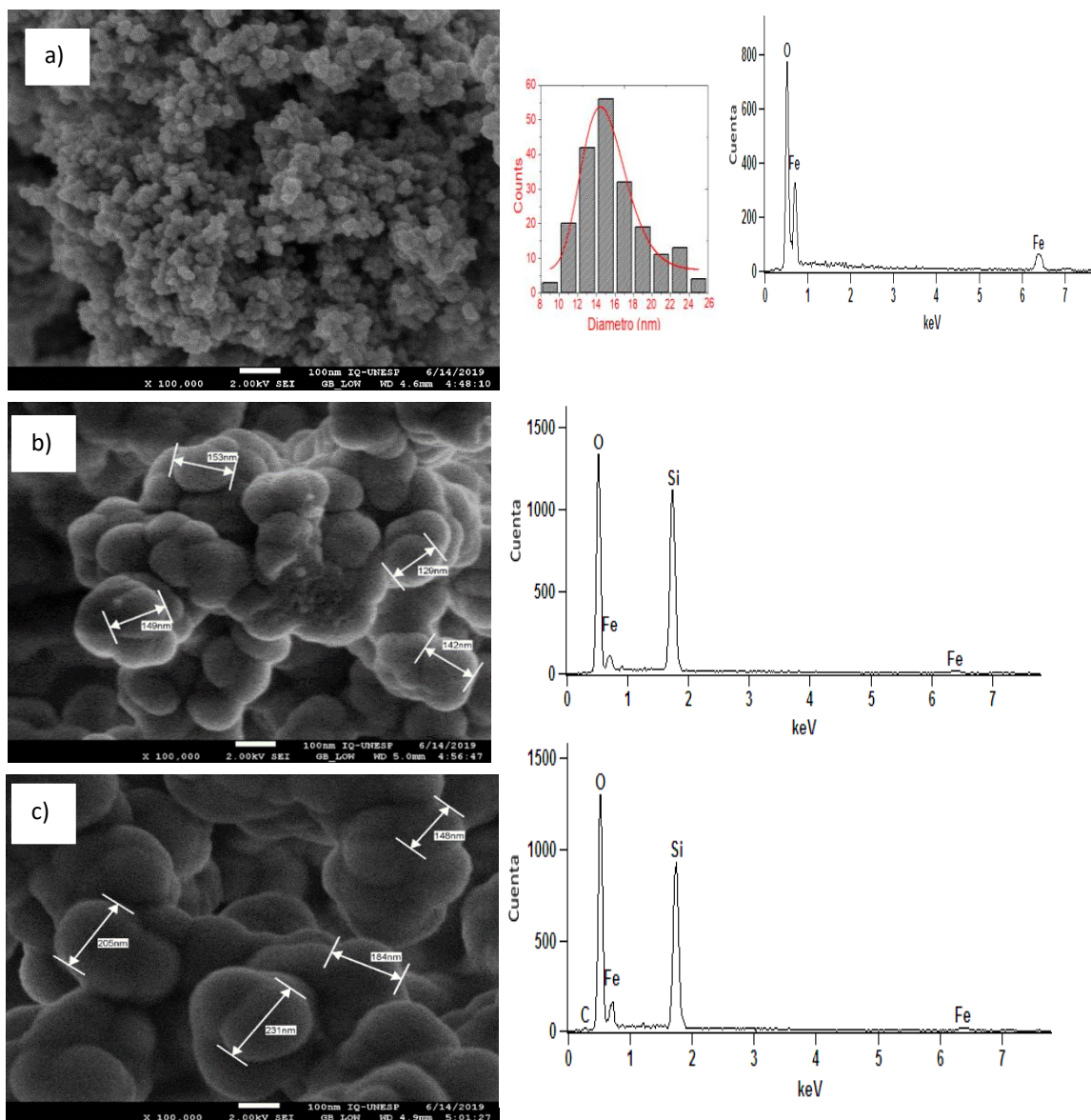


Figura A7. Micrografías SEM de la magnetita y sus modificaciones con aumentos de 100000x. a) Fe₃O₄, b) Fe₃O₄@SiO₂ y c) Fe₃O₄@SiO₂C=C con sus respectivos espectros de EDS.

