

Interacción de la 1-yodoclordecona como radiotrazador, con el grupo carboxilato en carbón activado

Juan José Gamboa-Carballo, Kenia Melchor-Rodríguez, Daniel Hernández-Valdés,
Ulises Javier Jáuregui-Haza*

Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Avenida Salvador Allende # 1110 e/ Infanta y Rancho Boyeros,
A.P. 6163, Plaza de la Revolución, La Habana, Cuba

ulises@instec.cu; ulises.jauregui@infomed.sld.cu

Resumen

La clordecona es un compuesto organoclorado sintético, empleado como insecticida agrícola y clasificado como contaminante orgánico persistente de aguas y suelos por la Convención de Estocolmo. El uso de carbones activados es una metodología muy popular para la purificación de aguas contaminadas con contaminantes orgánicos persistentes. La clordecona marcada con yodo radiactivo (1-yodoclordecona) puede ser un radiotrazador adecuado para estudios de adsorción, de disponibilidad medioambiental y biodistribución de la clordecona. La selección del carbón activado más adecuado para la adsorción de clordecona requiere evaluar la eficiencia de una gran cantidad de los mismos, de manera empírica, lo que aumenta los costos de investigación. En el presente trabajo, un modelo simplificado de carbón activado con siete anillos aromáticos (coroneno) y un grupo funcional en el borde (carboxilato) se utilizó para evaluar in silico la influencia de este grupo superficial en la adsorción de la clordecona y la 1 yodoclordecona, bajo condiciones neutras de pH. Para ello se empleó la metodología de Hipersuperficie de Múltiples Mínimos con el hamiltoniano semiempírico PM7. Los resultados obtenidos muestran que para el carboxilato en medio neutro existen asociaciones significativas que sugieren quimisorción de la clordecona en el carbón activado. La 1 yodoclordecona se comporta de manera similar a la clordecona en su interacción con el carboxilato, por lo que constituye un buen candidato a radiotrazador para estudios experimentales.

Palabras clave: carbón activado; compuestos orgánicos de cloro; protección medioambiental; técnicas de trazadores; adsorción.

Interaction of 1-iodochlordecone, as radioactive tracer, with the carboxylate group on activated carbon

Abstract

Chlordecone is a synthetic organo chlorinated compound that has been used as pesticide. It has been identified and listed as persistent organic pollutant by the Stockholm Convention. The use of activated carbon filters is one of the most widely popular solutions for water decontamination. The chlordecone labeled with radioactive iodine (1-iodochlordecone) is a potential radioactive tracer for studying adsorption, environmental availability and bio-distribution of chlordecone. The selection of the best suited activation carbon for this type of contaminants is mainly an empiric process, increasing the costs of research. A simplified activation carbon model, consisting of a seven ring graphene sheet with a functional group (carboxylate) was used to assess the interaction of chlordecone and 1-iodochlordecone with this surface group under neutral pH conditions over the adsorption process. The Multiple Minima Hypersurface methodology with the semiempirical Hamiltonian PM7 was used. The results indicate that for carboxylate, in neutral conditions, significant associations appear which suggest chemisorption in activated carbon. No significant differences were observed for the interactions of chlordecone and 1 iodochlordecone with carboxylate, making 1-iodochlordecone a good candidate as a radioactive tracer in medical research.

Key words: activated carbon; organic chlorine compounds; environmental protection; tracer techniques; adsorption.

Introducción

Los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) son un conjunto de compuestos orgánicos tóxicos, producidos y utilizados por el hombre, que tienen un tiempo de persistencia en el ambiente muy largo. La persistencia puede estar dada por su resistencia química o biológica, o porque los volúmenes vertidos al entorno son mayores que la capacidad del medio natural para degradarlos. La mayoría de estos compuestos presentan una gran afinidad por el tejido adiposo, por lo que tienden a bioacumularse y biomagnificarse a lo largo de las cadenas tróficas [1, 2].

Entre los COPs se pueden destacar: los pesticidas, insecticidas organoclorados, herbicidas, y, en menor escala, los fármacos presentes en aguas residuales y en cuerpos de agua naturales [3, 4]. Todos los pesticidas presentan la propiedad común de bloquear procesos metabólicos vitales de los organismos. Una serie de efectos adversos en diferentes órganos, aparatos y sistemas del ser humano se han asociado con la exposición aguda o crónica a los COPs [5].

