



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**CARACTERIZACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES  
PERFLUORADOS EN AGUAS RESIDUALES POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE FASE  
REVERSA CON DETECCIÓN DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO JOSÉ EDUARDO BECERRIL MERCADO

TUTORA : DRA. ELVIRA SANTOS SANTOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGANICA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## JURADO

Presidente: Dra. María del Carmen Durán Domínguez

Vocal: Dr. Luis Raúl Tovar Gálvez

Vocal: Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez

Vocal: Dra. Blanca Lucia Prado Pano

Secretario: Dr. José de Jesús Olmos Espejel

## AGRADECIMIENTOS

**A la Unidad de Gestión de Ambiental (UGA), de la Facultad de Química por el apoyo recibido en la instrumentación y material proporcionado para realizar el proyecto.**

**A la Planta de tratamiento de aguas residuales “Cerro del Agua”, ubicada en Ciudad Universitaria, UNAM, por las facilidades para obtener las muestras del efluente de ultrafiltración analizadas en el presente estudio.**

**A la Dra. Elvira Santos Santos por el apoyo brindado como tutora de la tesis realizada.**

**A la Dra. Irma Gavilán García por el apoyo recibido en las instalaciones de la UGA, gracias por el aprendizaje y por permitirme laborar en su equipo de trabajo.**

**Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el impulso y fortalecimiento en el desarrollo científico mediante la formación de recursos humanos, promoción y sostenimiento de proyectos de investigación (No. de Becario: 577195).**

## DEDICATORIA

**A mi esposa amorosa: Aline Tafolla Hernández, que ha sido mi motivación y siempre tiene para mí una palabra de aliento, gracias por el apoyo, la comprensión y confianza.**

**A mis padres: Mago y Nacho, que siempre me invitan a ir por más, espero algún día ser tan genial como ustedes, un gran ejemplo de vida a través de su esfuerzo, dedicación y sacrificio.**

**A mis hermanos: porque siempre es primero la familia, gracias por su cariño.**

ESTE TRABAJO FUE REALIZADO: En el laboratorio "Anexo 2-D" de la Unidad de Gestión Ambiental, en la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, por el alumno José Eduardo Becerril Mercado, con número de cuenta 304000740 estudiante del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas.

## DECLARATORIA.

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al alcance que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencia a las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante recursos editoriales convencionales.

---

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO JOSÉ EDUARDO BECERRIL MERCADO

## RESUMEN

Los derivados del ácido perfluoro octanoico (*PFOA*) y del ácido perfluoro octanosulfónico (*PFOS*) son sustancias con carácter tóxico y persistente que se han clasificado como carcinogénicos y disruptores hormonales para especies animales. En México no se cuenta con una normatividad que regule su presencia y sus aplicaciones. Usualmente estos compuestos son analizados por cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas en tándem (*LC-MS/MS*, por sus siglas en inglés). Una alternativa a estas técnicas es analizar los compuestos en equipos de cromatografía iónica (*IC*, por sus siglas en inglés). El objetivo del estudio fue caracterizar y cuantificar compuestos perfluorados (CPF) en agua como un primer acercamiento y evaluación ambiental de su presencia en México. Los procedimientos de extracción de los CPF en agua se basan en la extracción líquido-líquido, micro extracción en fase sólida en tubo y micro extracción dispersiva líquido-líquido. En este trabajo se propone el análisis de los CPF en agua evaluando y optimizando un procedimiento de extracción en fase sólida (*SPE*, por sus siglas en inglés) y análisis por cromatografía líquida con detector de conductividad eléctrica. Las condiciones óptimas de elución de *SPE* fueron 10 mL de metanol al 100% seguido de 10 mL de hidróxido de amonio al 5% en metanol, a un flujo de 1 mL min<sup>-1</sup>. Las condiciones óptimas de la fase móvil empleada en el cromatógrafo iónico fueron: ácido bórico 20 mmol L<sup>-1</sup>, NaOH 4 mmol L<sup>-1</sup> y acetonitrilo al 38% en agua desionizada. El método se evaluó en el intervalo de 20 a 200 µg mL<sup>-1</sup>. La linealidad se evaluó con un análisis de varianza (ANOVA por sus siglas en inglés) y se obtuvieron coeficientes de correlación mayores a  $r^2=0.99$ . La eficiencia del método fue de 95.22±2.25 para el *PFOA* y del 89.63±0.38 para el ácido *PFOS*. La precisión se encontró en el intervalo de 0.58 a 5.71%. Posteriormente se aplicó el método a muestras provenientes del efluente de una planta de tratamiento de aguas residuales. En todas las muestras la concentración de *PFOS* y *PFOA* estuvo por debajo de los límites de detección (*LOD*, por sus siglas en inglés).



## ABSTRACT

Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid derivatives (*APFOS*) are substances toxic and persistent in nature that have been classified as carcinogenic and hormone disruptors for animal species. In Mexico there is no regulation to regulate of such compounds on regards its presence and its applications. Usually these compounds are analyzed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry (LC-MS / MS). An alternative to these techniques is to analyze the compounds in ion chromatography (IC) equipment. The objective of the study was to characterize and quantify perfluorinated compounds (CPF) in water as a first approach and environmental assessment of their presence in Mexico. The extraction procedures of CPF in water are based on liquid-liquid extraction, micro-extraction in solid phase in tube and micro-dispersion liquid-liquid dispersion. This work proposes the analysis of CPF in water by evaluating and optimizing a solid phase extraction process (SPE) and analysis by liquid chromatography with an electrical conductivity detector. The optimum SPE elution conditions were 10 mL of 100% methanol followed by 10 mL of 5% ammonium hydroxide in methanol at a flow rate of 1 mL min<sup>-1</sup>. The optimum conditions of the mobile phase used in the ion chromatograph were: boric acid 20 mmol L<sup>-1</sup>, NaOH 4 mmol L<sup>-1</sup> and 38% acetonitrile in deionized water. The method was evaluated in the range of 20 to 200 µg mL<sup>-1</sup>. Linearity was evaluated with ANOVA with correlation coefficients higher than  $r^2 = 0.99$  were obtained. The efficiency of the method was  $95.22 \pm 2.25$  for PFOA and  $89.63 \pm 0.38$  for *APFOS*. Precision was found in the range of 0.58 to 5.71%. Subsequently, the method was applied to samples from the effluent of a wastewater treatment plant. In all samples the concentration of *APFOS* and PFOA was below the *LODs*.

## Glosario

<i>3M</i>	Minnesota Mining and Manufacturing Company
<i>ACGIH</i>	American Conference of Governmental Industrial Hygienists, por sus siglas en inglés
<i>ÁDT<sub>1,2,3</sub></i>	Áreas de las disoluciones de Trabajo 1, 2 y 3 (100 µg mL <sup>-1</sup> )
<i>ÁDT<sub>4</sub></i>	Área de Disolución de Trabajo 4 (referencia 200 µg mL <sup>-1</sup> )
<i>AFFF</i>	Aqueous Film-Forming Foam, por sus siglas en inglés (espuma contra incendios)
<i>APFOS</i>	Ácido perfluorooctansulfónico, por sus siglas en inglés
<i>ATSDR</i>	Agency for Toxic Substances and Disease Registry, por sus siglas en inglés
“Área <sub>tra</sub> ”	Área de tratamiento, área del CPF después de extracción
<i>C18</i>	Columna cromatográfica de fase reversa con base en sílice y octadecilo
<i>C18 AQUO</i>	Columna cromatográfica de fase reversa con base en sílice y octadecilo con desactivación terminal en los sitios silanol expuestos
<i>CE</i>	Contaminantes emergentes
<i>CPF</i>	Compuesto perfluorado
<i>CU</i>	Ciudad Universitaria
<i>CV</i>	Coefficiente de variación
<i>DE</i>	Desviación estándar
<i>Deriva</i>	Variación lenta y continua de una propiedad que puede ser medida respecto de un valor, dirección o punto preestablecido
<i>DM</i>	Disolución madre
<i>EE.UU.</i>	Estados Unidos
<i>EFSA</i>	European Food Safety Authority, por sus siglas en inglés (Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria)
<i>FM</i>	Fase móvil
<i>GC</i>	Gas Chromatography, por sus siglas en inglés
<i>IC</i>	Cromatografía Iónica, por sus siglas en inglés
<i>IUPAC</i>	International Union of Pure and Applied Chemistry, por sus siglas en inglés (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)
<i>Koc</i>	Coefficiente de adsorción en carbono orgánico ( organic carbon por sus siglas en inglés, oc)
<i>Kow</i>	Coefficiente de partición octanol agua (octanol-water, por sus siglas en inglés, co)
<i>LC</i>	Liquid chromatography, por sus siglas en inglés
<i>LC/MS/MS</i>	High performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry, por sus siglas en inglés
<i>LOD</i>	Límite de detección, por sus siglas en inglés
<i>LOQ</i>	Límite de cuantificación, por sus siglas en inglés
<i>Loop</i>	Tubo de volumen conocido que une dos vías de la válvula de inyección, tiene como objetivo contener la muestra antes de efectuarse la inyección
<i>MDH</i>	Minnesota Department of Health, por sus siglas en inglés
<i>MS</i>	Mass spectrometry
<i>n</i>	Tamaño de muestra
<i>OECD</i>	Organization for Economic Cooperation and Development, por sus siglas en inglés
<i>Pa</i>	Pascal, unidad de presión
<i>PFOA</i>	Ácido perfluorooctanoico, por sus siglas en inglés
<i>POPs</i>	Persistent Organic Pollutants, por sus siglas en inglés
<i>ppt</i>	Partes por trillón

<i>psi</i>	Unidad de presión del inglés "pound force per square inch" (libra fuerza por pulgada cuadrada)
<i>SERDP</i>	Strategic Environmental Research and Development Program, por sus siglas en inglés
$r^2$	Coefficiente de correlación
$r$	Coefficiente de determinación
<i>USEPA</i>	The United States Environmental Protection Agency
<i>UNAM</i>	Universidad Nacional Autónoma de México
<i>UNEP</i>	United Nations Environment Programme, por sus siglas en inglés