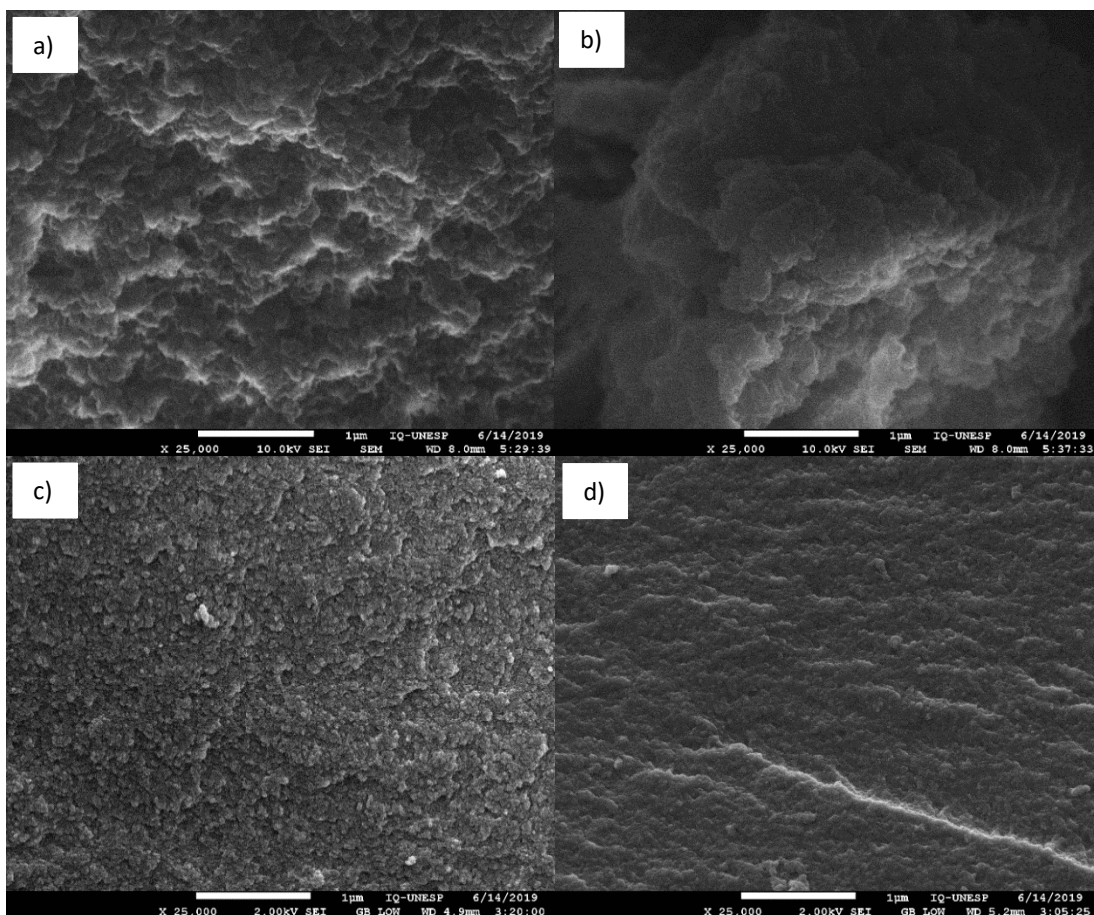


Figura A8. Micrografías SEM de la magnetita y sus modificaciones con aumentos de 25000x: a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHP-VIN-AMP$, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHP-VIN-AMP$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHP-VIN-MP$ y d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHP-VIN-MP$.

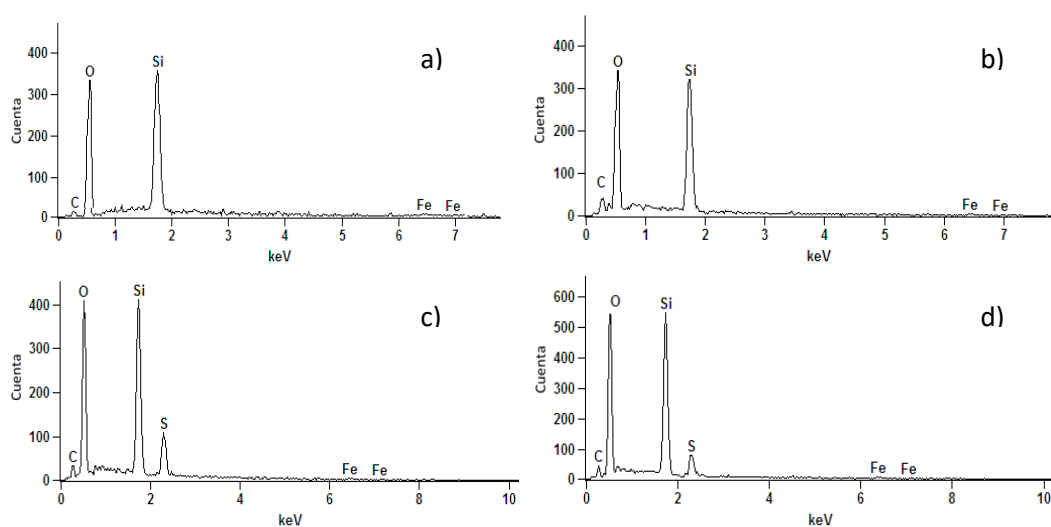


Figura A9. Espectros EDS de los materiales: a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHP-VIN-AMP$, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHP-VIN-AMP$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHP-VIN-MP$ y d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHP-VIN-MP$.

- **Análisis de las propiedades magnéticas**

Se realizó la caracterización de las propiedades magnéticas con la finalidad de asegurar el magnetismo de los materiales sintetizados. Por ende, para obtener la información de estas características magnéticas se evaluó las curvas de magnetización obtenidas al aplicar VSM a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la figura A11, en donde se observó que todas las muestras mostraron un comportamiento supermagnético con altos valores de magnetización de saturación (M_s) y con una magnetización restante de cero ya que las curvas no presentaron histéresis (curvas simétricas) ni coercitividad (puntos medio de las curvas es cero) [184]. A temperatura ambiente, las nanopartículas magnéticas sintetizadas en este trabajo presentaron un valor máximo de M_s de 62.36 emu g^{-1} , este valor obtenido no difiere significativamente con los valores reportados por Sulistyaningsih et al. [169] y Gao et al. [181]. En la tabla A3 se resume los valores máximos de M_s obtenidos a temperatura ambiente de todos los materiales magnéticos sintetizados.

Tabla A3. Valores de M_s de los materiales magnéticos sintetizados.

Material magnético	M_s (emu g^{-1})
Fe_3O_4	62.36
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	38.80
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}=\text{C}$	15.98
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ IIHPs y $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ NIHPs	~ 1.50

De acuerdo con el orden encontrado (Tabla A3), los materiales $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}=\text{C}$ mostraron valores de M_s menores al de la Fe_3O_4 , como consecuencia del incremento del tamaño de las partículas producto de la adición de grupo SiO_2 y $\text{C}=\text{C}$ sobre la superficie de la magnetita. Con respecto a los materiales magnéticos los valores de M_s disminuyeron dramáticamente alcanzados valores cercanos a 1.50 emu g^{-1} , debido a la formación de una capa gruesa no magnética de polímero en la superficie de las Fe_3O_4 (Figura A10) [180-181]. Asimismo, se realizó una comparación de las curvas de magnetización de los materiales magnéticos impresos y no impresos, en donde se observó un comportamiento similar al de la Fe_3O_4 , por lo tanto, se puede afirmar que ambos polímeros híbridos exhiben un fuerte comportamiento magnético, a pesar de poseer valores de M_s muy bajos.

