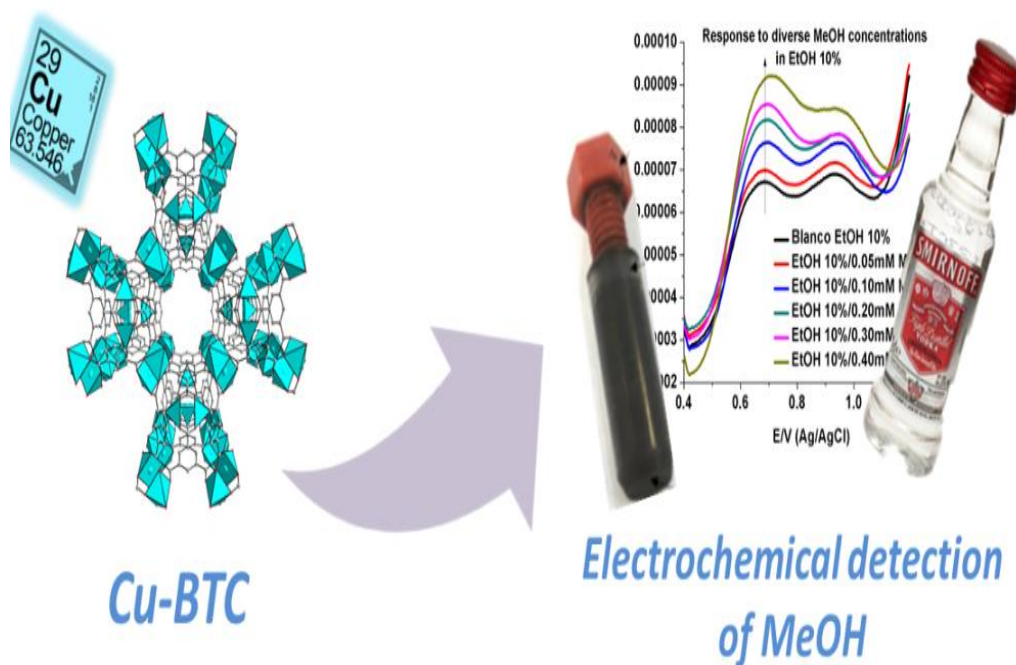


Sensor electroquímico basado en Cu(II)-BTC Metal-Organic Framework para la cuantificación de metanol en medio alcalino

Cu(II) Metal-Organic Framework Based Electrochemical Sensor for Methanol Quantification in Alkaline Media



J. Antonio Cruz-Navarro, Luis Humberto Mendoza-Huizar, Verónica Salazar-Pereda,
J. Ángel Cobos-Murcia, Giaan Arturo Álvarez-Romero*

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5. C.P 42184. Mineral de la Reforma. Hidalgo. México

*Correspondencia para autor: Giaan Arturo Álvarez-Romero
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Correo electrónico: giaan@uaeh.edu.mx

Resumen

Los Metal-Organic Frameworks son materiales novedosos con un tamaño de poro específico que presenta aplicaciones ilimitadas en electrocatálisis y química electroanalítica. La presencia de iones metálicos en la estructura de los MOF ofrece un material activo redox con propiedades electrocatalíticas en medios alcalinos hacia diversos compuestos orgánicos y metales pesados. Esta propiedad se usa ampliamente para reemplazar enzimas en sensores electroquímicos para detectar glucosa y otras moléculas. En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y aplicación de Cu-BTC MOF como material activo redox en un electrodo de pasta de carbón (CPE) para la detección electroquímica de metanol en medios alcalinos. El electrodo obtenido se evaluó para la cuantificación selectiva de metanol en soluciones de etanol mediante voltamperometría diferencial de pulsos. El análisis de metanol con el electrodo modificado presentó un LOD, LOQ y sensibilidad de 0.2298 mmol/L, 0.6964 mmol/L y $6.31 \pm 0.41 \mu\text{A L/mmol}$ respectivamente, y un área electroactiva de 0.01723 cm^2 . Nuestros parámetros analíticos son similares a los presentados mediante el uso de electrodos basados en enzimas. Estos resultados demuestran el uso potencial del sensor Cu-BTC @ EPC para detectar MeOH a bajas concentraciones, incluso en presencia de etanol.

Palabras clave: Electrodos modificados, electro-oxidación de metanol, Metal-Organic Frameworks, sensores electroquímicos

Abstract

Metal-Organic frameworks are novel materials with specific pore-size that presents unlimited applications in electrocatalysis and electro-analytical chemistry. The presence of metallic ions in the MOF structure offers a redox active material with electrocatalytical properties in alkaline media towards diverse organic compounds and heavy metals. This property is extensively used to replace enzymes in electrochemical sensors for detecting glucose and other molecules. In this work, we present the synthesis, characterization and application of Cu-BTC MOF as redox active material in a carbon paste electrode (CPE) for methanol electrochemical sensing in alkaline media. The obtained electrode was evaluated for the selective quantification of methanol in ethanol solutions by using differential pulse voltammetry. The analysis of methanol with the modified electrode presented a LOD, LOQ and sensitivity of 0.2298 mmol/L, 0.6964 mmol/L $6.31 \pm 0.41 \mu\text{A L/mmol}$ respectively, and an electroactive area of 0.01723 cm^2 . Our analytical parameters are similar to those presented by using enzyme-based electrodes. These results demonstrate the potential use of Cu-BTC@EPC sensors in detecting MeOH at low concentrations, even in presence of ethanol

