

Polímeros de impresión molecular en la remoción de contaminantes en el agua residual

Judith Cardoso Martínez*, Ricardo Moreno Rojo, Alejandro Mejía González, Dulce Vázquez Corona, Eloísa Anleu †

Av. San Rafael Atlixco No. 186. Col. Vicentina, Alcaldía Iztapalapa C.P. 09340, Ciudad de México. Correo electrónico: jcam@xanum.uam.mx

Resumen: El problema de la contaminación en agua debido a acciones antropogénicas es un gran inconveniente para su purificación. Entre los contaminantes más importantes se encuentran los fármacos y metales pesados. El impacto que éstos generan en la salud del ser humano en muchos casos no es conocido. Los materiales poliméricos para la remoción de contaminantes mediante el proceso de adsorción han sido ampliamente utilizados debido a su: alta eficiencia, bajo costo, fácil operación y capacidad de regeneración. Los polímeros de impresión molecular (MIP) son materiales adsorbentes altamente selectivos de compuestos orgánicos emergentes (fármacos, pesticidas, etc.) y metales pesados. La metodología consiste en utilizar monómeros con grupos químicos como quelantes: aminas, carbonilos o carboxilatos, para formar interacciones electrostáticas o complejos con el contaminante a eliminar, generando de esta manera un volumen molecular específico. Se realizó la síntesis y caracterización de dos MIPI etiquetados como MIPI y MIPII, para la remoción de: a) diclofenaco empleando metilmetacrilato y obteniéndose una remoción del 98% y b) Cr(VI), utilizando como monómero a la 4-vinilpiridina. La remoción fue de 237 mg_{Cr(VI)}/g_{MIPII}, evaluándose el factor de impresión y su selectividad tomando como interferente al As(V) de 166 mg/g MIPII. La selectividad entre ambos oxianiones fue de 1.20.

Introducción

Los contaminantes ambientales son sustancias, productos y materiales químicos que se esparcen en el ambiente y se detectan con frecuencia en suelos y aguas superficiales, subterráneas y potables y su detección permite evaluar las sustancias potencialmente tóxicas, aunque la mayoría no se encuentran reguladas actualmente, pero que deben ser monitoreadas y divulgadas públicamente si se detectan en el suministro de agua o en aguas residuales [1-2]. Si bien su presencia en el ambiente no es reciente, sí lo es la preocupación por las posibles consecuencias de éstos, ya que pueden representar un riesgo para la salud humana. Sin embargo, los datos sobre su presencia y destino en el ambiente, y sus efectos en los organismos son con frecuencia desconocidos. Por esta razón, aún no se han

establecido límites de exposición seguros o estándares regulados para su presencia en el agua [3]. Estos contaminantes incluyen: productos como metales pesados, farmacéuticos y de cuidado personal, productos industriales y domésticos, algunos pesticidas, contaminantes orgánicos persistentes y agentes biológicos, entre otros. La técnica de polímeros de impresión molecular (MIP) es una técnica de polimerización para producir materiales de reconocimiento molecular con alta selectividad y afinidad, basada en la plantilla de una molécula en particular. [1] En la preparación de polímeros impresos se elige un compuesto objetivo como la plantilla para formar monómeros funcionales, usando de interacción electrostática o enlaces de coordinación; posteriormente se realiza la polimerización uti-

lizando un agente de reticulación, un porógeno para incrementar el área superficial y monómeros funcionales con lo cual se obtienen los sitios de reconocimiento después de que el compuesto plantilla sea removido. La amplia aplicación de los MIP para la efectiva extracción de diferentes metales y metaloides y fármacos tóxicos, junto con las ventajas asociadas como el bajo costo, reversibilidad en la adsorción y desorción, estabilidad térmica, mecánica y química han promovido su creciente investigación. [1,4] Se han utilizado los MIP ampliamente en la remoción de fármacos de uso frecuente, como son el paracetamol, diclofenaco, naproxeno, amoxicilina, ciprofloxacina, entre otros, que actualmente se han detectado en aguas residuales y que afectan a los ecosistemas. Muchos de estos fármacos son de venta libre y muchas veces se consumen sin vigilancia médica.

