

Quimiorremediación de metales pesados en agua mediante síntesis de polímeros basados en química click

Chemioremediation of heavy metals in water by synthesis of click chemistry-based polymers

Nelly Berenice Delgado Angeles^a, Felipe de Jesús Orozco Luna^b y Raúl Cuauhtémoc Baptista^c

RESUMEN

En este trabajo se propone el desarrollo de modelos de quimiorremediación in silico para la eliminación de metales pesados en agua, por medio de la síntesis de polímeros basados en química click. Se utilizan simulaciones computacionales en lenguaje R, se modelaron polímeros con ligandos específicos capaces de capturar iones metálicos, los cuales serán validados experimentalmente mediante espectrofotometría UV-Vis. La combinación de química click y modelado computacional permite optimizar procesos de remediación, reducir costos y riesgos, así como diseñar soluciones sostenibles y escalables adaptadas a distintos entornos contaminados. Esta estrategia contribuye a mejorar la calidad del agua y proteger el medio ambiente.

Palabras clave: Química click, remediación, quimio remediación, metales pesados, contaminación de agua.

^a Estudiante de Ingeniería Informática. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. e-mail: nelly.delgado5469@alumnos.udg.mx.

^b Estudiante del Doctorado en Tecnologías de la Información. Centro Universitario de Ciencias Económico Administrativas, Universidad de Guadalajara. e-mail: felipe.orozco0998@alumnos.udg.mx

^c Doctorado en Ecología Molecular y Biotecnología. Centro de Investigación Multidisciplinario en Salud y Departamento de Ciencias de la Salud, enfermedad como Proceso Individual. Centro Universitario de Tonalá. Universidad de Guadalajara. e-mail: raul.baptista@academicos.udg.mx

ABSTRACT

*In this work we propose the development of *in silico* chemoremediation models for the removal of heavy metals in water, by means of the synthesis of polymers based on click chemistry. Using computational simulations in R language, polymers were modeled with specific ligands capable of capturing metal ions, which will be experimentally validated by UV-Vis spectrophotometry. The combination of click chemistry and computational modeling allows optimizing remediation processes, reducing costs and risks, as well as designing sustainable and scalable solutions adapted to different contaminated environments. This strategy contributes to improve water quality and protect the environment.*

Keywords: Click chemistry, remediation, chemo remediation, heavy metals, water pollution.

INTRODUCCIÓN

La química *click* es una herramienta que está cobrando importancia en el desarrollo de proyectos de remediación ambiental (Devaraj, 2021), debido a su eficiencia, especificidad, coste y adaptabilidad (Sethiya et al., 2021). El uso de química *click* permite desarrollar métodos sostenibles para captura, neutralización, separación, eliminación o prevención de su dispersión de contaminantes ambientales (Kaur, 2021) con el fin de reducir o eliminar los contaminantes hasta un nivel seguro para la salud y el ambiente (Chio, 2019, Nwe, 2009).

La contaminación por metales pesados en México es un problema que está creciendo en las últimas décadas, debido a las actividades industriales por lo que existe una gran necesidad de implementar soluciones para remediación de ecosistemas. Actualmente, existen diversas soluciones tanto para remediación de metales pesados en tierra como en aguas.

El presente trabajo consiste en proponer métodos de remediación desarrollados, modelados y probados *in silico*, para identificar qué componentes químicos basados

en polímeros *click*, aportan soluciones de quimiorremediación de metales pesados en agua.

In silico se refiere a simulaciones computacionales y técnicas de modelado utilizadas para predecir y optimizar procesos, a menudo creando las simulaciones antes de las pruebas físicas experimentales. En el contexto de la remediación ambiental, las soluciones computacionales se pueden aplicar para modelar la interacción entre contaminantes, agentes de remediación, y el ambiente contaminado a tratar, para diseñar mejores estrategias y optimizar el proceso general de remediación. Proponemos considerar la adopción del término **Quimiorremediación**, como aquellas tecnologías basadas en reacciones químicas simples, desde la perspectiva de la química *click*, para el saneamiento del medio ambiente.

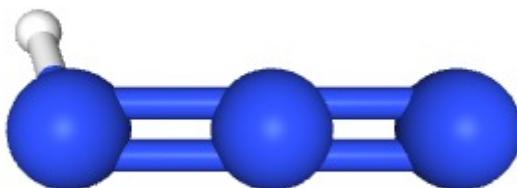
Para el desarrollo de esta propuesta, se ha trabajado en lenguaje de programación *R* (<https://cran.r-project.org/>), modelando el uso de cicloadición de azidas y alquinos catalizados por cobre, sintetizando polímeros que contienen ligandos específicos para atraer y capturar iones metálicos, lo que permite realizar caracterización de la presencia de metales en agua, validando en una segunda fase de manera experimental en laboratorio mediante análisis de eficiencia del método de detección de metales pesados en muestras ambientales de agua detección por espectrofotometría en longitud de rango ultravioleta-visible (UV-Vis).