Key words: Modified electrodes, methanol electro-oxidation, Metal-Organic Frameworks, electrochemical sensors

Introducción

El metanol, es un alcohol primario obtenido como subproducto de la fermentación de azúcares en el proceso de elaboración de etanol comercial y en bebidas alcohólicas. Usualmente, su concentración en producto terminado suele ser baja (Wu et al., 2007); no obstante, la concentración de metanol puede variar dependiendo del tipo de materia prima empleada, por lo que en bebidas obtenidas a partir de frutos, la concentración de metanol suele ser más alta (>100 mg/L) mientras que en bebidas obtenidas a partir de cereales, la cantidad de metanol presente suele ser más baja. Dada su volatilidad, la cantidad de metanol puede ser elevada en bebidas alcohólicas destiladas si no se controla el proceso de fraccionamiento en el destilado (Rodríguez & Gallego, 1999).

La ingesta de altas concentraciones de metanol produce daños severos al organismo. En altas concentraciones, el metanol es rápidamente oxidado a formaldehído y ácido fórmico ocasionando acidosis, ceguera, pérdida de la conciencia, convulsiones y la muerte en un periodo menor a 5 horas en pacientes que no son atendidos inmediatamente (Waters et al., 2018). Debido a esto, las industrias alcoholeras están obligadas a seguir la NOM-142-SSA1/SCFI-2014 que establece un límite máximo de 300 mg de metanol por cada 100 mL en bebidas, mientras que en etanol utilizado como materia prima, no debe rebasar los 100 mg/100 mL. Por otro lado, el bajo costo del metanol y su fácil adquisición lo convierten en una de las materias más empleadas en la adulteración o falsificación de bebidas alcohólicas.

Actualmente se han desarrollado diversas metodologías analíticas para la cuantificación de metanol en etanol, las cuales incluyen espectroscopia UV (Barbosa-García et al., 2007), IR (Paul et al., 2016), Raman (Vaskova, 2014), y cromatografía de gases (Wiśniewska et al., 2015), siendo esta última la más utilizada; sin embargo, resulta poco accesible debido al alto costo del equipo, los consumibles utilizados durante el análisis. En este sentido, las técnicas electroanalíticas como la voltamperometría cíclica, diferencial de pulsos y cronoamperometría, representan una opción viable para la cuantificación directa de metanol en etanol debida a su amplia versatilidad, alta sensibilidad y bajos límites de detección. Sin embargo, electroquímicamente existen ciertas problemáticas relacionadas con la similitud que presentan ambos alcoholes; por una parte, el metanol muestra una cinética de oxidación muy lenta que obliga a utilizar potenciales de trabajo superiores a +1.0 V (Pereira et al., 2013), por otro lado a este potencial se ha reportado que también el etanol es electroactivo y como resultado de la oxidación de ambos alcoholes se da la formación de CO_2 en la superficie del electrodo, lo cual interfiere en la identificación electroquímica de ambos alcoholes.

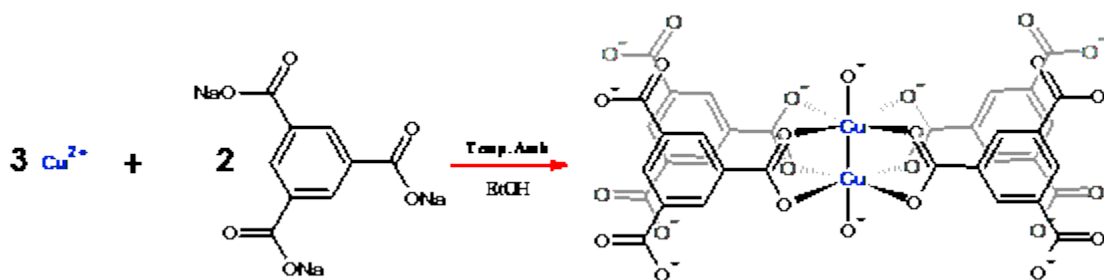
Lo anterior ha llevado al uso de electrodos de trabajo basados en metales nobles (Au y Pt) o enzimas que mejoran la cinética del proceso de oxidación en medio alcalino; no obstante, por su alto costo, no representan una elección factible para el análisis de alcoholes. Una solución a esta problemática es el uso de electrodos de pasta de carbono, cuyo proceso de fabricación es de bajo costo, presentan una amplia ventana de potencial (-1.4 V a + 1.3 V) y pueden ser modificados con materiales que otorguen selectividad frente a diversos analitos. La modificación de electrodos de pasta de carbono

