



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ciencias Químicas



Centro De Investigación y Estudios De Posgrado

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES HIBRIDOS
ACRILAMIDA/ATP/NAFTALIMIDAS COMO SENSOR ÓPTICO PARA LA DETECCIÓN DE
PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS.**

Tesis para obtener el grado de:

Maestro En Ciencias En Ingeniería Química

Presenta:

I.Q. Esteban Uriel Colorado García

Directora de tesis:

Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo

Co-Director de tesis:

Dr. Cesar Fernando Azael Gómez Duran

San Luis Potosí, S.L.P., julio 2021

El programa de maestría en ciencias en ingeniería química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al programa nacional de posgrados de calidad (PNPC) del CONACYT, registro 000896.

Número de CVU otorgado por Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología: 1008094



Síntesis y caracterización de hidrogeles híbridos acrilamida/ATP/naftalimidias como sensor óptico para la detección de pesticidas organofosforados by Colorado García Esteban Uriel is licensed under a [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ciencias Químicas

Centro De Investigación y Estudios De Posgrado

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES HIBRIDOS ACRILAMIDA/ATP/NAFTALIMIDAS COMO SENSOR ÓPTICO PARA LA DETECCIÓN DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS.

Tesis para obtener el grado de:

Maestro En Ciencias En Ingeniería Química

Presenta:

I.Q. Esteban Uriel Colorado García

Directores de tesis:

Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo

Dr. Cesar Fernando Azael Gómez Duran

Sinodales:

Presidente

Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo
Facultad de Ciencias Químicas/UASLP

Firma

Secretario

Dr. Cesar Fernando Azael Gómez Duran
Facultad de Ciencias Químicas/UASLP

Firma

Vocal

Dra. Erika Padilla Ortega
Facultad de Ciencias Químicas/UASLP

Firma

Asesor Externo

Dra. Lourdes Betancourt Mendiola
Facultad de Ciencias Químicas/UASLP

Firma

San Luis Potosí, México 2021

San Luis Potosí, S.L.P. México

15 Julio, 2021

Comité Académico del Posgrado

En Ciencias de la ingeniería Química

Facultad de Ciencias Químicas / UASLP

Presente. _

Por medio de la presente comunicamos que la tesis llevada a cabo por el alumno de Maestría IQ. Esteban Uriel Colorado García, titulada “Síntesis y caracterización de hidrogeles híbridos acrilamida/ATP/naftalimidias como sensor óptico para la detección de pesticidas organofosforados”, ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para iniciar los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar el próximo día 15 de julio a las 8:30 horas en el auditorio chico de la Facultad.

Atentamente:

Directora de tesis

Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo
Facultad de Ciencias Químicas/UASLP

Firma

Co-Director

Dr. Cesar Fernando Azael Gómez Duran
Facultad de Ciencias Químicas/UASLP

Firma

Asesor

Dra. Erika Padilla Ortega
Facultad de Ciencias Químicas/UASLP

Firma

Asesor Externo

Dra. Lourdes Betancourt Mendiola
Facultad de Ciencias Químicas/UASLP

Firma

Agradecimientos

Agradecimientos personales

En primera instancia debo agradecer a Dios por iluminar mi camino y darme la bendición de rodearme de personas maravillosas y situaciones que nunca imagine, que han hecho de mi vida una gran aventura.

A mi familia, mis padres Consuelo García y Esteban Colorado, con ustedes he aprendido tantas cosas, quienes siempre han apoyado mis decisiones, gracias por convertirme en lo que soy, por estar ahí en los peores momentos y darme ánimos cuando estaba por rendirme. Quiero que sepan que, aunque muchas veces no expreso lo que siento, quiero darles las gracias, porque sin ustedes simplemente, no estaría aquí, los amo.

Mamá, sé que muchas veces he sido una persona muy dura y necia, discúlpame por todo, quiero darte las gracias por escucharme y aunque muchas veces no hice lo que decías, no dejaste de apoyarme.

Papá, amo estar contigo viviendo cada anécdota, emoción y experiencia que cada día nos acerca más, muchas gracias por todo tu amor. Agradezco que en la vida tenga a un padre como tú, eres lo máximo y espero que sigamos viviendo tantas cosas juntos

A mi abuelita Guadalupe Portales, que con la sabiduría de Dios me has enseñado a ser quien soy hoy. Gracias por tu paciencia, por enseñarme el camino de la vida, gracias por tus consejos, por el amor que me has dado y por tu apoyo incondicional en mi vida. Gracias por llevarme en tus oraciones porque estoy seguro de que siempre lo haces.

A mi novia Jacqueline Martínez, por alegrarme cada día y radiar una energía tan increíble, no hay nadie en el mundo como ella. Gracias por entenderme en todo, gracias porque en todo momento fue un apoyo incondicional en mi vida, eres la felicidad encajada en una sola persona a la cual yo amo demasiado.

Debo agradecer a mis compañeros y amigos del posgrado en ingeniería química, me gusta pensar que ese lazo de apoyo y compañerismo que creamos durara toda la vida.

Mis compañeros del laboratorio no pueden ser excluidos de este agradecimiento, ellos que con el siempre hecho de escuchar mis problemas me ayudaron a encontrar una solución, quienes además de su amistad me ofrecieron sus conocimientos que se ven reflejados en muchos de los experimentos, cálculos de esta tesis y en los carteles que presente en concursos y congresos. Quienes siempre estuvieron dispuestos a compartir sus conocimientos conmigo, en especial al Dr. Miguel Olvera por el apoyo técnico para la síntesis del polímero. A la Dra. Anahí Cisneros quien siempre estuvo al pendiente de mis avances, siempre me apoyo con ideas. A Fide y Laura quienes se dieron el tiempo en ayudarme a tomar muchas de las fotos presentadas en este trabajo, a Verónica Torres y la Dra. Lourdes Betancourt por su apoyo durante la síntesis de la molécula fluorescente 1,8-bromo naftalimida.

A la Dra. Claudia Denisse por su enorme apoyo en la explicación del manejo de equipos y metodologías en técnicas de caracterización como gravimetría para cinéticas de hinchamiento y análisis termo gravimétrico, quien se dio el tiempo de discutir y analizar muchos de los resultados conmigo, además de facilitarme el acceso al equipo necesario para la técnica de TGA.

Debo agradecer a mi asesora la Dra. Gabriela Palestino por darme la oportunidad de conocer el mundo de la investigación y por su apoyo en cada obstáculo que se presentó.

A los miembros de comité tutorial Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo, Dr. Cesar Fernando Azael Gómez Duran, Dra. Erika Padilla Ortega y Dra. Lourdes Betancourt en cada reunión me dieron sugerencias para mejorar este trabajo, además de siempre ser honestos y directos en sus observaciones. Gracias por ayudarme a forjar la seguridad y confianza necesaria para defender un trabajo.

Un agradecimiento especial al Dr. Fernando Azael quien día a día estuvo al pendiente de mí y como estaba, siempre mostro apoyo e interés en mi trabajo, me asesoro desde cero en el manejo de todos los equipos con gran paciencia y amabilidad, en la síntesis de los materiales, sin su ayuda este trabajo no se hubiese llevado a cabo, quien es mi co-asesor pero también lo considero un gran amigo.

Agradecimientos técnicos

Al Dr. Cesar Fernando Azael Gómez Duran y a la Dra. Claudia Denisse Rocha por el apoyo en técnicas instrumentales de análisis, caracterización y síntesis.

Agradecimientos institucionales

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por las instalaciones que hicieron posible la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca No. Otorgada para los estudios de maestría y la realización del proyecto No.

Resumen

Los pesticidas son sustancias químicas que tienen como objetivo eliminar plagas ya sean animales o vegetales, sin embargo, se ha descubierto que su uso en exceso ha causado una variedad de repercusiones adversas en los humanos y en el ambiente. El alto empleo de pesticidas en la agricultura y su esparcimiento sobre grandes superficies ha provocado que un gran porcentaje de pesticidas se pueda permear afectando cuerpos de agua subterráneos y a su vez también pueda ser arrastrado sobre la superficie, afectando cuerpos de agua superficiales. Debido a esto, la detección y cuantificación de especies químicas contaminantes son primordiales actualmente, ya que se presenta una gran problemática a nivel mundial por contaminación. Por tales motivos el presente proyecto plantea la síntesis de un fluoróforo orgánico inmovilizado en una red polimérica con el objetivo de detectar pesticidas organofosforados. El fluoróforo se sintetizó a partir de adenosín trifosfato y de la molécula fluorescente de naftalimida. Este sensor se evaluó en glifosato (Gli), uno de los herbicidas organofosforados más polémicos en la actualidad por su alto empleo en plantaciones de aguacate en México. La detección se llevó a cabo por un mecanismo de sustitución de la parte de reconocimiento por el contaminante, lo que permitió el cambio de fluorescencia de la solución contaminada con el pesticida. El máximo rango de detección de glifosato fue de 100 a 800 μM , lo cual es excelente para la detección de estos contaminantes en zonas cercanas a plantaciones agrícolas. Se hicieron pruebas de selectividad empleando otros analitos como carbonatos, fosfatos, nitratos y arseniatos, moléculas presentes en altas concentraciones en suelos y aguas, obteniendo una buena selectividad hacia el pesticida objetivo.

Palabras clave:

Pesticidas, herbicidas, organofosforados, sensor, red polimérica, acrilamida.

Abstract

Pesticides are chemicals that are intended to eliminate pests whether they are animals or plants, nevertheless their overuse has been found to cause a variety of adverse impacts on humans and the environment. The excessive use of pesticides in agriculture and their spread over large natural areas has caused a large percentage of pesticides to permeate affecting underground water and in some cases be dragged on the surface, affecting surface water bodies. Based on these facts, the detection and quantification of polluting chemical species are essential today since there is a great problem worldwide due to contamination. The present project proposes the synthesis of an organic fluorophore immobilized in a polymeric matrix with the objective of sensing organophosphate pesticides. The fluorophore was synthesized from adenosine triphosphate and the fluorescent molecule of naphthalimide. This sensor was evaluated against glyphosate, one of the most controversial organophosphate herbicides due to its high use in avocado plantations in Mexico. The detection was carried out by a substitution mechanism of the sensor, which allowed the change of fluorescence of the solution contaminated with the pesticide. The maximum glyphosate detection range was found to be 100 to 800 μM , which is excellent for detecting these contaminants in areas close to agricultural plantations. Selectivity tests were carried out using other analytes such as carbonates, phosphates, nitrates, and arsenates, obtaining good selectivity towards the target pesticide.

Key words:

Pesticides, herbicides, organophosphates, sensor, polymeric red, acrylamide.

Contenido

1. Introducción.....	2
2. Antecedentes.	10
2.1 Fluorescencia.....	10
2.1.1 Conceptos generales.	10
2.1.2 Compuestos fluorescentes.	13
2.1.2.1 Sondas fluorescentes y fluoróforos.	13
2.1.2.2 Generalidades de la 1,8 Naftalimida.....	16
2.1.3 Aplicación de la fluorescencia.....	17
2.2 Polímeros.....	18
2.2.1 Modificación de polímeros.	18
2.2.2 Hidrogeles.....	19
2.3 Pesticidas.....	20
2.3.1 Generalidades de los pesticidas.	20
2.3.2 Problemática por contaminación.....	20
2.3.3 Glifosato, sus daños ambientales y a la salud humana.	21
3. Justificación, hipótesis y objetivos.....	27
3.1 justificación	27
3.1 Hipótesis.....	27
3.2 Objetivos.....	27
3.2.1 Objetivos generales.	27
3.2.2 Objetivos específicos.	28
4. Metodología.....	30
4.1 Síntesis del polímero.....	30

4.1.1	Determinación del peso de entrecruzante e iniciador.	32
4.1.2	Técnica de síntesis del polímero.....	32
4.1.3	Moldeo.	33
4.1.4	Hinchamiento de los hidrogeles en agua a diferentes pH.....	35
4.2	Síntesis de fluoróforos.	36
4.2.1	Síntesis del fluoróforo 1 (Naftalimida-ATP).....	36
4.2.2	Síntesis del fluoróforo 2.	38
4.3	Incorporación de los fluoróforos a la red polimérica.....	40
4.4	Metodología de sensado.....	42
4.5	Determinación del porcentaje de liberación mediante la técnica espectrometría UV-Vis y espectrofotometría de fluorescencia.	44
4.6	Técnicas de caracterización.....	46
4.6.1	Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).	46
4.6.2	Gravimetría.	47
4.6.3	Espectroscopia Ultravioleta Visible.	48
4.6.4	Espectrofotometría de fluorescencia.....	48
4.6.5	Análisis Termo Gravimétrico (TGA).	49
5.	Resultados y Discusión.	52
5.1	Análisis por espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).	52
5.2	Cinética de hinchamiento por gravimetría.	56
5.3	Cinética de liberación por espectroscopia ultravioleta visible.	63
5.4	Análisis de pruebas de sensado empleado el método de impregnación 1 y 2 por espectroscopia ultravioleta visible.....	65
5.5	Análisis de selectividad y sensibilidad por espectroscopia ultravioleta visible.	67

5.6 Análisis de selectividad y sensibilidad por espectrofotometría de fluorescencia.	75
5.7 Análisis Termo Gravimétrico (TGA).	82
5.7.1 Análisis termogravimétrico compósitos-F1.	83
5.7.2 Análisis termogravimétrico compósitos-F2.	87
6. Conclusiones y perspectivas.	91
6.1 Conclusiones.	91
6.2 Perspectivas.	93
7. Sección Experimental.	95
7.1 Reactivos.	96
7.1.1 Reactivos para la síntesis.	96
7.1.2 Reactivos para preparación de soluciones buffer (Tabla 7.2).	96
7.1.3 Reactivos empleados como analitos (Tabla 7.3).	96
7.2 Síntesis de la 1,8-bromo naftalimida.	97
7.2.1 Metodología de síntesis.	97
7.2.2 Lavados y tratamientos.	97
7.3 Síntesis del fluoróforo 1 (ATP-Naftalimida).	99
7.4. Síntesis del fluoróforo 2.	102
7.4.1 Síntesis del ATP-etoxi.	102
7.4.2 Síntesis de la Naftalimida-acetil.	103
7.4.3 Síntesis del producto fluoróforo 2 (Naftalimida-acetil-ATP-etoxi).	106
Bibliografía.	109
Anexos	114
A) Preparación de soluciones buffer	114

B) Datos de la cinética de hinchamiento	116
C) Espectros IR de los compuestos puros	117
D) Termogramas de compuestos puros y compósitos.	121

Índice de esquemas

Esquema 4.1 Mecanismo de polimerización de la poliacrilamida.	31
Esquema 4.2 Primera metodología de síntesis y moldeo propuesta para la obtención de los hidrogeles.	34
Esquema 4.3 Segunda metodología de síntesis y moldeo propuesta para la obtención de los hidrogeles.	35
Esquema 4.4 Metodología para medir la cinética de hinchamiento de los hidrogeles a diferentes pH.	36
Esquema 4.5 Síntesis del compuesto naftalimida-ATP (F1).	37
Esquema 4.6 Síntesis del compuesto naftalimida-acetil-ATP-etoxi (F2).	39
Esquema 4.7 Mecanismo de incorporación y sensado del F1, donde el analito sustituye a la unidad fluorescente liberándola al medio.	40
Esquema 4.8 Primera metodología de impregnación propuesta, partiendo del hidrogel seco.	41
Esquema 4.9 Segunda metodología de impregnación propuesta, partiendo del hidrogel hinchado.	42
Esquema 4.10 Metodología de sensado basada en la primera metodología de impregnación, donde el sensado se hace partiendo del hidrogel seco impregnado.	43
Esquema 4.11 Metodología de sensado basada en la segunda metodología de impregnación, donde el sensado se hace partiendo del hidrogel hinchado impregnado.	44
Esquema 7.1 Metodología de síntesis para la obtención de la 1-8 bromo naftalimida.	98
Esquema 7.2 Metodología de síntesis para la obtención del fluoróforo 1.	100
Esquema 7.3 Metodología de síntesis para la obtención del subproducto ATP-etoxi.	103

Esquema 7.4 Metodología de síntesis para la obtención del subproducto 3-(6-bromo-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il) propil 2-cloroacetato (naftalimida-cloroacetil). 105

Índice de figuras.