Entre los COPs más difundidos, a nivel mundial, se encuentra la clordecona (CLD, figura 1 a), un pesticida de uso muy extendido en el control de plagas, entre los años 1951 y 1993 [6]. En las islas caribeñas de Guadalupe y Martinica, por solo citar dos ejemplos, el uso de este pesticida fue suspendido hace más de veinte años. Sin embargo, los niveles del mismo, en suelos y en las aguas superficiales, no han disminuido significativamente [7], por lo que las plantas de tratamiento de agua potable están dotadas de filtros de CA para su eliminación.

La selección del CA adecuado para la eliminación de un contaminante específico representa un gran costo en tiempo y recursos, además de por las razones expuestas anteriormente, por la gran cantidad de CAs que deben ser probados para determinar los mejores candidatos para la adsorción de un contaminante en específico. En este sentido, la modelación computacional constituye una alternativa que permite el ahorro de tiempo, así como la disminución de los costos económicos y los riesgos para la salud [8], y se puede emplear también como una efectiva herramienta para la interpretación de los resultados experimentales [9].

Las concentraciones de la CLD en el medio ambiente son bajas, incluso para los métodos analíticos actuales, lo cual convierte su determinación en un problema analítico que es común a muchos contaminantes ambientales. El marcaje radioisotópico de los contaminantes para su empleo como radiotrazadores, representa una solución alternativa al problema de la analítica, identificado para los COPs, incluida la CLD, puesto que los métodos radioanalíticos poseen una elevada sensibilidad. De esta forma, los estudios de adsorción de COPs en CA pueden realizarse en condiciones que simulen aquellas -en las que se debe llevar a cabo la eliminación de estos compuestos, en una planta de tratamiento de agua- al permitir el empleo de concentraciones similares a las presentes en los cuerpos de agua contaminados,

la determinación de isotermas de adsorción y el empleo de matrices más complejas.

Por otra parte, la modelación molecular puede ser una herramienta útil para predecir si las interacciones del compuesto marcado modifican o no su interacción con la matriz, respecto a la molécula de interés, no marcada. Este tipo de estudio constituye una alternativa para la toma de decisiones, a la hora de diseñar radiotrazadores. Por ello, el objetivo de esta investigación fue estudiar *in silico* las interacciones de la clordecona y la 1-yodoclordecona (ICLD, candidato a radiotrazador de la CLD) con el grupo funcional carboxilato de un modelo simplificado de carbón activado, bajo condiciones neutras de pH.

En el caso del yodo, existen varios radioisótopos posibles de utilizar para el marcaje de la clordecona, principalmente ^{131}I , ^{125}I y ^{123}I , lo cual estará en dependencia de la disponibilidad de estos y del estudio que se pretenda realizar. Esto hace del yodo un elemento muy versátil para su uso en radiotrazadores.

Los métodos actuales de cálculo cuántico se basan fundamentalmente en la descripción de los electrones del sistema. Por tanto, las diferencias entre las masas isotópicas tienen poca influencia en las propiedades químicas de elementos pesados como el yodo y más aún, si se encuentra en un sistema relativamente pesado como la ICLD. Por ello, los resultados que se presentan en este trabajo son válidos para cualquiera de los isótopos mencionados del yodo.

La modelación teórica de este compuesto marcado constituye el primer paso para la evaluación de su desempeño como posible radiotrazador.

Materiales y Métodos

En la figura 1 b se observa la estructura de la ICLD, utilizada como modelo para evaluar la influencia del marcaje con yodo, en el proceso de interacción de la ICLD con el modelo de CA. La posición del yodo fue elegida, atendiendo a la disminución de la repulsión electrónica, así como su lejanía con el grupo funcional carbonilo. La masa atómica del yodo se asumió como la masa natural.

Para evaluar la influencia del grupo superficial (GS) carboxilato en el proceso de adsorción, se usó un modelo simplificado de carbón activado, que consiste en una lámina de grafeno de siete anillos (coroneno) funcionalizado con el grupo carboxilo deprotonado (COO^-) en el borde (figura 1 c).

El modelo de CA descrito no tiene en cuenta las características morfológicas y topológicas de las redes de poros presentes en los carbones activados. Sin embargo, permite enfocarse en los aspectos relacionados con las interacciones presentes, a nivel de grupo superficial, entre el CA y las moléculas adsorbidas.