FASE 1 DEL PROYECTO

Desarrollo de modelo computacional para simulación

Utilizando bases de datos especializadas *NBCI Pubchem* <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> se descargaron los archivos *3D* de las moléculas ácido hidrazoico y 1,2-dibromoetano (Figura 1).

1. Ácido hidrazoico



2. 1,2-dibromoetano

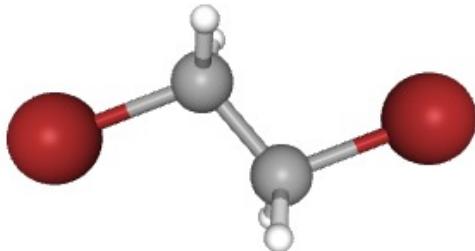


Figura 1. Reconstrucción de moléculas ácido hidrazoico (A) y 1,2-dibromoetano (B) a partir de cristalografía empleadas en experimentación *in silico* para modelación de reacción basada en química click para quimioremedación de metales pesados en agua. Las moléculas disponibles en NCBI PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> con número de accesos CID 24530 y 7839 respectivamente.

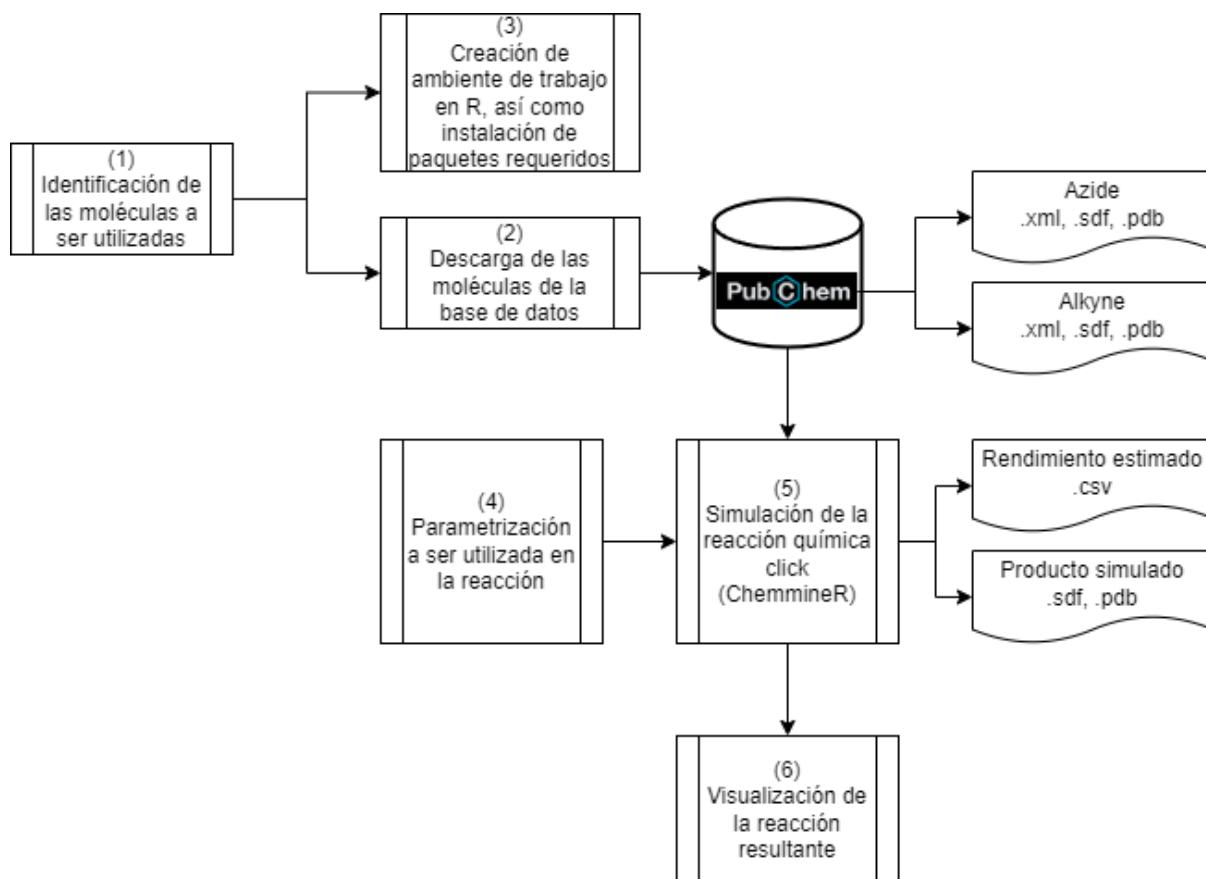


Figura 2. Esquema de fase inicial del proyecto mediante modelación de reacción basada en química click para quimioremedación de metales pesados en agua.