Esta investigación tiene como objetivo la síntesis de MIP's para la remoción de un fármaco llamado diclofenaco (DCF), un antiinflamatorio ampliamente utilizado por la población, su capacidad de adsorción y cinética en aguas sintéticas y de Cr(VI) su capacidad de adsorción y su selectividad frente al As (V) en aguas sintéticas.

Parte experimental.

Materiales. Los monómeros fueron: 4-vinilpiridina (95%, Sigma Aldrich) para eliminar el Cr(VI) y el metilmetacrilato (MMA, 95%, Sigma Aldrich) para la remoción del diclofenaco, el entrecruzante en ambos casos fue el dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA, 98%, Sigma Aldrich); acetona (99%, Reasol), 2,2-azobisisobutironitrilo (98%, Sigma Aldrich), dicromato de potasio (99%, Sigma Aldrich), hidroquinona (99%, J.T.Baker), difenil carbazida (Sigma Aldrich). Los monómeros fueron destilados al vacío previo a su uso.

Instrumentación. Se empleó un espectrómetro Ultravioleta Visible Cary 8454 (UV-Vis) Agilent para la cuantificación de los analitos. Espectrofotómetro Perkin Elmer (Spectrum GX) con un accesorio de ATR. Agitador multipropósito Scientific modelo CVP-2000P.

Síntesis del MIP para remover el DCF (MIPI)

Se sintetizó el MIPI como adsorbente para remover el diclofenaco de agua sintética. La polimerización fue en masa en una sola etapa, adaptando el procedimiento de Cantarella et al. [4]

En un reactor se adicionó metilmetacrilato (2mmol); etilenglicoldimetacrilato (10 mmol); el porógeno fue acetonitrilo; AIBN como iniciador; temperatura reacción 70 °C durante 4 h en atmósfera de nitrógeno. Una vez terminada la reacción se lavó repetidamente con mezcla metanol/ácido acético en relación de 9:1, para eliminar el diclofenaco del MIPI, evaluando la desorción por espectroscopía de UV-vis a 276 nm. Se secó en un horno de vacío a 55°C durante 24 h.

Determinación de la capacidad de adsorción del DCF

Se realizó la curva de calibración empleando soluciones de metanol-DCF por la técnica de espectroscopía de UV-Vis, a una longitud de onda de 276 nm, para evaluar la isoterma y la cinética de adsorción. como se muestra en la Figura 1.

Síntesis MIP para eliminar el Cr(VI) (MIPII)

En un reactor de 500 mL se formó el complejo entre la 4VP (0.12 mol) y el K₂CrO₇ (500 mg/L) disuelto en acetona (100 mL) hasta obtener una solución homogénea. A ésta se le adicionó gota a gota la mezcla de EGDMA (0.60 mol) y 0.5 g de AIBN con agitación constante y en atmósfera de nitrógeno. Se calentó a 60 °C durante 24 h.