En el espectro energético de un sistema, pueden encontrarse diferentes conformaciones y configuraciones con energías cercanas, por lo que en un conjunto canónico, estas contribuirán, de manera similar, a las propiedades macroscópicas del sistema. La utilización

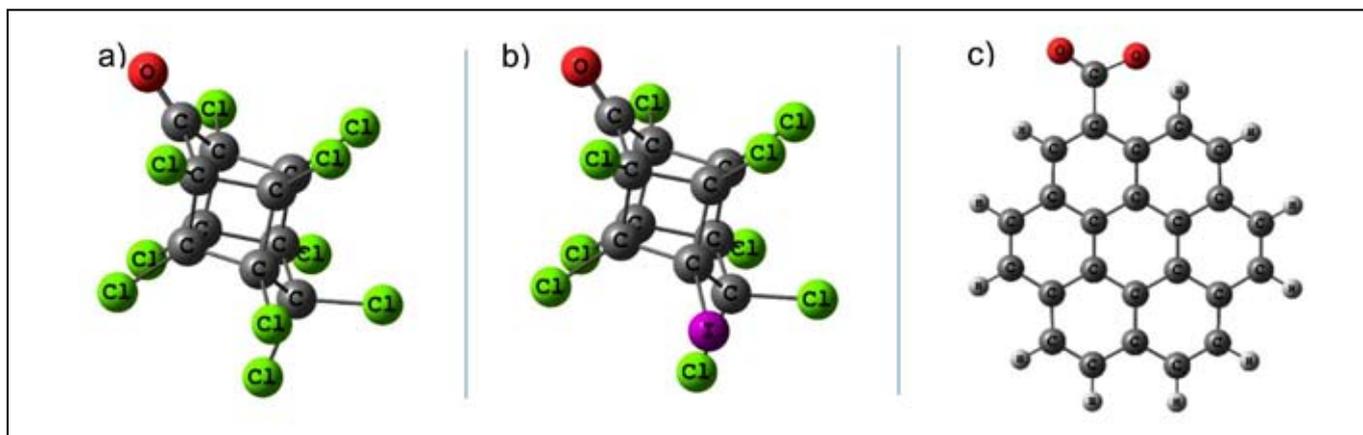


Figura 1. Representación de los modelos de clordecona (a), 1-yodoclordecona (b) y carbón activado funcionalizado con un grupo superficial carboxilato (c)

de la metodología de la Hipersuperficie de Múltiples Mínimos (MMH) permite, por un lado, explorar los posibles sitios de interacción del grupo superficial del CA con las moléculas de agua y la CLD o ICLD, y por otro, calcular, para el sistema interactuante, propiedades termodinámicas como la energía de asociación. En este caso, se generan, de forma aleatoria, 700 configuraciones no redundantes para los sistemas $\text{COO}^-/\text{CLD}/(\text{H}_2\text{O})_{n=0-3}$ y $\text{COO}^-/\text{ICLD}/(\text{H}_2\text{O})_{n=0-3}$, a partir de las estructuras de las moléculas aisladas. En estudios anteriores, con sistemas similares, se demostró que 700 configuraciones son suficientes para que la energía de asociación de los complejos moleculares converja en un valor [10, 11]. Para generar las configuraciones aleatorias de partida, se utilizó el programa GRANADA_R₂, modificación nuestra a la versión original, que permite una restricción del área de ubicación del disolvente respecto al soluto [12]. Se utilizó el hamiltoniano semiempírico PM7, el cual presenta correcciones para las interacciones dispersivas, enlaces de hidrógeno e interacciones halógeno-centro electronegativo. El efecto del disolvente se evaluó agregando hasta 3 moléculas de agua.

Resultados y Discusión

Con el objetivo de evaluar de manera teórica la posibilidad de utilizar como radiotrazador la CLD marcada con un radioisótopo de yodo, se modeló la ICLD, utilizando MMH PM7. El GS elegido para la modelación fue el COO^- debido a que, en estudios anteriores de adsorción de COPs, fue el que evidenció, con más fuerza, la adsorción en modelos similares de CA [10, 11, 13] y, por consiguiente, la adsorción de la CLD se debe favorecer para CAs con una elevada presencia de este GS.

Las diferencias fundamentales existentes entre la CLD y la ICLD se relacionan directamente con la masa ($M_{\text{CLD}}=490,6 \text{ Da}$, $M_{\text{ICLD}}=582,1 \text{ Da}$) y el volumen ($V_{\text{CLD}}=382,2 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{ICLD}}=398,4 \text{ \AA}^3$). La diferencia en la masa puede influir principalmente en la cinética de adsorción, mientras que las diferencias en el volumen podrían modificar la fortaleza de asociación debido a efectos relacionados con la polarizabilidad de las moléculas.