FASE 2 DEL PROYECTO

Metodología para validación de modelo computacional

Usando la cicloadición de azidas y alquinos catalizada por cobre (la reacción *click* más conocida), proponemos sintetizar en laboratorio experimental de química en el Centro Universitario de Tonalá de la Universidad de Guadalajara. Este polímero contiene ligandos específicos (Dudchak et al., 2024) que al atrapar iones metálicos cambiará su espectro de emisión, lo que permitirá su detección mediante curvas de calibración en espectrofotometría UV-Vis.

REACTIVOS Y PROCEDIMIENTO NECESARIOS PARA PREPARACIÓN DE ALQUINOS

Dihaloalcano (ej. 1,2-dibromoetano): 10 mmol.

Base fuerte (ej. hidróxido de sodio, NaOH): 20 mmol.

Disolvente (etanol o un disolvente polar): 50 mL.

Agua destilada: según sea necesario para ajuste del volumen total.

Pesar 10 mmol de 1,2-dibromoetano y disolverlo en 25 mL de etanol en un matraz limpio.

Añadir 20 mmol de NaOH en 25 mL de agua destilada.

Añadir la solución de NaOH al matraz con el dihaloalcano lentamente, agitando para asegurar la mezcla uniforme. Colocar el matraz en un sistema de reflujo y calentar la mezcla a 70-80°C durante 1-2 horas. Esto permite la eliminación de los haluros y la formación del alquino (Sethiya et al., 2021).

Purificación: Enfriar la mezcla y extraer el producto alquino utilizando un embudo de decantación con un solvente no polar (como éter dietílico). Este método de dehidrohalogenación permite obtener un alquino funcionalizado listo para la reacción *click*.

REACTIVOS NECESARIOS Y PROCEDIMIENTO PARA PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN CON AZIDA FUNCIONALIZADA

Azida de sodio (NaN_3): 0.1 M.

Aqua destilada: suficiente para disolver el reactivo.

Alquino funcionalizado: en la cantidad estequiométrica deseada para la reacción.

Preparación de la solución de azida de sodio 0.1 M: Pesar la cantidad necesaria de azida de sodio (6.5 g) para preparar 1 litro de una solución 0.1 M.

Disolver el NaN_3 en 1 litro de agua destilada en un matraz adecuado.

Catalizador de cobre: Se usará una solución de Cu(I) para catalizar la reacción de cicloadición.

REACTIVOS NECESARIOS Y PROCEDIMIENTO PARA PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN CATALIZADORA DE SULFATO DE COBRE

Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): 1 M.

Aqua destilada: suficiente para disolver el reactivo.

Soporte (como carbón activado o Al_2O_3 , según sea el caso).

Disolver 24.96 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua destilada para obtener una solución 1 M. Se recomienda agitar la mezcla para asegurar una completa disolución. Añadir la solución de sulfato de cobre a un soporte, como carbón activado o Al_2O_3 , mediante el método de impregnación. El soporte se empapa completamente con la solución de CuSO_4 y se deja reposar para garantizar una distribución homogénea del cobre sobre el material.

La mezcla se coloca en un baño de agua o se deja en reposo para permitir la evaporación del agua. Esto deja una capa de sulfato de cobre sobre el soporte. Finalmente, el soporte impregnado se calienta a temperaturas de 350-450 °C para descomponer el CuSO_4 y formar el catalizador activo de óxido de cobre (CuO) sobre el soporte.

REACCIÓN CLICK MEDIANTE ADICIÓN DEL POLÍMERO FUNCIONALIZADO

Agregar el alquino funcionalizado a la solución de azida de sodio en la proporción estequiométrica adecuada para la reacción de cicloadición. Mantener la mezcla en agitación constante y calentar a temperatura ambiente o a la temperatura óptima para la reacción (normalmente entre 65-85 °C). Se recomienda realizar la reacción bajo **atmósfera inerte** para evitar la descomposición del alquino y mejorar la eficiencia del proceso (Se obtiene eliminando o disminuyendo la cantidad de oxígeno mediante su sustitución por un Nitrógeno o Argón).

En un matraz limpio, combinar las soluciones de alquino y azida en proporciones estequiométricas. Añadir el catalizador de cobre a la mezcla y agitar vigorosamente.