empleando materiales basados en metales de transición como Ni^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} representa una opción viable, gracias a que presentan electro-oxidación selectiva frente a alcoholes de cadena corta. Los MOFs (Metal Organic Frameworks, por sus siglas en inglés) consisten en iones metálicos coordinados con moléculas orgánicas para formar estructuras de una, dos o tres dimensiones con canales abiertos (poros) que facilitan la entrada de moléculas de gases, agua u otros disolventes dependiendo del diámetro del poro. Así mismo, presentan grandes superficies de contacto ($> 6000 \text{ m}^2/\text{g}$), estabilidad térmica e insolubilidad en agua. En este sentido, el uso de Metal-Organic Frameworks (MOFs) basados en Ni^{2+} , Co^{2+} o Cu^{2+} en la modificación de electrodos de pasta de carbono resulta ser ideal al proporcionar propiedades que pueden ser explotadas en el diseño de sensores electroquímicos. Se ha demostrado que las propiedades adsorptivas de los MOFs en conjunto con el ion metálico coordinado (especialmente Cu^{2+} o Ni^{2+}) permiten la oxidación selectiva de diversos analitos (Cruz-Navarro et al., 2020; Liu et al., 2018). Debido a esto, resultan ser materiales ideales para la electrooxidación selectiva de metanol y su aplicación en sensores electroquímicos. En este trabajo de investigación, se presenta la síntesis y aplicación del MOF Cu-BTC en el desarrollo de un sensor electroquímico que permite la cuantificación selectiva de metanol en presencia de una matriz etanólica. El electrodo fabricado se empleó en la determinación de metanol en bebidas alcohólicas.

Metodología experimental

Síntesis

El MOF Cu-BTC se sintetizó a partir de la metodología propuesta por Nowacka y colaboradores (Nowacka et al., 2019), en donde tres mmol (0.749 g) de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 35 mL de una solución 2 mmol L^{-1} (0.0193 g) de Na_3BTC fueron mezcladas a temperatura ambiente en 15 mL de etanol, por 20 minutos. El sólido resultante se separó por filtración, se lavó con etanol y se secó a 100°C por 12 horas. El producto final fue caracterizado mediante difracción de rayos X de polvos.



Esquema 1. Síntesis del Cu-BTC

Fabricación de electrodos

Para la fabricación del electrodo modificados con Cu-BTC, 15% w/w del MOF fue mezclado con grafito en polvo y aceite mineral para obtener una pasta homogénea, la cual fue empaquetada en tubos de plástico obtenidos a partir de jeringas de insulina. La superficie del electrodo fue renovada mediante pulido en una hoja de papel bond.

Resultados y Discusión

Caracterización del Cu-BTC

El patrón de difracción (**Figura 1**) muestra la presencia de picos característicos en 2θ a: 7.34° , 9.46° , 13.55° , 14.68° , 16.44° , 17.44° and 18.93° asignados a los siguientes índices de Bragg: (200), (220), (222), (400), (331), y (420). Todos los picos coinciden con lo reportado previamente en la bibliografía para el mismo material (referencia CCDC 943008) (Yakovenko et al., 2013).

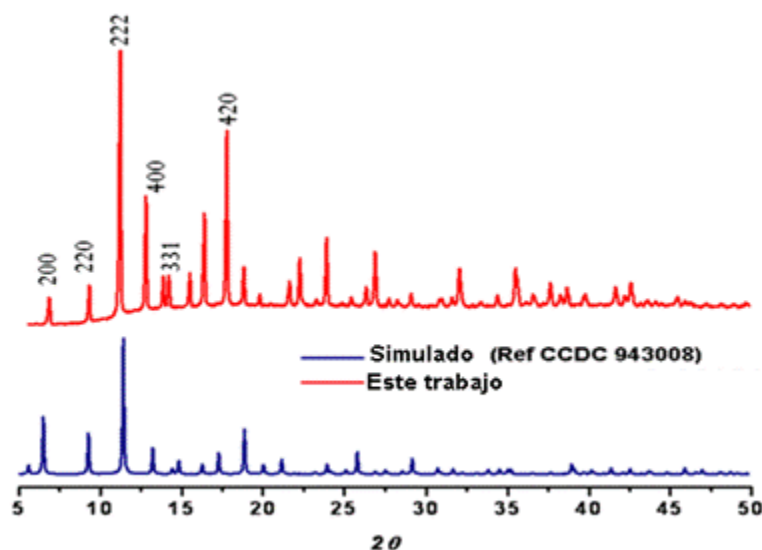


Figura 1. Difractograma de rayos X correspondiente al compuesto Cu-BTC y su comparación con lo reportado en la bibliografía

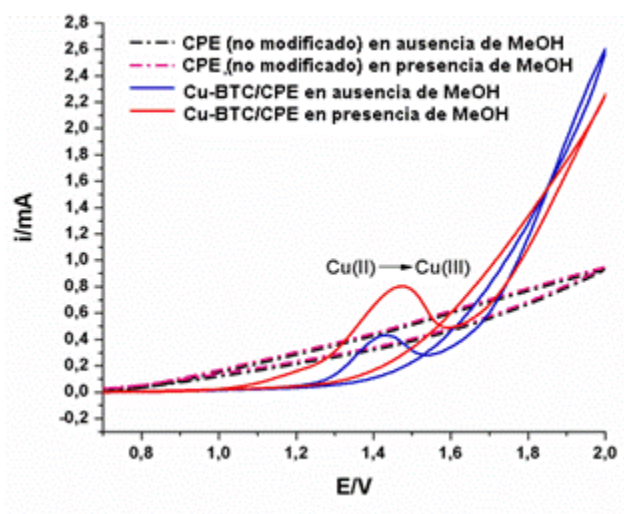
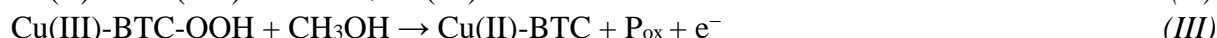


Figura 2. Comportamiento electroquímico del electrodo Cu-BTC/CPE en ausencia y presencia de MeOH, y su comparación con un electrodo sin modificar (CPE).