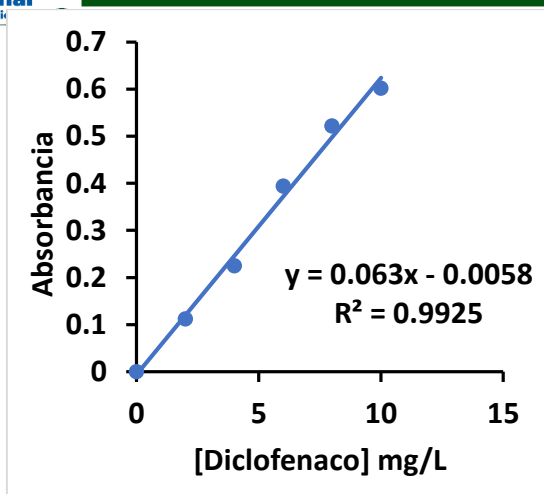


Figura 1. Curva de calibración del diclofenaco

El material resultante (MIPII-Cr) se trituró y se lavó varias veces con una solución 0.1 M de NaOH hasta eliminar el Cr(VI), monitoreándolo con el espectrómetro de UV-Vis a 540 nm. Se lavó con agua desionizada y se secó a 50°C en un horno de vacío. De igual forma se preparó el material del polímero sin impresión (NIP) en ausencia del Cr(VI). Los productos se caracterizaron por FT-IR y se realizaron la isoterma y cinética de adsorción. La curva de calibración se realizó de acuerdo con la norma mexicana NMX-AA-044-SCFI-2014 [5] y al método colorimétrico 3500-Cr D. [6] El factor de impresión se realizó entre el MIP y el NIP y para el estudio de selectividad se empleó As (V) evaluándolo por AA.

Resultados y discusión.

Caracterización del MIPI

El MIPI, después de haber desorbido al DFC, mostró en su espectro de FT-IR (Figura 2) una banda de la vibración de tensión característica a 2938 cm⁻¹ para CH, y en 1721 cm⁻¹ para C = O, presente en EGDMA y en el MMA, en 1146 cm⁻¹ señal asociada a la vibración C-O presente en el MMA y el EGMA.

Propiedades de adsorción del MIPI-DCF

Isoterma de adsorción

En la Tabla 1 se muestra los porcentajes de adsorción del MIPI-DCF, donde la concentración de DCF inicial, [DCF]₀ se encuentra entre 2 y 50 mg/L y la concentración final en la solución después de las 72 h que se

dejó en contacto con el MIP [DCF]_f, no fue detectado en las soluciones de concentraciones de 2-25 mg/L, por lo cual se considera una remoción del 100%.

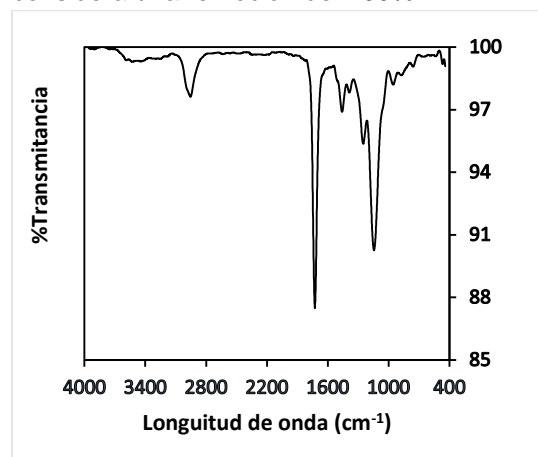


Figura 2-Espectro de FTIR del MIPI

Las concentraciones iniciales de 30 y 50 mg/L, sí pudieron ser detectadas mostrando una remoción de DCF del 97% y 98 %, respectivamente, lo cual indica una alta capacidad de adsorción, pero no fue factible aplicar ningún modelo matemático, al tener solo dos valores en el intervalo estudiado.

Tabla I. capacidad de remoción del MIPI-DCF

[DCF] ₀ mg/L	[DCF] _f mg/L	remoción %
2	n.d.	100
5	n.d.	100
10	n.d.	100
15	n.d.	100
25	n.d.	100
30	0.836	97.21
50	0.816	98.37

Cinética de adsorción del MIPI-DCF

En la Figura 3 se muestra el mejor ajuste para la cinética de adsorción de MIPI con el diclofenaco. El modelo cinético al cual se ajustó mejor los datos experimentales es el de pseudo-segundo orden, el cual representa la quimisorción o adsorción química debido a la formación de enlaces químicos (interacciones fuertes) entre el adsorbente (MIPI) y el adsorbato (DCF). [5]