Figura 1.1 Pesticidas organofosforados más comunes.	3
Figura 1.2 Métodos comunes para el sensado de pesticidas.	5
Figura 1.3 Mecanismo de sensado y estructura general de marcadores fluorescentes.	6
Figura 2.1 Diagrama de Jablonski.	11
Figura 2.2 Mecanismo de fluorescencia.	13
Figura 2.3 Estructura química de moléculas fluorescentes comúnmente empleadas como sensores.	14
Figura 2.4 1,8-Bromo naftalimida disuelta en agua (Izquierda) y etanol (Derecha) bajo luz visible y ultravioleta (365 nm).	16
Figura 2.5 Mecanismo del sensor compuesto por óxido de silicio poroso-Hidrogel (Elemento transductor óptico) y silicio poroso-hidrolasa organofosforada para la detección de pesticidas.	23
Figura 2.6 Mecanismo del sensor compuesto por nanopartículas de oro, ATP y rodamina B, para la detección de pesticidas.	24
Figura 2.7 Mecanismo del sensor hidrogel-ATP-Naftalimida para la detección de pesticidas.	25
Figura 4.1 Fluorescencia en sólido del hidrogel pulverizado de la poliacrilamida pura (Izquierda) e impregnada con F1 (Centro) y F2 (Derecha), bajo luz UV 365 nm.	42
Figura 5.1 Espectro infrarrojo de los reactivos y producto para la síntesis del F1.	53
Figura 5.2 Espectro infrarrojo de los reactivos y producto para la síntesis de la naftalimida-cloroacetil (C-2.3).	54

Figura 5.3 Espectro infrarrojo de los reactivos y producto para la síntesis del ATP-etoxi (C-2.6).	55
Figura 5.4 Espectro infrarrojo de los reactivos y producto para la síntesis del F2.	56
Figura 5.5 Cinéticas de hinchamiento del hidrogel a diferentes pH (3, 7, 11).	58
Figura 5.6 Ajuste de la Cinética de hinchamiento del hidrogel a pH 3 a un modelo de 1er y 2do orden.	59
Figura 5.7 Ajuste de la Cinética de hinchamiento del hidrogel a pH 7 a un modelo de 1er y 2do orden.	60
Figura 5.8 Ajuste de la Cinética de hinchamiento del hidrogel en solución pH 11 a un modelo de 1er y 2do orden.	61
Figura 5.9 Ajuste de la cinética de liberación del fluoróforo 1 a un modelo de 1er y 2do orden.	63
Figura 5.10 Ajuste de la cinética de liberación del fluoróforo 2 a un modelo de 1er y 2do orden.	64
Figura 5.11 Resultados de las pruebas de sensado por espectroscopia UV-Vis empleando el método 1 y 2 de impregnación.	65
Figura 5.12 Espectros UV de los reactivos principales puros, productos (fluoróforos) y sus longitudes de onda de adsorción características, anexando las imágenes de los compuestos en presencia de la luz visible...	67
Figura 5.13 Grafica resultante de la prueba de sensibilidad mediante la técnica UV empleando el F1 y por debajo la imagen del hidrogel puro (Izquierda), hidrogel impregnado (Centro) y un hidrogel después del	69

sensado a una concentración de 500 μM (Derecha) vistas bajo luz UV (365 nm).	
Figura 5.14 Grafica resultante de la prueba de sensibilidad mediante la técnica UV empleando el F2 y por debajo la imagen del hidrogel puro (Izquierda), hidrogel impregnado (Centro) e hidrogel después del sensado a una concentración de 500 μM (Derecha) vistas bajo luz UV (365 nm).	70
Figura 5.15 Grafica resultante de la prueba de selectividad mediante la técnica UV-Vis empleando el F1.	72
Figura 5.16 Grafica resultante de la prueba de selectividad mediante la técnica UV-Vis empleando el F2.	74
Figura 5.17 Espectros de fluorescencia de los productos (fluoróforo 1 y 2), sus lo longitudes de onda de emisión características y sus respectivos cambios de Stokes. Anexando las imágenes de los compuestos vistos bajo luz UV (365 nm).	75
Figura 5.18 Espectros de fluorescencia de los productos (fluoróforo 1 y 2) y sus longitudes de onda de excitación características.	76
Figura 5.19 Grafica resultante de la prueba de sensibilidad mediante la técnica de espectrofotometría de fluorescencia (Excitando a 450 nm) empleando el F1 y una concentración de pesticida desde los 100 hasta los 1500 μM	77
Figura 5.20 Grafica resultante de la prueba de sensibilidad mediante la técnica de espectrofotometría de fluorescencia (Excitando a 450 nm) empleando el F2 y una concentración de pesticida desde los 100 hasta los 1500 μM	78

Figura 5.21 Grafica resultante de la prueba de selectividad empleando el F1, mediante la técnica de espectrofotometría de fluorescencia (Excitando a 450 nm).	80
Figura 5.22 Grafica resultante de la prueba de selectividad empleando el F2, mediante la técnica de espectrofotometría de fluorescencia (Excitando a 340 nm).	81
Figura 5.23 Termogramas DTG para el sensor impregnado con fluoróforo 1 y sensado con Gli y su comparación con los compuestos PAAm, Gli y fluoróforo 1.	83
Figura 5.24 Mecanismo propuesto relacionado a los resultados del análisis termo gravimétrico (TGA) para el F1.	85
Figura 5.25 Termogramas DTG para el sensor impregnado con fluoróforo 2 y sensado con Gli y su comparación con los compuestos PAAm, Gli y fluoróforo 2.	87
Figura 5.26 Mecanismo propuesto relacionado a los resultados del análisis termo gravimétrico (TGA) para el F2.	88
Figura 7.1 Técnica de cromatografía de capa fina observada bajo una fuente de luz ultravioleta (365 nm) para corroborar la formación del producto.	101

Índice de tablas

Tabla 5.1 Resultados de K y porcentaje de desviación estándar para el modelado de 1er y 2do orden de la cinética a pH 3.	59
Tabla 5.2 Resultados de K y porcentaje de desviación estándar para el modelado de 1er y 2do orden de la cinética a pH 7.	60
Tabla 5.3 Resultados de K y porcentaje de desviación estándar para el modelado de 1er y 2do orden de la cinética a pH 11.	61
Tabla 5.4 Resultados de K y porcentaje de desviación estándar para el modelado de 1er y 2do orden de la cinética de liberación del fluoróforo 1.	63
Tabla 5.5 Resultados de K y porcentaje de desviación estándar para el modelado de 1er y 2do orden de la cinética de liberación del fluoróforo 2.	64
Tabla 7.1 Reactivos de síntesis para sensores.	96
Tabla 7.2 Reactivos para preparación de soluciones buffer.	96
Tabla 7.3 Reactivos empleados como analitos.	96
Tabla A.1 solución buffer de cloruros (pH 1-1.5).	114
Tabla A.2 Solución buffer de acetato (pH 3.6-4.6).	115
Tabla B.1 Valores tomados de masa para formación de las cinéticas de hinchamiento a diferentes tiempos y pH.	116

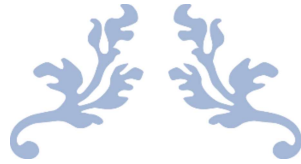
Índice de formulas

Na_2CO_3	Carbonato de calcio
$PSiO_2$	Oxido de silicio poroso
PO_4^{3-}	Grupo fosfato
$CONH_2$	Grupo amida
OH	Grupo hidroxilo
$CONH_3^+$	Grupo amida protonado
K_2CO_3	Carbonato de potasio
$C_5H_9NO_2$	L-prolina
CH_3COONa	Acetato de sodio
HCl	Ácido clorhídrico
CuI	Yoduro de cobre
CH_2Cl_2	Diclorometano
H_2O	Agua

Índice de abreviaturas

AAm	Acrilamida	Abs	Absorbancia
ATP	Adenosín trifosfato	ATR	Reflectancia total atenuada
a.u.	Unidades arbitrarias	BODIPY	4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno
°C	Grados Celsius	FL	
CN	Cianuro	C	Carbón
DMSO	Dimetil sulfóxido	DMAEMA	2-(Dimetilamino)etil metacrilato
ELISA	Ensayo inmunoabsorbente ligado a enzimas	DCM	Dicloro metano
F1	Fluoróforo 1 (ATP-Naftalimida)	F	flúor
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	F2	Fluoróforo 2 (Naftalimida-acetil- ATP-etoxi)
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución	g	Gramos
K	Constante de velocidad cinética	Gli	Glifosato
Min	Minutos	M	Molar
NNMBAAm	N,N'-Metilenbisacrilamida	mM	Milimolar
nM	Nanomolar	nm	Nanómetros
OPH	Hidrolasa organofosforada	O	Oxígeno
PAAm	Poliacrilamida	P	Fosforo
PM	Peso molecular	pH	Potencia de hidrogeno
		PO	Pesticidas organofosforados

PSA	Persulfato de amonio	PSi	Silicio poroso
R	Cadena lateral	S	Azufre
S0	Estado fundamental	S1	Estados electrónicos singlete
SNAFL 1	3',10'-dihidroxispiro[2- benzofuran-3,7'- benzo[c]xanteno]	SNC	Sistema nervioso central
t	Tiempo	T	Temperatura
TEA	Trietil-Amina	TGA	Análisis termogravimétrico
UE	Unión Europea	μM	Micromolar
UV	Ultravioleta	V	Volt
W	Peso del hidrogel a un tiempo t	(W ∞)	Peso del hidrogel máximo durante la medición de la cinética
W_hh	Peso del hidrogel humero a un tiempo t	W_hs	Peso del hidrogel seco
%Desv	Porcentaje de desviación del valor experimental contra el calculado		



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN



1.Introducción.

Hoy en día los pesticidas se han convertido en un gran soporte para el control y calidad del procesamiento de muchos de los productos alimenticios que consumimos día a día. Se han usado ampliamente en todo el mundo para controlar y eliminar plagas, enfermedades de plantas o animales además de aumentar la producción y calidad de los productos agrícolas y ganaderos (Mogul et al., 1996)(Lamberth et al., 2013). Sin embargo, también se han convertido en un grave problema para la salud humana y de muchas otras especies. La principal causa de este problema es consecuencia de rociar grandes cantidades de pesticidas sobre amplias zonas de cultivo (W. & J., 2002). Dependiendo de la solubilidad de la sustancia y la permeabilidad del suelo, combinado esto con la lluvia, los pesticidas pueden ser arrastrados sobre la superficie afectando los cuerpos de agua superficiales o pueden ingresar a cuerpos de agua subterráneos. Esta permeabilidad puede afectar los ecosistemas, organismos no objetivo, la seguridad de los productos agrícolas, ganaderos y la salud humana. Los pesticidas y sus respectivos productos de degradación pueden permanecer en plantas y sus frutos, animales y cuerpos de agua. Además, pueden concentrarse más a medida que avanzan en la cadena alimenticia debido a la bioacumulación (Aragay et al., 2012). La Organización Mundial de la Salud registra anualmente en promedio 3 millones de casos de intoxicaciones causadas por el mal uso de pesticidas organofosforados (PO), de los cuales el 10% mueren (Eyer, 2003).

Los pesticidas comúnmente contienen compuestos químicos derivados del nitrofenol, carbamatos, arsénico, organofosfatos y piretroides. Los pesticidas pueden clasificarse principalmente en 3 grandes grupos según sea su propósito en herbicidas, insecticidas o fungicidas. Independientemente del grupo al que pertenezca, los pesticidas suelen ser altamente tóxicos para los humanos, principalmente al afectar el sistema nervioso central (SNC) (Eddleston et al., 2008). Los pesticidas organofosforados son una clase de pesticidas diseñados para afectar el sistema nervioso de los insectos los cuales inactivan irreversiblemente la acetilcolinesterasa. Los pesticidas organofosforados

sintéticos como el paratión y el paraoxón se usan ampliamente en la agricultura en todo el mundo como insecticidas, fungicidas y herbicidas (Li et al., 2018). Ver Figura 1.1

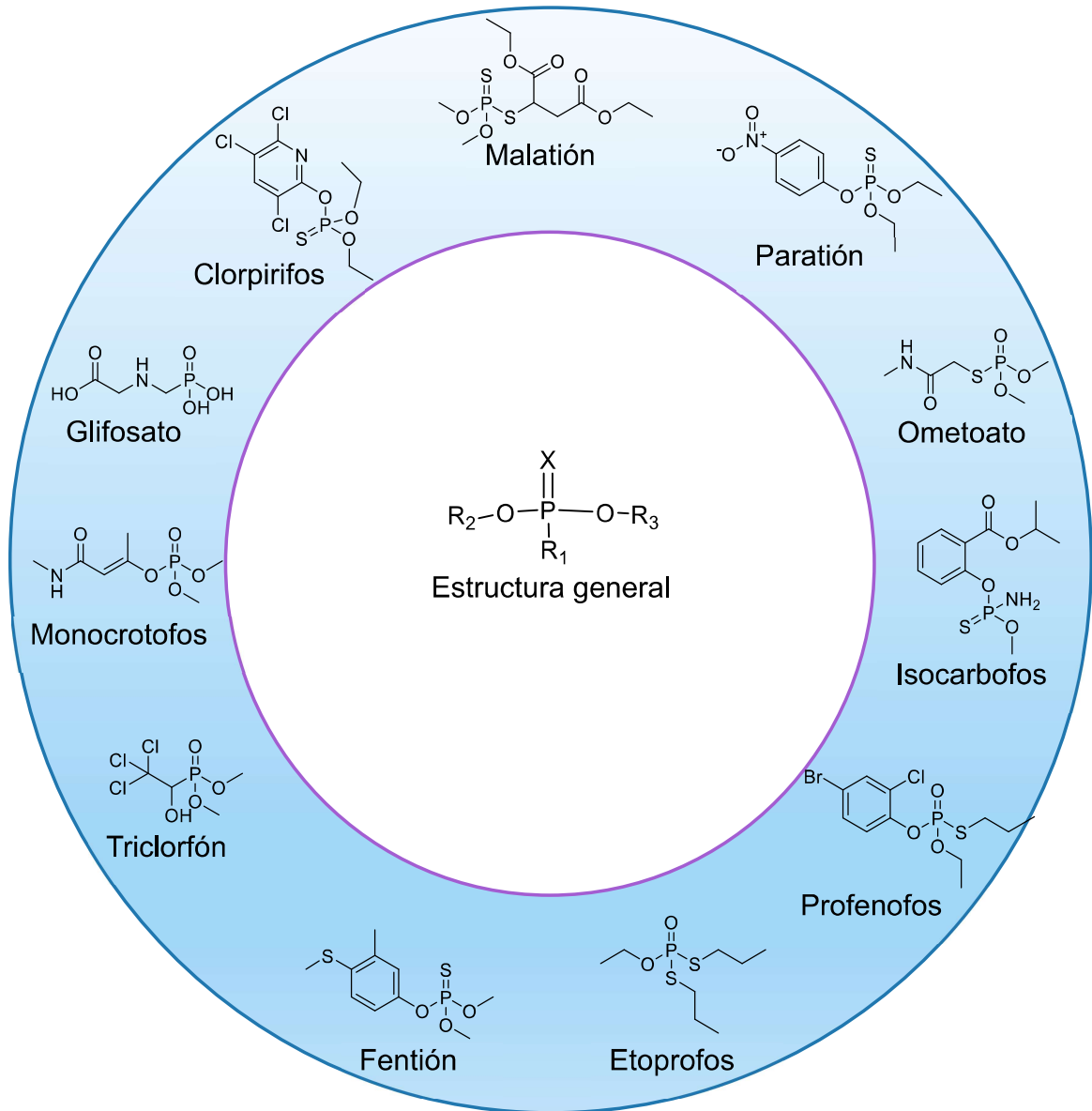


Figura 1.1 Pesticidas organofosforados comunes utilizados (Li et al., 2018).