Comportamiento electroquímico del electrodo modificado

La actividad catalítica del electrodo modificado Cu-BTC/CPE fue evaluada mediante voltamperometría cíclica en presencia de MeOH 0.5 mmol L⁻¹ disuelto en NaOH 0.1 mol L⁻¹, utilizando una ventana de potencial de 0.6-2.0 V y una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹. Como se muestra en la **Figura 2**, en ausencia de metanol, se observa un pico anódico a 1.43 V que es asignado al proceso de oxidación de Cu(II) a Cu(III) dentro del MOF. En presencia de metanol 0.5 mM, el pico incrementa considerablemente su intensidad de corriente y es ligeramente desplazado hacia valores más positivos, indicando que la electro-oxidación de metanol ocurre en la superficie del electrodo.

Este proceso electro-oxidativo puede explicarse basándose en lo propuesto en la literatura para reacciones de electro-oxidación de metanol con especies de Cu(II) (Cruz-Navarro et al., 2021; Fleischmann et al., 1972), y es representado en la siguientes ecuaciones:



En la ecuación 1, un ion hidroxilo proveniente del medio alcalino es coordinado al centro metálico del MOF, después, en ecuación 2, el MOF se oxida en presencia de iones hidroxilo para formar la especie Cu(III)-BTC-OOH, posteriormente reacciona con el metanol, generando diversos productos de oxidación como formaldehído, formiato o dióxido de carbono en diferentes reacciones que involucran 2, 4 o 6 electrones correspondientemente. Finalmente, el MOF se reduce nuevamente a su estado de oxidación más bajo como Cu(II)-BTC.

Determinación de área electroactiva

El área electroactiva del electrodo Cu-BTC/CPE se determinó de acuerdo a lo propuesto en la literatura (Chen et al., 2018), mediante el uso de voltamperometría cíclica a diversas velocidades de barrido (0.1 – 2.0 Vs⁻¹) en presencia de una solución de K₃[Fe(CN)₆] 1 mmol L⁻¹ conteniendo KCl 0.1 mol L⁻¹. El cálculo del área electroactiva se efectuó con la pendiente obtenida a partir del análisis de la variación de intensidad de corriente catódica vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, y su sustitución en la ecuación de Randless-Sevcik:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} C v^{1/2}$$

En donde A es el área electroactiva (cm²), D es el coeficiente de difusión para el K₃[Fe(CN)₆], cuyo valor es $6.70 \pm 0.02 \times 10^{-6}$ cm²s⁻¹, n es el número de electrones involucrados en la reacción (n=1) y C es la concentración del K₃[Fe(CN)₆] (Chen et al., 2018). El área determinada para el electrodo presentó un valor de 0.01723 cm², la cual es inferior al valor de área geométrica (0.196 cm²) para el electrodo sin modificar. Esta disminución se debe al efecto no conductor ocasionado por la presencia de Cu-BTC en la superficie del electrodo.