La figura 2 muestra los valores de energía de asociación ΔE_{ASOC} para los sistemas $\text{COO}^-/\text{CLD}/(\text{H}_2\text{O})_{n=0-3}$ y

$\text{COO}^-/\text{ICLD}/(\text{H}_2\text{O})_{n=0-3}$, donde n es la cantidad de moléculas presentes en el entorno de la clordecona

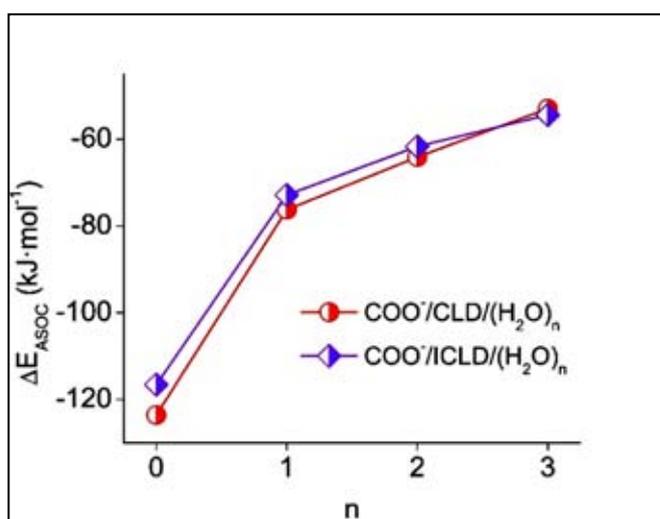


Figura 2. Comparación de la energía media de asociación molecular por molécula de $\text{H}_2\text{O}+\text{CLD}$ entre los sistemas $\text{COO}^-/\text{CLD}/(\text{H}_2\text{O})_{n=0-3}$ y $\text{COO}^-/\text{ICLD}/(\text{H}_2\text{O})_{n=0-3}$.

Valores de energías de asociación, marcadamente negativos, indican que la CLD se adsorbe químicamente por grupos carboxilatos en CA. De esta forma, si la molécula de CLD se encuentra asociada con el grupo carboxilato, el agua no será capaz de competir por los sitios de adsorción. La ocurrencia de quimisorción de la CLD sobre CA fue propuesta por Durimel y col. en 2013 [13], debido a la difícil desorción térmica de la CLD en determinadas condiciones, además de la aparición de especies que demuestran la descomposición de la clordecona que se encuentra adsorbida sobre el CA. La quimisorción de la CLD tiene consecuencias, tanto negativas como positivas, según los resultados tecnológicos que se quieran lograr. Una quimisorción muy fuerte entorpecería la regeneración y reactivación del CA, con la consecuente acumulación de grandes cantidades de CA contaminado, lo que ocasiona un problema ambiental. Sin embargo, se contaría con la CLD fuertemente adsorbida sobre un soporte sólido que facilitaría su tratamiento, mediante técnicas avanzadas de oxidación, como son: las radiaciones UV, γ y el ultrasonido.

Si se comparan los valores de energía de asociación de la clordecona y la 1 yodoclordecona con el carboxi-

lato, se evidencia una gran similitud para ambos sistemas, y se demuestra un comportamiento similar durante la adsorción sobre CA.

Los complejos de asociación molecular para los sistemas $\text{COO}^-/\text{ICLD}/(\text{H}_2\text{O})_{n=0-3}$ presentan interacciones semejantes a las de los sistemas $\text{COO}^-/\text{CLD}/(\text{H}_2\text{O})_{n=0-3}$: interacciones de los halógenos con los electrones π de la ICLD e interacciones de tipo $\text{O} \cdots \text{C}=\text{O}$. En las interacciones de tipo $\text{X} \cdots \text{electrones}-\pi$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$), el yodo participa pero no juega un papel determinante en la interacción pues este tipo de interacciones $\text{I} \cdots \text{electrones}-\pi$ aparece esporádicamente.

En la figura 3 se presentan las estructuras más estables para los sistemas COO^-/CLD y COO^-/ICLD , los cuales presentan la mejor asociación. En las mismas se puede apreciar una gran similitud en cuanto al tipo de interacciones presentes entre el GS y la molécula, en cuestión. Se destaca, en estos resultados, que la presencia de yodo en la molécula no afecta de manera cualitativa el proceso de quimisorción obtenido para la CLD.

Si se comparan los valores de energía de asociación de la clordecona y la 1 yodoclordecona con el carboxilato, se evidencia una gran similitud para ambos sistemas, y se demuestra un comportamiento similar durante la adsorción sobre CA.