Debido a su toxicidad, las agencias ambientales han establecido valores máximos permitidos para los niveles de contaminación por pesticidas en el agua potable y superficial (Aragay et al., 2012). Por lo que existe un creciente interés en el desarrollo de sistemas altamente sensibles y confiables que permitan la detección, determinar el contenido, monitorearlos, así como sistemas para descomponerlos y / o eliminarlos.

Entre los principales métodos utilizados para analizar y detectar pesticidas organofosforados se encuentra el análisis electroquímico (Viswanathan et al., 2009), la cromatografía de gases (Lambropoulou & Albanis, 2007), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), la espectrometría de masas (Zhou et al., 2012), inhibición enzimática y el ensayo inmunoabsorbente ligado a enzimas (ELISA por sus siglas en inglés) (Qian et al., 2009), (Figura 1.2). ELISA utiliza anticuerpos y cambios de color para identificar una sustancia, la principal desventaja de este método es la baja estabilidad de los anticuerpos o enzimas lo que limita su aplicación directa en campo, aunque, por otro lado, presenta buena repetibilidad y sensibilidad. El método de inhibición enzimática carece de especificidad, sin embargo, es un método rápido. La cromatografía líquida o gaseosa, presenta una buena selectividad y sensibilidad. Sin embargo, estos métodos requieren personal altamente capacitado que operen complejos equipos de alto costo. Además, para llevar a cabo el análisis es necesario un laboratorio ya que las muestras a analizar requieren diversos pretratamientos y condiciones experimentales controladas. Ninguno de los métodos convencionales es adecuado para su aplicación *en campo* con buena selectividad y sensibilidad. Actualmente, siguen existiendo retos en el desarrollo de sensores colorimétricos o fluorescentes para detectar pesticidas organofosforados de manera selectiva, económicos, de rápida respuesta, fáciles de aplicar y que el sensado pueda ser *in situ* (You et al., 2015).

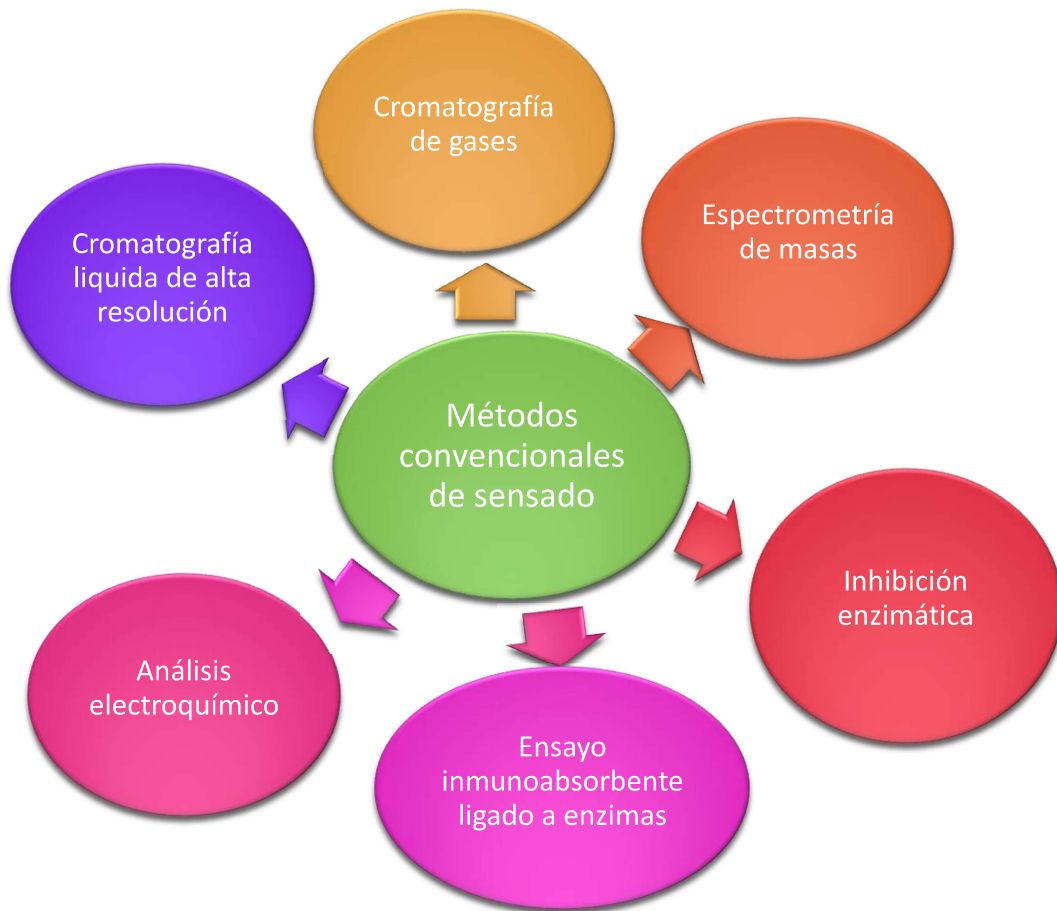


Figura 1.2 Métodos comunes para el sensado de pesticidas.

Debido a la necesidad de detección de contaminantes mediante técnicas sencillas, rápidas y económicas se han desarrollado una serie de sensores químicos compuestos por dos unidades: una unidad emisora de la señal analítica y una unidad coordinante (Wu et al., 2015). La unidad coordinante tiene capacidad de interactuar selectivamente o reaccionar con el analito de principal interés, la unidad emisora es la encargada de emitir un señal óptica o fluorescente en respuesta a la interacción de la unidad coordinante con el analito. Los sensores ópticos son interesantes porque la presencia del analito puede detectarse a simple vista o utilizando un equipo de apoyo, evitando emplear costosos equipos de análisis (García et al., 2011). Los sensores

químicos pueden actuar mediante dos mecanismos (Figura 1.3) los cuales dependerán del tipo de unión que se presente entre las unidades: Mecanismo unidad coordinante-unidad emisora, mecanismo por el cual se encuentran unidas covalentemente las dos unidades puede ser directamente o por medio de un espaciador. La unidad coordinante interactúa con el analito con interacciones débiles como lo son interacciones electrostáticas y enlaces de hidrógeno, por consecuencia la subunidad emisora se verá modificada principalmente en la absorción (provocando un cambio de color) y fluorescencia. El otro mecanismo es el de desplazamiento, en el que la interacción covalente entre la unidad coordinante y emisora está ausente y su interacción es débil, de tal manera que la fuerte interacción entre el analito y la unidad coordinante provoca la sustitución de la interacción con el fluoróforo, causando el desplazamiento del fluoróforo y su liberación a la solución, provocando modificaciones en sus propiedades espectroscópicas (Alfonso et al., 2009) (Kim et al., 2009).

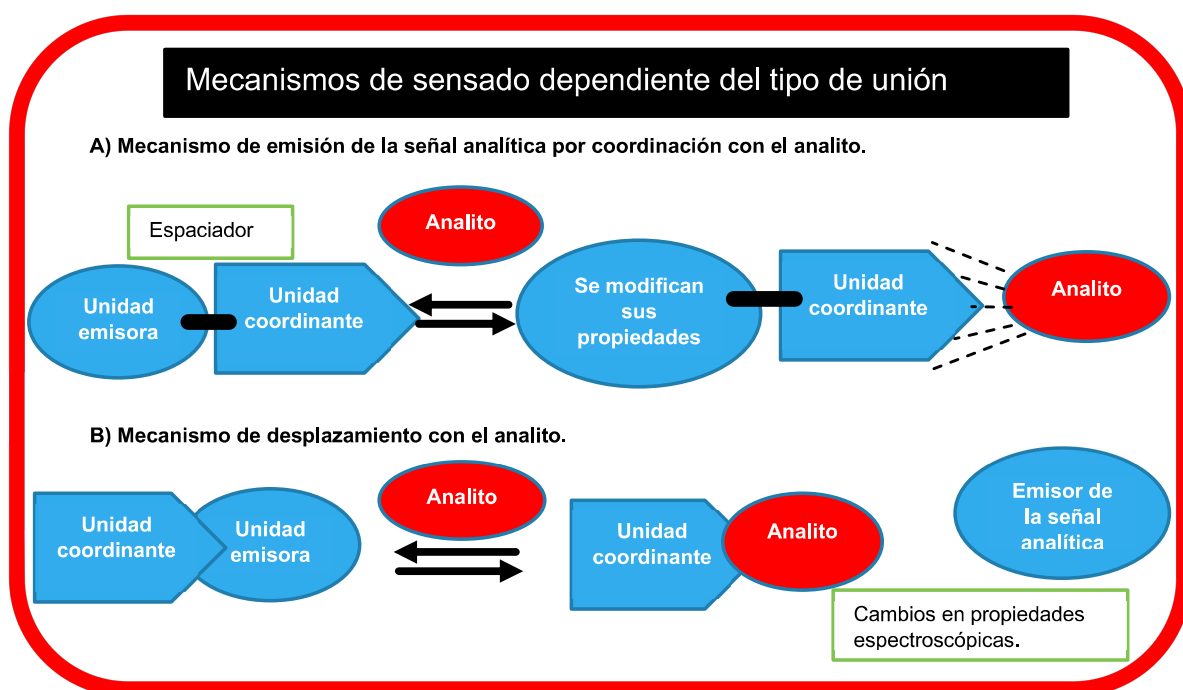


Figura 1.3 Mecanismo de sensado y estructura general de marcadores fluorescentes (Wu et al., 2015).

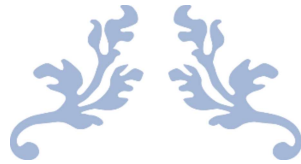
La luminiscencia se define como la emisión de radiación o de luz desde un estado excitado de una molécula a un estado basal tras la absorción de un fotón de luz (Braun et al., 1991). Existen dos principales mecanismos por los cuales una molécula excitada puede liberar energía a través de un proceso de relajación o desactivación, los más importantes son los radiativos y no radiativos (Lakowicz, 2006). Comúnmente, el tiempo de vida media de una molécula excitada es corto ya que como se mencionó anteriormente hay diversas formas por las cuales puede liberar su exceso de energía y relajarse a su estado fundamental.

Otro elemento básico importante para el desarrollo del sensor es el hidrogel. Los hidrogeles son formados a partir de un conjunto de cadenas poliméricas entrecruzadas formando redes, esta red tiende a hincharse poniéndose en contacto con una fase líquida. Los hidrogeles poseen una combinación de las propiedades cohesivas de los sólidos, pero a su vez poseen las propiedades de transporte difusivo de los líquidos (Hennink & van Nostrum, 2012).

Los hidrogeles se clasifican dependiendo del tipo de entrecruzamiento en geles físicos o químicos. Las cadenas poliméricas en los geles químicos se acoplan mediante enlaces covalentes, mientras que en los geles físicos es mediante interacciones débiles de Van Der Waals. Los hidrogeles poseen propiedades únicas aplicables para una amplia variedad de aplicaciones por ejemplo su capacidad de retener agua, insolubilidad en medios acuosos y resistencia, lo que los vuelve compatibles con sistemas biológicos.

Los hidrogeles se sintetizan a partir de tres compuestos principales, el agente entrecruzante que es una molecular con la capacidad de unir tres o más cadenas formando un punto de reticulación convirtiendo un conjunto de cadenas poliméricas en una red evitando la disolución del polímero en agua; el monómero que es la unidad de la cual un polímero está formado; y el iniciador, compuesto que rompe la base vinílica del monómero, creando una reacción en cadena de monómero a monómero para crear la cadena polimérica. El porcentaje en peso de entrecruzante respecto al monómero

tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas y la capacidad de hinchamiento del material (Katime Amashta et al., 2005)



CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES



2. Antecedentes.

2.1 Fluorescencia.

2.1.1 Conceptos generales.

Una molécula al adsorber un fotón de luz pasa a un estado excitado (S1 o S2) (ver figura 2.1) superior debido al incremento de energía en una magnitud igual a la del fotón absorbido. Posteriormente la molécula se relaja a un estado excitado con un nivel vibracional de menor energía, por último, esta pasa a su estado basal (S0) emitiendo radiación o luminiscencia. La fluorescencia y la fosforescencia son dos tipos de luminiscencia, su principal diferencia se basa en el estado excitado desde donde se relajan (Lakowicz, 2006).

La pérdida de energía puede ser mediante:

- Procesos de desactivación radiativos, principalmente procesos de fluorescencia definido como un proceso de relajación desde el estado electrónico excitado al estado basal emitiendo fotones.
- Procesos de desactivación no radiativos como procesos de relajación vibracional (Valeur & Berberan, 2012).
- Procesos de desactivación por transferencia de molécula a molécula de energía, electrones o protones.

La fluorescencia y la fosforescencia son dos tipos de relajación radiativas, la fluorescencia es un proceso de relajación desde un estado excitado S1 de igual multiplicidad que el estado inferior de la transición S0. La diferencia con la fosforescencia es que esta se produce desde un estado excitado triplete T1, posteriormente se produce entre estados de diferente multiplicidad. Lo anteriormente mencionado se puede analizar mejor en el diagrama de Jablonsky (Figura 2.1), donde se representan los mecanismos de excitación y relajación. Las flechas sólidas

representan transiciones radiativas que ocurren por absorción (morado y azul) o emisión (verde y rojo). Las flechas punteadas muestran transiciones no radiativas.

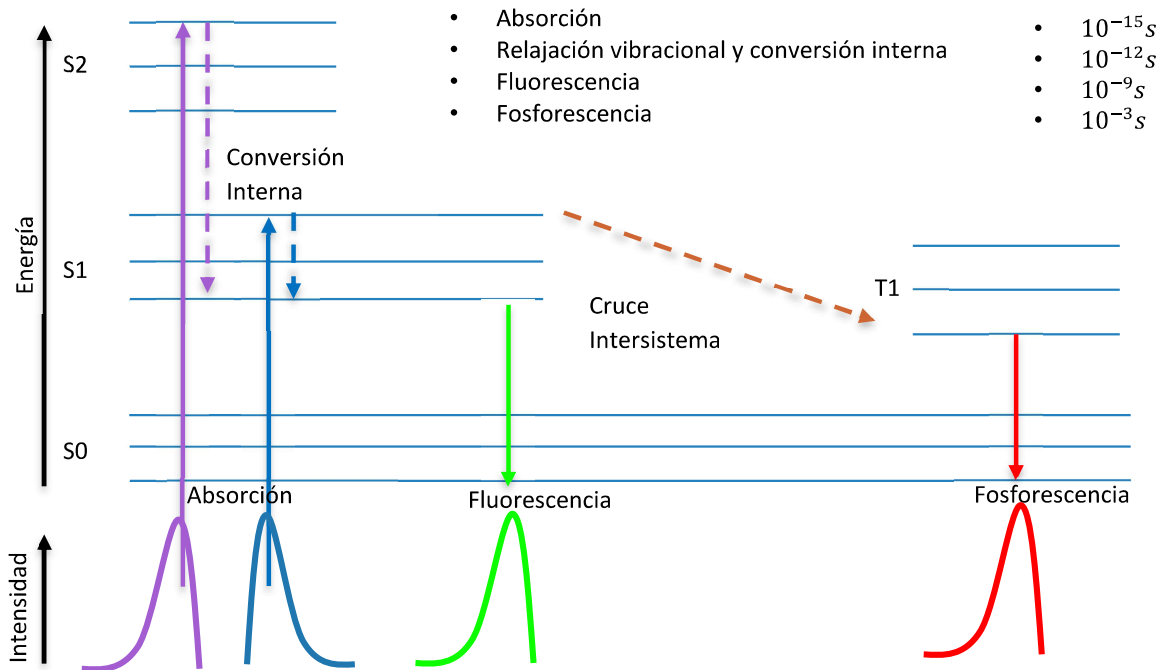


Figura 2.1. Diagrama de Jablonski.