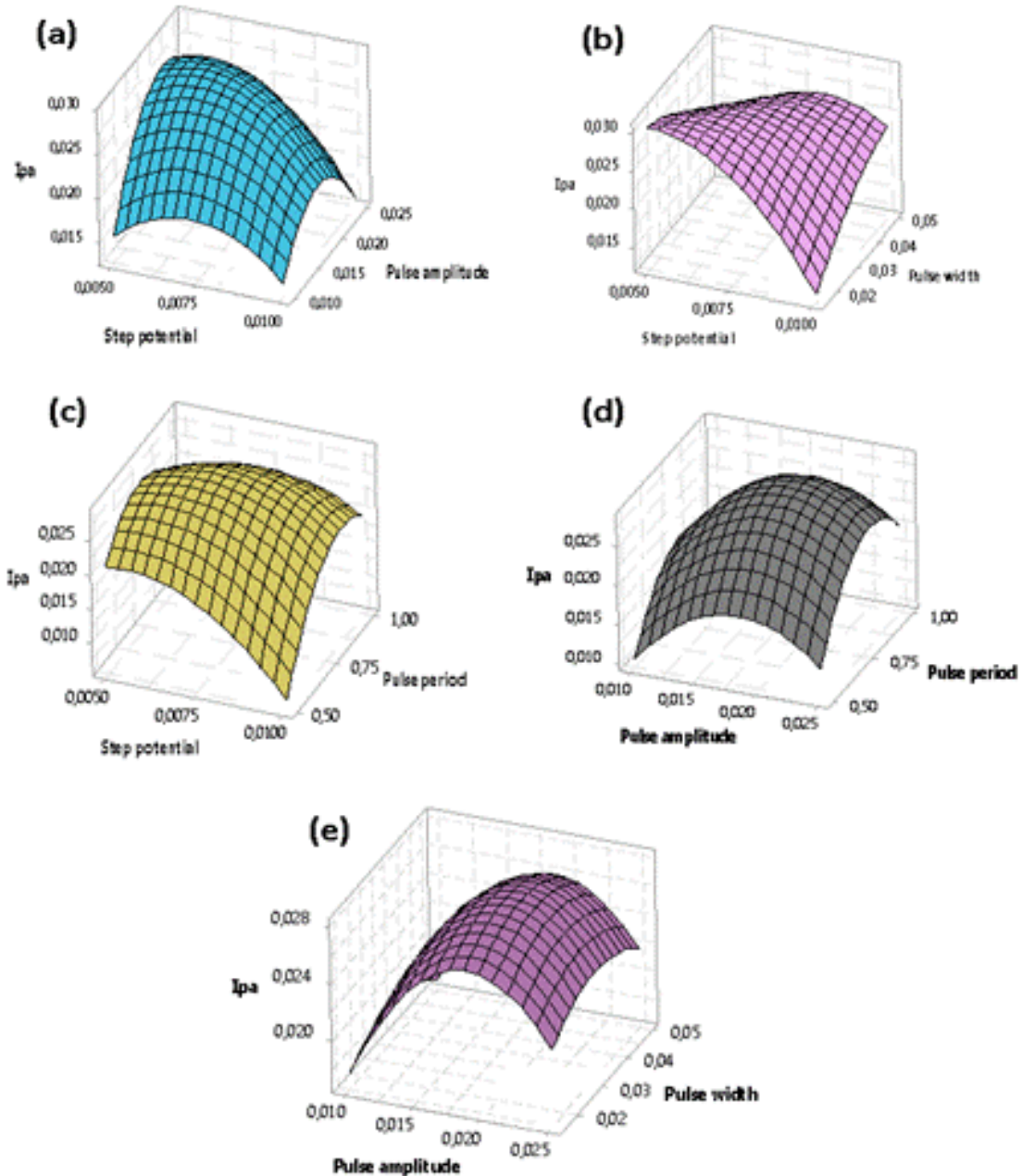


Figura 3. Superficies de respuesta obtenidas con el diseño Box-Behnken considerando las diversas variables DPV: corriente anódica máxima I_{pa} (mA) vs (a) potencial de paso (V) y período (s) de pulso, (b) potencial de paso (V) y ancho de pulso (s), (c) potencial de paso (V) y período (s) de pulso, (d) amplitud de pulso (V) y período (s) de pulso, (e) amplitud de pulso (V) y ancho de pulso (s). Software utilizado: Minitab 18.

Diseño experimental para determinación de parámetros óptimos de análisis

Con base en la respuesta presentada por el electrodo Cu-BTC / CPE en presencia de MeOH, se propuso una metodología de cuantificación mediante voltamperometría diferencial de pulsos (DPV). La influencia de los parámetros DPV sobre el pico anódico de oxidación del metanol se evaluó en un diseño de Box-Benhken considerando 4 factores DPV, tres niveles y tres puntos centrales. El experimento se llevó a cabo en presencia de MeOH 1,0 mmol L⁻¹ en NaOH 0,1 mol L⁻¹. Según el diseño experimental, el efecto de las cuatro variables DPV en la respuesta de corriente obtenida se representa en la siguiente ecuación:

$$i \text{ (mA)} = -0.0702 - 0.197 A + 4.269 B + 0.105 C + 0.1582 D - 1.955 A*A - 112.3 B*B - 5.93 C*C - 0.1122 D*D + - 7.30 A*B + 6.57 A*C + 0.327 A*D + 1.1 B*C + 0.420 B*D - 0.120 C*D$$

Donde A es el potencial de paso (V), B es la amplitud del pulso (V), C es el ancho de pulso (s) y D es el período del pulso (s). Según los gráficos de superficie (**Figura 3**) y la ecuación anterior, las variables A, B y D inducen un efecto positivo sobre la corriente pico anódica. Por otro lado, la desviación estándar presentada fue 0.0037822 y el modelo presentó un R² de 0.8187. Con los datos obtenidos del diseño de Box-Behnken, los parámetros optimizados para aumentar la respuesta analítica son: potencial de paso de 0.05 V, amplitud de pulso de 0.020 V, período de pulso de 0.015 s y ancho de pulso de 0.7435 s.

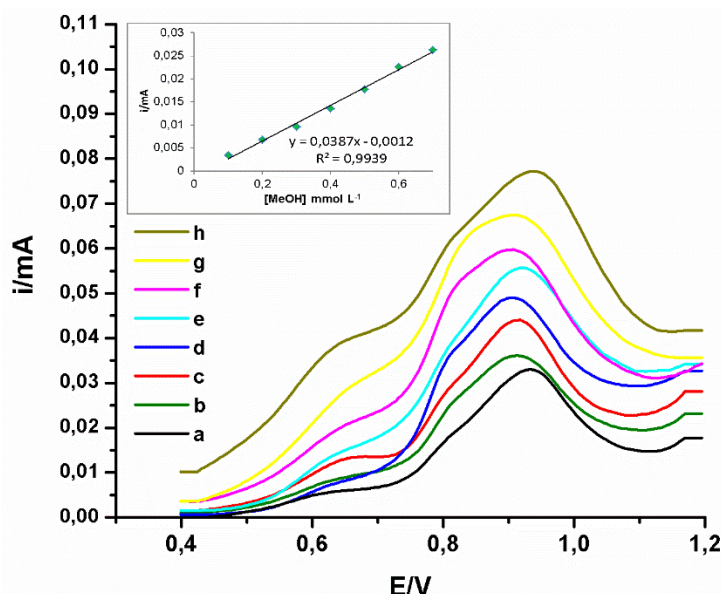


Figura 4. Voltamperograma del efecto de la concentración de metanol ($a = 0.0$, $b = 0.1$, $c = 0.2$, $d = 0.3$, $e = 0.4$, $f = 0.5$, $g = 0.6$, $h = 0.7$ mmol L⁻¹) sobre la intensidad de corriente de pico anódica.