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. CONTAMINANTES EMERGENTES Y PERSISTENTES .....	1
1.2. COMPUESTOS PERFLUORADOS.....	2
1.2.1. ÁCIDO PERFLUOROOCTANOICO Y ÁCIDO PERFLUOROOCTANSULFÓNICO.....	4
1.2.2. IMPACTO AMBIENTAL DE LOS ÁCIDOS <i>PFOA</i> Y <i>APFOS</i> .....	6
1.2.3. EFECTOS PARA LA SALUD .....	7
1.3. COMPUESTOS PERFLUORADOS EN AGUAS RESIDUALES .....	8
1.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA COMPUESTOS PERFLUORADOS.....	10
1.5. CROMATOGRAFÍA IÓNICA .....	12
1.5.1. INSTRUMENTACIÓN EN CROMATOGRAFÍA IÓNICA .....	12
1.5.2. VARIANTES EN CROMATOGRAFÍA IÓNICA .....	14
1.6. MÉTODOS DE EXTRACCIÓN PARA CPF .....	15
1.7. MUESTREO DE AGUA.....	16
2. JUSTIFICACIÓN.....	17
3. OBJETIVOS .....	18
4. METODOLOGÍA.....	19
4.1. MATERIALES Y REACTIVOS .....	19
4.2. MUESTREO.....	20
4.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES INSTRUMENTALES .....	21
4.4. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN .....	23
4.5. EVALUACIÓN DEL MÉTODO.....	24
4.6. APLICACIÓN DEL MÉTODO .....	26
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	28
5.1. OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES INSTRUMENTALES .....	28
5.2. OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES DE EXTRACCIÓN .....	31
5.3. EVALUACIÓN DEL MÉTODO.....	33
5.4. EVALUACIÓN DEL EFECTO MATRIZ.....	36
5.5. APLICACIÓN DEL MÉTODO .....	37
6. CONCLUSIONES .....	39
7. RECOMENDACIONES .....	40
REFERENCIAS.....	41

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Estructura de las sales más comunes de los compuestos perfluorados (ATSDR, 2009) .....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2. Acontecimientos importantes en la fabricación y comercialización de los CPF en los EE.UU. (Morrison, 2016) .....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 3. Metodología general en la determinación de CPF en muestras acuosas .....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 4. Diagrama para la preparación de los niveles de concentración a partir de las <math>DM_{PFOA}</math> y <math>DM_{APFOS}</math>.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 5 Curvas de calibración de los CPF, a la izquierda se encuentra la correspondiente al PFOA, a la derecha se encuentra la correspondiente al APFOS. En cada nivel, n = 21.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 6. Eficiencia obtenida del método analítico en términos de los porcentajes de recuperación de PFOA y APFOS en agua residual adicionada con CPF (<math>200 \mu\text{g mL}^{-1}</math>), n=18 .....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 7. Efecto matriz observado en los CPF estudiados en IC. n=9.....</i>	<i>37</i>

## ÍNDICE DE IMÁGENES

<i>Imagen 1. Los CPF en su inicio estaban destinados a proteger textiles. La línea de producción SCOTCHGARD los empleaba como aditivo (3M, 2000) .....</i>	<i>3</i>
<i>Imagen 2. Esquema del cromatógrafo iónico 883 Basic IC plus empleado en esta tesis y descrito en este apartado (Metrohm, 2015) .....</i>	<i>13</i>
<i>Imagen 3. a) Planta de tratamiento de aguas residuales de Cerro del Agua en la Ciudad Universitaria, de la UNAM (Ciudad de México), b) Biomembrana empleada en el tratamiento de aguas residuales de la planta .....</i>	<i>20</i>
<i>Imagen 4. Gradientes de flujo evaluados en la metodología .....</i>	<i>22</i>
<i>Imagen 5. Cromatograma obtenido al inyectar en el sistema cromatográfico el PFOA a una concentración de <math>100 \mu\text{g mL}^{-1}</math> empleando como fase móvil <math>\text{H}_3\text{BO}_3</math> <math>20 \text{ mmol L}^{-1}</math> NaOH <math>4 \text{ mmol L}^{-1}</math> ACN al 38% Flujo de <math>1 \text{ mL min}^{-1}</math> .....</i>	<i>28</i>
<i>Imagen 6. Cromatograma obtenido al inyectar en el sistema cromatográfico el APFOS a una concentración de <math>100 \mu\text{g mL}^{-1}</math> empleando como fase móvil <math>\text{H}_3\text{BO}_3</math> <math>20 \text{ mmol L}^{-1}</math> NaOH <math>4 \text{ mmol L}^{-1}</math> ACN al 38% Flujo de <math>1 \text{ mL min}^{-1}</math> .....</i>	<i>28</i>
<i>Imagen 7. Cromatograma obtenido de la inyección de la mezcla de los CPF en el sistema cromatográfico. El pico con valor negativo que se observa al minuto 1.1 indica el tiempo muerto de la inyección de la muestra a una concentración de <math>100 \mu\text{g mL}^{-1}</math> empleando como fase móvil <math>\text{H}_3\text{BO}_3</math> <math>20 \text{ mmol L}^{-1}</math> NaOH <math>4 \text{ mmol L}^{-1}</math> ACN al 38% Flujo de <math>1 \text{ mL min}^{-1}</math> .....</i>	<i>29</i>
<i>Imagen 8. Cromatograma que evalúa los gradientes de flujo A (izquierda) y B (derecha) de los CPF empleando la <math>DT_3</math> (<math>100 \mu\text{g mL}^{-1}</math>).....</i>	<i>29</i>
<i>Imagen 9. Evaluación del gradiente de flujo, secuencia "C" con inyección automática de CPF a <math>100 \mu\text{g mL}^{-1}</math>.....</i>	<i>30</i>

<i>Imagen 10. Imagen de los cromatogramas obtenidos al analizar las mezclas de fase móvil, A) Mezcla 1, B) mezcla 2, C) Mezcla 3.....</i>	<i>31</i>
<i>Imagen 11. Cromatogramas obtenidos al evaluar las condiciones de extracción. La Imagen 11a corresponde a la extracción con las condiciones 2, la Imagen 11b es el cromatograma obtenido con las condiciones 3, la Imagen 11c muestra el cromatograma obtenido con las condiciones 4 .....</i>	<i>32</i>
<i>Imagen 12. Cromatogramas de las Curvas de calibración para PFOA y APFOS en el intervalo de trabajo (20-200 µg mL<sup>-1</sup>).....</i>	<i>34</i>

## ÍNDICE DE MAPAS

<i>Mapa 1. Ubicación del sitio de muestreo. Planta de tratamiento de agua residual Cerro del Agua en Ciudad Universitaria de la UNAM (elaboración propia) .....</i>	<i>21</i>
---	-----------

## ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Sinónimos comerciales para los CPF (ATSDR, 2009; UNEP, 2005) .....</i>	<i>4</i>
<i>Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del PFOA y APFOS (ATSDR, 2009; Broke et al., 2004; EFSA, 2008; Environment Canada, 2012; USEPA, 2002; OECD, 2002; UNEP, 2006) .....</i>	<i>5</i>
<i>Tabla 3. Composición de la fase móvil en las mezclas evaluadas en la metodología .....</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 4. Condiciones evaluadas en el método de extracción por fase sólida .....</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 5. Datos cromatográficos obtenidos con el software MagIC Net 3.0 al optimizar el gradiente de flujo en la inyección automática del CPF a 100 µg mL<sup>-1</sup>.....</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 6. Datos cromatográficos obtenidos con el Software MagIC 3.0 al optimizar la composición de la fase móvil .....</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 7. Porcentajes de recuperación en el proceso de extracción en fase sólida, obtenidos con las condiciones de recuperación .....</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 8. Datos de evaluación de la linealidad por los coeficientes de correlación (r) y correlación (r<sup>2</sup>) .....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 9. Datos de los límites de detección (LOD, por sus siglas en inglés) y límites de cuantificación (LOQ, por sus siglas en inglés) Coeficientes de correlación y de determinación (r<sup>2</sup>), n= 21.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 10. Precisión instrumental obtenida en el rango de 20 a 200 µg mL<sup>-1</sup>, n=21 .....</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 11. Geolocalización de los sitios de muestreo adicional .....</i>	<i>38</i>



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. CONTAMINANTES EMERGENTES Y PERSISTENTES

El concepto de contaminantes emergentes (CE) hace referencia a compuestos con diferencia en su origen y naturaleza química, los cuales tenían una distribución y/o concentración que no era considerable para el ambiente, pasando inadvertidos. Sin embargo, ahora se tiene la capacidad técnica para ser detectados. La mayoría corresponde a sustancias no reguladas pero pueden someterse a un control en un futuro dependiendo del avance de investigaciones sobre sus efectos potenciales a la salud y los datos con respecto a su incidencia en alteraciones a la salud (Barceló y López, 2007; Stuart, 2012).

La concentración de estos contaminantes no refleja su presencia total pues pueden estar sometidos a un alto grado de transformación que los integre a ellos o a sus metabolitos al medio (Barceló y López, 2007). Estos compuestos pueden llegar al ambiente y sobre todo al agua como resultado de descargas de aguas residuales y plantas de tratamiento que no están diseñadas para eliminarlos (Gerzabek, 2007; Pal, 2010), además de otro tipo de efluentes tales como los provenientes de hospitales, actividades agrícolas y ganaderas, tanques sépticos entre otros. Dentro de estos contaminantes se pueden mencionar a: aditivos industriales y sus subproductos, aditivos alimentarios, agentes tenso-activos, compuestos químicos provenientes de productos farmacéuticos, drogas ilícitas, hormonas y esteroides, plaguicidas, plastificantes, productos de consumo diario y cuidado personal, subproductos en el tratamiento de aguas, surfactantes, aunque no se limita a estos (Murray *et al.*, 2010), de los cuales existe limitada información sobre los efectos que pueden causar en la salud humana y el ambiente (Smital, 2010). Por su parte el estudio del grado de contaminación de algunos cuerpos de agua se ha centrado en aguas superficiales las cuales son susceptibles a contener una mayor concentración de contaminantes (Murray *et al.*, 2010).

