

MOF magnéticos modificados para la remediación de agua

Modified magnetic MOF for water remediation

Lic. Roxana Paz García¹, MSc. Yeisy C. Conde^{1,2}, Dra. Herlys Viltres Cobas, Dra. Zenaida Carolina Leyva Inzulza¹.

1. Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA Legaria -IPN), Calz. Legaria 694 Col. Irrigación, C.P. 11500, Ciudad de México, 5557296000, roxanapaz396@gmail.com, ylopezconde@gmail.com, herlysvc.231289@gmail.com, carolina.leyva.inz@gmail.com
2. Universidad de La Habana, Facultad de Química, San Lázaro y L. Vedado. C.P. 10400, Ciudad de La Habana, 78783231.

Palabras claves: composites, glifosato, MOFs modificados, remediación

Key words: composite, glyphosate, Modified MOFs, remediation

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es un desafío global, el cual afecta el crecimiento económico, la sostenibilidad socioambiental, los ecosistemas acuáticos y la salud humana (WHO 2011). El rápido crecimiento agroeconómico ha provocado diversos problemas medioambientales, especialmente relacionados con la contaminación química (Grandclément et al. 2017). El empleo de pesticidas es una estrategia bastante generalizada para el control de crecimiento de yerbas y animales no deseadas con el objetivo de salvaguardar la producción agrícola. Se ha estimado que más de 5.5 millones de toneladas de pesticidas se liberan al medioambiente cada año (Pirsahab and Moradi 2020). Es bien conocido que largas exposiciones de los humanos a estos químicos pueden causar mortalidad infantil, enfermedad de Alzheimer, carcinogénesis, problemas reproductivos, y problemas metabólicos (Khodkar et al. 2019). Considerando la alta toxicidad de estos compuestos químicos, su persistencia en el medio ambiente y su potencial bioacumulación el Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y La Agencia de Protección Ambiental de los estados Unidos clasificaron a algunos pesticidas como contaminantes orgánicos persistentes (Mahour et al. 2014).

Uno de los agrotóxicos más utilizado actualmente es el glifosato, clasificado por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), en 2015, como posible carcinógeno para los seres humanos (Grupo 2B). A partir de lo cual, alrededor de 20 países en todo el mundo como Austria, Argentina, Canadá, India, Italia y otros han prohibido o restringido su uso (Thanomsit et al. 2020). En Canadá, los niveles de residuos de glifosato en el agua del ganado y el agua dulce se han establecido en 280 y 65 µg/L, respectivamente. Asimismo, la Unión Europea estableció como límites aceptables para el agua de consumo humano un valor de <0.1 µg/L (Thanomsit et al. 2020). En el caso específico de México, las actividades agrícolas es uno de los recursos económico más importante, donde los plaguicidas se utilizan de manera indiscriminada (Li 2018; Thanomsit et al. 2020). Para el caso del glifosato no existe leyes que regulen los niveles permisibles en el medio ambiente y la restricción de su aplicación (PonceVélez and de la Lanza-Espino 2019). La zona costera en México es uno de los destinos finales de estos

contaminantes, dado que a través del agua se pueden dispersar y transportar muchos desechos antropogénicos. Esta distribución de pesticidas por la red geohidrológica está provocando una gran afectación ambiental, estrés y muerte de la biota en estos lugares, evidenciando el gran impacto urbanístico, industrial y agrícola. Un ejemplo de ello, es el río Cohoacán en Chiapas donde se han encontrado niveles de glifosato de 36.7 $\mu\text{g/L}$ (Matozzo, Fabrello, and Marin 2020). Estudios en diferentes localidades de Campeche, mostraron valores de glifosato en agua potable entre 0.4 y 0.5 $\mu\text{g/L}$, superiores a los límites aceptables por la Unión Europea para consumo humano ($<0.1 \mu\text{g/L}$). Asimismo, se reportaron valores entre 0.1 y 0.5 $\mu\text{g/L}$ en la orina de los agricultores en esas localidades, valores que pueden causar genotoxicidad en humanos generando diversos daños para la salud de los mismos (Sierra-Diaz et al. 2019).

Las fascinantes estructuras de los enrejados metal-orgánicos (MOFs, por sus siglas en inglés) han ganado gran importancia en el tratamiento del agua para eliminar especies nocivas. Esto es debido a que son de bajo costo, gran área de superficie específica, elevados sitios activos, alta estabilidad y cavidades fácilmente funcionalizables. La funcionalización de los MOFs con otros compuestos facilita la remoción y mejorando su desempeño en la remoción de contaminantes del agua (Slater and Cooper 2015). El objetivo de nuestro trabajo se basa en diseñar compósitos de MOF magnéticos modificados que presenten superficies y ligandos orgánicos con terminales capaces de remover eficientemente glifosato y metabolitos de este. Evidenciándose la gran relevancia del trabajo así como el impacto ambiental, económico y social que tendrán estas soluciones propuestas para la remoción de dichos contaminantes presentes en las aguas de México.