La ruta que se siga para pasar de un estado excitado a un estado basal será probablemente determinada por el tipo de desactivación que presente la transición más corta. Esta puede ser radiativa o por algún proceso de relajación vibracional o de algún otro tipo que no involucre la emisión de luz. Por ejemplo, si la fluorescencia presenta un tiempo de relajación más corto que otros procesos no radiativos, se observará la emisión, de lo contrario se seguirá una ruta sin luminiscencia. Sin embargo, dada la competitividad de los procesos de relajación desde el estado excitado de menor energía S1, existe la posibilidad de que solo una fracción de moléculas pasen al estado basal por medio de la fluorescencia y otra fracción lo haga por un método no radiativo, esa fracción se le conoce como rendimiento cuántico.

El proceso de absorción de luz es muy rápido, del orden de los femtosegundos. Después de la absorción de luz, la molécula excitada pasa al nivel vibracional más bajo de S1 a través de relajación vibracional y conversión interna. Este proceso no radiativo tiene lugar en picosegundos. La emisión de fluorescencia se produce desde el nivel vibracional de más baja energía de S1 al nivel fundamental S0. Por lo cual, el espectro de fluorescencia se desplaza a energías más bajas respecto al espectro de absorción. La fluorescencia se lleva a cabo en la escala de tiempo de los nanosegundos (Figura 2.2).

Algunos ejemplos de transiciones no radiativas son (Valeur & Berberan, 2012):

-La relajación vibracional, se presenta cuando existe una transición de un nivel de vibración de mayor energía a uno de menor energía.

-La conversión interna, es un proceso producido por la unión de los niveles vibracionales de un estado electrónico de mayor y uno de menor energía, se da entre dos estados electrónicos de igual multiplicidad.

-El cruce intersistema, transición que se presenta entre dos estados excitados con desigual multiplicidad de espín. pueden acontecer debido a un mecanismo llamado unión espín-orbital.

- El “quenching”, es un mecanismo “turn-off” en el que el fluoróforo abate su fluorescencia al interaccionar con alguna molécula generalmente nombrada “quencher”, el cual ayuda a regresar al estado fundamental sin la necesidad de emitir radiación.

En resumen, la fluorescencia se desarrolla en tres etapas. Primero, se da la excitación a través de la absorción de un fotón de luz, seguido de la transición donde la energía es disipada pasando a un estado excitado de menor energía, por último, ocurre una relajación hacia el estado fundamental radiando luz.

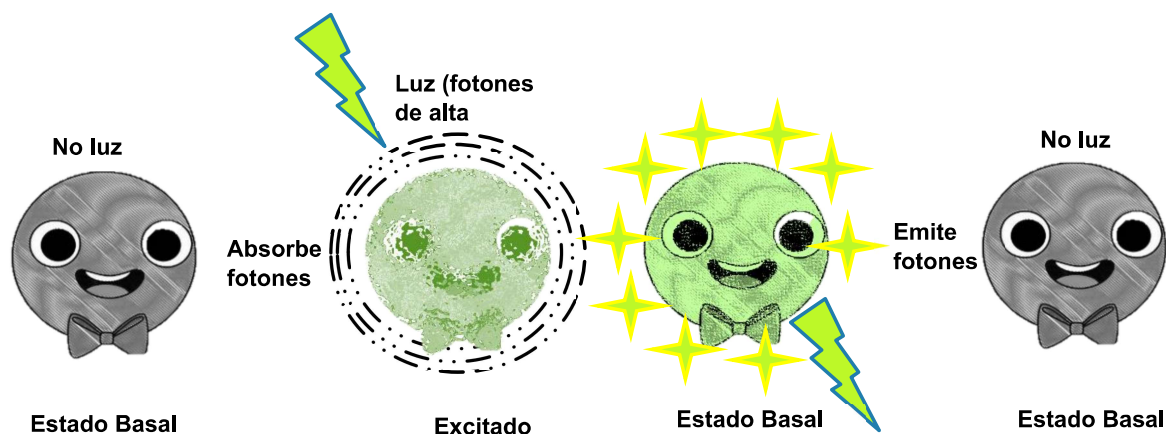


Figura 2.2 Mecanismo de fluorescencia.

2.1.2 Compuestos fluorescentes.

2.1.2.1 Sondas fluorescentes y fluoróforos.

Un fluoróforo es un compuesto que tiene la capacidad de emitir fluorescencia. La luz que se radia es de inferior energía, y de mayor longitud de onda que la luz absorbida. Una molécula fluorescente injertada en un sistema con el fin de proporcionar información sobre él se le llama sonda fluorescente. Al estar unida la sonda covalentemente a alguno de los componentes del sistema, se le llama etiqueta fluorescente. Es importante mencionar que la mayoría de los compuestos fluorescentes se producen a partir de moléculas aromáticas. Otro concepto importante es el de marcador fluorescente empleado para compuestos cuyo objetivo es poder visualizarlo en un medio en concreto, por lo que se usan como agentes de identificación o marcaje.

Los sensores fluorescentes son moléculas que presentan cambios en su emisión de fluorescencia ante un estímulo. Los cambios se producen en propiedades como la polaridad, rigidez, pH, viscosidad, presión, temperatura, potencial eléctrico o movilidad molecular del medio.

Los fluoróforos pueden dividirse en intrínsecos/naturales o extrínsecos. Siendo los primeros aminoácidos, clorofila, derivados del piridoxil que tiene su fluorescencia de manera natural y los extrínsecos aquellos que son incorporados como fluorocromos para su actividad fluorescente como el Dansil, fluoresceína, rodamina, etc. En la Figura 2.3 se muestran algunos de los fluoróforos más empleados.

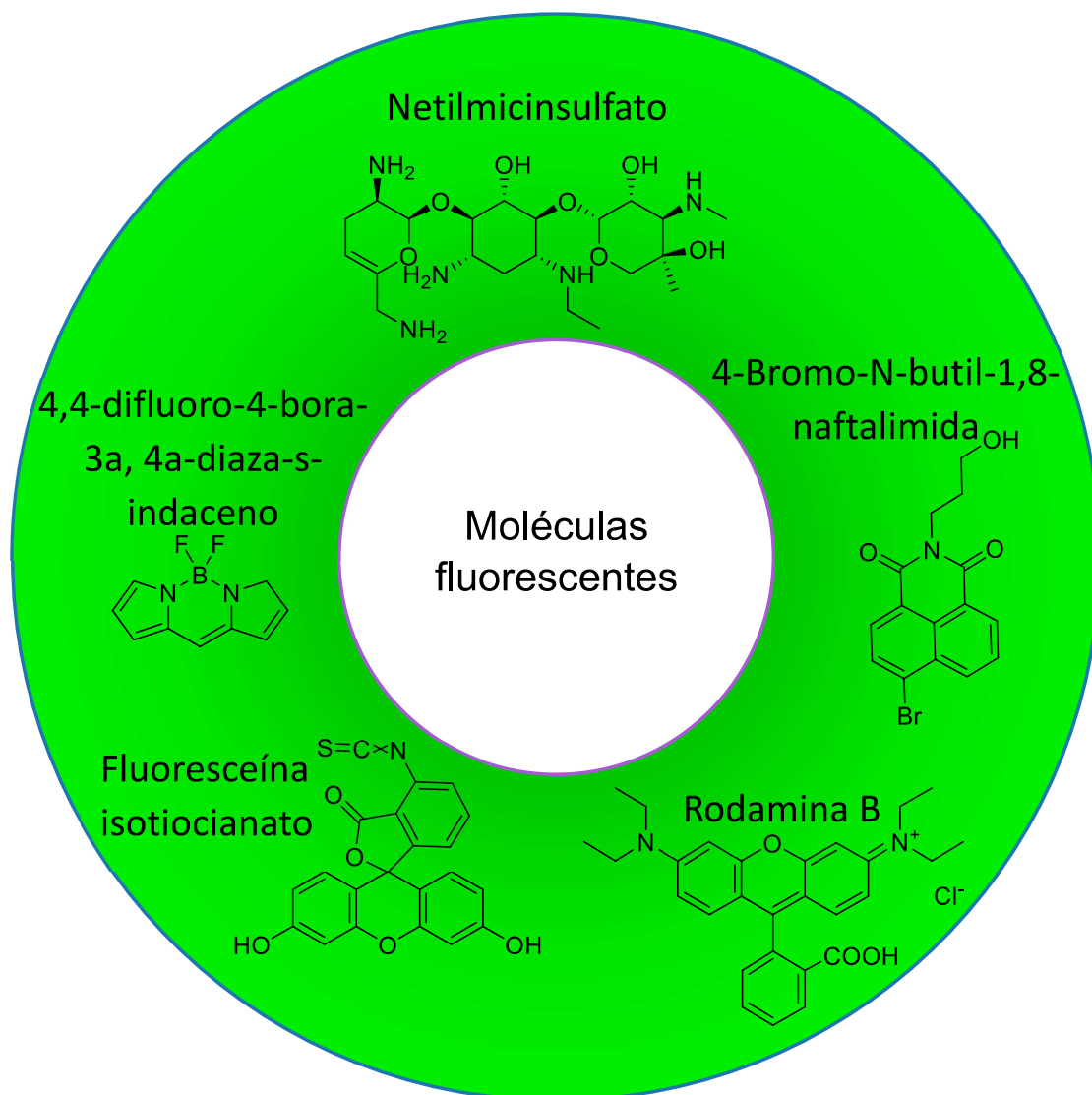


Figura 2.3 Estructura química de moléculas fluorescentes comúnmente empleadas como sensores.

Para poder realizar el análisis de las sondas o fluoróforos, se emplea una técnica muy importante, la espectroscopia de fluorescencia, esta técnica de análisis es muy útil para observar cambios en diversos sistemas. Sin embargo, la fluorescencia de los materiales comúnmente es muy débil, incluso en ocasiones no se presenta este fenómeno. Para lograr este efecto se requiere la incorporación de una sonda fluorescente al material, que nos permita obtener información sobre los cambios que se presenten.

El mecanismo de incorporación de los fluoróforos a las redes poliméricas se puede llevar a cabo por:

- Acoplamiento durante la síntesis del polímero.
- Adición durante el procesado.
- Por dispersión de la sonda con disolventes.
- Impregnando del polímero terminado con ayuda de la difusión o el hinchamiento.
- Injertando la molécula a través de un tratamiento superficial.

La aplicación de sondas fluorescentes a sistemas de sensado requiere que tengan características como estabilidad térmica, fotoestabilidad, buena capacidad de adsorción, emisión, rendimiento cuántico y que sean inertes.

En los últimos años, el interés en las propiedades ópticas y fluorescentes, electroquímicas y fotoeléctricas de los compuestos de 1,8-naftalimida han aumentado constantemente. Se ha reportado de que naftalimida tiene excelentes propiedades de fluorescencia, estabilidad y cuenta con una excelente estructura con dos sitios por donde funcionalizar o modificar la molécula, además, los derivados poseen una gran afinidad electrónica, causada por la existencia de un centro deficiente en electrones. Debido a la necesidad de un marcador fluorescente con buenas propiedades fluorescentes y propiedades estable, la naftalimida se tomó en cuenta como una posible molécula candidata para el desarrollo del sensor.

2.1.2.2 Generalidades de la 1,8-Naftalimida.

Los compuestos derivados de la 1,8-naftalimida han sido de interés por su excelente fluorescencia (Figura 2.4), buena fotoestabilidad y por su gran variedad de aplicaciones en diferentes áreas, como monitores ambientales (Duke et al., 2010), marcadores fluorescentes aplicados en la biología y medicina para detectar o combatir enfermedades (Andricopulo et al., 2000) y como posibles absorbentes de energía solar. Estos compuestos poseen propiedades ópticas, electroquímicas y electrónicas únicas. Las recientes investigaciones de la 1,8-naftalimida y sus derivados, muestran que estos materiales tienen capacidades de transporte de carga. Debido a sus propiedades, provocan que las naftalimidias sean candidatos como materiales potenciales para aplicaciones en (opto) electrónica, como el marcaje de polímeros, marcadores fluorescentes en biología, sensores de transferencia de electrones fotoinducidos, Las propiedades de los disolventes afectan los espectros de emisión y adsorción, así como los rendimientos cuánticos. El rango de colores donde la naftalimida puede emitir fluorescencia varía de un amarillo a un azul (Gudeika, 2020).

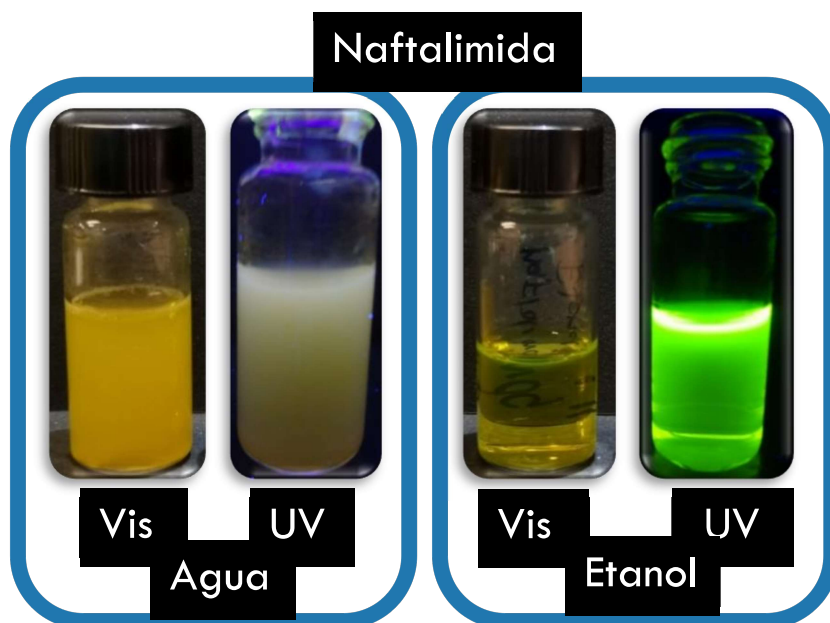


Figura 2.4. Emisión de 1,8-Bromo naftalimida disuelta en agua (Izquierda) y etanol (Derecha) bajo luz visible y ultravioleta (365 nm).

2.1.3 Aplicación de la fluorescencia.

La espectrofotometría de fluorescencia es empleada para resolver problemáticas presentes en áreas de ciencias como la química y biología. Los datos proporcionados por la técnica muestran información sobre los cambios que se generan y fenómenos moleculares, por ejemplo (Valeur & Berberan, 2012):

- Detección y monitoreo en cambios de concentración.
- Marcaje celular.
- Distancias intra/intermoleculares.
- Cambios conformacionales.
- Interacciones de enlace químico.
- Caracterización de la estructura.
- Interacciones de moléculas de disolvente con fluoróforos.