Los contaminantes orgánicos persistentes (*POPs*, por sus siglas en inglés) son sustancias con base en carbono, los cuales gracias a sus propiedades fisicoquímicas, al ser liberados al ambiente: pueden permanecer intactos por periodos largos de tiempo, se distribuyen



ampliamente en el ambiente y se acumulan en el tejido graso de los organismos vivos favoreciendo el proceso de bioacumulación resultando tóxicos para humanos y la vida silvestre. Debido a la liberación continua de estos contaminantes al medio ambiente por la actividad humana, se encuentran distribuidos por grandes regiones, incluyendo aquellas donde no han sido empleados. La exposición prolongada a estas sustancias provoca efectos tóxicos agudos y crónicos. Entre ellos puede incluir alergias, hipersensibilidad, cáncer, además de daños al sistema nervioso central y periférico, trastornos reproductivos e interrupción del sistema inmunológico. Algunos contaminantes de este tipo son los derivados del ácido perfluorooctansulfónico (*APFOS*) que son considerados disruptores endocrinos, dañando el sistema reproductivo e inmunitario de los individuos expuestos y sus descendientes (Estocolmo, 2016).

## 1.2. COMPUESTOS PERFLUORADOS

Los compuestos perfluorados (CPF) están constituidos por cadenas largas de carbono con átomos de flúor distribuidos en diferentes posiciones. Pertenecen al grupo de contaminantes orgánicos persistentes y también son considerados como contaminantes emergentes, ya que se apegan a los criterios señalados en la sección 1.1, representando un riesgo potencial a la salud y al ambiente todo esto aunado a la ausencia de normatividad (Barceló y López, 2007).

El *APFOS* y sus sales forman parte del grupo de los compuestos orgánicos persistentes que se encuentran regulados desde el 2006 por el convenio de Estocolmo en su anexo B, el cual menciona que se deben adoptar medidas para restringir su producción y uso. El *PFOA* actualmente está en revisión por el convenio para su inclusión en el grupo de compuestos que deben ser regulados. Del listado del Convenio de Estocolmo cabe destacar que estos productos químicos cuentan con una polaridad elevada (Estocolmo, 2016).

En la atmósfera estos compuestos se encuentran como derivados de hidrocarburos completamente fluorados, destacando que algunos son considerados parte de los gases de efecto invernadero (*ATSDR*, 2009). En el agua por lo general están disueltos en sus formas más comunes de sales del ácido perfluorooctano sulfónico y del ácido carboxílico perfluorado (ácido perfluorohexanoico) las cuales se muestran en la Figura 1.

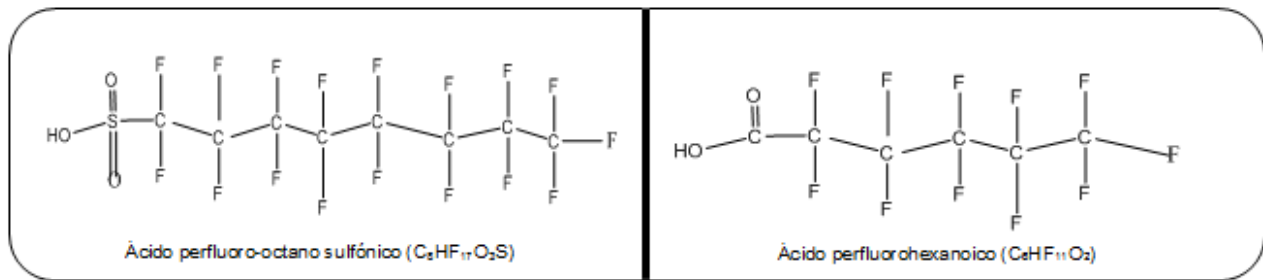


Figura 1. Estructura de las sales más comunes de los compuestos perfluorados (ATSDR, 2009)

Sus primeros usos se remontan a la década de los años 50 del siglo XX (por la industria Minnesota Mining and Manufacturing Company, 3M), como protector de textiles en su línea comercial Scotchgard mostrada en la Imagen 1 (resistía la suciedad y grasa). El producto comercial contenía sulfatos de perfluoro-octano. Posteriormente, el CPF dejó de ser parte de la fórmula del producto (3M, 2000).



Imagen 1. Los CPF en su inicio estaban destinados a proteger textiles. La línea de producción SCOTCHGARD los empleaba como aditivo (3M, 2000)

Las aplicaciones de los CPF se han diversificado, tanto que han sido utilizados como aditivos en suero acompañado de glucosa y minerales, debido a sus beneficios en casos de hemorragias graves o anemias, comportándose análogamente a la hemoglobina en el transporte de O<sub>2</sub> (EFSA, 2008).

Debido a su estructura y sus propiedades fisicoquímicas los CPF liberados al medio persisten a pesar de los procesos de degradación ambiental, factor por el cual tienen una

amplia distribución en suelo, agua y aire, logrando escalar la cadena trófica hasta niveles superiores, provocando efectos adversos a la salud humana; por lo que todo estudio de estos contaminantes aporta elementos para proseguir con análisis específicos de los sitios de suministro de agua.

### 1.2.1. ÁCIDO PERFLUOROOCETANOICO Y ÁCIDO PERFLUOROOCETANSULFÓNICO

Estos dos compuestos de entre todos los CPF son los de mayor volumen de producción. El ácido perfluorooctanoico (*PFOA*) es un carboxilato de perfluoroalquilo y se produce sintéticamente en forma de sal, siendo la de amonio la más común. El ácido perfluorooctansulfónico (*PFOS*), es un sulfonato de perfluoroalquilo, se utiliza como una sal simple, comúnmente de potasio, sodio o amonio y se incorpora a polímeros más grandes (Figura 1). Ambos compuestos no se encuentran de forma natural en el ambiente (*ATSDR*, 2009; *USEPA*, 2009a). En la Tabla 1 se muestran los sinónimos comerciales de estos compuestos.

Tabla 1. Sinónimos comerciales para los CPF (*ATSDR*, 2009; *UNEP*, 2005)

Ácido perfluorooctanoico ( <i>PFOA</i> ):	Ácido Perfluorooctansulfónico ( <i>PFOS</i> ):
<b>SINÓNIMOS:</b>	
Ácido pentadecafluoro1-octanoico	Ácido 1 – octansulfónico
Ácido Pentadecafluoro -n- octanoico	Heptadecafluoro
Ácido pentadecafluorooctanoico	Ácido heptadecafluoro -1– octanosulfónico
Ácido perfluorocaprílico	Ácido perfluoro- n– octanosulfónico
Ácido perfluoroheptancarboxílico	Ácido perfluoro -n– octilosulfónico
Ácido perfluoroheptancarboxílico	Ácido perfluorooctansulfónico
Ácido octanoico	Ácido perfluorooctilsulfónico

Debido a sus características lipofílicas e hidrofílicas, estos compuestos han sido utilizados como tensoactivos y se han aplicado en revestimiento para materiales que se exponen a altas temperaturas o a condiciones corrosivas. Pueden ser aplicados sobre textiles, metales, semiconductores, papel, envases, productos de fotolitografía, de limpieza y plaguicidas (*ATSDR*, 2009).

A continuación, se resumen las propiedades fisicoquímicas de los ácidos *PFOA* Y *PFOS* en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del PFOA y APFOS (ATSDR, 2009; Broke et al., 2004; EFSA, 2008; Environment Canada, 2012; USEPA, 2002; OECD, 2002; UNEP, 2006)

<b>Propiedad/ Característica</b>	<b>APFOS</b>	<b>PFOA</b>
Número CAS	2795-39-3	335-67-1
Descripción física a temperatura ambiente y presión atmosférica	Polvo blanco	Polvo blanco/ polvo blanco ceroso
Masa molecular (g/mol)	538 sal de potasio	414
Solubilidad en agua (mg/L a 25°C)	570 (purificada) 370 (agua dulce) 25 (agua de mar filtrada)	9.5 x 10 <sup>-3</sup> (purificada)
Punto de fusión (°C)	>400	45 a 50
Punto de ebullición (°C)	No se puede medir	188
Presión de vapor a 20°C (mmHg)	2.48 x 10 <sup>-6</sup>	0.017
Coefficiente de reparto aire agua (m <sup>3</sup> /mol)	<2x10 <sup>-6</sup>	No se tiene reporte
Coefficiente de reparto octanol-agua (log K <sub>ow</sub> )	No se puede medir	No se puede medir
Coefficiente de reparto de carbono orgánico (log K <sub>oc</sub> )	2.57	2.06
Constante de Ley de Henry (atm m <sup>3</sup> /mol)	3.05x10 <sup>-9</sup>	No se puede medir
Vidas medias	Atmosférica: 114 días Agua:>41 años a 25°C Fotolítica: >3.7 años Sonólisis: 20 a 63 minutos	Atmosférica: 90 días Agua:>92 años a 25°C Fotolítica: >349 días Sonólisis: 20 a 63 minutos

En la actualidad el ácido APFOS ya no se fabrica en los Estados Unidos. Sin embargo, debido a que aún se encuentra en “stock”, la distribución e importación continúa a nivel mundial ya que la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) emitió restricciones para ser usados solamente en casos específicos, casos en los cuales no hay alternativa de uso a los APFOS (USEPA 2009a, 2013a). El principal fabricante de APFOS, 3M Co. suspendió su producción en el año 2002 (ATSDR, 2009; 3M, 2008), el cual hasta el año 2012 fue utilizado como aditivo en la fabricación de una película acuosa para generar una espuma contra incendios conocida como AFFF (Aqueous Film Forming Foam) para ser aplicada directamente en incendios de líquidos inflamables (USEPA, 2013; SERDP, 2012). El ácido PFOA principalmente producido como sal de amonio se usó como un agente de dispersión acuosa y en la producción de compuestos fluorados de uso industrial o mecánico, para cubiertas de cables, tubería resistente a productos químicos y cintas para sellado (ATSDR, 2009; USEPA, 2009a).