METODOLOGIA

Síntesis de magnetita (Fe_3O_4): Se disuelven 4.53 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua acidulada, se burbujea N_2 a la disolución por 15 min. Luego se adicionan 2.78 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 100 mL de agua destilada. Luego, se gotean 300 mL de NaOH 300 mL (1.25 M). Se mantiene la agitación y el burbujeo por 1h. Posteriormente se lava el producto hasta alcanzar un pH 7 (pH inicial= 14) con agua mediante separación magnética. Una vez obtenido el sólido negro se pone a secar a 50 °C por 24 h. *Síntesis del compósito magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4@CA$):* se lleva a cabo el mismo procedimiento anterior de la magnetita, solo que luego de añadir el $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, se le añade la cantidad de carbón activado con el que se va a trabajar (0.5 y 0.75 g). El proceso de lavado del producto obtenido se llevó a cabo 6 veces con agua y 3 veces etanol. *Síntesis del Zr-MOF:* se llevó a cabo por dos metodologías. La primera se sintetizó con (1 mmol) $\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y ácido trimésico (BTC) en 30 mL de dimetil formamida (DMF) acidulado y se colocó en un reactor a 150 °C durante 24 h, y se lavó 3 veces con una mezcla de DMF-EtOH (Zr-MOF_S1). La segunda metodología fue mediante precipitación donde (10 mmol) $\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ BTC en 40 ml de DMF y se coloca en un reactor de teflón a 180 °C durante 24 h (Zr-MOF_S2). Posteriormente se lava el sólido sobrenadante mediante centrifugación (12500 rpm x 8 min) con DMF (3 veces) y metanol (3 veces). Finalmente se pone a secar el sólido obtenido a 50 °C durante 24 horas. Dichas síntesis son los primeros pasos para la posterior síntesis del Zr-MOF@ $\text{Fe}_3\text{O}_4@CA$.

RESULTADOS Y DISCUSION

Luego de obtener los materiales principales que formarán parte del MOF magnético modificado se procedió a realizar la caracterización de los mismos. Primeramente, se

obtuvieron los espectros IR para cada uno de los materiales. La **Figura 1** muestra los espectros de los compuestos Zr-MOF_S1 y Zr-MOF_S2 sintetizados por ambas vías y su comparación con el ligando orgánico. El ligando BTC exhibe los picos de vibración característicos a 1620, 1525 y 1436 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del anillo aromático y la banda ancha entre 3500 y 2500 cm^{-1} atribuida a los grupos carboxilos en la estructura del compuesto. Para el caso del Zr-MOF las vibraciones que corresponden al anillo aromático del ligando aparecen de forma más fina y desplazados hacia mayores números onda debido al proceso de coordinación que ocurre entre el metal y el ligando. El pico asignado al grupo carboxilo experimenta un corrimiento hacia mayores números de onda debido a que el sitio de coordinación con el metal es el O, lo que indica que los grupos carboxilo de las moléculas BTC han reaccionado. Alrededor de 650 cm^{-1} se observan picos bien definidos en cada material, asignados a las vibraciones de Zr-O evidenciándose la coordinación entre los carboxilo en grupos de BTC e iones de los metales.

