

PM-O2

## Desarrollo de una metodología novedosa de extracción y preconcentración de contaminantes ambientales basada en la incorporación de redes organometálicas a monolitos orgánicos

**M. Guíñez<sup>a\*</sup>, H. Martínez<sup>b</sup>, E. Simó-Alfonso<sup>b</sup>, J. Herrero-Martínez<sup>b</sup>, S. Cerutti<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Química de San Luis (CONICET – UNSL), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina, 5700

<sup>b</sup> Departamento de Química, Facultad de Química, Universitat de València, Valencia, España, 46100

\* [meguinez@unsl.edu.ar](mailto:meguinez@unsl.edu.ar)

La actividad antropogénica trae aparejada la acumulación de numerosos compuestos orgánicos, entre ellos, los hidrocarburos policíclicos aromáticos nitrados y oxigenados (nitro-PAHs y oxy-PAHs), que presentan actualmente un gran interés en el medio ambiente y son considerados contaminantes orgánicos persistentes <sup>1</sup>. Debido a la complejidad que presentan las muestras ambientales y las bajas, aunque tóxicas concentraciones de los compuestos mencionados, es necesario el desarrollo de metodologías analíticas sensibles, selectivas y confiables empleando diferentes estrategias de extracción y limpieza de interferentes previo al análisis instrumental <sup>2</sup>. En este contexto, las estructuras metal-orgánicas (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs) son materiales porosos que se encuentran en auge en el campo de la Química Analítica y consisten en una red auto-ensamblada de cationes metálicos y ligandos orgánicos a través de enlaces de coordinación. La elevada capacidad de ser modificados, junto con su gran área superficial y la potencial funcionalización de su estructura interna, así como su estabilidad térmica y química, han conducido el empleo de MOF en diversas aplicaciones <sup>3</sup>.

En el presente trabajo se presenta la síntesis de un material híbrido novedoso basado en la generación *in situ* de un MOF (tipo HKUST-1) sobre un monolito polimérico, el cual fue aplicado a la extracción y preconcentración en fase sólida (SPE) de PAHs nitrados y oxigenados en muestras ambientales. La determinación se llevó a cabo mediante HPLC-DAD. Inicialmente se realizó la preparación del polímero orgánico base y, para generar *in situ* el MOF sobre el material polimérico, se realizaron ciclos consecutivos de agitación con acetato de cobre y ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico. El material híbrido obtenido (*HKUST-1-poly(MAA-co-EDMA)*) se empleó como sorbente en la SPE y se optimizaron los diferentes parámetros que afectan la extracción. Bajo condiciones experimentales optimizadas la metodología presentó un intervalo lineal entre 0,011-100 ng.mL<sup>-1</sup>, con coeficientes de correlación mayores a 0,99 y límites de detección entre 0,004 y 0,021 ng.mL<sup>-1</sup>. Las recuperaciones en muestras reales se encontraron entre 97,7 y 100%, lográndose factores de enriquecimiento de hasta 1000 veces para todos derivados de PAHs nitrados y oxigenados, con valores de RSD (n=5) que variaron entre 2,0 y 7,5%. Finalmente, la metodología fue aplicada en diferentes muestras de agua natural permitiendo la determinación de los contaminantes en concentraciones variables entre 0.01 a 12.50 ng.mL<sup>-1</sup>.

El método propuesto ha demostrado tener ventajas de simplicidad, sensibilidad y confiabilidad respecto a otras alternativas existentes, constituyendo una contribución valiosa a los fines de las metodologías analíticas existentes de determinación y monitoreo de estos analitos en matrices ambientales.

<sup>1</sup>C. Pulleyblank, S. Cipullo, P. Campo, B. Kelleher, F. Coulon, *Environmental Science and Technology* 49(5) (2019) 357.

<sup>2</sup>Guíñez M., Bazan C., Martínez L., Cerutti S., *Microchemical Journal* 139 (2018) 164.

<sup>3</sup>Z. Yin, S. Wan, J. Yang, M. Kurmoo, M.-H. Zeng, *Coordination Chemistry Reviews* 378 (2019).