Estudio de la determinación de metanol mediante voltamperometría diferencial de pulsos

Para evaluar la capacidad del electrodo como un sensor electroquímico para metanol, se efectuó un estudio del comportamiento del electrodo a diferentes concentraciones de metanol en NaOH 0.1 mol L⁻¹ mediante voltamperometría diferencial de pulsos, con el objetivo de disminuir la corriente no faradaica e incrementar la sensibilidad. Los voltamperogramas en la **Figura 4** se muestra un pico anódico a 0.9 V relacionado al proceso Cu(II) → Cu(III), cuya intensidad de corriente incrementa linealmente en presencia de diversas concentraciones de metanol, en un rango de 0.1 a 0.7 mmol L⁻¹. Este comportamiento demuestra la funcionalidad del electrodo Cu-BTC/CPE para su aplicación en la cuantificación de metanol, presentando un límite de detección, límite de cuantificación y sensibilidad de 0.0750 mmol L⁻¹, 0.2285 mmol L⁻¹ y 38.69 μA mmol⁻¹ respectivamente.

Debido a que las bebidas alcohólicas destiladas presentan diferentes porcentajes de etanol, se evaluó la capacidad del electrodo para detectar metanol en presencia de etanol. Los resultados presentados en voltamogramas en la **Figura 5** muestran el comportamiento del electrodo en ausencia (línea de puntos) y la presencia de MeOH 0.1 mM (línea continua) en soluciones que contienen 5 a 30% (v/v) de EtOH.

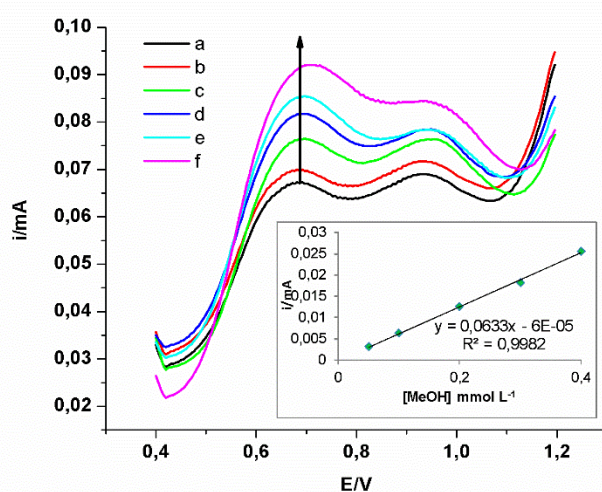


Figura 5. Comportamiento del Cu-BTC / CPE en presencia de diversas concentraciones de etanol con la ausencia y presencia de MeOH 1.0 mM en NaOH 0.1 M.

En presencia de EtOH se obtienen dos picos anódicos; el primero a 0,65 V, relacionado al proceso de oxidación de metanol, y el segundo a aproximadamente 0,95 V, probablemente relacionado al proceso de oxidación de EtOH. A un porcentaje de EtOH al 5% (v/v) y en presencia de MeOH 0.1 mmol L⁻¹, el primer pico anódico aumenta mientras que el segundo pico disminuye; sin embargo, a valores de 10 y 15% (v/v) de EtOH, se observa un aumento en el pico de 0,65V, probablemente debido a la suma de los procesos de oxidación de ambos alcoholes. Finalmente, a valores superiores al 20 y 30%, ambos picos se fusionan y es imposible distinguir la presencia de metanol en el medio.

Este comportamiento indica que no es posible realizar la determinación de MeOH en presencia de altas concentraciones de EtOH, por lo tanto, para la cuantificación de MeOH en muestras reales de alto porcentaje etanólico, es necesario diluir la muestra en un rango de concentración de EtOH al 5-15% (v/v). Con base en estos resultados, se evaluó el efecto de la concentración de metanol en presencia de EtOH al 10% (v/v). En el análisis por voltamperometría diferencial de pulsos mostrado en la **Figura 6** se observa que la intensidad de pico anódico en 0.65 V incrementa en presencia de una concentración de metanol 0.05 mmol L⁻¹ y llega a su máximo a una concentración de 0.4 mmol L⁻¹, indicando una favorable respuesta del electrodo Cu-BTC/CPE para detección de metanol en matrices etanólicas. Así mismo, se observó que el rango lineal de detección de metanol se ve modificado por la presencia de etanol. En esta evaluación, el electrodo presentó un límite de detección, límite de cuantificación y la sensibilidad de 0,0511 mmol L⁻¹, 0,1549 mmol L⁻¹ y 63.25 μA mmol L⁻¹.