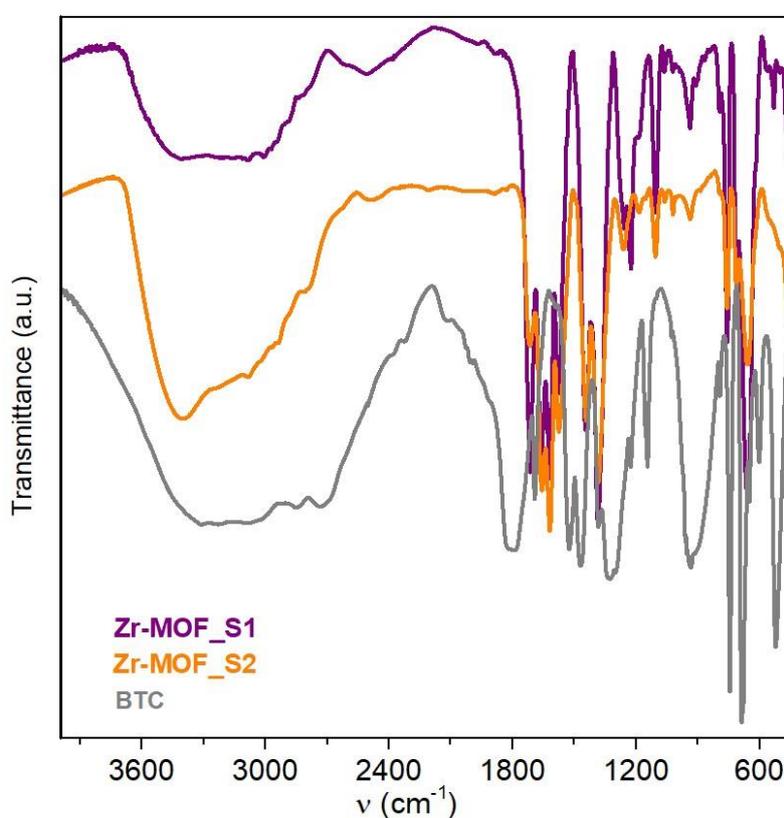


Figura 1. Espectro IR del Zr-MOF_S1 y Zr-MOF_S2 obtenidos por ambas metodologías comparado con el ligando orgánico BTC.

Los espectros IR de la magnetita sintetizada y su funcionalización con el carbón activado se muestran en la **Figura 2**. En el caso específico de las magnetitas se puede apreciar una fuerte banda en el rango de los 590 cm^{-1} cuyo patrón es consistente con el espectro de magnetita (Fe_3O_4) además se observan picos en el rango de los 650 cm^{-1} asociado a una posible oxidación de la magnetita a maghemita. Los mismos picos pueden ser observados para la magnetita funcionalizada con el carbón activado lo que sugiere una posible funcionalización.

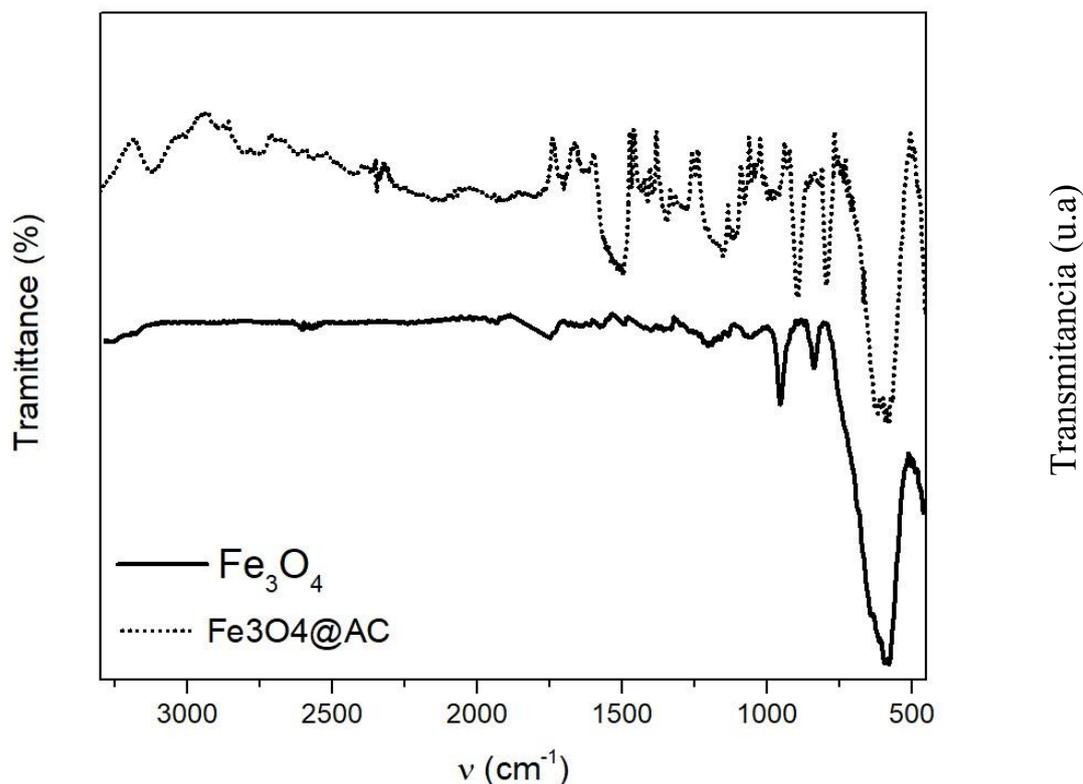


Figura 2. Espectro IR de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ sintetizadas.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron los compuestos de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CA}$ y Zr-MOF a los cuales se les realizó los análisis por espectrometría infrarroja. Este resultado demuestra la posible formación de cada compuesto teniendo en cuenta la asignación de cada grupo funcional, para su posterior vinculación en la síntesis del Zr-MOF magnético modificado. Es necesaria la realización de otros análisis para corroborar dichas síntesis.