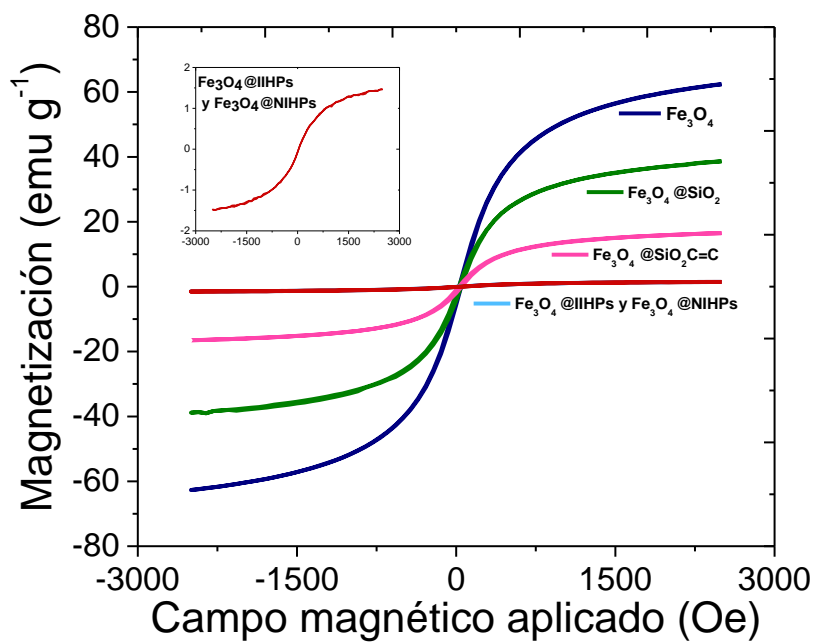


Figura A10. Curvas de histéresis magnética de las muestras: Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂C=C, Fe₃O₄@IIHPs y Fe₃O₄@NIHPs.

ANEXO 4:

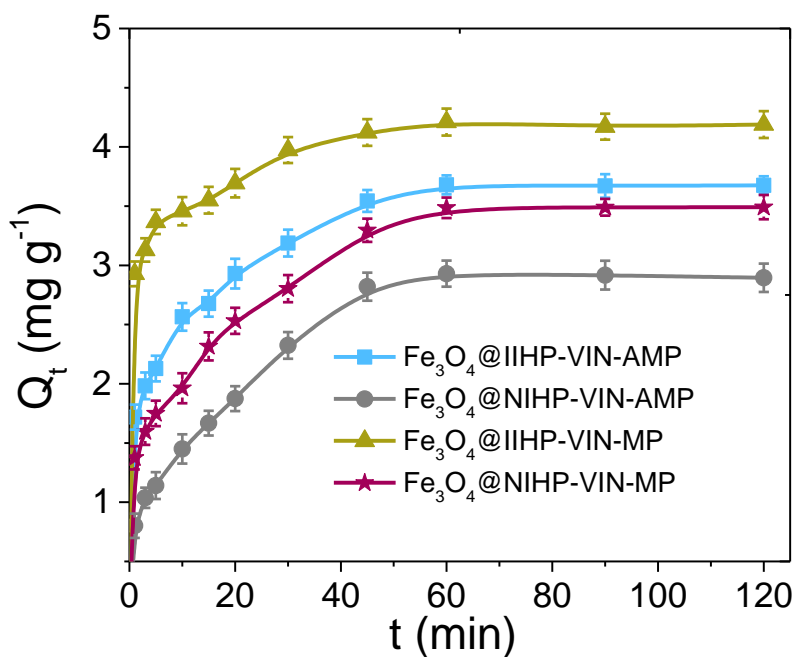


Figura A11. Curvas de cinética de adsorção de Cd²⁺ utilizando los materiales magnéticos: (■) Fe₃O₄@IIHP-VIN-AMP, (●) Fe₃O₄@NIHP-VIN-AMP, (▲) Fe₃O₄@IIHP-VIN-MP y (★) Fe₃O₄@NIHP-VIN-MP. (pH = 7.2, Cd²⁺ = 5 mg L⁻¹, Buffer = Tris-HCl y m = 10 mg).

Tabla A4. Capacidad de adsorción de Cd²⁺ sobre los polímeros sintetizados.

Material	Q _t (mg g ⁻¹)
Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-AMP	3.68 ± 0.09
Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-AMP	2.93 ± 0.08
Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-MP	4.21 ± 0.10
Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-MP	3.50 ± 0.11

ANEXO 5:

Tabla A5. Constantes y coeficientes de correlación obtenidas con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich para la adsorción de Cd²⁺ utilizando los materiales magnéticos.

Pseudo-primer orden					
Adsorbentes	Q _e (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	X ²	
Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-AMP	2.30 ± 0.01	0.06 ± 0.002	0.885 ± 0.002	0.36 ± 0.09	
Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-AMP	2.42 ± 0.07	0.04 ± 0.001	0.951 ± 0.005	3.08 ± 0.35	
Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-MP	1.79 ± 0.07	0.08 ± 0.011	0.801 ± 0.038	3.38 ± 0.63	
Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-MP	2.46 ± 0.02	0.05 ± 0.002	0.916 ± 0.015	1.09 ± 0.35	
Pseudo-segundo orden					
Adsorbentes	Q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	X ²	
Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-AMP	3.77 ± 0.07	0.08 ± 0.005	0.998 ± 0.002	1.01 ± 0.03	
Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-AMP	3.15 ± 0.13	0.04 ± 0.002	0.992 ± 0.002	0.82 ± 0.11	
Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-MP	4.16 ± 0.14	0.17 ± 0.009	1.000 ± 0.001	0.90 ± 0.04	
Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-MP	3.61 ± 0.09	0.05 ± 0.003	0.994 ± 0.001	1.22 ± 0.16	
Elovich					
Adsorbentes	1/β (mg g ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R ²	X ²
Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-AMP	0.48 ± 0.006	2.08 ± 0.10	0.66 ± 0.049	0.961± 0.002	0.083 ± 0.011
Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-AMP	0.53 ± 0.012	1.51 ± 0.06	1.24 ± 0.047	0.923± 0.003	0.466 ± 0.071
Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-MP	2.82 ± 0.007	3.13 ± 0.12	0.35 ± 0.015	0.951± 0.013	0.027 ± 0.008
Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-MP	0.53 ± 0.003	1.73 ± 0.08	0.97 ± 0.109	0.944 ± 0.001	0.196 ± 0.016

ANEXO 6:

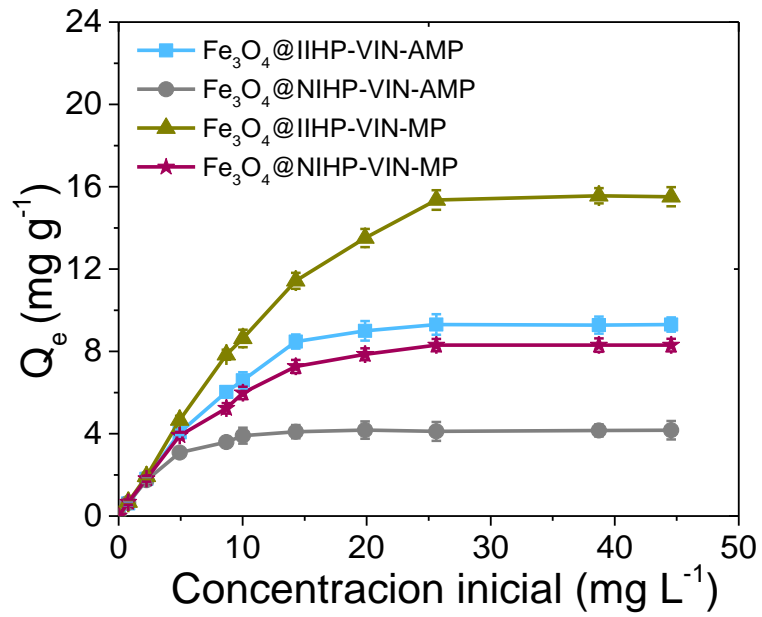


Figura A12. Isothermas de adsorción de Cd²⁺ empleando los materiales magnéticos: (■) Fe₃O₄@IIHP-VIN-AMP, (●) Fe₃O₄@NIHP-VIN-AMP, (▲) Fe₃O₄@IIHP-VIN-MP y (★) Fe₃O₄@NIHP-VIN-MP a diferentes concentraciones. (Condiciones: pH = 7.2, Buffer = Tris-HCl y m = 10 mg).

ANEXO 7:

Tabla A6. Parámetros y coeficientes de correlación de los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson utilizados en la adsorción de Cd²⁺ empleando los materiales magnéticos.

ISOTERMA DE FREUNDLICH					
Adsorbentes	R ²	χ ²	n _F	K _F (mg g ⁻¹). (L mg ⁻¹) ^{1/n}	
Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-AMP	0.924 ± 0.041	0.245 ± 0.07	1.64 ± 0.382	2.44 ± 0.38	
Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-AMP	0.821 ± 0.062	0.568 ± 0.14	1.89 ± 0.015	1.75 ± 0.31	
Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-MP	0.944 ± 0.032	0.321 ± 0.20	1.25 ± 0.022	1.07 ± 0.17	
Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-MP	0.920 ± 0.067	0.159 ± 0.02	1.37 ± 0.043	0.98 ± 0.09	
ISOTERMA DE LANGMUIR					
Adsorbentes	R ²	χ ²	q _{máx.} (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	
Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-AMP	0.998 ± 0.001	0.12 ± 0.01	0.93 ± 0.03	0.024 ± 0.004	
Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-AMP	0.995 ± 0.002	0.11 ± 0.02	0.61 ± 0.04	0.141 ± 0.012	
Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-MP	0.999 ± 0.001	0.06 ± 0.03	2.88 ± 0.05	0.098 ± 0.022	
Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-MP	0.999 ± 0.001	0.04 ± 0.01	2.21 ± 0.09	0.123 ± 0.065	
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON					
Adsorbentes	R ²	χ ²	β	α (L mg ⁻¹) ^β	K _{RP} (L/g)
Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-AMP	0.974 ± 0.004	0.07 ± 0.004	0.96 ± 0.030	0.78 ± 0.015	1.02 ± 0.04
Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-AMP	0.964 ± 0.008	0.12 ± 0.030	0.97 ± 0.027	0.87 ± 0.051	0.73 ± 0.06
Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-MP	0.970 ± 0.012	0.04 ± 0.007	0.954 ± 0.012	0.09 ± 0.011	0.98 ± 0.05
Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-MP	0.980 ± 0.032	0.35 ± 0.005	0.967 ± 0.009	0.07 ± 0.025	0.98 ± 0.03

ANEXO 8:

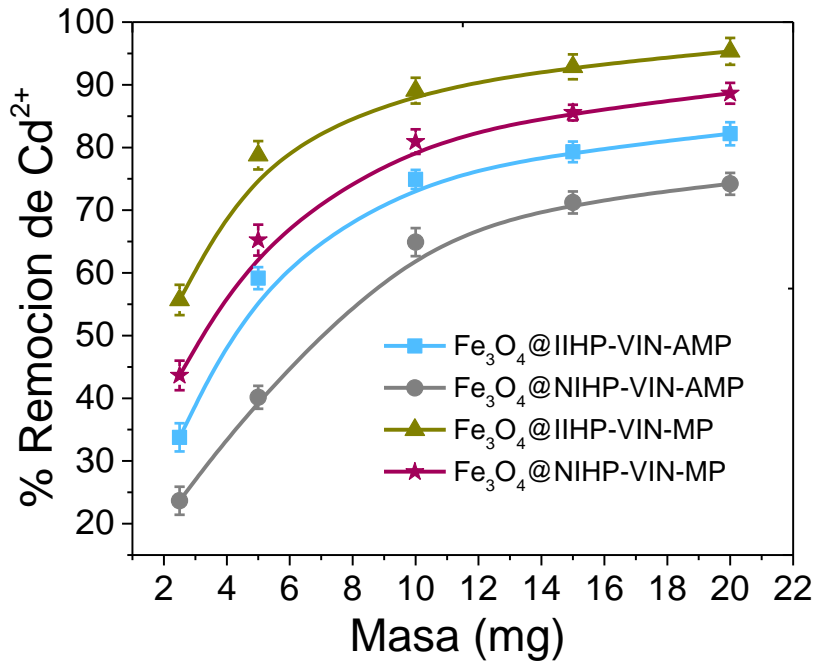


Figura A13. Porcentaje de remoción de Cd²⁺ variando la masa de los materiales magnéticos: (■) Fe₃O₄@IIHP-VIN-AMP, (●) Fe₃O₄@NIHP-VIN-AMP, (▲) Fe₃O₄@IIHP-VIN-MP y (★) Fe₃O₄@NIHP-VIN-MP a pH=7.2 con buffer Tris-HCl empleando 5 mg L⁻¹ de Cd²⁺.