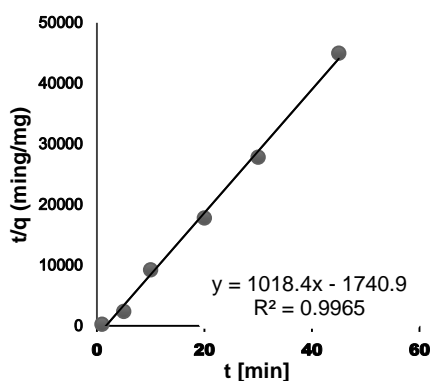


Figura 3. Cinética de pseudo-segundo orden del MIPII-DCF

Caracterización del MIPII

El MIPII mostró en su espectro de FT-IR (Figura 4) una banda de vibración de tensión característica a $2938-2943\text{ cm}^{-1}$ para CH, y en 1721 cm^{-1} para C = O, presente en EGDMA. El pico en 1596 cm^{-1} se asocia a los grupos funcionales 4-VP. En el espectro del MIP-Cr(VI) (no mostrada) se observó una nueva banda traslapada en 1415 cm^{-1} , que se asigna a la vibración de tensión característica del grupo piridina después de la formación de complejos de Cr(VI).

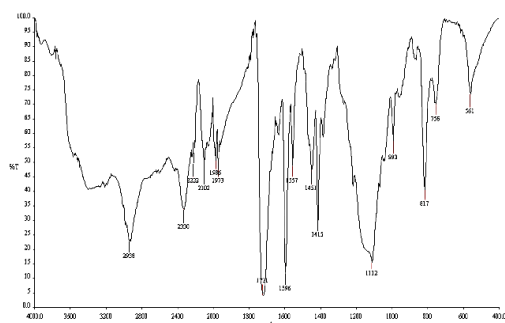


Figura 4. Espectro de FTIR del MIPII-Cr sintetizado.

También se analizó por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para determinar la morfología y estimar el tamaño de poro del analito en el polímero de impresión molecular obtenido. En la Figura 5 se muestra la imagen del MIPII, donde se observa una morfología amorfa con una superficie rugosa y el diámetro de los poros de $0.28 \pm 0.11\text{ }\mu\text{m}$.

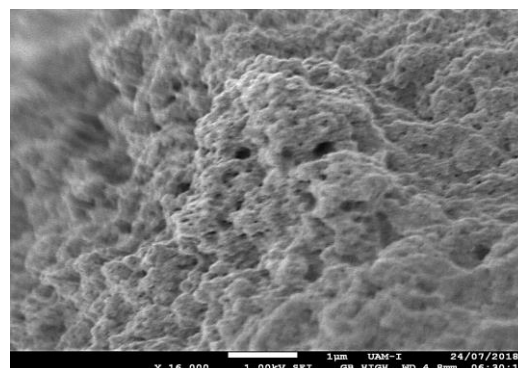


Figura 5. Imagen del MIPII obtenida por MEB.

Con el espectro de EDS se cuantificó la cantidad de Cr(VI) presente en la muestra de MIPII después de múltiples lavados, se encontró una concentración de 0.03% en peso, con lo que se concluye que el Cr(VI) remanente en el MIPII es despreciable.

Determinación de la capacidad de Adsorción del MIPII-Cr(VI)

Los resultados de la cinética de adsorción se analizaron con tres modelos matemáticos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich. El mejor ajuste se obtuvo con el modelo de Elovich con un coeficiente de correlación de 0.9987. (Figura 6)

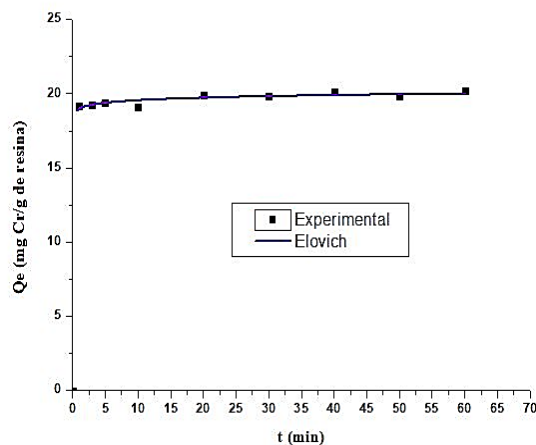


Figura 6. Cinética de adsorción del MIPII-Cr(VI)

La rapidez de adsorción se incrementó rápidamente llegando al equilibrio en los primeros 3 min, comportamiento típico de un material poroso por un mecanismo de difusión y posteriormente hay pequeños incrementos

debido a la difusión intraparticula. [7] Adicionalmente, hay interacciones electrostáticas fuertes entre los átomos de N protonados y el anión Cr (VI).