Referencias Bibliográficas

- Beltrán, Ordoñez-. 2019. “Estudio Sobre El Uso de Plaguicidas y Su Posible Relación Con Daños a La Salud.” *Revista Toxicológica* 36: 148–53.
- Grandclément, Camille et al. 2017. “From the Conventional Biological Wastewater Treatment to Hybrid Processes, the Evaluation of Organic Micropollutant Removal: A Review.” *Water Research* 111: 297–317.
- Khodadust, Rouhollah et al. 2013. “Polyinosinic:Polycytidylic Acid Loading onto Different Generations of PAMAM Dendrimer-Coated Magnetic Nanoparticles.” *Journal of Nanoparticle Research* 15(8).
- Khodkar, A. et al. 2019. “A Designed Experimental Approach for Photocatalytic Degradation of Paraquat Using $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-101}(\text{Cr})@\text{TiO}_2$ Based on Metal–Organic Framework.” *International Journal of Environmental Science and Technology* 16(10): 5741–56.
- Leyva Morales, José Belisario et al. 2017. “Monitoring of Pesticides Residues in Northwestern Mexico Rivers.” *Acta Universitaria* 27(1): 45–54.
- Li, Zijian. 2018. “Health Risk Characterization of Maximum Legal Exposures for

- Persistent Organic Pollutant (POP) Pesticides in Residential Soil: An Analysis.” *Journal of Environmental Management* 205: 163–73.
- Mahour, Reza, Muhammad Faizan Khan, Sara Forbes, and Leonidas A. Perez-Estrada. 2014. “Pesticides and Herbicides.” *Water Environment Research* 86(10): 1545–78.
- Matozzo, Valerio, Jacopo Fabrello, and Maria Gabriella Marin. 2020. “The Effects of Glyphosate and Its Commercial Formulations to Marine Invertebrates: A Review.” *Journal of Marine Science and Engineering* 8(6): 399.
- Pirsaheb, Meghdad, and Negin Moradi. 2020. “Sonochemical Degradation of Pesticides in Aqueous Solution: Investigation on the Influence of Operating Parameters and Degradation Pathway-a Systematic Review.” *RSC Advances* 10(13): 7396–7423.
- Ponce-Vélez, Guadalupe, and Guadalupe de la Lanza-Espino. 2019. “Organophosphate Pesticides in Coastal Lagoon of the Gulf of Mexico.” *Journal of Environmental Protection* 10(02): 103–17.
- Rawtani, Deepak, Nitasha Khatri, Sanjiv Tyagi, and Gaurav Pandey. 2018. “Nanotechnology-Based Recent Approaches for Sensing and Remediation of Pesticides.” *Journal of Environmental Management* 206: 749–62.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.037>.
- Rendón-Von Osten, Jaime, and Ricardo Dzul-Caamal. 2017. “Glyphosate Residues in Groundwater, Drinking Water and Urine of Subsistence Farmers from Intensive Agriculture Localities: A Survey in Hopelchén, Campeche, Mexico.” *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14(6).
- Ruiz-Toledo, Jovani et al. 2014. “Occurrence of Glyphosate in Water Bodies Derived from Intensive Agriculture in a Tropical Region of Southern Mexico.” *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 93(3): 289–93.
- Sierra-Diaz, Erick et al. 2019. “Urinary Pesticide Levels in Children and Adolescents Residing in Two Agricultural Communities in Mexico.” *International Journal of Environmental Research and Public Health* 16(4).
- Slater, Anna G., and Andrew I. Cooper. 2015. “Function-Led Design of New Porous Materials.” *Science* 348(6238): aaa8075.
- Thanomsit, Chutima et al. 2020. “Glyphosate (Roundup): Fate in Aquatic Environment, Adverse Effect and Toxicity Assessment in Aquatic Organisms.” *Naresuan University Journal: Science and Technology* 28(28): 1.
- WHO. 2011. “The Human Right to Water and Sanitation Media Brief.” *UN-Water Decade Programme on Advocacy and Communication and Water Supply and Sanitation Collaborative Council* (April 2011): 1–8.