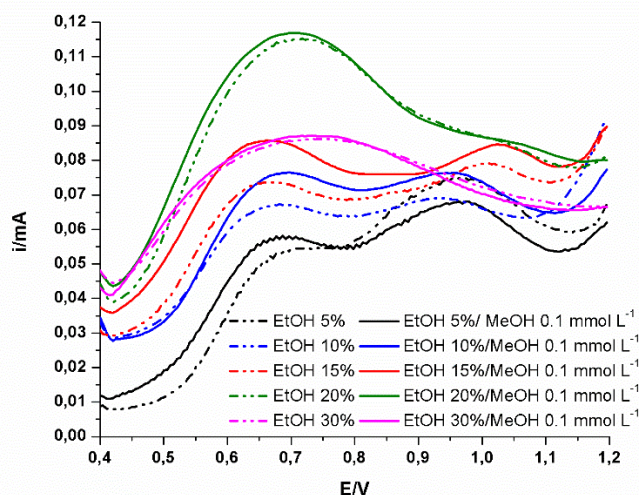


Figura 6. Efecto de la concentración de metanol en matriz de etanol al 10% v/v en NaOH 0.1 mol L⁻¹. (MeOH, $a = 0$, $b = 0.5$, $c = 1.0$, $d = 2.0$, $e = 3.0$, $f = 4.0$ mmol L⁻¹).

Análisis de muestras reales

Para evaluar la viabilidad de electrodo Cu-BTC/CPE en aplicaciones prácticas, se efectuó la detección de metanol en una muestra de licor de caña, cuya concentración de etanol es de 24% v/v. La muestra se diluyó una concentración de etanol al 10% v/v con NaOH 0,1 mol L⁻¹. A partir de dicha solución, se prepararon diversos estándares adicionando metanol, en un rango de 0.1 a 0.4 mmol L⁻¹ con los cuales se realizó una curva de adición patrón mediante su análisis por voltamperometría diferencial de pulsos (**Figura 7a**). Los resultados obtenidos fueron comparados mediante el análisis por cromatografía de gases, el cual se realizó en un equipo Perkin Elmer AutoSystem XL, con una columna capilar PE-WAX (30 m), flujo de N₂ de 3 mL/min, temperatura de inyección 65 °C y temperatura de detector 200 °C, mediante el cual se construyó la curva de calibración presentada en la **Figura 7b**. Como se muestra en la **Tabla 1**, la concentración de

metanol obtenida por DPV es de 0.03102 mg (0.097 mmol L⁻¹) por mililitro de etanol en la muestra, siendo similar a aquella obtenida por cromatografía de gases.

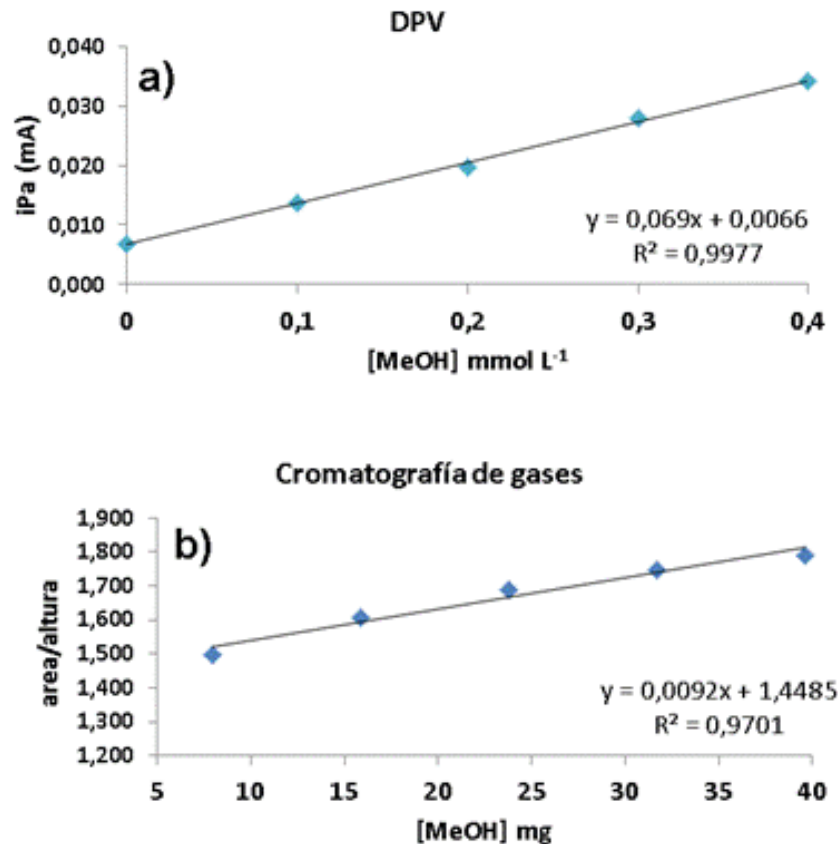


Figura 7. a) Curva de calibración de adición patrón utilizada para la cuantificación de MeOH en una muestra de bebida alcohólica. b) Curva de calibración obtenida por cromatografía de gases

Tabla 1. Comparación de los resultados obtenidos con el análisis por DPV y cromatografía de gases.

Técnica	(mg)
DPV	0.03102
Cromatografía de gases	0.03270

De acuerdo con la normativa oficial mexicana para la elaboración de bebidas alcohólicas (NOM-142-SSA1 / SCFI-2014), las bebidas destiladas deben contener menos de 3 mg de metanol por cada mililitro de etanol. Con base en los resultados obtenidos, el contenido de metanol en la bebidas alcohólicas analizada está en concordancia con la normativa establecida.