En el año 2015 los principales fabricantes de ambos compuestos se comprometieron a nivel global con la *USEPA* a cumplir con los siguientes objetivos (*ATSDR*, 2009):

- Reducción de la producción global de los CPF, precursores y derivados.
- Reducir la producción de los precursores químicos del *PFOA* y/o sustancias homólogas relacionadas.
- Los productos que contengan estos ácidos debe estar en una proporción menor a un 95%.
- La eliminación de emisiones y compuestos para el año 2015 (*USEPA*, 2013b).

#### 1.2.2. IMPACTO AMBIENTAL DE LOS ÁCIDOS *PFOA* Y *APFOS*

Durante los años de auge de uso estos ácidos y aunado a la falta de normatividad específica, grandes cantidades de los mismos fueron liberados al aire, agua y suelo, en especial en las áreas aledañas a las instalaciones de producción (*ATSDR*, 2009). Por ello, no es extraño que se encuentren en cuerpos de agua (superficiales y sedimentos) en los alrededores de las fuentes de producción y en las plantas de tratamiento de aguas residuales (efluente de la planta, lodos y lixiviados) (*USEPA*, 2002; *OECD*, 2002). El mal estado de los contenedores de espumas anti-incendios *AFFF* y su uso frecuente también han sido una fuente de liberación del ácido *APFOS*.

La estructura de los ácidos *PFOA* y *APFOS* les proporcionan una alta estabilidad química y biológica, logrando una alta resistencia a los procesos típicos de degradación ya sean: fotooxidación, fotólisis e hidrólisis (*OECD*, 2002; Schultz *et al.* 2003). Así mismo, la degradación microbiana puede generar los ácidos *PFOA* y *APFOS* a partir de precursores o compuestos relacionados, tales como los fluorotelómeros (Conder *et al.*, 2010).

La naturaleza iónica de los CPF les proporciona una baja volatilidad, aumentando su persistencia en agua y suelo (*3M*, 2000; *ATSDR*, 2009). Al ser liberados estos compuestos en la atmósfera se adhieren a partículas para, posteriormente, re-depositarse en el suelo por precipitación húmeda o seca (Barton *et al.*, 2007; Hurley *et al.*, 2004).

Por otro lado, sus formas aniónicas son solubles en agua, pudiendo llegar a sedimentos clásticos y biogénicos, además de poderse transportar por largas distancias (Davis *et al.*,

2007; Post *et al.*, 2012). Una prueba de ello es el seguimiento analítico realizado en regiones árticas que ha documentado la presencia de ambos ácidos en niveles de picogramos por litro; los estudios en la fauna silvestre de dicha región, detectaron estos compuestos en el hígado de osos polares en un rango de 1700 a 4000 ng/g (Lau *et al.*, 2007; Martin *et al.*, 2004; Young, *et al.*, 2007).

El hallazgo de los CPF en zonas lejanas de producción y uso se ve favorecido por el transporte atmosférico de los precursores de los ácidos, como es el caso de las perfluoroalquil sulfonamidas, además de su movimiento directo por corrientes oceánicas o en forma de aerosoles (Armitage *et al.*, 2006; Post *et al.*, 2012).

La amplia distribución, persistencia y acumulación de estos compuestos en el ambiente provocan los procesos de bioacumulación y biomagnificación, dando lugar a que asciendan en los niveles tróficos (USEPA, 2006; UNEP, 2006). Un dato importante es que la bioacumulación se ve favorecida entre más grande sea la cadena de carbono del compuesto perfluorado (ATSDR, 2009; Furdui *et al.*, 2007). El ácido APFOS es el único de estos compuestos del cual se tiene evidencia de acumulación a niveles preocupantes en el tejido de peces, reportando un factor de bioconcentración de 1000 a 4000, indicando que el tejido de los peces concentra los compuestos perfluorados hasta cuatro mil veces superior al ambiente (EFSA, 2008; MDH, 2011; OECD, 2002).

En el año 2008 en los EE.UU. se comenzó el registro de los sitios de potencial contaminación por compuestos perfluorados, llegando a documentar 594 sitios a lo largo del país (SERDP, 2012).

### 1.2.3. EFECTOS PARA LA SALUD

Como ya se mencionó existe evidencia de que la distribución ambiental de estos compuestos es amplia a nivel global, llegándose a encontrar estudios que demuestran la presencia de los CPF en muestras de sangre de la población humana y fauna (ATSDR, 2009; USEPA, 2006). Las personas asentadas en las cercanías de los sitios de producción y los mismos trabajadores mostraron concentraciones séricas altas (Calafat *et al.*, 2007; USEPA, 2009a). Las principales fuentes de exposición a los compuestos perfluorados son: la ingesta de alimentos contaminados, el consumo de agua contaminada, el uso de productos comerciales

que los contienen y el transporte aéreo de compuestos perfluorados a largas distancias. Se dice que la mayor fuente de exposición oral al ácido *APFOS* es la ingesta de pescado expuesto a éste. (*ATSDR*, 2009; *USEPA*, 2009a).

Estos dos compuestos se acumulan principalmente en suero, riñón e hígado sin presentar metabolismo alguno; cuentan con una vida media de 2 a 9 años, aumentando si se encuentran ante una exposición crónica (*ATSDR*, 2009; *USEPA*, 2009a; Kärman *et al.*, 2006; Olsen *et al.*, 2007). Estudios en roedores expuestos a estos CPF muestran el desarrollo potencial de efectos adversos reproductivos y sistémicos (Austin *et al.*, 2003; *USEPA*, 2006). La ingesta de agua contaminada por el *PFOA* causa efectos adversos en la glándula mamaria, mientras que el ácido *APFOS* puede afectar el sistema neuroendocrino, ambos observados en ratas, aunque la manera en que estos compuestos afectan a los neurotransmisores aún no se encuentra definida (Austin *et al.*, 2003). Se sabe que ambos CPF tienen afinidad por  $\beta$  lipoproteínas y proteínas de unión a ácidos grasos del hígado, interfiriendo con el metabolismo de lípidos y proteínas (*EFSA*, 2008; *USEPA*, 2009a).

Estos compuestos se han clasificado como carcinogénicos por los organismos regulatorios. Tal es el caso de la Conferencia Americana de Higiene Industrial Gubernamental (*ACGIH*, 2002), que lo enlista como carcinogénico para animales, pero sin conocer el efecto en humanos. Estudios retrospectivos realizados en empleados expuestos al *PFOA* demuestran un elevado índice de mortalidad por cáncer renal y un aumento estadísticamente significativo en la mortalidad por diabetes, pero para confirmar la relación entre la exposición y el desarrollo de estas enfermedades se necesitan investigaciones adicionales (DuPont, 2006; Lau *et al.*, 2007). Algunos estudios en población adulta con elevadas concentraciones de estos compuestos documentan una relación con problemas de la tiroides y cáncer de vejiga. En general, como en casos anteriores se necesitan más estudios para definir esta relación (*ATSDR*, 2009).

### 1.3. COMPUESTOS PERFLUORADOS EN AGUAS RESIDUALES

Estudios realizados en plantas de tratamiento de aguas residuales muestran que las concentraciones de estos contaminantes se llegan a encontrar en el intervalo de 3.6 - 9.7  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para el *APFOS* y del 0.6 al 1.7  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para el *PFOA* (Arias *et al.*, 2015). Centros urbanos que emplean procesos de degradación para reducir los CPF en agua residual, reportan que

trabajan a concentraciones presentes en los efluentes de agua de  $41.4 \mu\text{g mL}^{-1}$  de *PFOA* y de  $60 \mu\text{g mL}^{-1}$  *APFOS* (Hayashi *et al.*, 2012; Lu *et al.*, 2015).

Empleando los métodos recomendados por la *USEPA*, se han reportado los criterios máximos de concentración para la presentar los efectos tóxicos en ecosistemas acuáticos con valores de  $3.78 \mu\text{g mL}^{-1}$  para el *APFOS* y de  $45.54 \mu\text{g mL}^{-1}$  para el *PFOA*, además del criterio de concentración continua de  $0.25 \mu\text{g mL}^{-1}$  para el *PFOA* y de  $3.52 \mu\text{g mL}^{-1}$  para el *APFOS* (Yang *et al.*, 2014). Estudios realizados en agua subterránea y de pozos arrojan que los CPF están presentes en concentraciones que alcanzan el orden de  $\text{mg L}^{-1}$  (Yao *et al.*, 2014).

Estudios realizados en algas concluyen que está presente un déficit en su crecimiento ante la presencia del *APFOS*, presentándose este efecto a concentraciones de  $40 \mu\text{g mL}^{-1}$  y los efectos tóxicos se observan a una concentración de exposición de  $5 \mu\text{g mL}^{-1}$  por ciclos de 21 días (Liu *et al.*, 2009). Otras especies acuáticas como erizos y zooplankton cuentan con valores de dosis efectiva 50 (EC50) en el rango de  $6.9 \mu\text{g mL}^{-1}$  a  $37.5 \mu\text{g mL}^{-1}$  para el *PFOA* y del  $11.9 \mu\text{g mL}^{-1}$  a  $163.6 \mu\text{g mL}^{-1}$  para el *APFOS* (Mhadhbi *et al.*, 2012).

La *USEPA* ha registrado sustancias que se encuentran relacionadas con el ácido *APFOS*, las cuales al momento de fabricarlas y/o exportarlas, se le exige a la industria en cuestión, notificar con 90 días de anticipación su exportación o fabricación para poder evaluar y justificar su uso (*USEPA*, 2002; *USEPA*, 2013a). El 30 de septiembre del 2013, la *USEPA* emitió un comunicado donde estableció que debe informarse de todos los nuevos usos que se le asignen a los CPF de cadena larga (compuestos de 7 a 20 átomos de carbono), además de requisitar debidamente su exportación en el momento que aplicara (*USEPA*, 2012; *USEPA*, 2013a).