Las ventajas de la técnica de fluorescencia son su gran sensibilidad, selectividad, tiempos cortos de respuesta y a diferencia de otras técnicas de caracterización que degradan a la muestra mientras se analiza como el análisis termogravimétrico (TGA), la espectrofotometría de fluorescencia no modifica molecularmente a la muestra ni la degrada (Gaddam et al., 2016). Los datos obtenidos por la técnica de análisis de fluorescencia se muestran como espectros de emisión los cuales presentan la intensidad de fluorescencia en función de la longitud de onda. Los datos mostrados en los espectros de emisión varían en función de la estructura del compuesto fluorescente y de la naturaleza del disolvente.

Mencionadas las aplicaciones y ventajas de la fluorescencia, es de interés en este trabajo la inmovilización de un fluoróforo dentro de una red polimérica para su aplicación en detección de contaminantes. A través del injerto de compuestos fluorescentes en las redes poliméricas se ha realizado el análisis de varios procesos de síntesis de polímeros (Gaddam et al., 2016) como la degradación, estabilización, modificación (Bark & Allen, 1982) y el estudio de su morfología (Jenneskens et al., 1991).

2.2 Polímeros.

2.2.1 Modificación de polímeros.

Una de las modificaciones más empleadas para mejorar las propiedades de un polímero es la de entrecruzamiento la cual se realiza durante la síntesis. Un polímero que no está entrecruzado y sus cadenas poliméricas se encuentran libres tiende a solubilizarse, el entrecruzamiento tiene como objetivo reticular las cadenas poliméricas creando una red mejorando las propiedades mecánicas, estabilidad morfológica y resistencia a disolventes. Hay una gran variedad de modificaciones de polímeros enfocadas a mejorar sus propiedades como lo son el entrecruzamiento, polimerización, funcionalización, obtención de copolímeros, y degradaciones controladas.

Con el fin de cambiar o mejorar las propiedades de los polímeros se recurre a modificarlos molecularmente. Comúnmente se emplea la modificación durante la síntesis, sin embargo, recientemente se ha desarrollado una alternativa de modificación posterior a la síntesis o polimerización las cuales se explican más adelante. Si el polímero es amorfo se puede aprovechar su capacidad de fundirse para injertar o inmovilizar un nuevo compuesto (Mane, 2016).

Existen 2 clases o tipos de funcionalización, la funcionalización en bloque se realiza durante la síntesis bajo la condición que un monómero este funcionalizado. Sin embargo, también se puede llevar a cabo una post- polimerización realizada después de la síntesis, bajo la condición de que el polímero presente grupos reactivos para su funcionalización. El otro tipo de funcionalización es la que emplea tratamientos físicos superficiales como ionización a la flama, radiación UV, microondas o tratamiento con plasma. Posteriormente se puede funcionalizar mediante enlaces débiles o covalentes (Oyama, 2014).

2.2.2 Hidrogeles.

Los hidrogeles son un conjunto de cadenas poliméricas entrecruzadas formando redes poliméricas con capacidades de adsorber y retener grandes cantidades de agua hinchándose. El polímero posee grupos hidrofílicos que tienden a hidratarse dentro de un entorno acuoso formando la estructura del hidrogel. (Hennink & van Nostrum, 2012)

Las características particulares de los hidrogeles son:

- a) Carácter hidrofílico atribuido a la presencia de grupos funcionales hidrofílicos (OH, COOH, CONH₂, CONH, SO₃H) dentro de la estructura molecular del hidrogel.
- b) Insolubilidad en agua originada por la red tridimensional en la estructura polimérica y el entrecruzamiento, causado por fuerzas cohesivas débiles (fuerzas de Van Der Waals y puentes de hidrogeno) y enlaces covalentes o iónicos.
- c) consistencia elástica y suave, determinadas por el monómero hidrofílico inicial además de la baja densidad de entrecruzamiento.
- d) Estado de equilibrio del hidrogel hinchado causado por el equilibrio de las fuerzas osmóticas originadas por el agua al entrar al hidrogel y fuerzas cohesivas ejercidas por las cadenas macromoleculares que se oponen a la expansión. (Katime, 2005)

Los hidrogeles son de gran interés debido a sus posibles aplicaciones como sensores, membranas de separación, adsorbentes y materiales en medicina como sistemas de liberación de fármacos. Esto ayuda a resolver problemas ambientales y biológicos al ser utilizados en la remoción de contaminantes y en la regeneración de tejidos. (Karadağ et al., 2002)

2.3 Pesticidas.

2.3.1 Generalidades de los pesticidas.

Los pesticidas son compuestos químicos diseñados para controlar o eliminar plagas. Existen varios tipos de pesticidas y se clasifican de acuerdo con su estructura o propósito (plaga a eliminar.), entre los principales tipos de pesticidas se encuentran los Herbicidas, Insecticidas y fungicidas, siendo los herbicidas los encargados de eliminar plagas del tipo vegetal. La actividad de algunos herbicidas está basada en su capacidad de bloquear la vía enzimática del Shikimato al inhibir a la enzima 5-enolpiruvilshikimato-3-fosfato sintasa (EPSPS), relacionada con la biosíntesis de aminoácidos esenciales (aminoácidos aromáticos como fenilalanina, triptófano y tirosina). Al no haber estos aminoácidos, se detiene la síntesis de proteínas en las células vegetales, el crecimiento de la planta cesa hasta que muere (Aragay et al., 2012).

2.3.2 Problemática por contaminación.

Estos compuestos químicos tienen muchas ventajas, pero también tienen su contraparte ya que han dañado gravemente al ambiente, todo esto como consecuencia del uso desmedido de estas sustancias en todo el mundo, la creciente demanda y el creciente interés en mejorar calidad de productos agrícolas, afectando una gran variedad de plantas y animales. El uso de insecticidas para eliminar plagas de mosquitos ha afectado a organismos no objetivo, por ejemplo, las abejas, que son de vital importancia para el proceso de la polinización; aproximadamente el 80% de todas las plantas con flores dependen de esta acción, al afectar a las abejas, se perderían cultivos de frutas, verduras y otros recursos que alimentan a otros seres vivos. Entre las principales frutas y verduras que dependen de la polinización de las abejas está el brócoli, espárragos, pepino, fresas, manzanas, tomates y almendras (Rumkee et al., 2017).

2.3.3 Glifosato, sus daños ambientales y a la salud humana.

El glifosato (Gli) es uno de los pesticidas organofosforados más utilizados en el mundo, ya que puede eliminar a una amplia gama de las plantas consideradas como plagas que afectan a miles de agricultores en México causando pérdida de cosechas, por consecuencia afecta la economía de los agricultores lo que lleva a un alza de precios en los productos afectando a millones de consumidores. Las primeras investigaciones sobre el Gli han reportado un bajo impacto tóxico en los seres humanos. Sin embargo, trabajos de investigación recientes reportan lo contrario. Los pesticidas a base de Gli pueden afectar las regulaciones del ciclo celular tanto en plantas como en animales. En adición que su uso ha provocado el desarrollo de plantas resistentes a los herbicidas. Se ha publicado que el Gli puede ser tóxico incluso cuando está por debajo de los límites permitidos por diversas organizaciones. Los principales efectos dañinos presentados por el contacto con estos contaminantes son teratogénicos, tumorigénicos y hepatorreales. Estos son causados por la alteración endocrina y el estrés oxidativo lo que provoca alteraciones. El grado de daño será dependiente del tiempo que se estuvo en exposición ante este contaminante, su repetitividad y las concentraciones a las que se expone (Kolakowski et al., 2020).

En los Estados Unidos, el límite permisible para la concentración de plaguicidas en el agua potable es de 4 μM y en la UE el límite es de 0.6 nM. Hoy en día, los límites de la regulación son monitoreados por costosas técnicas de análisis. Debido al difícil procedimiento de muestreo, son muy pocas las muestras que se toman. Es de suma importancia el monitoreo principalmente en lugares donde su suelo permita la permeación de estos contaminantes a importantes fuentes de agua, las cuales llegar a flora y fauna, dando el ecosistema y la salud de poblaciones enteras (W. & J., 2002).

Se han publicado una variedad de artículos relacionados a la detección de estos contaminantes mediante los métodos convencionales. Sin embargo, se han hecho mejoras importantes, uno de ellos publicado en el 2018 (Noori et al., 2018) por Jafar Safaa. En dicha investigación se plantea la detección de pesticidas a través de la cuantificación electroquímica. Esta consiste en la aplicación de un potencial sobre una

solución de agua que contiene el analito para la posterior oxidación del Gli sobre un electrodo de oro. Se propone la oxidación en el enlace covalente fosforo-oxígeno. Para encontrar el potencial óptimo de sensado se tomaron en cuenta dos factores, el primero es la sensibilidad, para ellos se realizaron pruebas amperométricas a concentración de 0 mM (blanco), 0.018 mM y 0.3 mM. A cada concentración se le aplicaron siete potenciales diferentes (entre 0.6 a 1.05 V) obteniendo para cada uno de ellos una carga. Para encontrar el óptimo se calcularon las pendientes de carga generadas por la respuesta del máximo y mínimo de concentración, dicha pendiente representa la sensibilidad que puede tener cada potencial. El segundo factor fue la relación señal ruido que se calcula dividiendo la carga a cierta concentración de un potencial determinado, entre la carga del blanco al mismo potencial. Idealmente se tiene que encontrar un óptimo entre la alta sensibilidad y una relación señal ruido baja. Obteniendo dicho potencial se evaluó la capacidad de sensibilidad.

A partir de la necesidad de monitorear contaminantes y la inquietud por el desarrollo de nuevos sensores químicos se han planteado una serie de trabajos e investigaciones sobre detectores químicos los cuales pretenden mejorar muchos aspectos previamente mencionados respecto a los métodos convencionales de detección. Uno de ellos publicado por Russell, Ryan J. en 1999 (Russell et al., 1999). La investigación es un estudio de la detección de pesticidas organofosforados en hidrogeles por cambio de pH, para esto se prepara un material de hidrogel de poli(etilenglicol) en cual se le ha inmovilizado un biosensor fluorescente para Pesticidas organofosforados (PO) que utiliza carboxiseminatofluoresceína (SNAFL-1), un fluoróforo ratiométrico dependiente del pH. Para que cambie el pH también se ha inmovilizado hidrolasa organofosforada (OPH). Dentro del hidrogel, la OPH inmovilizada cataliza la hidrólisis en los enlaces P-O, P-S, P-F o P-CN de neurotoxinas organofosforadas que incluyen paraoxón, paratión y sarín, generando así protones, lo que resulta en una disminución del pH del microambiente y un aumento en la intensidad de fluorescencia medida. SNAFL-1 es un colorante, que reduce los problemas asociados con el foto-blanqueo y disminuye el ruido del sensor mediante el uso de mediciones de emisiones radiométricas.

Posteriormente, en junio del 2013 se publicó un artículo por Segal (Krepker & Segal, 2013). El estudio se centra en la síntesis de una nanoestructura de silicio poroso combinada con una estructura híbrida de silicio poroso (PSi) / hidrogel. El primer compartimento del biosensor consiste en un híbrido de óxido de silicio poroso (PSiO₂) / poli (metacrilato de 2-dimetilaminoetilo) [poli (DMAEMA)] el cual se modela in situ dentro de una película delgada. El nuevo híbrido resultante muestra una respuesta óptica rápida y reversible a los cambios de pH. Se empleó este híbrido como un elemento transductor óptico integrándolo con un segundo compartimento que incluye la hidrolasa organofosforada, que está inmovilizada dentro de los poros del PSiO₂, capaz de hidrolizar selectivamente compuestos organofosforados, lo que da como resultado una serie de cámaras catalíticas a nano escala para la degradación de los compuestos organofosforados y la liberación de dos protones estequiométricamente. Por lo tanto, la función del biosensor se basa en la difusión de los productos de hidrólisis de PO desde las cámaras catalíticas, a través de la red de poros interconectados, hasta la región híbrida que activa su respuesta óptica (Figura 2.5). La exposición al analito objetivo modelo da como resultado un cambio rápido y reproducible en el espectro de reflectividad óptica del híbrido, lo que permite la detección y cuantificación de una manera simple y confiable.

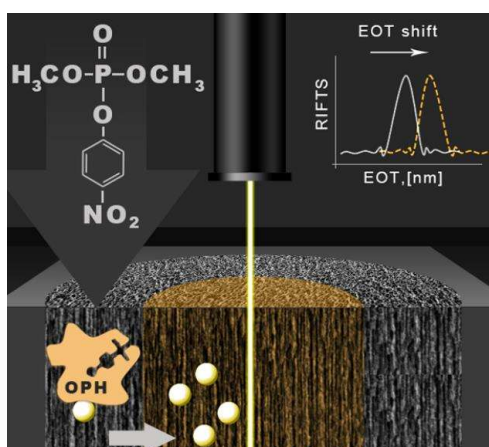


Figura 2.5 Mecanismo del sensor compuesto por oxido de silicio poroso-Hidrogel (Elemento transductor óptico) y silicio poroso-hidrolasa organofosforada para la detección de pesticidas (Krepker & Segal, 2013).

Recientemente, en octubre del 2018 se publicó un artículo publicado por Zeng (Li et al., 2018), reporta un sensor cromogénico y fluorogénico para detectar pesticidas organofosforados usando rodamina B funcionalizada con adenosín trifosfato (ATP) y como sitio de anclaje nanopartículas de oro. Primeramente, las nanopartículas se acoplan con ATP que funciona como agente estabilizador para evitar la agregación de las nanopartículas de oro. Después, se funcionaliza el ATP/nanopartículas con Rodamina B, lo que provoca que la fluorescencia de la rodamina se abata. Una vez hecho esto, para las pruebas de sensado se le adiciona el analito que al interactuar con las nanopartículas provoca un desplazamiento del fluoróforo (ATP/Rodamina) y su liberación a al medio, por lo que se recuperan sus propiedades de fluorescencia. En adición a esto, al perder el agente estabilizador ATP, provoca la agregación de las nanopartículas lo que resulta en un cambio de coloración (Figura 2.6).

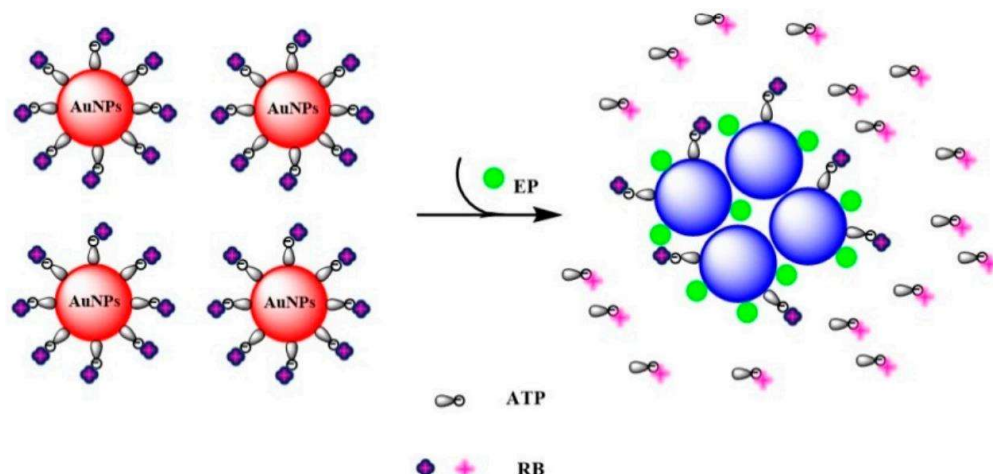


Figura 2.6 Mecanismo del sensor compuesto por nanopartículas de oro, ATP y rodamina B, para la detección de pesticidas (Li et al., 2018).