Para el estudio de la capacidad máxima de adsorción se utilizó el modelo de Langmuir (con un R^2 de 0.9810 para determinar la capacidad máxima de adsorción que fue de 301 mg/g de MIP (Figura 7) y el mejor ajuste fue con el modelo de Redlich-Peterson.[8]

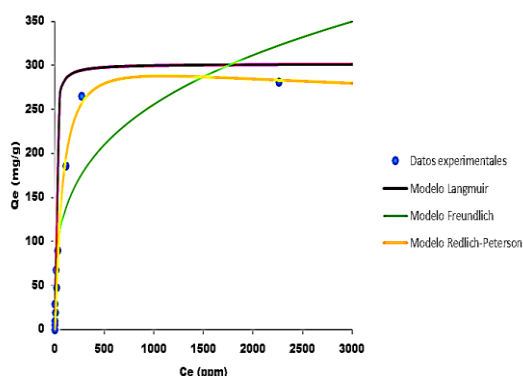


Figura 8. Isotermas de adsorción de MIP-II-Cr(VI)

En la Tabla 2 se resumen los valores obtenidos de los modelos empleados para ajustar los datos de las isotermas de adsorción.

LANGMUIR					
Q_{max} (mg g ⁻¹)	b	R ²	SSE	CHI ²	
301.8031	0.01	0.98	1694.04	211.75	
FREUNDLICH					
K _F	n	R ²	SSE	CHI ²	
35.54	3.50	0.811	16794.4	2099.3	
REDLICH-PETERSON					
a _R	K _R	g	R ²	SSE	CHI ²
0.0071	3.7	1.07	0.983	1268.64	181.23

El modelo de Redlich-Peterson que mejor se ajustó con los datos experimentales fue con un valor de g mayor a 1 implicando un mecanismo preferentemente de quimisorción.

Factor de impresión del MIPII

Se cuantificó el factor de impresión (IF) entre el MIPII y NIP para comparar el nivel de impresión que se obtuvo con el Cr(VI) (Tabla 3). Se evaluaron las concentraciones por UV-

Vis, y a partir de ellos se calculó el coeficiente de partición (k) del analito de ambos polímeros (MIPII y NIP): $k=C_p/C_s$, donde C_p = concentración del analito adsorbido por el polímero y C_s =concentración del analito no adsorbido y que se encuentra en solución; finalmente el factor de impresión se calculó como: $IF=k_{MIPII}/k_{NIP}$ del Cr(VI) en el MIPII. De igual forma se obtuvo para la eficiencia y adsorción del As(V) en el MIPII (Tabla 3).

Estudios de Selectividad del MIPII (SF)

Para el análisis de selectividad de MIPII se requirió también evaluar el IF de cada especie utilizada. Se realizaron con dos oxianiones con características similares como lo son: cromo (VI) y arsénico (V) como se puede observar los datos experimentales obtenidos en la parte inferior de la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros experimentales de Eficiencia y Selectividad de MIPII.

CROMO (VI)				ARSÉNICO (V)			
$C_{max}=236.72$ mg/g				$C_{max}=165.92$ mg/g			
MIPII		NIP		MIPII		NIP	
C_s	C_p	C_s	C_p	C_s	C_p	C_s	C_p
39	196	16	220	101	64	7	21
.8	.87	.4	.31	.81	.1	9.	.8
4		0		1	9	8	
k_{Cr}	4.9	k	13.	k_{As}	1.	k	3.
	4		42		58		65
$IF_{Cr(VI)} = 2.72$				$IF_{As(V)} = 2.30$			
$SF_{TOTAL}=IF_{Cr}/IF_{As}= 1.18$							