ANEXO 9:

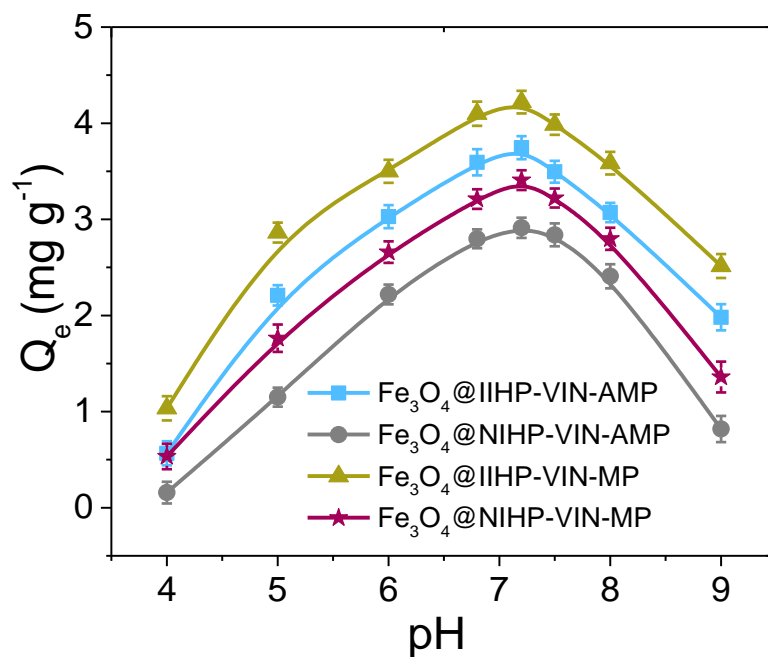


Figura A14. Adsorción de Cd^{2+} a diferentes valores de pH utilizando los materiales magnéticos: (■) $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHP-VIN-AMP$, (●) $\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHP-VIN-AMP$, (▲) $\text{Fe}_3\text{O}_4@IIHP-VIN-MP$ y (★) $\text{Fe}_3\text{O}_4@NIHP-VIN-MP$ a diferentes valores de pH.

ANEXO 10:

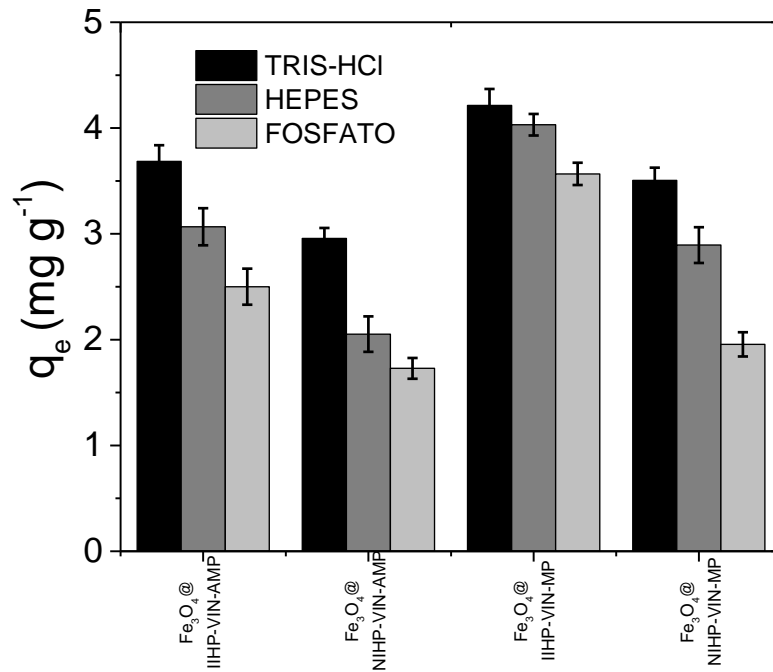


Figura A15. Adsorción de Cd²⁺ con los materiales magnéticos Fe₃O₄@IIHP-VIN-AMP, Fe₃O₄@NIHP-VIN-AMP, Fe₃O₄@IIHP-VIN-MP y Fe₃O₄@NIHP-VIN-MP en presencia de los buffers Tris-HCl, HEPES y fosfato.

ANEXO 11:

Tabla A7. Coeficiente de distribución y de selectividad de los materiales magnéticos.

Solución binaria	Ion metálico	Fe ₃ O ₄ @IIH P-VIN-AMP		Fe ₃ O ₄ @NIH P-VIN-AMP		k'	Fe ₃ O ₄ @IIHP-VIN-MP		Fe ₃ O ₄ @NIHP-VIN-MP		k'
		K _d	k	K _d	k		K _d	k	K _d	k	
Cd ²⁺ /Pb ²⁺	Cd ²⁺	2203.1	64.4	1409.9	17.6	3.6	6917.4	168.8	3008.7	40.4	4.2
	(1:10) Pb ²⁺	34.2		79.9			41.0		74.5		
Cd ²⁺ /Cu ²⁺	Cd ²⁺	143.9	1.9	99.4	1.2	1.6	631.3	15.0	414.5	4.4	3.4
	(1:10) Cu ²⁺	77.3		83.2			42.1		93.9		
Cd ²⁺ /Zn ²⁺	Cd ²⁺	3193.3	12.4	2374.1	2.9	4.3	2641.0	24.8	2522.1	4.1	6.1
	(1:10) Zn ²⁺	258.3		827.1			106.5		616.3		
Cd ²⁺ /Ni ²⁺	Cd ²⁺	94sel3. 7	9.5	553.4	2.2	4.4	1322.9	18.8	788.1	2.7	7.0
	(1:10) Ni ²⁺	99.8		254.9			70.4		292.7		
Cd ²⁺ /Hg ²⁺	Cd ²⁺	397.3	1.7	256.9	1.3	1.3	4242.9	1.6	2018.4	1.1	1.4
	(1:10) Hg ²⁺	236.6		193.7			2669.8		1796.5		
Cd ²⁺ /Ca ²⁺	Cd ²⁺	4146.3	3861 .9	3599.5	182. 2	21.2	6188.8	1089 8.4	15604.5	448.1	24.3
	(1:100) Ca ²⁺	1.1		19.8			0.6		34.8		
Cd ²⁺ /Mg ²⁺	Cd ²⁺	5536.4	624. 6	4846.2	36.6	17.1	13618.0	697.2	4024.8	33.0	21.1
	(1:100) Mg ²⁺	8.9		132.3			19.5		122.1		
Cd ²⁹ /Na ⁺	Cd ²⁺	3192.8	415. 8	1237.2	9.8	42.5	16234.0	6335. 1	4362.4	138.4	45.8
	(1:100) Na ⁺	7.7		126.4			2.6		31.5		