La presente tesis pretende sintetizar un detector a base de un hidrogel-ATP-naftalimida con los beneficios de ser de bajo costo y que presente una respuesta rápida. El hidrogel de poliacrilamida sintetizado por polimerización radicalaria de la acrilamida, usando como agente entrecruzante el N,N'-metilenbisacrilamida y persulfato de

amonio como iniciador. Sobre esta estructura polimérica se inmovilizará por interacciones electrostáticas un sensor fluorescente conformado por ATP y un derivado de naftalimida como fluoróforo. El cual, al ser sustituido de la matriz polimérica por los compuestos organofosforados se desprenderá hacia el líquido atrapado dentro del hidrogel, teniendo así un cambio de fluorescencia en respuesta a la presencia de compuestos organofosforados. Esto se lleva por un mecanismo de desplazamiento, en el que existe una interacción débil entre la subunidad emisora y el sitio de anclaje, al no existir un enlace covalente entre el polímero (Sitio de anclaje) y el ATP-naftalimida (Unidad emisora), provoca el desplazamiento de la unidad emisora y su liberación al medio acuoso (Figura 2.7). De esta manera sus propiedades espectroscópicas se modifican, ocasionando la fluorescencia del sobrenadante.

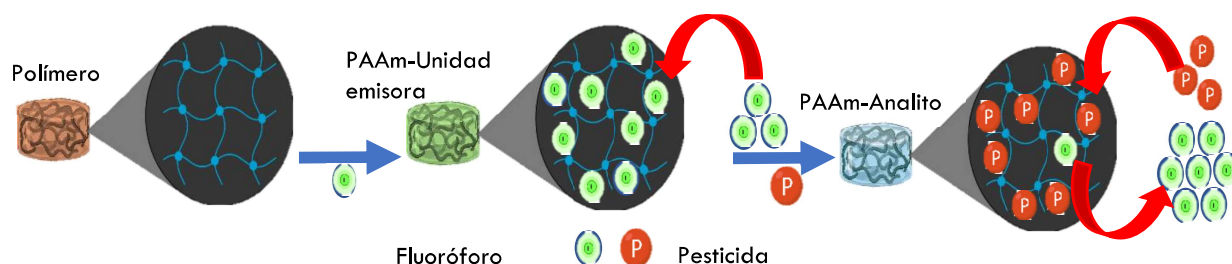
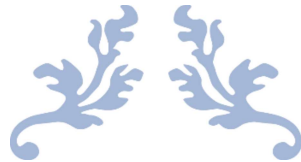


Figura 2.7 Mecanismo del sensor hidrogel-ATP-Naftalimida para la detección de pesticidas.



CAPÍTULO 3

JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS



3. Justificación, hipótesis y objetivos.

3.1 justificación

La detección rápida de pesticidas organofosforados (PO) en el medio ambiente es de gran importancia para la protección de la salud pública. Sin embargo, los métodos convencionales implican procedimientos que involucran laboratorios y equipos sofisticados. Esto se traduce a costos muy altos y largos tiempos para obtención de la respuesta. Por tal motivo, se requiere un método que sea de bajo costo, que tenga buena sensibilidad, selectividad y límites bajos de detección.

3.1 Hipótesis.

El sensor ATP-Naftalimida inmovilizado en un hidrogel a base de acrilamida, detectará glifosato a través de un mecanismo de sustitución sobre la superficie del hidrogel. Por medio de esta metodología se detectará de forma eficiente, precisa y a bajos costos PO, para este trabajo de tesis se utilizará glifosato.

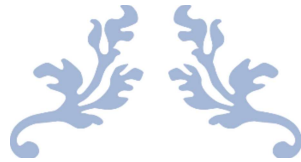
3.2 Objetivos.

3.2.1 Objetivos generales.

Desarrollar un sensor óptico para la detección cualitativa de Pesticidas organofosforados a base de un hidrogel/ATP-naftalimida, el cual sea económicamente factible y con tiempos de respuesta menores respecto a los métodos convencionales.

3.2.2 Objetivos específicos.

- Establecer protocolos para la funcionalización química del polímero con grupos funcionales amino.
- Sintetizar un hidrogel de poliacrilamida bajo condiciones específicas previamente reportadas para generar propiedades las cuales permitan la gelificación de la solución que contenga PO.
- Encontrar las mejores condiciones de síntesis del fluoróforo a través de la funcionalización de la molécula de ATP con naftalimida.
- Inmovilizar por interacciones intermoleculares ATP-naftalimida a la cadena de poliacrilamida.
- Realizar pruebas de desplazamiento de la molécula de ATP-naftalimida (subunidad emisora) incorporada sobre el hidrogel (Sitio de anclaje) con la molécula del PO (Analito). Todo esto a través de un mecanismo de desplazamiento y debido a la interacción débil entre las unidades.
- Evaluar la capacidad de detección de pesticidas organofosforados mediante fluorescencia en la solución debido a la liberación de la molécula de ATP-naftalimida.



CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS



6. Conclusiones y perspectivas.

6.1 Conclusiones.

De acuerdo con los objetivos planteados en este trabajo, se llegó a las siguientes conclusiones.

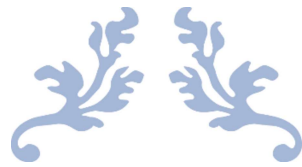
- Se logró sintetizar un hidrogel de acrilamida por el método de polimerización radicalaria e incorporando los compuestos F1 y F2.
- Se logró sintetizar los compuestos fluorescentes y su caracterización mediante la técnica IR.
- Se incorporo satisfactoriamente la molécula de ATP a la 1,8-bromo naftalimida, adquiriendo los grupos necesarios para interaccionar con los grupos amida del polímero, creando puentes de hidrogeno.
- La naftalimida solamente es soluble en algunos compuestos orgánicos, por lo que, al disolverla en agua, sus propiedades fluorescentes se abaten casi por completo debido a la insolubilidad, por lo que, al hacerle las modificaciones, se logró crear un fluoróforo que puede sensor el Gli presente en el agua, y darnos una respuesta fluorescente.
- Se demostró que los hidrogeles sintetizados son adsorbentes y con excelente resistencia morfológica, siendo el máximo de hinchamiento a pH7 de 682.89%.
- Se establecieron los límites de detección ante la presencia de un pesticida organofosforado. Para el fluoróforo 1 esta entre 100 y 500 μM , para el fluoróforo 2 el intervalo abarca desde los 100 μM y 800 μM .
- Se evaluó la capacidad de selectividad para los fluoróforos teniendo buenos resultados, y determinando que para ambos sensores que contienen el F1 y F2 se debe tener un pretratamiento para eliminar los carbonatos previo al sensado, para evitar interferencias y resultados erróneos, que puedan causar estos compuestos.

- Se evalúa los experimentos para comprobar que son reproducibles, en cuanto a la síntesis de los fluoróforos, fueron reproducibles comprobándolo por las técnicas de FTIR, TGA, UV-Vis y fluorescencia.

6.2 Perspectivas.

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo se plantean las siguientes perspectivas.

- Comparar el grado de hinchamiento de los materiales sintetizados con polímeros comerciales, además de ampliar el estudio utilizando la impregnación y sensado a diferentes pH y temperaturas.
- Buscar y emplear sitios de anclaje diferentes, es decir sustituir la poliacrilamida por algún otro polímero que no presente hinchamiento, pero que presente grupos funcionales que tengan la capacidad de interactuar con la subunidad fluorescente.
- Modificar las condiciones de síntesis para mejorar las propiedades de los fluoróforos
- Encontrar mejores condiciones de síntesis de la acrilamida para mejorar el mecanismo de sensado
- Evaluar el compuesto para la remoción de más especies químicas contaminantes de interés, así mismo evaluar la capacidad de selectividad para diferentes tipos de pesticidas en específico organofosforados.
- Confirmar la transferencia de energía.



BIBLIOGRAFÍA



Bibliografia.

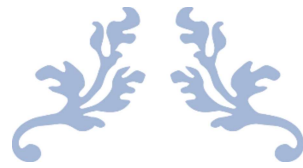
- Alfonso, M., Sola, A., Caballero, A., Tárraga, A., & Molina, P. (2009). Heteroditopic ligands based on ferrocenyl benzimidazoles fused to an additional diaza heterocyclic ring system. *Journal of the Chemical Society.*, 43, 9653–9658. <https://doi.org/10.1039/b915627e>
- Andricopulo, A. D., Müller, L. A., Cechinel Filho, V., Cani, G. S., Roos, J. F., Corrêa, R., Santos, A. R. S., Nunes, R. J., & Yunes, R. A. (2000). Analgesic activity of cyclic imides: 1,8-Naphthalimide and 1,4,5,8-naphthalenediimide derivatives. *Farmaco*, 55(4), 319–321. [https://doi.org/10.1016/S0014-827X\(00\)00027-6](https://doi.org/10.1016/S0014-827X(00)00027-6)
- Aragay, G., Pino, F., & Merkoçi, A. (2012). Nanomaterials for sensing and destroying pesticides. *Chemical Reviews*, 112(10), 5317–5338. <https://doi.org/10.1021/cr300020c>
- Bark, L. S., & Allen, N. S. (1982). *Analysis of Polymer Systems* (first edit). [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(83\)90021-6](https://doi.org/10.1016/0141-3910(83)90021-6)
- Braun, A. M., Maurette, M. T., & Oliveros, E. (1991). *Photochemical Technology* (ilustrada).
- Chen, F. X., Zhou, C. R., & Li, G. P. (2012). Study on thermal decomposition and the non-isothermal decomposition kinetics of glyphosate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(3), 1457–1462. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1834-9>
- Duke, R. M., Veale, E. B., Pfeffer, F. M., Kruger, P. E., & Gunnlaugsson, T. (2010). Colorimetric and fluorescent anion sensors: An overview of recent developments in the use of 1,8-naphthalimide-based chemosensors. *Chemical Society Reviews*, 39(10), 3936–3953. <https://doi.org/10.1039/b910560n>
- Eddleston, M., Buckley, N. A., Eyer, P., & Dawson, A. H. (2008). Management of acute organophosphorus pesticide poisoning. *The Lancet*, 371(9612), 597–607. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(07\)61202-1](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(07)61202-1)
- Eyer, P. (2003). The role of oximes in the management of organophosphorus pesticide poisoning. *Toxicological Reviews*, 22(3), 165–190. <https://doi.org/10.2165/00139709-200322030-00004>
- Gaabout, L. H. (2017). Spectroscopic and thermal analysis of polyacrylamide/chitosan (PAM/CS) blend loaded by gold nanoparticles. *Results in Physics*, 7, 2153–2158. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.06.027>
- Gaddam, R. R., Narayan, R., & Raju, K. V. S. N. (2016). Fluorescence spectroscopy of nanofillers and their polymer nanocomposites. In *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-40183->

8.00007-0

- García, J. M., García, F. C., Serna, F., & De La Peña, J. L. (2011). Fluorogenic and chromogenic polymer chemosensors. *Polymer Reviews*, 51(4), 341–390. <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.616084>
- Gudeika, D. (2020). A review of investigation on 4-substituted 1,8-naphthalimide derivatives. *Synthetic Metals*, 262(December 2019), 116328. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116328>
- Hennink, W. E., & van Nostrum, C. F. (2012). Novel crosslinking methods to design hydrogels. In *Advanced Drug Delivery Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.009>
- Jenneskens, L. W., Verhey, H. J., Ramesdonk, J. Van, Witteveen, A. J., & Verhoeven, J. W. (1991). Intramolecular Charge-Transfer Fluorescence of 1-Phenyl-4- [(4-cyano-1-naphthyl)methylene] piperidine as a morphology probe in Diacetylpoly(ethylene glycol) matrices. *American Chemical Society*, 24, 4038–4040.
- Jeong, S. H., Heo, J. H., Lee, J. W., Kim, M. J., Park, C. H., & Lee, J. H. (2021). *Bioinspired Adenosine Triphosphate as an “ All-In-One ” Green Flame Retardant via Extremely Intumescent Char Formation*. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02021>
- Karadağ, E., Üzümlü, Ö. B., & Saraydin, D. (2002). Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. *European Polymer Journal*. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00117-9](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00117-9)
- Katime Amashta, I. A., Katime Trabanca, D., & Katime Trabanca, O. (2005). Los materiales inteligentes: hidrogeles macromoleculares. *Anales de La Real Sociedad Española de Química*, 35–50.
- Katime, I. (2005). Hidrogeles inteligentes. *Revista Iberoamericana de Polímeros*.
- Kim, S. K., Lee, D. H., Hong, J.-I., & Yoon, J. (2009). Chemosensors for pyrophosphate. *Accounts of Chemical Research*, 42(1), 23–31. <https://doi.org/10.1021/ar800003f>
- Kolakowski, B. M., Miller, L., Murray, A., Leclair, A., Bietlot, H., & Van De Riet, J. M. (2020). Analysis of Glyphosate Residues in Foods from the Canadian Retail Markets between 2015 and 2017. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68(18), 5201–5211. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b07819>
- Krepker, M. A., & Segal, E. (2013). Dual-functionalized porous Si/hydrogel hybrid for label-free biosensing of organophosphorus compounds. *Analytical Chemistry*, 85(15), 7353–7360. <https://doi.org/10.1021/ac4011815>
- Kumar, S., & Koh, J. (2013). Synthesis, physicochemical and optical properties of

- chitosan based dye containing naphthalimide group. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.011>
- Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (3rd editio). Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
- Lamberth, C., Jeanmart, S., Luksch, T., & Plant, A. (2013). Current Challenges and Trends in the Discovery of Agrochemicals. *American Association for the Advancement of Science*, 341, 742–746. <https://doi.org/10.1126/science.1237227>
- Lambropoulou, D. A., & Albanis, T. A. (2007). Methods of sample preparation for determination of pesticide residues in food matrices by chromatography-mass spectrometry-based techniques: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389(6), 1663–1683. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1348-2>
- Li, X., Cui, H., & Zeng, Z. (2018). A Simple Colorimetric and Fluorescent Sensor to Detect Organophosphate Pesticides Based on Adenosine Triphosphate-Modified Gold Nanoparticles. *MDPI*, 12. <https://doi.org/10.3390/s18124302>
- Liu, J., Zheng, X. J., & Tang, K. Y. (2013). Study on the gravimetric measurement of the swelling behaviors of polymer films. *Reviews on Advanced Materials Science*, 33(5), 452–458.
- Mane, S. (2016). Functional Polymers: A Review. *Canadian Chemical Transactions*, 4(3), 316–327. <https://doi.org/10.13179/canchemtrans.2016.04.03.0307>
- Mogul, M. G., Akin, H., Hasirci, N., Trantolo, D. J., Gresser, J. D., & Wise, D. L. (1996). Controlled release of biologically active agents for purposes of agricultural crop management. *Elsevier Science*, 16, 289–320.
- Noori, J. S., Dimaki, M., Mortensen, J., & Svendsen, W. E. (2018). Detection of glyphosate in drinking water: A fast and direct detection method without sample pretreatment. *Sensors (Switzerland)*, 18(9). <https://doi.org/10.3390/s18092961>
- Oyama, T. (2014). Cross-Linked Polymer Synthesis. *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, 1–11. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9>
- Qian, G., Wang, L., Wu, Y., Zhang, Q., Sun, Q., Liu, Y., & Liu, F. (2009). A monoclonal antibody-based sensitive enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for the analysis of the organophosphorous pesticides chlorpyrifos-methyl in real samples. *Food Chemistry*, 117(2), 364–370. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.03.097>
- Retting, W., & Strehmel, B. (1999). *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine* (first edit). Springer-Verlag Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-59903-3>
- Rumkee, J. C. O., Becher, M. A., Thorbek, P., & Osborne, J. L. (2017). Modeling Effects of Honeybee Behaviors on the Distribution of Pesticide in Nectar within a

- Hive and Resultant in-Hive Exposure. *Environmental Science and Technology*, 51(12), 6908–6917. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04206>
- Russell, R. J., Pishko, M. V., Simonian, A. L., & Wild, J. R. (1999). Poly(ethylene glycol) hydrogel-encapsulated fluorophore-enzyme conjugates for direct detection of organophosphorus neurotoxins. *Analytical Chemistry*, 71(21), 4909–4912. <https://doi.org/10.1021/ac990901u>
- Schott, H. (1992). Kinetics of swelling of polymers and their gels. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 81(5), 467–470. <https://doi.org/10.1002/jps.2600810516>
- Valeur, B., & Berberan, M. (2012). *Molecular Fluorescence: Principles and Applications* (Second Edi). <https://doi.org/10.1002/9783527650002>
- Viswanathan, S., Radecka, H., & Radecki, J. (2009). Electrochemical biosensor for pesticides based on acetylcholinesterase immobilized on polyaniline deposited on vertically assembled carbon nanotubes wrapped with ssDNA. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(9), 2772–2777. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.01.044>
- W., B., & J., F. (2002). Potential Toxicity of Pesticides Measured in Midwestern Streams to Aquatic Organisms. *Water Science and Technology*, 45, 95–102. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0213>
- Wu, J., Kwon, B., Liu, W., Anslyn, E. V., Wang, P., & Kim, J. S. (2015). Chromogenic/Fluorogenic Ensemble Chemosensing Systems. *Chemical Reviews*, 115(15), 7893–7943. <https://doi.org/10.1021/cr500553d>
- You, L., Zha, D., & Anslyn, E. V. (2015). Recent Advances in Supramolecular Analytical Chemistry Using Optical Sensing. *Chemical Reviews*, 115(15), 7840–7892. <https://doi.org/10.1021/cr5005524>
- Zhou, T., Xiao, X., & Li, G. (2012). Microwave accelerated selective Soxhlet extraction for the determination of organophosphorus and carbamate pesticides in ginseng with gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 84(13), 5816–5822. <https://doi.org/10.1021/ac301274r>



ANEXOS



Anexos

A) Preparación de soluciones buffer

Buffer de cloruros (pH 1-1.5)

Se preparan dos soluciones stock. La primera de ácido clorhídrico 0.2 M, para la cual se disuelven 197 mL de ácido clorhídrico fumante (HCl) aforando con agua destilada a un volumen de 1 litro. La segunda solución de cloruro de potasio 0.2 M, la cual consiste en disolver 149.1 g de acetato de sodio (CH_3COONa) aforando con agua destilada a un volumen de 1 litro.