Los complejos de asociación molecular para los sistemas $\text{COO}^-/\text{ICLD}/(\text{H}_2\text{O})_{n=0-3}$ presentan interacciones semejantes a las de los sistemas $\text{COO}^-/\text{CLD}/(\text{H}_2\text{O})_{n=0-3}$: interacciones de los halógenos con los electrones π de la ICLD e interacciones de tipo $\text{O} \cdots \text{C}=\text{O}$. En las interacciones de tipo $\text{X} \cdots \text{electrones}-\pi$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$), el yodo participa pero no juega un papel determinante en la interacción pues este tipo de interacciones $\text{I} \cdots \text{electrones}-\pi$ aparece esporádicamente.

En la figura 3 se presentan las estructuras más estables para los sistemas COO^-/CLD y COO^-/ICLD , los cuales presentan la mejor asociación. En las mismas se puede apreciar una gran similitud en cuanto al tipo de interacciones presentes entre el GS y la molécula, en cuestión. Se destaca, en estos resultados, que la presencia de yodo en la molécula no afecta de manera cualitativa el proceso de quimisorción obtenido para la CLD.

Los resultados obtenidos son alentadores, pues, en trabajos previos, se evidenció que el marcaje con yodo puede inducir a interacciones diferentes a las obtenidas con la molécula sin marcar. En calidad de ejemplo, se puede citar que Hernández y col. [11] estudiaron, de manera teórica y experimental, los efectos del marcaje con yodo de la molécula de paracetamol, en su interacción con el modelo de CA descrito en este trabajo. Aunque la mayoría de las interacciones entre el paracetamol y los GSs permanecieron inalteradas al marcarlo, se evidenció la presencia significativa de interacciones que involucraron al átomo de yodo. En el caso de esta investigación, todas las interacciones obtenidas para la CLD permanecieron inalteradas para la ICLD y no se evidenciaron interacciones preferenciales entre el modelo de CA y el átomo de yodo de la ICLD. Es la opinión del

autor, que la influencia del yodo en la ICLD, en cuanto a su interacción con los GSs, es mínima. Esto se debe a que, al estar rodeada de átomos de cloro, los cambios en el volumen y la polarizabilidad de la molécula son pequeños, y presentan comportamientos similares durante la asociación. En el caso de Hernández y col. [11], el átomo de yodo ocupa un lugar correspondiente a un hidrógeno y no a un halógeno, aumenta significativamente el volumen y consecuentemente la polarizabilidad de la molécula, así como su comportamiento químico.

Aunque los resultados del presente trabajo son cualitativos -como resultado de la aplicación de un método semiempírico- se puede concluir que es factible evaluar las propiedades de la ICLD marcada con yodo radiactivo como posible radiotrazador para estudios de adsorción en CA.

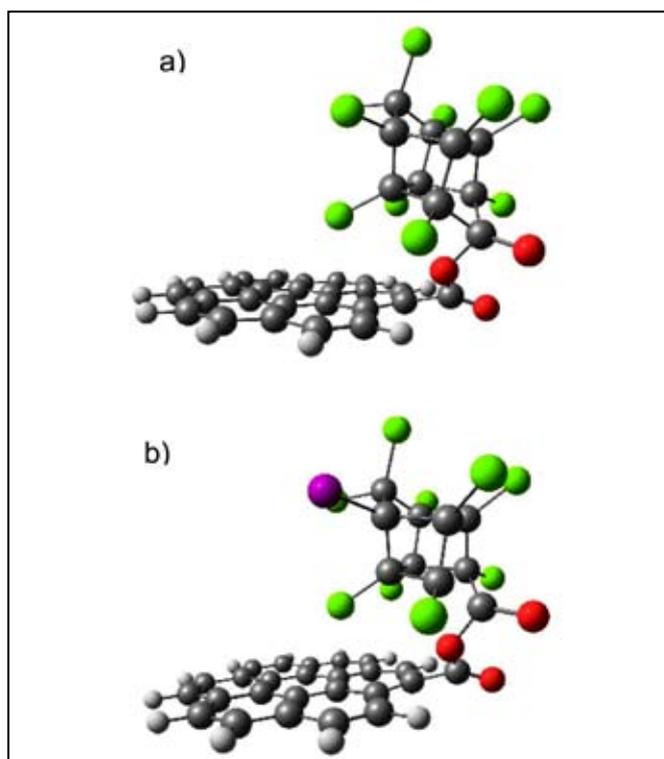


Figura 3. Estructuras más estables obtenidas por MMH para los sistemas a) COO^-/CLD y b) COO^-/ICLD .