Para el caso de CPF en los cuales no se cuente con una alternativa de uso, se permite su aplicación apegándose a las siguientes recomendaciones: usar bajos volúmenes, tener poca exposición y generar pocos residuos de estas sustancias (*USEPA*, 2009b; 2013a).

La *USEPA* no ha establecido un límite mínimo de riesgo en humanos, ya que los datos son insuficientes para asociar estos compuestos con una exposición adversa como se mencionó anteriormente. Por el momento no hay estudios que permitan establecer una dosis mínima



letal vía oral o respiratoria de referencia, Además, estos CPF no se han clasificado aún como carcinogénicos para humanos (*ATSDR*, 2009). La *USEPA* los ha clasificado como posibles sustancias contaminantes del agua para consumo humano, mencionando que no se encuentran reguladas y anticipa su presencia en los sistemas públicos de distribución de agua potable que pueden llegar a requerir regulación en virtud de la legislación vigente de este recurso (*USEPA*, 2009a). En la Figura 2 se muestran los acontecimientos importantes en la fabricación de estos compuestos perfluorados en los EE.UU.

#### 1.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA COMPUESTOS PERFLUORADOS

La cromatografía es un método físico de separación en el que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales está en reposo (fase estacionaria) mientras que la otra (fase móvil) se mueve en una dirección definida (*IUPAC*, 2016a). El proceso por el cual los componentes de una muestra se separan unos de otros basados en su afinidad con la fase estacionaria se denomina elución. Existen distintos tipos de cromatografía cuyo nombre se debe a la fase móvil, así la cromatografía de líquidos (*LC*) se define como una técnica de separación en la que la fase móvil es un líquido y en cromatografía de gases (*GC*, por sus siglas en inglés) la fase móvil es un gas, generalmente helio.

El principal método de detección para los CPF y sus precursores es la cromatografía de líquidos acoplado a espectrometría de masas en tándem (*LC/MS/MS*, por sus siglas en inglés), es menos recurrente emplear *GC*. Ambos métodos ofrecen determinaciones con alto nivel de sensibilidad en muestras de agua, aire y suelo (*EFSA*, 2008; Jahnke *et al.*, 2007a, b; Washington *et al.*, 2008).

El método 537 de la *USEPA* utiliza *HPLC/MS/MS* para la caracterización y cuantificación de CPF en agua (*USEPA*, 2009a). La sensibilidad de detección para estos métodos se encuentra en las concentraciones de  $\text{pg m}^{-3}$  para el aire,  $\text{ng/L}$  en agua y  $\text{ng/g}$  para suelo (*ATSDR*, 2009).

Recientemente se ha empleado equipos de cromatografía iónica (*IC*) y columnas no polares como método de análisis de CPF (Tracy *et al.*, 2008). Esta técnica se basa principalmente en el reparto en una columna de intercambio iónico. En la actualidad emplea detectores conductométricos o espectroscópicos (*IUPAC*, 2016).



Figura 2. Acontecimientos importantes en la fabricación y comercialización de los CPF en los EE.UU. (Morrison, 2016)

## 1.5. CROMATOGRAFÍA IÓNICA

Hamish Small, Stevens y Bauman fueron los primeros en describir el concepto de cromatografía iónica (IC) en el año de 1975 (Small *et al.*, 1975). Ellos describieron el intercambio de iones inorgánicos y su detección por medio de la conductividad eléctrica. En este proceso utilizaron un intercambiador de iones de baja capacidad, con el cual lograron la separación entre los iones de los analitos y los electrolitos que se encuentran en la fase móvil que compiten electrostáticamente por los sitios de intercambio iónico en el intercambiador de iones. Las separaciones realizadas por esta técnica tienen la ventaja de contar con bajos límites de detección alcanzando niveles de partes por trillón y tiempos de análisis cortos mediante un control de pH (Weiss, 2004).

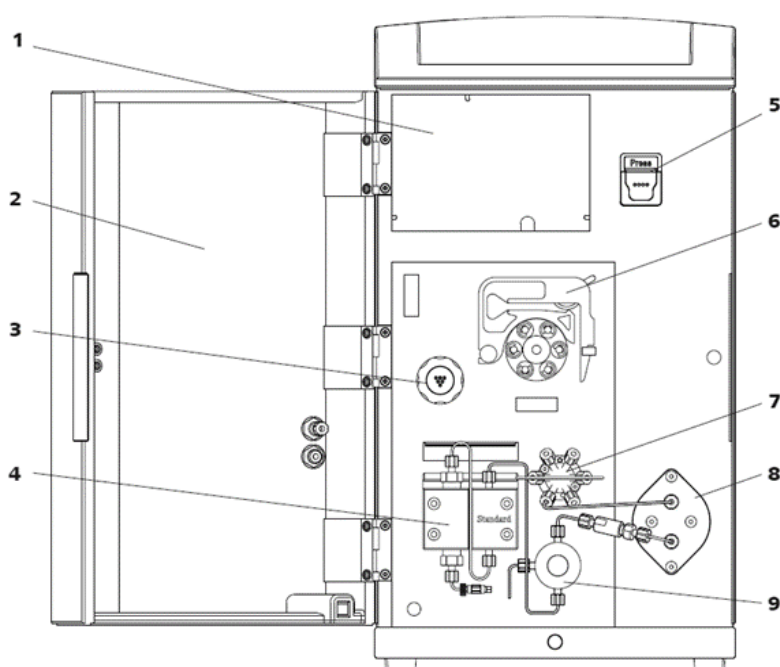
Al poder analizar iones de naturaleza inorgánica y orgánica, se convirtió en una técnica para la determinación de la calidad del agua, muestras biológicas, alimentos e industria, aprobada por organismos reguladores como la *USEPA*. Esta técnica es considerada de referencia para el desarrollo de nuevos métodos que involucren el análisis de aniones y cationes (Fritz y Gjerde, 2009).

### 1.5.1. INSTRUMENTACIÓN EN CROMATOGRAFÍA IÓNICA

Un sistema de cromatografía iónica consta de las siguientes partes básicas: válvula de inyección que incluye el “*loop*”, válvula de purga, bomba de alta presión, bomba peristáltica, columna, supresor y detector. En la Imagen 2 se muestra un esquema del cromatógrafo iónico 883 Basic IC plus empleado en esta tesis.

La bomba de alta presión consta de un cabezal que bombea el eluyente a través del sistema y una válvula que sirve para purgar el cabezal. Las bombas peristálticas se utilizan para acarrear soluciones auxiliares. Debe colocarse un restrictor o amortiguador de pulsaciones a la salida de la bomba de alta presión para verificar el flujo, corregir la velocidad del motor y evitar pulsaciones perturbadoras. Protege la columna de separación frente a daños causados por fluctuaciones de presión, que pueden producirse por la válvula de inyección (Snyder *et al.*, 2010).

La válvula de inyección conecta el circuito de eluyente con el circuito de muestra. El sistema inyecta una cantidad precisa de solución de muestra definida por el tamaño del “*loop*”. Los



1 Cámara del detector	2 Puerta (orificios para capilares)
3 Módulo de supresión	4 Bomba de alta presión
5 Soporte de columna (chip)	6 Bomba peristáltica
7 Válvula de inyección	8 Amortiguador de pulsaciones
9 Válvula de purga	

Imagen 2. Esquema del cromatógrafo iónico 883 Basic IC plus empleado en esta tesis y descrito en este apartado (Metrohm, 2015)

sistemas de inyección emplean válvulas de volúmenes pequeños de 10 a 500  $\mu\text{L}$ . La muestra pasa después con el eluyente a la columna de separación (Snyder *et al.*, 2010).

La mayoría de las columnas se construyen con tubos de acero inoxidable con un diámetro interno uniforme, midiendo entre 10 a 30 cm de largo con un diámetro interno de 4 mm y con empaques de un tamaño de partícula entre 3.5 a 10  $\mu\text{m}$  (Pietrzyk y Diczinski, 2010).

Las fases estacionarias de intercambio iónico actúan en estado sólido insoluble, con sitios de carga que generan iones y contraiones de intercambio estequiométrico que tienen carga opuesta a los sitios generadores (Pietrzyk y Diczinski, 2010).

La matriz del intercambiador puede estar formada por un polímero, látex o sílice. Las matrices poliméricas generalmente están constituidas por poliestireno y divinilbenceno. Las

matrices basadas en látex son estables en todo el rango de pH, con una composición pelicular de PS-DVB presentan propiedades aniónicas y catiónicas de intercambio debido a la presencia de una cubierta de nano partículas de látex aminadas o sulfonadas, (Weiss, 2004). Las matrices con base en sílice son estables en el rango de 2-9 de pH, donde generalmente los grupos ionógenos unidos químicamente son estables, producida por silanización con reactivos de clorosilano que contienen el grupo ionógeno (Pietrzyk y Dicoski, 2010).

El detector más empleado en los sistemas de cromatografía iónica es el detector de conductividad eléctrica, respondiendo a las propiedades de la fase móvil que se modifican ante la presencia de los analitos. Este dispositivo mide continuamente la conductividad eléctrica del líquido que pasa a través de él e indica estas señales de forma digital. El detector de conductividad eléctrica posee estabilidad térmica y garantiza condiciones de medida reproducibles; sin embargo, tiene la desventaja de no ser selectivo, afectando en los casos que la fase móvil genera una señal elevada y los analitos una pequeña, provocando una detección pobre. Este problema se resuelve con la supresión de iones ya que la mayoría de los compuestos analizados por este método no muestran actividad en los detectores de absorción, fluorescencia y electroquímicos (Fritz y Gjerde, 2009).