A partir de la tabla A.1 se toman las cantidades adecuadas para obtener un pH3.

Tabla A.1 solución buffer de cloruros (pH 1-1.5)

Solución ácido clorhídrico 0.2 M (mL)	Solución cloruro de potasio 0.2 M (mL)	Agua destilada (mL)	pH
134	50	200	1
105.6	50	200	1.1
85	50	200	1.2
67.2	50	200	1.3
53.2	50	200	1.4
41.4	50	200	1.5

Buffer de acetato (pH 3.6-4.6)

Se preparan dos soluciones stock. La primera de ácido acético 0.2 M, para la cual se disuelven 11.55 mL de ácido acético glacial (CH_3COOH) aforando con agua destilada a un volumen de 1 litro. La segunda solución de acetato de sodio 0.2 M, la cual consiste

en disolver 27.2 g de acetato de sodio (CH_3COONa) aforando con agua destilada a un volumen de 1 litro.

A partir de la tabla A.2 se toman las cantidades adecuadas para obtener un pH 4.

Tabla A.2 Solución buffer de acetato (pH 3.6-4.6)

Solución ácido acético 0.2 M (mL)	Solución acetato de sodio 0.2 M (mL)	Agua destilada (mL)	pH
463	37	500	3.6
440	60	500	3.8
410	90	500	4.0
368	132	500	4.2
305	195	500	4.4
255	243	500	4.6

Buffer de fosfato (pH 7.2)

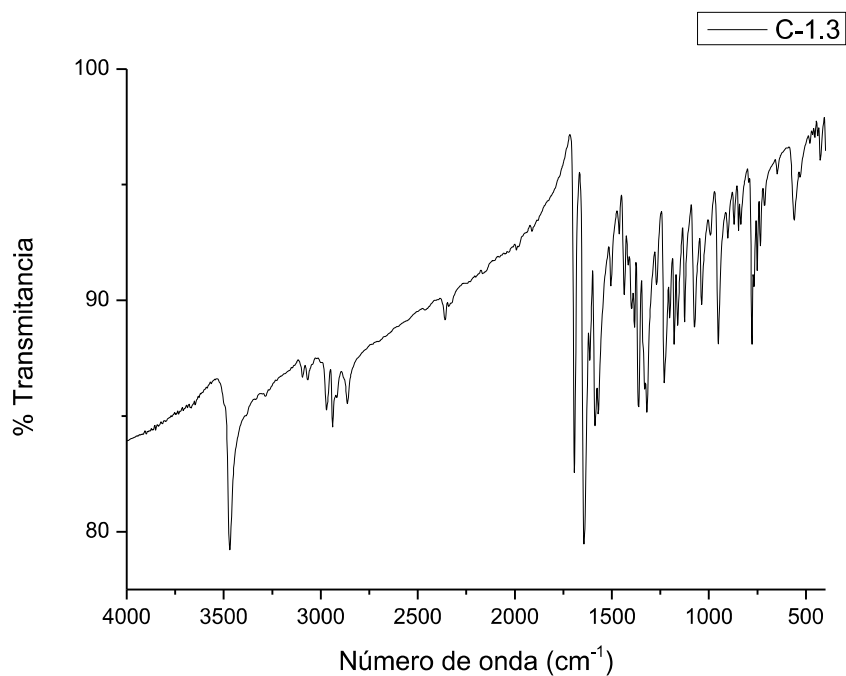
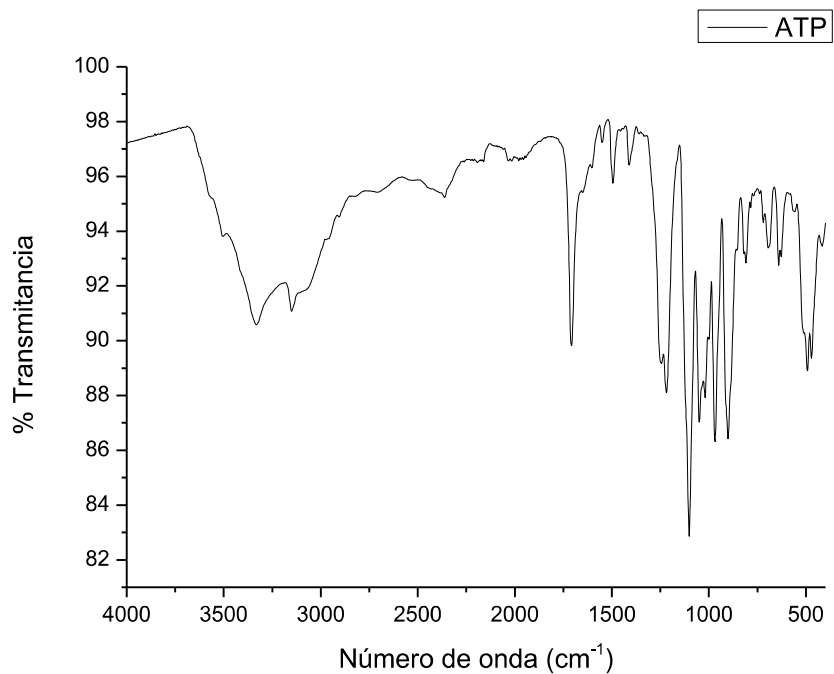
Empleando el producto de Sigma-Aldrich con una concentración 8.3 mmol/L, se realizaron los cálculos necesarios para obtener una cantidad de 500 mL de buffer de fosfatos (pH 7).

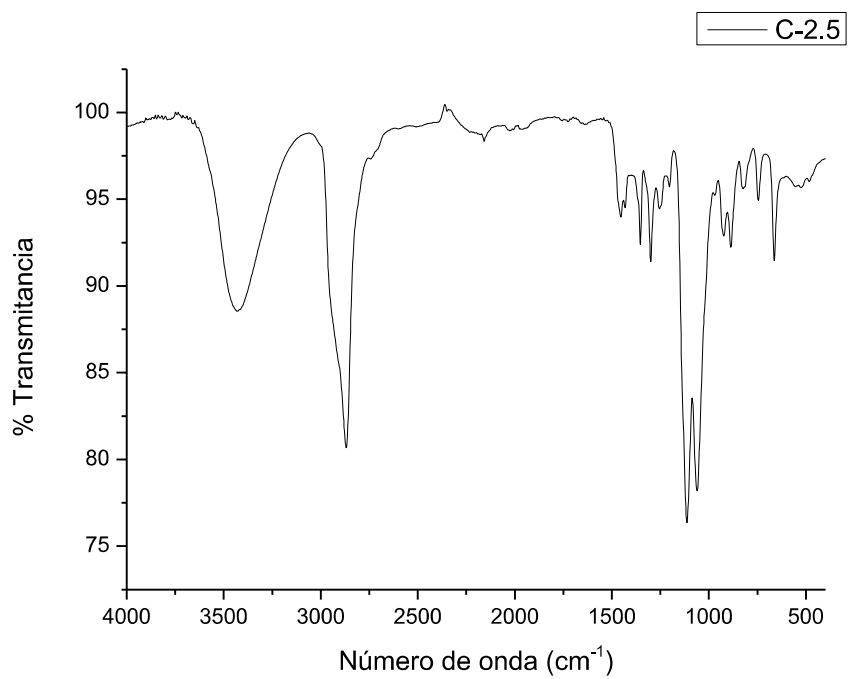
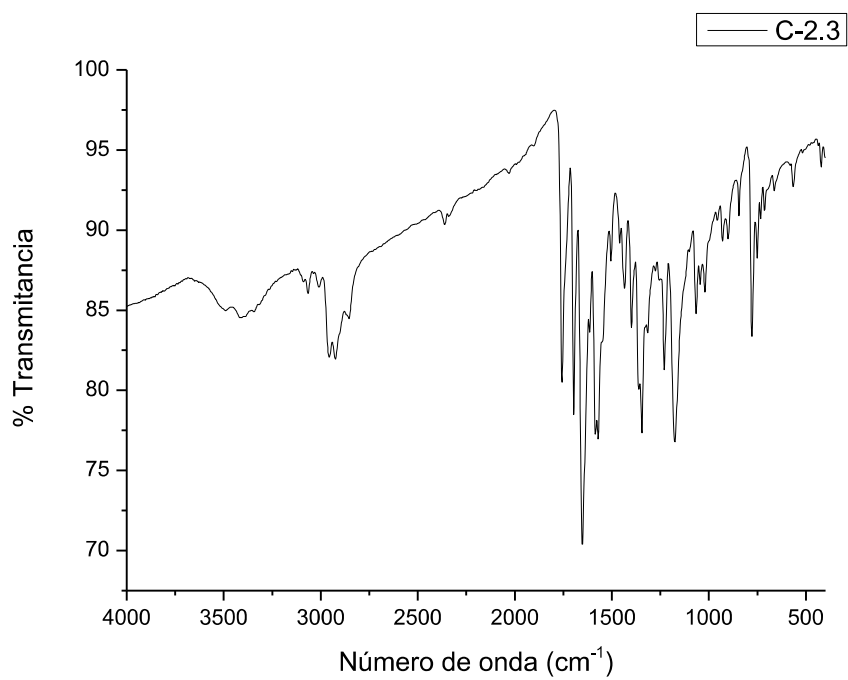
B) Datos de la cinética de hinchamiento

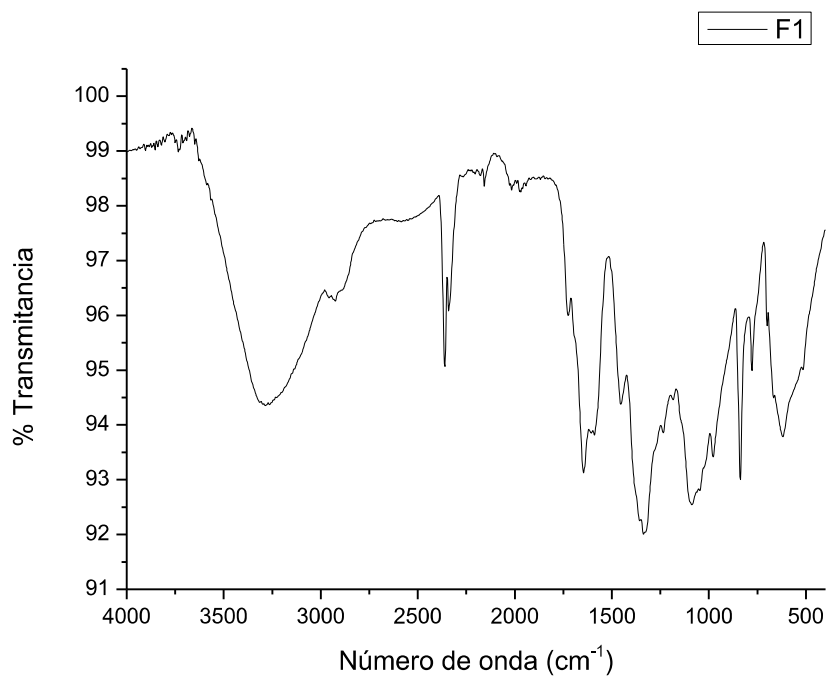
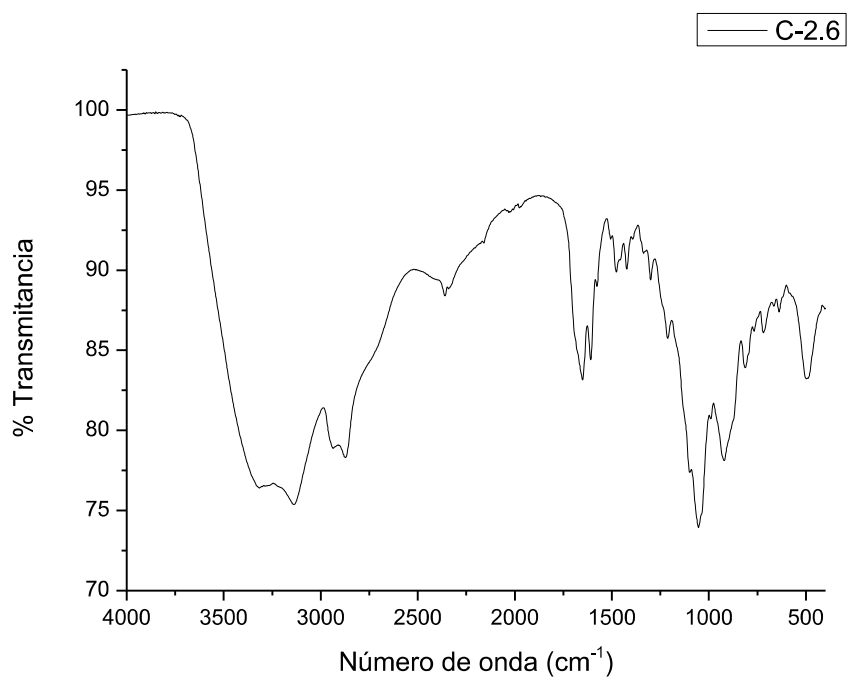
Tabla B.1 Valores tomados de masa para formación de las cinéticas de hinchamiento a diferentes tiempos y pH.