Cs: concentración del Cr(VI) en la solución y concentración del Cr adsorbido por el MIPII y $k=C_p/C_s$

También se muestra en la Tabla 3 la concentración máxima de adsorción (C_{max}) de ambos oxianiones de 126.72 mg_{Cr(VI)}/g_{MIPII} y 165.92 mg_{As(V)}/g_{MIPII}. Se calculó primero el factor de impresión (IF) de cada una de las dos especies, se concluye que existe una mejor impresión del analito plantilla Cr (VI) utilizado en la impresión durante la síntesis del MIPII, con el valor resultante de 2.72, indicando que su afinidad es mayor comparado con el valor del arsénico 2.30. Para evaluar su selectividad frente a sustancias interferentes se evaluó el factor de

selectividad, que para ello se necesitaba el factor de afinidad de cada especie.

Los valores del factor de selectividad mayores a 1 indican la mayor selectividad del polímero impreso hacia el analito respecto a otras sustancias. Por lo cual al evaluarlo el valor de SF es de 1.18, mayor a 1, lo cual indica que el polímero tiene mejor selectividad hacia el Cr(VI) que para el As (V). Valores tan cercanos se explica por su radio iónico muy similares de oxianión del Cr (VI) con el del oxianión del As (V) cuyos valores son: 0.59 pm y 0.60 pm [10], respectivamente, mostrando la selectividad en la cavidad formada en el polímero de impresión molecular MIPII.

Agradecimientos

A la División de Ciencias Básicas, UAMI por su apoyo económico a través del proyecto PEAPDI 2024. A la ing. Patricia Castillo, por su apoyo técnico de MIB.

Conclusiones

Se sintetizaron dos polímeros de impresión molecular, etiquetados como MIPI y MIPII, para eliminar el diclofenaco, un fármaco antiinflamatorio, y el oxianión del Cr(VI), respectivamente, mostrando ser una de las técnicas de polimerización que genera materiales con alto porcentaje de adsorción, rápida absorción y buena selectividad con los analitos estudiados.

Referencias

- [1] Zare, E. N., Fallah Z., Thuan Le V., Doan V., Mudhoo A., Joo Sang-Woo. (2022), Remediation of pharmaceuticals from contaminated water by molecularly imprinted polymers: a review. *Environmental Chemistry Letters* 20:2629–2664.
- [2] Mohd I., Ahamed I., Lichtfouse E. *Editors* (2021), *Environmental Chemistry for a Sustainable World* 53. Water, Pollution and Remediation: Heavy Metals, Springer.

- [3] Zheng J., Li M., Tang, B., Luo W., Ma Y., Ren M., Yu Y., Luo X., and Mai B. (2021),

Levels, Spatial Distribution, and Impact Factors of Heavy Metals in the Hair of Metropolitan Residents in China and Human Health Implications *Environ. Sci. Technol.*, 55, 10578–10588.

- [4] (2019) *Chemical Engineering Journal* 367, 180-188.

[5] NMX-AA-044-SCFI-2014, Análisis de Agua.-medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y tratadas- Método de prueba, Secretaría de Economía, México, (2014) 4 (27)

[6] Mayes, A.G., Whitcombe, M.J., (2005), Synthetic strategies for the generation of molecularly imprinted organic polymers, *Editorial Elsevier*, Vol.57, p.p. 1742-1778.

[7] Murillo, Y., Giraldo, L., (2011), Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-Dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-VIS, *Rev. Colomb. Quim.*, Vol.40, (No.1), p.p.91-103.

[8] Foo, K.Y., Hamed, B.H., (2010), Insights into the modeling of Adsorption isotherm systems, *Elsevier*, Volumen (156), 2-10 p.p

[9] Cela, M.C., (2015), Síntesis y Caracterización de Polímeros de Impresión Molecular para aplicaciones analíticas. (tesis doctoral), Universidad da Coruña, España.

[10] Shannon R. D. (1976), "Radios iónicos efectivos revisados y estudios sistemáticos de distancias interatómicas en haluros y calcogenuros". *Acta Crystallogr A.* **32** (5): 751—767