ANEXO 12:

Certificado del material de referencia (Solución estándar de 1000 mg L⁻¹ Cd)



Certificate of Analysis

Certipur[®] Certified Reference Material

Producer:	Merck KGaA, Frankfurter Str. 250, 64293 Darmstadt, Germany.
Accreditation:	Merck KGaA, Darmstadt, Germany is accredited as calibration Laboratory according to DIN EN ISO/IEC 17025.
Description of CRM:	Cadmium standard solution 1000 mg/l Cd
Ord. No.:	1.19777.0100
Lot No.:	HC74540177
Composition:	Cd(NO ₃) ₂ in HNO ₃ Suprapur [®] 0.5 mol/l
Certified value and uncertainty:	990 mg/kg Cd ± 4 mg/kg Cd Mass fraction (w/w) ± expanded measurement uncertainty The expanded measurement uncertainty <i>U</i> is calculated as $U = k \cdot U_{\text{characterisation}}$, where $k = 2$ is the coverage factor for a 95% coverage probability and $U_{\text{characterisation}}$ is the combined measurement uncertainty in accordance to DIN EN ISO/IEC 17025.
Density:	The density of the standard solution is 1.0133 g/cm ³ at 20°C.
Calculated mass concentration:	1003 mg/l Cd
Method of Analysis:	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).
Traceability:	This reference material has been measured applying high precision ICP-OES and is directly traceable to the corresponding NIST SRM[®] 3108, lot 130116. <i>NIST: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA.</i>
Storage:	Store at +15°C to +25°C tightly closed in the original container.
Application and correct use:	This reference material is intended for use as calibration standard for atomic absorption spectrometry, spectrophotometry and other analytical techniques. Shake well before use and never pipet directly from the original container.
Date of release:	2017/12/13
Minimum shelf life:	2020/11/30

A. Yildirim

Dipl.-Ing. Ayfer Yildirim
(Laboratory Manager)

Merck KGaA · Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt, Germany; +49 6151 72-0

EMD Millipore Corp. · 290 Concord Road, Billerica, MA 01821, USA; +1-781-533-6000

ANEXO 13:

Tabla A8. Tabla de distribución t para dos colas.

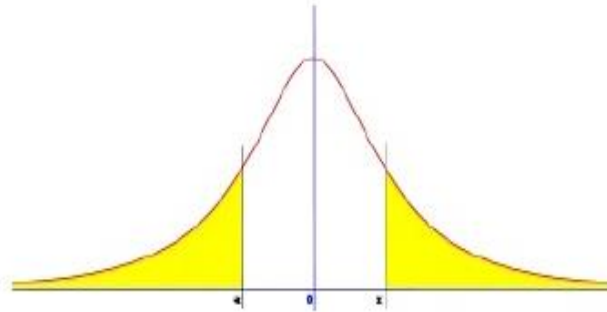


Tabla distribución t. Dos colas, probabilidad dentro(%) /fuera(0.00) del intervalo $\mu \pm t_{n-1} \sigma / \sqrt{n}$

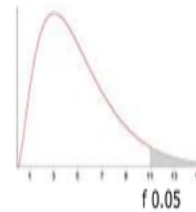
<i>Valor de t para un intervalo de confianza de</i> <i>Valor crítico de t para valores de P de número</i> <i>de grados de libertad</i>	<i>90%</i>	<i>95%</i>	<i>98%</i>	<i>99%</i>
	<i>0.10</i>	<i>0.05</i>	<i>0.02</i>	<i>0.01</i>
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
∞	1.64	1.96	2.33	2.58

ANEXO 14:

Tabla A9. Tabla de distribución F para una cola (95 % de confianza).

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA
Facultad Regional Mendoza
UTN

Tabla D.9: VALORES CRÍTICOS DE LA DISTRIBUCIÓN F (0,05)