Los sistemas de supresión separan especies ionizables. Son útiles para moléculas cargadas de alta masa molecular. La fase estacionaria cuenta con un grupo intercambiador iónico. En la fase móvil es necesario añadir un contraión, para formar un par iónico entre el soluto y el contraión de la fase móvil. Esto aumenta la hidrofobicidad de la muestra. Adicionalmente la retención del contraión en la fase estacionaria le proporcionara carga permitiéndole realizar complejos con los iones inorgánicos de carga opuesta (Pietrzyk y Dicoski, 2010).

#### 1.5.2. VARIANTES EN CROMATOGRAFÍA IÓNICA

Métodos recientes han desarrollado un sistema de dos dimensiones en *IC*, aumentando el poder de separación y haciendo, funcionar dos columnas de manera independiente (Shellie *et al.*, 2008). Para algunas aplicaciones como es el caso del análisis de CPF se han empleado columnas a base de sílice con fase reversa (Metrhom, 2015). En este caso es recurrente emplear sílice adicionada con cadenas de alquilo como  $C_{18}H_{37}$  (C18) o  $C_8H_{17}$  (C8) como fase estacionaria. Los procesos de separación involucran la migración diferencial, en

donde los analitos son retenidos dependiendo de la selectividad por la fase estacionaria, para posteriormente ser eluidos por la fase móvil (Snyder *et al.*, 2010).

Una variante de las columnas en fase reversa aplicadas al análisis de CPF son las columnas cromatográficas AQUO, usadas para separar compuestos polares con mayor velocidad y resolución que las columnas de fase reversa convencional, ofreciendo tiempos de retención reproducibles de los analitos polares aún empleando fases móviles con carácter 100% acuoso. Las columnas cromatográficas AQUO o también conocidas como ultra acuosas, finalizan la unión de los grupos alquilo con la adición de grupos polares sobre la superficie de la sílice. Con esto ocurre una desactivación terminal en los sitios de silanol expuestos, lo que mantiene extendidas las cadenas de alquilo. La fase estacionaria permanece humectada por la fase móvil y el recubrimiento de la sílice minimiza las interacciones secundarias y formación de picos secundarios (Pietrzyk y Dicoski, 2010).

#### 1.6. MÉTODOS DE EXTRACCIÓN PARA CPF

Para la extracción de CPF en muestras de agua superficial o residual se ha empleado la extracción en fase sólida de tubo magnético empleando una baja cantidad de adsorbentes (50 mg) con pretratamientos de 30 minutos para volúmenes de hasta 800 mL y un posterior análisis por cromatografía de líquidos de alta eficiencia acoplada a un sistema de masas con electro rociado, *electrospray*, en inglés. Este sistema se conoce como HPLC/ESI-MS/MS (Zhao *et al.*, 2011). En muestras provenientes de río o de grifo en las cuales se sospecha de la presencia de APFOS se ha reportado el empleo de procesos de micro extracción en fase sólida o micro extracción asistida por “vortex” (Torres *et al.*, 2014)

La microextracción dispersiva líquido-líquido ha sido empleada para la extracción de CPF empleando los siguientes disolventes: acetonitrilo, metanol, etanol, acetona isopropanol y butanol a volúmenes de 0.5 mL. Además de probar los siguientes agentes dispersantes: cloroformo, clorobenceno, 1,2-dicloroetano, diclorometano, 1,2-dicloroetano o disulfuro de carbono a un volumen de 100 µL (Liu *et al.*, 2012).

También se encuentra reportado el uso de la extracción en fase sólida para el tratamiento de muestras ambientales tales como: agua superficial, agua residual, sedimentos y biota (Zac y Bartkevics, 2016). Se utilizan cartuchos Oasis WAX (150mg, 6 cc) acoplados en línea

a cartuchos *Enviro-clean* (100 mg, 1cc). Se extraen muestras de un volumen de 200 mL con un flujo de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ , pre-acondicionando los cartuchos con metanol y lavando con ácido fórmico y metanol para después extraer con una mezcla de hidróxido de amonio y metanol.

De los métodos mencionados, la extracción en fase sólida tiene mejores recobros, estos se encuentran en los valores de 86-110% para los CPF.

### 1.7. MUESTREO DE AGUA

El procedimiento de muestreo de agua reportado por la norma NOM-230-SSA1-2002 para una muestra simple o de sondeo consiste en la toma en un sitio determinado y una sola vez, en un día de operación durante el tiempo necesario para completar el volumen suficiente para llevar a cabo los análisis para conocer su composición. Se utiliza para determinar parámetros de calidad del agua. Los datos para la identificación de la muestra son: el punto de descarga, contaminantes a analizar, geolocalización, frecuencia de toma de muestra. La toma generalmente es de forma manual, no ocupa ningún equipo especial para la recolección de la muestra. El envase de muestreo generalmente es de vidrio y se enjuaga con agua, manteniéndolo con ácido clorhídrico por un periodo de 12 a 24 horas. No se deben emplear detergentes para su limpieza. Se deben evitar pérdidas por evaporación (CONAGUA, 2016).

El muestreo debe realizarse cuidadosamente, evitando que se contaminen el tapón, boca e interior del envase; se requiere tomar un poco del agua que se va a analizar, se cierra el envase y se agita fuertemente para enjuagar, desechando esa agua; se efectúa esta operación dos o tres veces, procediendo enseguida a la toma de muestra.

El agua de los grifos o válvulas debe provenir directamente del sistema de distribución. No debe efectuarse toma de muestra en grifos o válvulas que presenten fugas entre el tambor y el cuello, ya que el agua puede correr por la parte exterior del grifo o válvulas y contaminar la muestra. Deben removerse los accesorios o aditamentos externos como mangueras, boquillas y filtros de plástico o hule antes de tomar la muestra (CONAGUA, 2016).

## 2. JUSTIFICACIÓN

Los compuestos perfluorados (*PFOS*) están regulados por el Convenio de Estocolmo y representan un riesgo a la salud humana a nivel mundial, en México aún no existen estudios relacionados con estos compuestos en ninguna matriz.

Este trabajo pretende ser la primera aproximación al análisis de compuestos perfluorados en matrices acuosas, de acuerdo con las capacidades de instrumentación más asequibles por entidades académicas, considerando que los análisis de rutina emplean técnicas de alto costo y elevado mantenimiento. Para ello se optimizó una metodología de extracción en fase sólida (*SPE*) y cromatografía de fase reversa empleando un equipo de *IC* con detector de conductividad electrónica.

La aplicación de una metodología rápida con instrumentación de bajo costo puede ser el antecedente de trabajos que permitan evaluar la situación de riesgo y contaminación por compuestos perfluorados en México.



### 3. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente estudio es evaluar una metodología de extracción en fase sólida y un equipo de cromatografía iónica para el análisis de compuestos perfluorados (*PFOA* y *APFOS*) en muestras de agua residual del efluente de una planta de tratamiento.

Objetivos particulares:

Optimizar las condiciones de operación del equipo de cromatografía iónica como son: gradiente de flujo y las concentraciones de fase móvil.

Optimizar la extracción en fase sólida para el análisis como tratamiento de muestra para el análisis de CPF.

Evaluar la metodología de análisis de compuestos perfluorados determinando linealidad, límites de detección, cuantificación, eficiencia y precisión.

Aplicar la metodología evaluada para determinar compuestos perfluorados en muestras de agua residuales del efluente de una planta de tratamiento.

## 4. METODOLOGÍA

En la Figura 3 se presenta el tratamiento general que se le dio a las muestras y disoluciones obtenidas en el trabajo presentado.

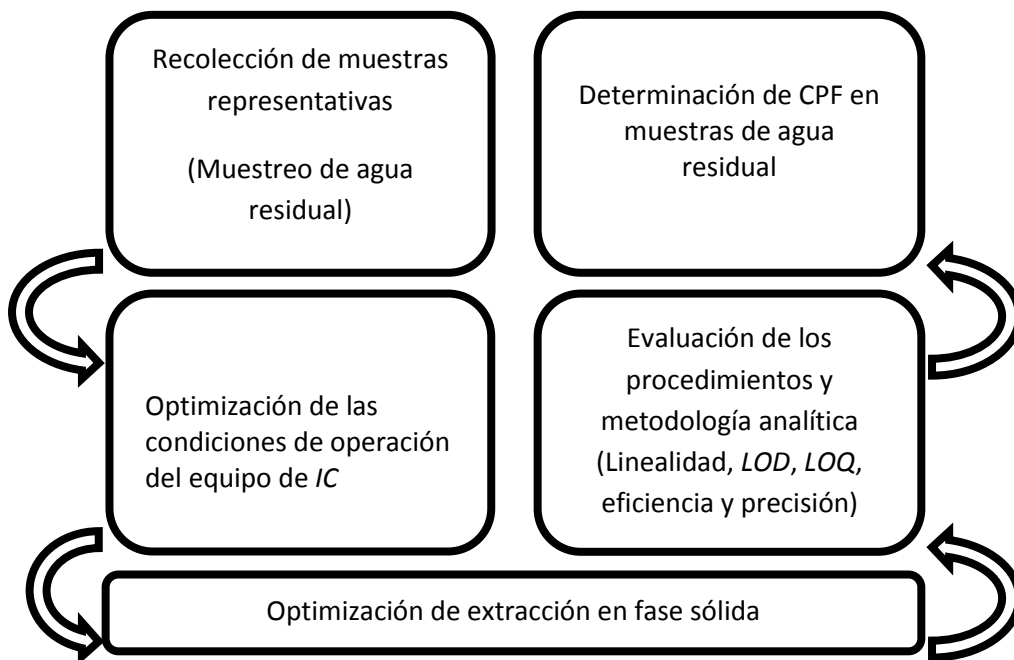


Figura 3. Metodología general en la determinación de CPF en muestras acuosas

### 4.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Para realizar la metodología elaborada en esta tesis se utilizaron los siguientes reactivos: hidróxido de sodio en lentejas (Merck Millipore, EE.UU.), ácido bórico (Sigma Aldrich, EE.UU.), acetonitrilo grado *HPLC* (Sigma Aldrich, EE.UU.), ácido sulfúrico concentrado (JT Baker, EE.UU.), metanol (Sigma Aldrich, EE.UU.), ácido fórmico (Sigma Aldrich, EE.UU.), hidróxido de amonio (Sigma Aldrich, EE.UU.), isopropanol (Sigma Aldrich, EE.UU.), hexano (Sigma Aldrich, EE.UU.), agua desionizada (obtenida en el equipo Simplicity, Millipore). Para llevar a cabo extracción en fase sólida se utilizaron cartuchos de fase sólida Oasis (Wax 6 cc). Los estándares correspondientes a los CPF para realizar el análisis instrumental fueron el ácido pentadecafluorooctanoico (*PFOA*, 95% de pureza Aldrich, EE.UU.) y el ácido heptadecafluoro-1-octasulfónico (*APFOS*, Sigma Aldrich, al 40% en agua, EE.UU.).