Mantener la reacción a temperatura ambiente y en medio acuoso (usar agua destilada como disolvente para simplificar el proceso). Dejar reaccionar durante 12 a 24 horas para garantizar la funcionalización del polímero.

Al terminar la reacción de síntesis del polímero funcionalizado, el producto se purifica utilizando un disolvente adecuado (Sethiya et al., 2021), como Tetrahidrofurano (THF), mediante técnicas de extracción en fase líquida. Este proceso permite la funcionalización de la azida para su posterior uso en reacciones *click*. Filtrar, lavar y secar el polímero formado para separar cualquier residuo no deseado.

PRUEBAS DE DETECCIÓN DE METALES

Disolver el polímero sintetizado en una muestra de agua contaminada con iones metálicos (Se propone probar con diferentes concentraciones de mercurio).

Observar cambios en la señal espectrómetro UV-Vis en diferentes longitudes de onda entre 140 a 780 nm para cuantificar la sensibilidad del polímero para detección de metales pesados.

Se sumergirá el polímero en soluciones de prueba que contienen diferentes concentraciones de metales pesados y se documentaran observaciones de registro en rango

UV-Vis para construir una curva de detección y analista estadístico descriptivo e inferencial de los datos obtenidos. Se medirá la respuesta del polímero usando espectroscopía UV-Vis en rango 195 a 780 nm, comparando la sensibilidad a concentraciones de mercurio en solución acuosa.

DISCUSIÓN

La importancia de abordar problemas ambientales de contaminación de metales pesados, combinando la química click y simulación *in silico*, permite simular sistemas complejos, para comprender cómo las diferentes modelos de remediación interactúan con los contaminantes, ahorrando tiempo, recursos, al mismo tiempo de aprovechar todas las facilidades que permiten los bases de datos actuales de química molecular, aplicaciones científicas, librerías y lenguajes de programación orientados al quehacer científico.

El uso de modelos *in silico*, puede ayudar a simular años de interacciones de contaminantes y su efecto de remediación en poco tiempo, teniendo la capacidad de probar niveles de dosificación de agentes quelantes permitiendo optimizar los mejores enfoques de biorremediación, asegurando la máxima eficiencia con el mínimo uso de productos químicos, reducir la cantidad de desechos químicos y garantizar estrategias de químico remediación más sostenibles.

El uso de modelación computacional, adicionalmente permite la escalabilidad de las tecnologías de remediación química, desde pequeños sistemas (por ejemplo, filtración de agua potable) hasta cuerpos de agua industriales o naturales a gran escala. La posibilidad de poder escalar en complejidad y volumen de los modelos de simulaciones computacionales, es factible gracias a la colaboración con el CADS, Centro de Análisis de Datos y Supercómputo de la Universidad de Guadalajara.

El promover el desarrollo de modelos de remediación *in silico*, reducen el riesgo de esfuerzos de remediación en físico que pueden resultar costosos e ineficaces. Adicionalmente estos modelos de remediación *in silico*, podrá apoyar en buscar soluciones personalizadas, ya que cada sitio contaminado puede tener propiedades únicas,

permitiendo la personalización específica de cada entorno contaminado, y reduciendo así la necesidad de crear y probar en físico soluciones que pudieran generar perturbaciones ecológicas adicionales.

Concluyendo que el uso de modelos de quimiorremediación *in silico* puede ayudarnos a obtener avances en la purificación del agua, la recuperación de metales pesados, mejorar la calidad de vida en nuestra sociedad y la protección del medio ambiente.

REFERENCIAS

- Chio, T. I., & Bane, S. L. (2019). Click chemistry conjugations. In Antibody-Drug Conjugates: Methods and Protocols (pp. 83-97). New York, NY: Springer US.
- Devaraj, N. K., & Finn, M. G. (2021). Introduction: Click chemistry. Chemical Reviews, 121(12), 6697–6698.
- Dudchak, R., Podolak, M., Holota, S., Szewczyk-Roszczenko, O., Roszczenko, P., Bielawska, A., Lesyk, R., & Bielawski, K. (2024). Click chemistry in the synthesis of antibody-drug conjugates. Bioorganic Chemistry, 143, 106982.
- Kaur, J., Saxena, M., & Rishi, N. (2021). An overview of recent advances in biomedical applications of click chemistry. Bioconjugate Chemistry, 32(8), 1455–1471.
- Nwe, K., & Brechbiel, M. W. (2009). Growing applications of “click chemistry” for bioconjugation in contemporary biomedical research. Cancer Biotherapy and Radiopharmaceuticals, 24(3), 289–302.
- Sethiya, A., Sahiba, N., & Agarwal, S. (2021). Role of click chemistry in organic synthesis. In Current Topics in Chirality-From Chemistry to Biology. IntechOpen.