Conclusiones

Se realizó la síntesis del MOF Cu-BTC, el cual fue caracterizado mediante espectroscopía electrónica de barrido y difracción de rayos x para polvos. En NaOH 0.1 mmol L⁻¹, el MOF en el electrodo mostró sensibilidad frente a MeOH mediante voltamperometría cíclica, observándose un pico anódico a 1.45 V correspondiente a la oxidación de Cu(II) a Cu(III) el cual incremento su corriente en presencia de diferentes concentraciones de MeOH incluso en presencia de EtOH, demostrando la selectividad del MeOH frente a EtOH. La adición de MOF a la mezcla composite disminuye el área electroactiva de 0.196 a 0.01723 cm², lo cual indica la baja conductividad presentada por parte del MOF. Así mismo se observó que a partir de una concentración de 20% de EtOH, no es posible detectar MeOH, por lo que la metodología optimizada únicamente funciona en concentraciones por debajo de EtOH 15% v/v. Finalmente se comprobó la capacidad del electrodo para la cuantificación de MeOH en una muestra de alcohol de caña diluido, demostrando el potencial uso de este electrodo en la fabricación de dispositivos portátiles para la fácil identificación de MeOH en bebidas.

Referencias

- Barbosa-García, O., Ramos-Ortíz, G., Maldonado, J. L., Pichardo-Molina, J. L., Meneses-Nava, M. A., Landgrave, J. E. A., & Cervantes-Martínez, J. (2007). UV-vis absorption spectroscopy and multivariate analysis as a method to discriminate tequila. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(1), 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.02.033>
- Chen, J., Xu, Q., Shu, Y., & Hu, X. (2018). Synthesis of a novel Au nanoparticles decorated Ni-MOF/Ni/NiO nanocomposite and electrocatalytic performance for the detection of glucose in human serum. *Talanta*, 184, 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.057>
- Cruz-Navarro, J. A., Hernandez-Garcia, F., & Alvarez Romero, G. A. (2020). Novel applications of metal-organic frameworks (MOFs) as redox-active materials for elaboration of carbon-based electrodes with electroanalytical uses. *Coordination Chemistry Reviews*, 412, 213263. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213263>
- Cruz-Navarro, J. A., Mendoza-Huizar, L. H., Salazar-Pereda, V., Cobos-Murcia, J. Á., Colorado-Peralta, R., & Álvarez-Romero, G. A. (2021). Progress in the use of electrodes modified with coordination compounds for methanol electro-oxidation. *Inorganica Chimica Acta*, 520, 120293. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120293>
- Fleischmann, M., Korinek, K., & Pletcher, D. (1972). The kinetics and mechanism of the oxidation of amines and alcohols at oxide-covered nickel, silver, copper, and cobalt electrodes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 10, 1396. <https://doi.org/10.1039/p29720001396>

- Liu, L., Zhou, Y., Liu, S., & Xu, M. (2018). The Applications of Metal–Organic Frameworks in Electrochemical Sensors. *ChemElectroChem*, 5(1), 6–19. <https://doi.org/10.1002/celec.201700931>
- Nowacka, A., Briantais, P., Prestipino, C., & Llabrés I Xamena, F. X. (2019). Facile “green” Aqueous Synthesis of Mono- And Bimetallic Trimesate Metal-Organic Frameworks. *Crystal Growth and Design*, 19(9), 4981–4989. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00237>
- Paul, A., Bräuer, B., Nieuwenkamp, G., Ent, H., & Bremser, W. (2016). A validated near-infrared spectroscopic method for methanol detection in biodiesel. *Measurement Science and Technology*, 27(6). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/27/6/065002>
- Pereira, P. F., Sousa, R. M. F., Munoz, R. A. A., & Richter, E. M. (2013). Simultaneous determination of ethanol and methanol in fuel ethanol using cyclic voltammetry. *Fuel*, 103, 725–729. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.034>
- Rodriguez, M., & Gallego, A. (1999). *Tratado de nutrición* (2nd ed.). Días de Santos. <https://books.google.com.mx/books?id=SQLNJOsZCIwC>
- Vaskova, H. (2014). □ Spectroscopic determination of methanol content in alcoholic drinks. *International Journal of Biology and Biomedical Engineering*, 8, 8.
- Waters, B., Hara, K., Ikematsu, N., Takayama, M., Matsusue, A., Kashiwagi, M., & Kubo, S. ichi. (2018). An unusual case of suicide by methanol ingestion. *Forensic Science International*, 1(1), 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.05.049>
- Wiśniewska, P., Śliwińska, M., Dymerski, T., Wardencki, W., & Namieśnik, J. (2015). Application of Gas Chromatography to Analysis of Spirit-Based Alcoholic Beverages. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(3), 201–225. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.904732>
- Wu, M.-C., Jiang, C.-M., Ho, Y.-Y., Shen, S.-C., & Chang, H.-M. (2007). Convenient quantification of methanol in juices by methanol oxidase in combination with basic fuchsin. *Food Chemistry*, 100(1), 412–418. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.09.017>
- Yakovenko, A. A., Reibenspies, J. H., Bhuvanesh, N., & Zhou, H. C. (2013). Generation and applications of structure envelopes for porous metal-organic frameworks. *Journal of Applied Crystallography*, 46(2), 346–353. <https://doi.org/10.1107/S0021889812050935>