Conclusiones

Se caracterizaron los complejos de asociación molecular $\text{COO}^-/\text{CLD}/(\text{H}_2\text{O})_{n=0-3}$ y $\text{COO}^-/\text{ICLD}/(\text{H}_2\text{O})_{n=0-3}$ mediante la metodología de Hipersuperficie de Múltiples Mínimos, utilizando el hamiltoniano semiempírico PM7. Se evidenció la presencia de interacciones covalentes fundamentales en la adsorción de la CLD y ICLD para el grupo superficial COO^- . Estas interacciones sugieren una quimisorción entre la clordecona y el grupo superficial. Se corroboró la similitud entre la CLD y la ICLD mediante la modelación, usando MMH-PM7, con lo que se demuestra, de manera cualitativa, la factibilidad de usar ICLD marcada con yodo radiactivo como radiotrazador análogo a la CLD.

Referencias bibliográficas

- [1] DALEY JM, PATERSON G & DROUILLARD KG. Bioamplification as a bioaccumulation mechanism for persistent organic pollutants (POPs) in wildlife. *Rev Environ Contam Toxicol*. 2014; 227: 107-155.
- [2] McLEOD, AM, PATERSON G, DROUILLARD KG. & HAFFNER GD. Ecological factors contributing to variability of persistent organic pollutant bioaccumulation within forage fish communities of the Detroit River, Ontario, Canada. *Environ Toxicol Chem*. 2014; 33(8): 1825-1831.
- [3] PENG L, DAI X & YU, A. Assessment of the spatial and temporal distribution of legacy persistent organic pollutants and recommendations for sample collection from the surficial sediments of estuaries and seas in China. *Chemosphere*. 2015; 119(Suppl.): S138-S144.
- [4] GRAHAM DW, OLIVARES RIEUMONT S, KNAPP CW, et. al. Antibiotic resistance gene abundances associated with waste discharges to the Almendares river near Havana, Cuba. *Environmental Science and Technology*. 2011; 45(2): 418-428.
- [5] US. EPA. IRIS. Toxicological review of chlordecone (kepone) (External Review Draft). Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2009. p. 1-119.
- [6] United Nations. Report of the persistent organic pollutants review committee on the work of its second meeting. Addendum: risk profile on chlordecone. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Persistent Organic Pollutants Review Committee. Second meeting. Geneva: UNEP, 2006. p. 1-27.
- [7] CABIDOCHÉ YM, ACHARD R, CATTAN P, et. al. Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: a simple leaching model accounts for current residue. *Environ Pollut*. 2009; 157(5): 1697-1705.
- [8] DE RIDDER DJ, Y MCCONVILLE M, VERLIEFDE ARD, et. al. Development of a predictive model to determine micropollutant removal using granular activated carbon. *Drink. Water Eng. Sci*. 2009; 2(2): 57-62.
- [9] TERZYK AP, GAUDEN PA, ZIELINSKI W, et. al. First molecular dynamics simulation insight into the mechanism of organics adsorption from aqueous solutions on microporous carbons. *Chemical Phys Letters*. 2011; 515(1-3): 102-108.
- [10] ENRÍQUEZ VICTORERO C, HERNÁNDEZ VALDÉS D, MONTERO ALEJO AL, et. al. Theoretical study of γ -hexachlorocyclohexane and β -hexachlorocyclohexane isomers interaction with surface groups of activated carbon model. *J Mol Graph and Model*. 2014; 51: 137-148.
- [11] HERNÁNDEZ VALDÉS D, ENRIQUEZ VICTORERO C, PIZARRO LOU L, et. al. Interaction of paracetamol and 125 I-paracetamol with surface groups of activated carbon: theoretical and experimental study. *J Radioanal. Nucl Chem*. 2015; 305(2): 609-622.
- [12] HERNÁNDEZ VALDÉS D, ENRÍQUEZ VICTORERO C, JÁUREGUI HAZA U, et. al. Granada modificado con restricción geométrica. *Revista Cubana de Ciencias Informáticas*. 2013; 7(1): 9-15.
- [13] DURIMEL A, ALTENOR S, MIRANDA QUINTANA RA, et. al. pH dependence of chlordecone adsorption on activated carbons and role of adsorbent physico-chemical properties. *Chem Eng J*. 2013; 229: 239-349.

Recibido: 1 de marzo de 2016

Aceptado: 25 de mayo de 2016