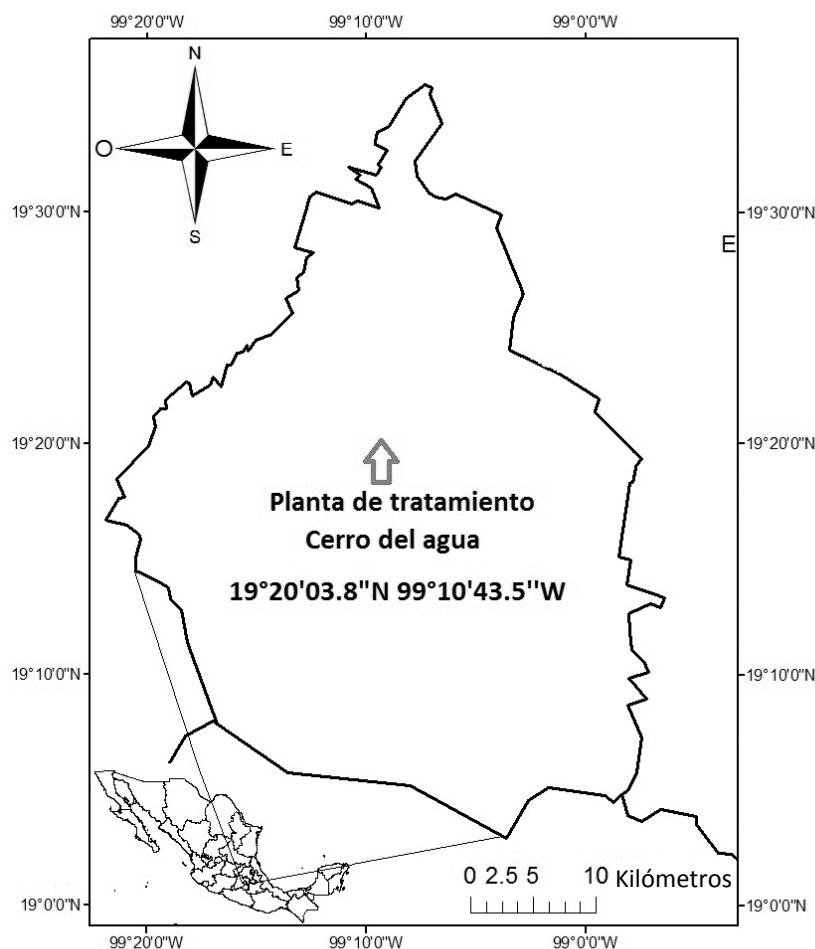
## 4.2. MUESTREO

Se tomaron tres muestras de agua residual del efluente de la planta de tratamiento de Cerro del Agua, Coyoacán. La planta de tratamiento está ubicada en las instalaciones de Ciudad Universitaria, no cuenta con sistemas que faciliten la remoción de los CPF, razón por la cual la planta fue seleccionada. Recibe el agua residual cruda de 3 colectores ubicados en la Ciudad Universitaria y de la colonia Copilco el Alto. El diseño de la planta consta de un sistema de lodos activados con biomembranas para separar los lodos biológicos del agua tratada (ultrafiltración) (PUMAGUA, 2010). La Imagen 3 muestra la planta de tratamiento de aguas residuales y el sistema de ultrafiltración empleado en esta planta.



*Imagen 3. a) Planta de tratamiento de aguas residuales de Cerro del Agua en la Ciudad Universitaria, de la UNAM (Ciudad de México), b) Biomembrana empleada en el tratamiento de aguas residuales de la planta*

La toma de muestras se realizó directamente de las válvulas en envases de vidrio color ámbar que se encontraban limpios y libres de aditivos de acuerdo con la norma NOM-230-SSA1-2002 (DOF, 2002). Para tomar la muestra de agua se abrió el grifo y se dejó correr el agua por 3 minutos, antes de tomar la muestra se hizo un enjuague con el agua a coleccionar, se llenó completamente el envase a un volumen final de 1L y se tapó. Se verificó que la tapa no permitiera la salida del líquido. Posteriormente, se rotuló la muestra con una etiqueta pegada al recipiente y se refrigeró (3°C) hasta el momento de su uso. El Mapa 1 muestra el sitio de muestreo.



Mapa 1. Ubicación del sitio de muestreo. Planta de tratamiento de agua residual Cerro del Agua en Ciudad Universitaria de la UNAM (elaboración propia)

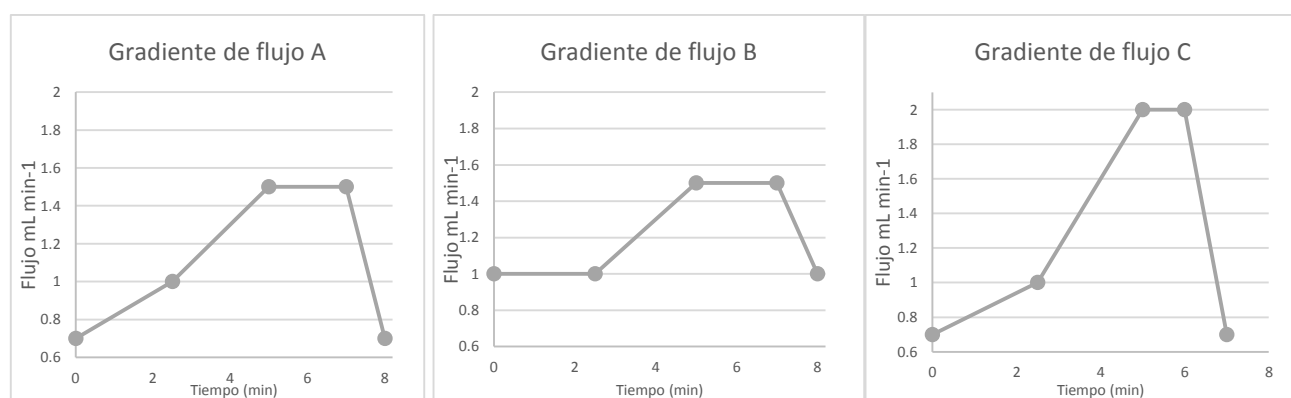
#### 4.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES INSTRUMENTALES

Para probar el comportamiento de los CPF en el sistema cromatográfico se evaluaron los tiempos de retención como método cualitativo. Para ello se preparó una disolución de  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  del PFOA ( $\text{DT}_1$ ), del ácido APFOS ( $\text{DT}_2$ ) y una mezcla de ambos a la misma concentración ( $\text{DT}_3$ ). Estas disoluciones se inyectaron individualmente y por triplicado para observar su comportamiento en el sistema.

Se inyectaron  $100 \mu\text{L}$  de las  $\text{DT}_1$ ,  $\text{DT}_2$ ,  $\text{DT}_3$  empleando una columna de fase reversa AQUO, Prontosil 120-5-C18 AQ con una longitud de 150 mm, diámetro de 4.0 mm y un diámetro de partícula de  $5\mu\text{m}$ , flujo máximo de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ , presión máxima de 120 MPa (17400 psi), flujo

estándar  $1.2 \text{ mL min}^{-1}$ . El tiempo de la corrida para la evaluación preliminar de los tiempos de retención fue de 20 minutos con una fase móvil constituida por ácido bórico  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ , hidróxido de sodio  $4 \text{ mmol L}^{-1}$  y acetonitrilo al 38% a un flujo de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Como solución regeneradora del supresor se utilizó el ácido sulfúrico  $250 \text{ mmol L}^{-1}$ . El detector de conductividad eléctrica se operó en modo catiónico y se empleó el software de adquisición de datos MagIC Net 3.0.

Posteriormente, se procedió a optimizar el tiempo de corrida de acuerdo con lo reportado en la literatura (Pietrzyk y Dicinoski, 2010; Snyder *et al.*, 2010). Para ello se evaluaron los 3 gradientes de flujo, mostrados en la Imagen 4. Con los datos obtenidos se determinaron los tiempos de retención.



Gradiente de flujo A		Gradiente de flujo B		Gradiente de flujo C	
Tiempo (min)	Flujo ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Tiempo (min)	Flujo ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Tiempo (min)	Flujo ( $\text{mL min}^{-1}$ )
0	0.7	0	1	0	0.7
2.5	1	2.5	1	2.5	1
5	1.5	5	1.5	5	2
7	1.5	7	1.5	6	2
8	0.7	8	1	7	0.7

Imagen 4. Gradientes de flujo evaluados en la metodología

Posteriormente, se optimizó la composición de la fase móvil, para lo cual se probaron las mezclas indicadas en la Tabla 3.