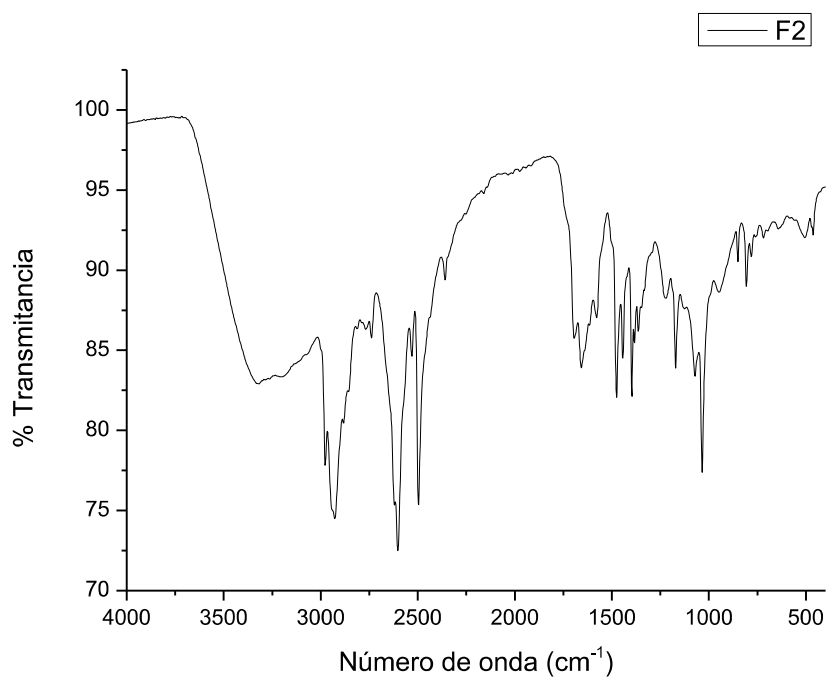
		pH 3	pH 7	pH 11
Hora	Min. totales	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)
06:00	0	0.00	0.00	0.00
06:30	30	91.05	103.32	107.71
07:00	60	150.23	143.11	164.20
07:30	90	196.82	189.04	206.02
08:00	120	235.06	226.19	239.75
08:30	150	263.15	255.08	269.84
09:00	180	288.20	286.97	305.02
10:00	240	348.91	351.38	351.72
11:00	300	392.38	373.12	388.53
12:00	360	437.64	415.66	440.88
02:00	480	472.17	453.88	469.09
16:00	600	506.03	503.95	509.59
19:00	780	558.58	550.44	566.96
22:00	960	586.81	589.41	595.11
02:00	1200	603.58	609.02	623.20
06:00	1440	615.97	627.07	638.56
12:00	1800	638.37	652.88	668.65
18:00	2160	648.24	664.41	679.44
02:00	2640	642.74	661.47	668.84
10:00	3120	660.64	675.63	681.50
10:00	4560	654.54	680.08	686.46
10:00	6000	653.68	674.94	690.85
10:00	7440	655.27	677.32	695.55
10:00	8880	657.59	679.95	706.96
10:00	10320	660.04	682.89	719.56

C) Espectros IR de los compuestos puros



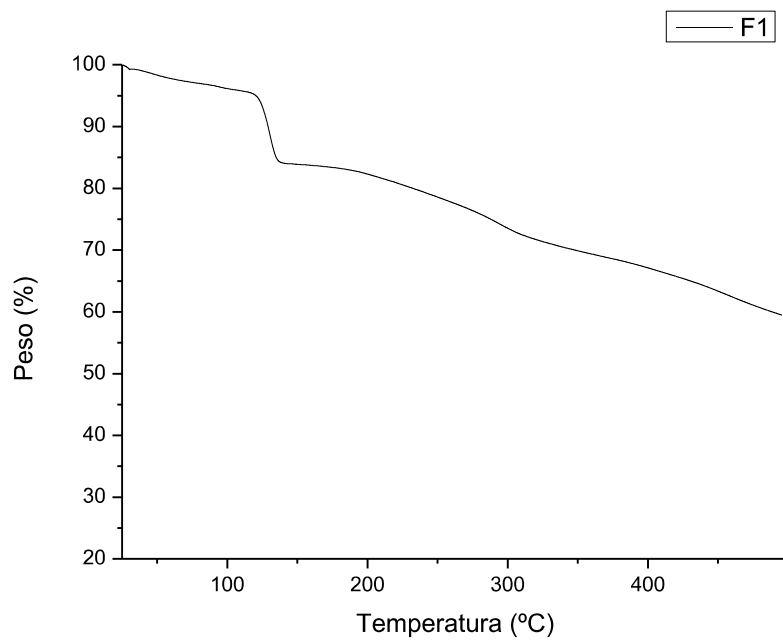




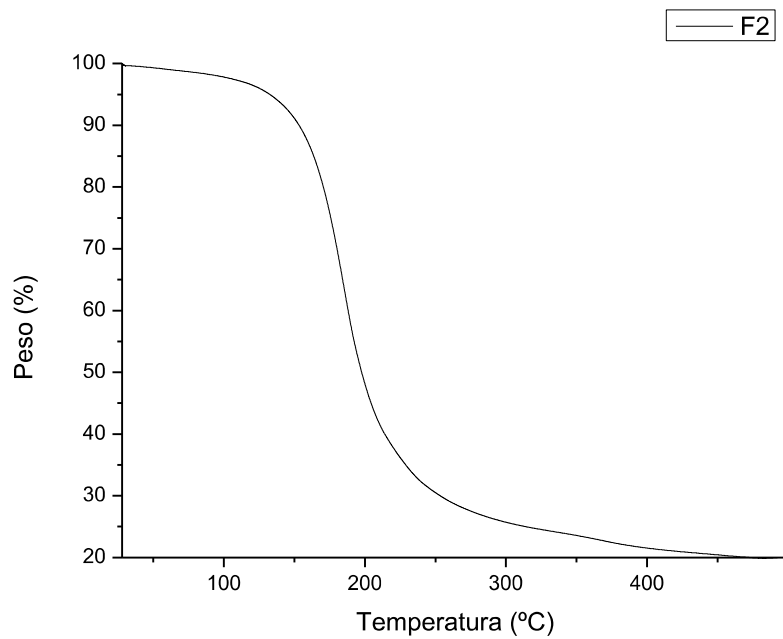


D) Termogramas de compuestos puros y compósitos.

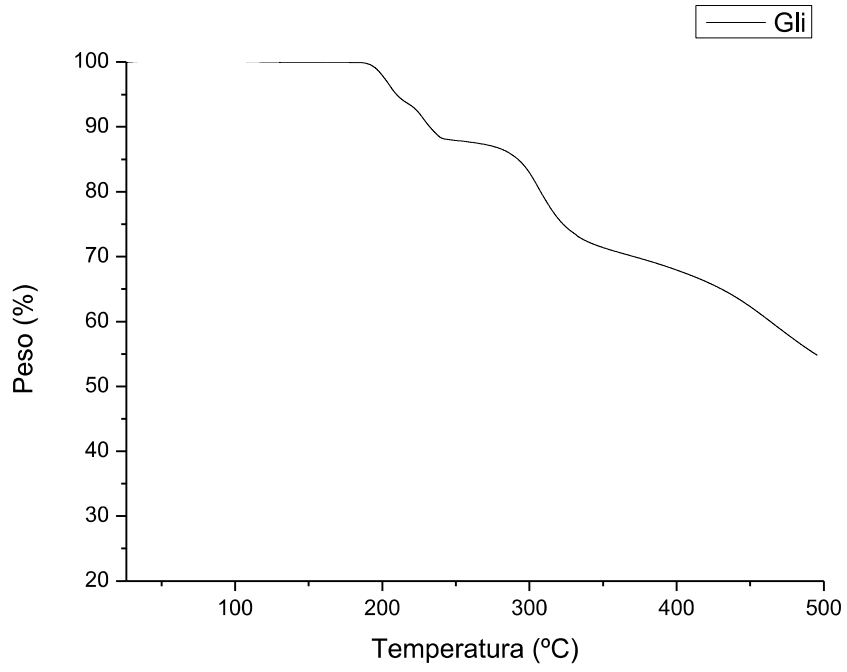
TGA F1



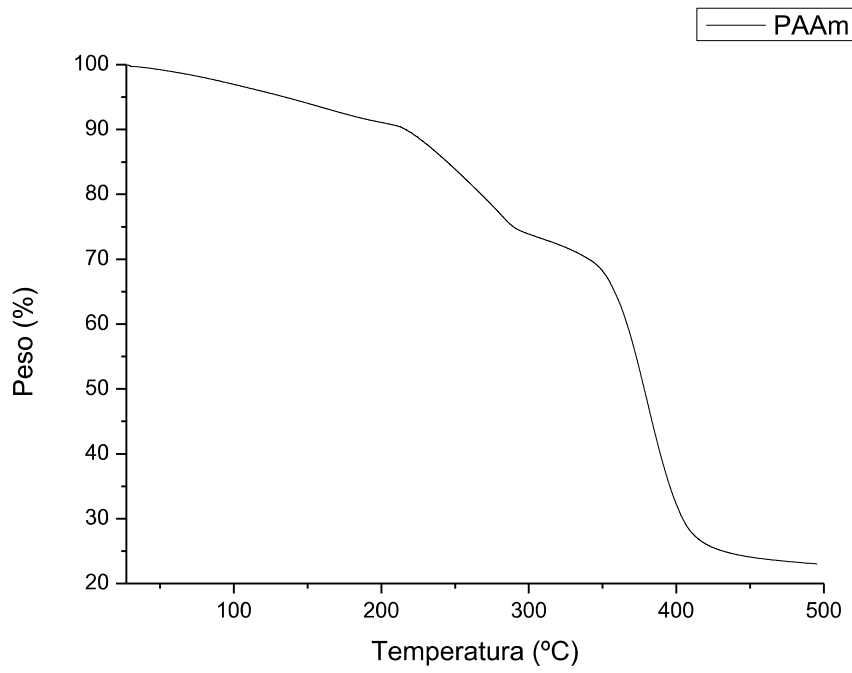
TGA F2



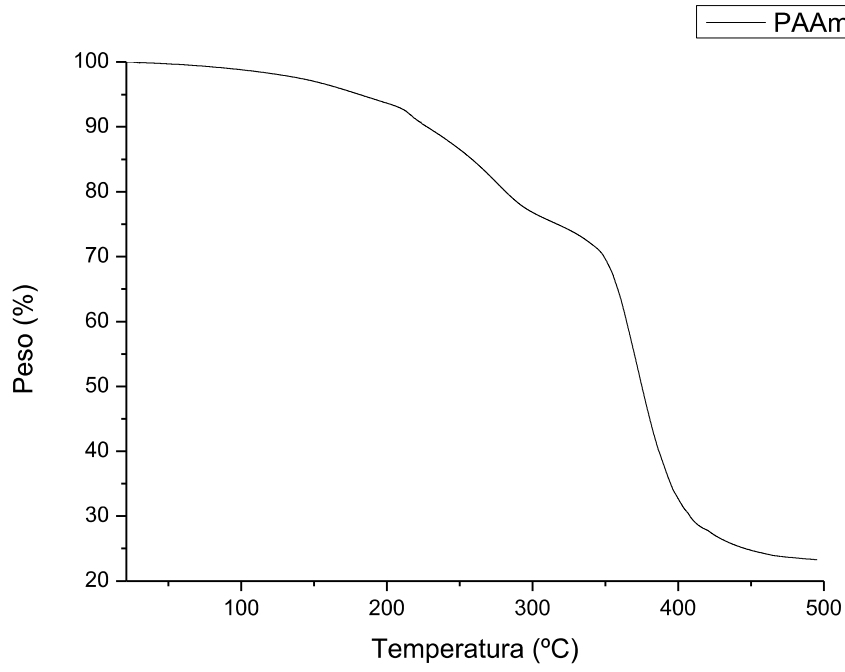
TGA Gli



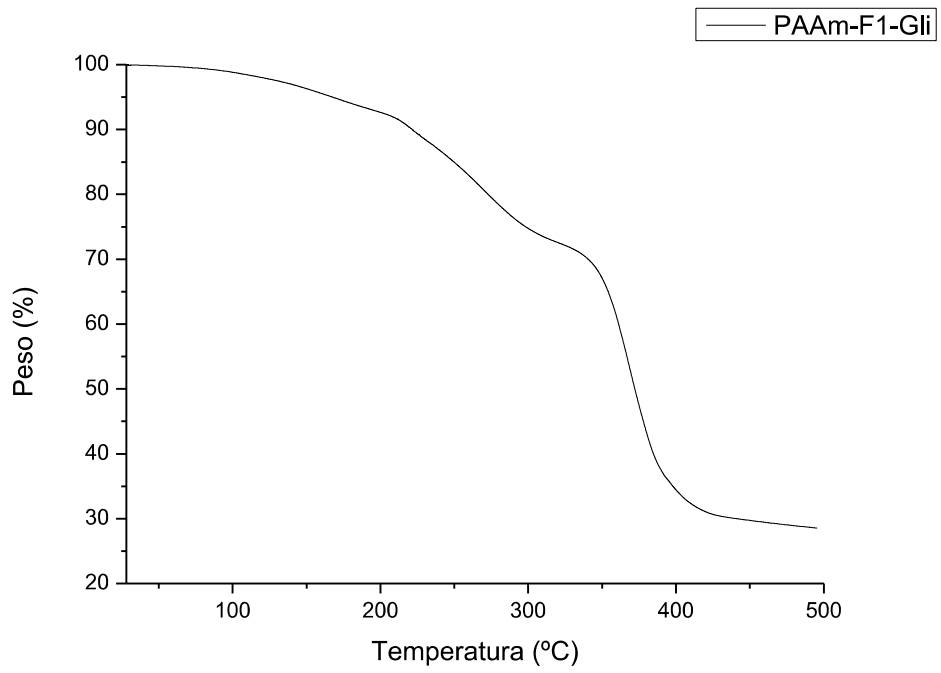
TGA PAAm



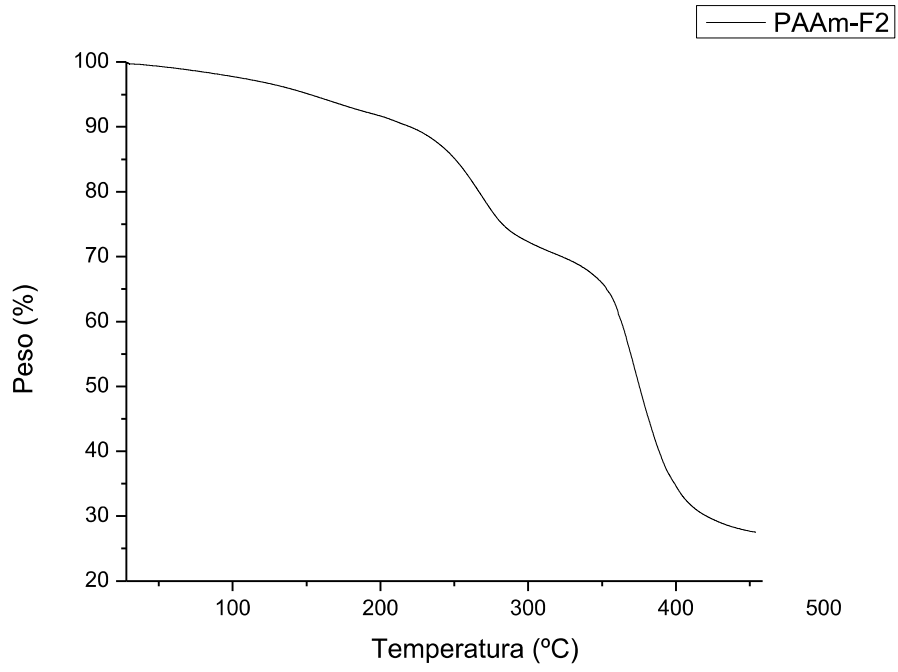
TGA PAAm-F1



TGA PAAm-F1-Gli



TGA PAAm-F2



TGA PAAm-F2-Gli