g.d.l.	Grados de libertad del Numerador															g.d.l.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,0	243,9	244,7	245,4	245,9	1
2	18,513	19,000	19,164	19,247	19,296	19,330	19,353	19,371	19,385	19,396	19,405	19,413	19,419	19,424	19,429	2
3	10,128	9,552	9,277	9,117	9,013	8,941	8,887	8,845	8,812	8,786	8,763	8,745	8,729	8,715	8,703	3
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,094	6,041	5,999	5,964	5,936	5,912	5,891	5,873	5,858	4
5	6,608	5,786	5,409	5,192	5,050	4,950	4,876	4,818	4,772	4,735	4,704	4,678	4,655	4,636	4,619	5
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,207	4,147	4,099	4,060	4,027	4,000	3,976	3,956	3,938	6
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,787	3,726	3,677	3,637	3,603	3,575	3,550	3,529	3,511	7
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,687	3,581	3,500	3,438	3,388	3,347	3,313	3,284	3,259	3,237	3,218	8
9	5,117	4,256	3,863	3,633	3,482	3,374	3,293	3,230	3,179	3,137	3,102	3,073	3,048	3,025	3,006	9
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,135	3,072	3,020	2,978	2,943	2,913	2,887	2,865	2,845	10
11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095	3,012	2,948	2,896	2,854	2,818	2,788	2,761	2,739	2,719	11
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,913	2,849	2,796	2,753	2,717	2,687	2,660	2,637	2,617	12
13	4,667	3,806	3,411	3,179	3,025	2,915	2,832	2,767	2,714	2,671	2,635	2,604	2,577	2,554	2,533	13
14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848	2,764	2,699	2,646	2,602	2,565	2,534	2,507	2,484	2,463	14
15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,790	2,707	2,641	2,588	2,544	2,507	2,475	2,448	2,424	2,403	15
16	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,741	2,657	2,591	2,538	2,494	2,456	2,425	2,397	2,373	2,352	16
17	4,451	3,592	3,197	2,965	2,810	2,699	2,614	2,548	2,494	2,450	2,413	2,381	2,353	2,329	2,308	17
18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661	2,577	2,510	2,456	2,412	2,374	2,342	2,314	2,290	2,269	18
19	4,381	3,522	3,127	2,895	2,740	2,628	2,544	2,477	2,423	2,378	2,340	2,308	2,280	2,256	2,234	19
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,514	2,447	2,393	2,348	2,310	2,278	2,250	2,225	2,203	20
21	4,325	3,467	3,072	2,840	2,685	2,573	2,488	2,420	2,366	2,321	2,283	2,250	2,222	2,197	2,176	21
22	4,301	3,443	3,049	2,817	2,661	2,549	2,464	2,397	2,342	2,297	2,259	2,226	2,198	2,173	2,151	22
23	4,279	3,422	3,028	2,796	2,640	2,528	2,442	2,375	2,320	2,275	2,236	2,204	2,175	2,150	2,128	23
24	4,260	3,403	3,009	2,776	2,621	2,508	2,423	2,355	2,300	2,255	2,216	2,183	2,155	2,130	2,108	24
25	4,242	3,385	2,991	2,759	2,603	2,490	2,405	2,337	2,282	2,236	2,198	2,165	2,136	2,111	2,089	25
26	4,225	3,369	2,975	2,743	2,587	2,474	2,388	2,321	2,265	2,220	2,181	2,148	2,119	2,094	2,072	26
27	4,210	3,354	2,960	2,728	2,572	2,459	2,373	2,305	2,250	2,204	2,166	2,132	2,103	2,078	2,056	27
28	4,196	3,340	2,947	2,714	2,558	2,445	2,359	2,291	2,236	2,190	2,151	2,118	2,089	2,064	2,041	28
29	4,183	3,328	2,934	2,701	2,545	2,432	2,346	2,278	2,223	2,177	2,138	2,104	2,075	2,050	2,027	29
30	4,171	3,316	2,922	2,690	2,534	2,421	2,334	2,266	2,211	2,165	2,126	2,092	2,063	2,037	2,015	30
31	4,160	3,305	2,911	2,679	2,523	2,409	2,323	2,255	2,199	2,153	2,114	2,080	2,051	2,026	2,003	31
32	4,149	3,295	2,901	2,668	2,512	2,399	2,313	2,244	2,188	2,142	2,103	2,070	2,040	2,015	1,992	32
33	4,139	3,285	2,892	2,659	2,503	2,389	2,303	2,235	2,179	2,133	2,093	2,060	2,030	2,004	1,982	33
34	4,130	3,276	2,883	2,650	2,494	2,380	2,294	2,225	2,170	2,123	2,084	2,050	2,021	1,995	1,972	34
35	4,121	3,267	2,874	2,641	2,485	2,372	2,285	2,217	2,161	2,114	2,075	2,041	2,012	1,986	1,963	35
40	4,085	3,232	2,839	2,606	2,449	2,336	2,249	2,180	2,124	2,077	2,038	2,003	1,974	1,948	1,924	40
60	4,001	3,150	2,758	2,525	2,368	2,254	2,167	2,097	2,040	1,993	1,952	1,917	1,887	1,860	1,836	60
80	3,960	3,111	2,719	2,486	2,329	2,214	2,126	2,056	1,999	1,951	1,910	1,875	1,845	1,817	1,793	80
90	3,947	3,098	2,706	2,473	2,316	2,201	2,113	2,043	1,986	1,938	1,897	1,861	1,830	1,803	1,779	90
100	3,936	3,087	2,696	2,463	2,305	2,191	2,103	2,032	1,975	1,927	1,886	1,850	1,819	1,792	1,768	100
120	3,920	3,072	2,680	2,447	2,290	2,175	2,087	2,016	1,959	1,910	1,869	1,834	1,803	1,775	1,750	120
inf.	3,841	2,996	2,605	2,372	2,214	2,099	2,010	1,938	1,880	1,831	1,789	1,752	1,720	1,692	1,666	inf.

ANEXO 15:

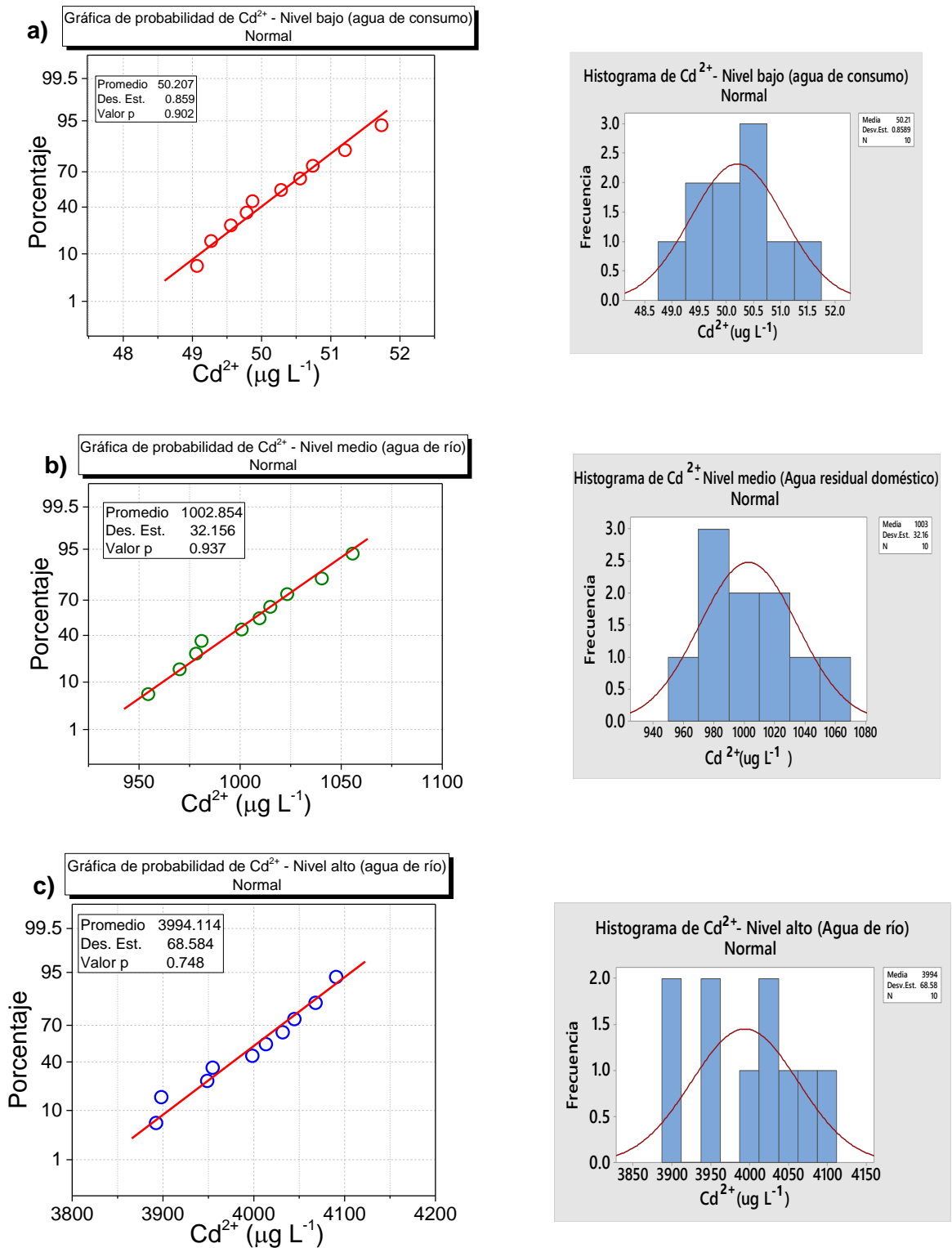


Figura A16: Gráficos de probabilidad e histograma de distribución de datos de las adiciones estándar en las diferentes matrices: a) Agua de consumo (Nivel bajo - 50 $\mu\text{g L}^{-1}$), b) Agua residual doméstico (Nivel medio - 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$) y c) Agua de río (Nivel alto - 4000 $\mu\text{g L}^{-1}$).

ANEXO 16:

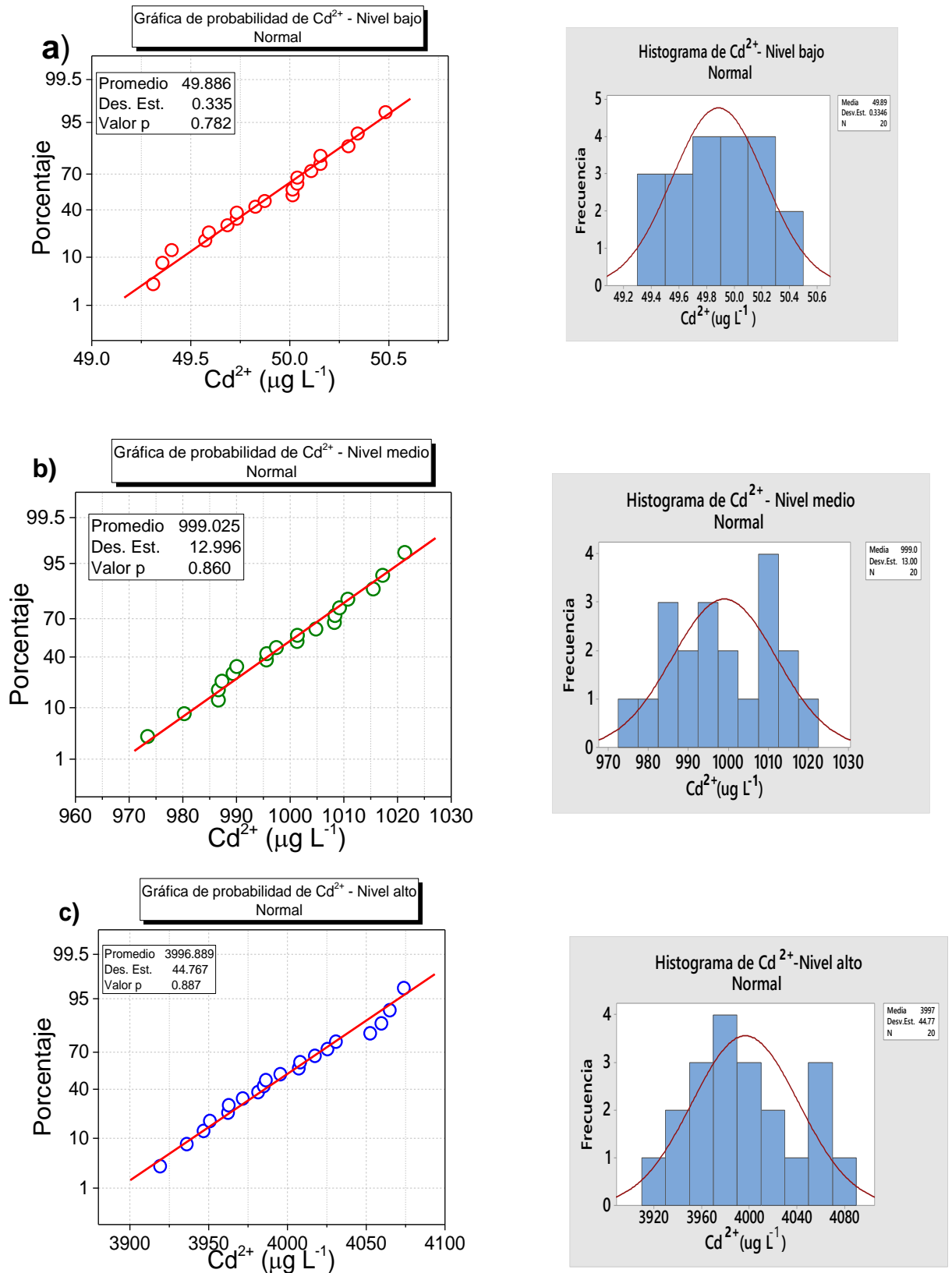


Figura A17: Gráficos de probabilidad e histograma de distribución de datos: a) Nivel bajo, b) nivel medio y c) nivel alto.