Dichas mezclas se prepararon a partir de las siguientes disoluciones “stock”: ácido bórico  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , hidróxido de sodio  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , acetonitrilo 38 % v/v y ácido sulfúrico  $250 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Tabla 3. Composición de la fase móvil en las mezclas evaluadas en la metodología

Composición fase móvil	Concentración Final	
<b>Mezcla 1)</b>	Ácido bórico	20 mmol L <sup>-1</sup>
	Hidróxido de sodio	4 mmol L <sup>-1</sup>
	ACN	40%
	pH	Ajustado a pH 8 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Mezcla 2)</b>	Ácido bórico	20 mmol L <sup>-1</sup>
	Hidróxido de sodio	4 mmol L <sup>-1</sup>
	ACN	30%
	pH	Ajustado a pH 8 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Mezcla 3)</b>	Ácido bórico	20 mmol L <sup>-1</sup>
	Hidróxido de sodio	4 mmol L <sup>-1</sup>
	ACN	38%
	pH	Ajustado a pH 8 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

#### 4.4. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN

Se realizó la optimización de un método de extracción en fase sólida (*SPE*) mediante diferentes volúmenes de eluyente (3, 6, 9, 10 y 20 mL) y tipos de eluyente (ácido fórmico, metanol e hidróxido de amonio). La velocidad de flujo fue constante (1 mL min<sup>-1</sup>), considerando la información proporcionada en su ficha técnica (Waters, 2014).

Para ello se preparó una disolución de trabajo (DT<sub>4</sub>) con una concentración 200 µg mL<sup>-1</sup> de *PFOA* y *APFOS* respectivamente. Esta concentración fue elegida con base en lo reportado en la literatura (Arias *et al.*, 2015; Hayashi *et al.*, 2012; Lu *et al.*, 2015; Yao *et al.*, 2014). Para ello se pesaron 20.83 mg del estándar *PFOA* y se mezclaron con una alícuota de 50 µL de la disolución estándar del ácido *APFOS* (40% en agua) en un matraz aforado de 100 mL. Se llevaron al aforo con agua desionizada.

Se tomaron alícuotas de 10 mL de la DT<sub>4</sub>, que fueron eluidas en los cartuchos de extracción de fase sólida Oasis Wax 6cc (150 mg de empaque, tamaño de partícula de 30 µm y poro de 80 Å) con los diferentes tipos y volúmenes de eluyente por triplicado cada una. Los datos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones evaluadas en el método de extracción por fase sólida

Eluyentes		Volumen mL (acumulado)		
<b>Condición 1</b>	Ácido fórmico al 2% en agua	3	6	9
	Metanol: ácido fórmico al 2% en agua, una mezcla al 50:50	3	6	9
	Metanol al 100%	3	6	9
	Hidróxido de amonio al 5% en metanol	3	6	9
<b>Condición 2</b>	Metanol:Agua, 50:50	3	6	9
	Metanol al 100%	3	6	9
	Hidróxido de amonio al 5% en metanol	3	6	9
Volumen mL				
<b>Condición 3</b>	Metanol al 100%	10	20	
	Hidróxido de amonio al 5% en metanol.	10	20	
<b>Condición 4</b>	Metanol al 100%	10	20	
	Hidróxido de amonio al 5% en metanol.	10	20	
Cambio de disolvente por fase móvil (Mezcla 3)				

Para evaluar los porcentajes de recuperación se empleó la siguiente ecuación

$$\%Recuperacion_{señal} = \frac{\text{Área}_{tra} \times F.D.}{\text{ÁDT}_4} \times 100 \quad (1)$$

donde:

Área<sub>tra</sub>: Área CPF después de extracción

ÁDT<sub>4</sub>: Área de DT<sub>4</sub> (referencia 200 µg mL<sup>-1</sup>)

FD: Factor de disolución (volúmenes diferentes)

#### 4.5. EVALUACIÓN DEL MÉTODO

Se preparó una curva de calibración de 7 niveles (20, 40, 60, 90, 120, 160 y 200 µg mL<sup>-1</sup>) para cada compuesto por triplicado en el intervalo de 20 a 200 µg L<sup>-1</sup>. Este intervalo de trabajo se construyó a partir de la información que describe la literatura con respecto a la presencia de CPF en agua residual en plantas de tratamiento (Arias *et al.*, 2015; Hayashi *et al.*, 2012; Lu *et al.*, 2015; Yao *et al.*, 2014).

Se prepararon las disoluciones madre (DM) de los niveles de concentración con fase móvil. Para obtener los niveles de concentración se pesaron 20.83 mg del estándar del PFOA y se tomaron 50 µL del estándar del ácido APFOS, individualmente se llevaron a un aforo de 50 mL para tener una concentración final de 400 µg mL<sup>-1</sup> de cada uno (DM<sub>PFOA</sub> y DM<sub>APFOS</sub>). De las DM<sub>PFOA</sub> y DM<sub>APFOS</sub> se tomaron 7 alícuotas de los siguientes volúmenes: 0.5, 1, 1.5, 2.25, 3, 4 y 5 mL. Cada nivel de volumen se reunió y se agregó el volumen necesario de fase móvil

para aforar a 10 mL individualmente y obtener las concentraciones mencionadas. La Figura 4 muestra la preparación de estas disoluciones las cuales fueron inyectadas por triplicado.

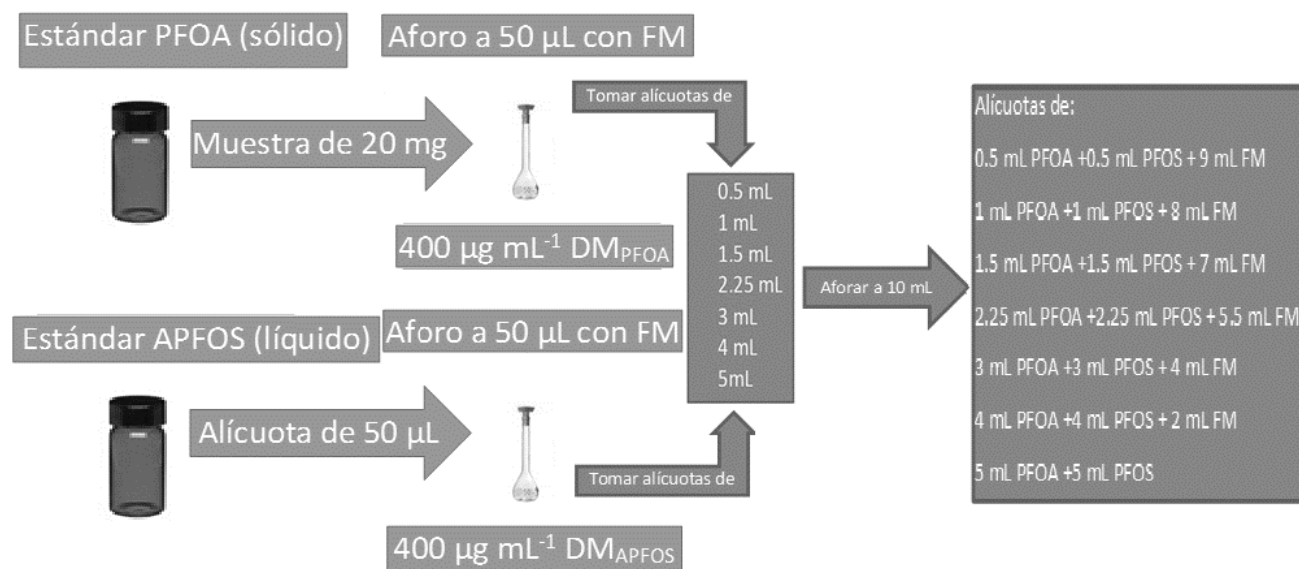


Figura 4. Diagrama para la preparación de los niveles de concentración a partir de las  $DM_{PFOA}$  y  $DM_{APFOS}$

La linealidad se evaluó con el parámetro estadístico “t” observada en la ecuación 2, empleando el análisis de varianza y los valores de F, además de observar los coeficientes de correlación. Se determinaron los límites de detección y cuantificación mediante inyecciones de diluciones sucesivas de CPF en concentraciones de 7.5 a 2.5 µg mL<sup>-1</sup> para el PFOA y de 24 a 8 µg mL<sup>-1</sup> para el APFOS (Miller y Miller, 2002).

$$t_{calculado} = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (2)$$

donde r: coeficiente de determinación

r<sup>2</sup>: coeficiente de correlación

n: muestra

La eficiencia del método se evaluó mediante los porcentajes de recuperación a un solo nivel (200 µg mL<sup>-1</sup>) por triplicado empleando la DT<sub>4</sub> (200 µg mL<sup>-1</sup>) y las condiciones de extracción



óptimas. Adicionalmente se les realizó un cambio de disolvente por fase móvil. La metodología de *SPE* y el análisis instrumental se realizaron por triplicado. La cuantificación de la eficiencia se basó en la comparación de las áreas entre la DT<sub>4</sub> sin extraer y aquellas que sí lo fueron como lo muestra la ecuación 3:

$$Eficiencia_{m\acute{e}todo} = \frac{\acute{A}rea_{tra}}{\acute{A}DT_4} \times 100 \quad (3)$$

donde:                     $\acute{A}rea_{tra}$ : Área CPF después de extracción

$\acute{A}DT_4$ : Área de DT<sub>4</sub> (referencia 200 µg mL<sup>-1</sup>)

La precisión se determinó como el coeficiente de variación (CV) en la determinación de la eficiencia y el CV en cada nivel de calibración (Miller y Miller, 2002).

El efecto matriz se evaluó al fortificar una alícuota de 10 mL de agua residual con una concentración de 200 µg mL<sup>-1</sup>. Posteriormente, se realizó el procedimiento de extracción con las condiciones óptimas para determinar la eficiencia al comparar las áreas con una disolución de referencia a la misma concentración. Este análisis se realizó por triplicado. En este caso, el sesgo entre la eficiencia y el 100% de recuperación representó el efecto matriz como se presenta en la ecuación 4 ((Miller y Miller, 2002).

$$Efecto\ matriz = \frac{\acute{A}rea_{cmatriz} - \acute{A}rea_{smatriz}}{\acute{A}rea_{sin\ matriz}} \times 100 \quad (4)$$

donde                     $\acute{A}rea_{cmatriz}$ : CPF en agua residual tratada

$\acute{A}rea_{smatriz}$ : CPF en agua desionizada

#### 4. 6. APLICACIÓN DEL MÉTODO

Para la aplicación del método se analizaron 3 muestras de agua del efluente de la planta de tratamientos de la UNAM (Cerro del Agua). De cada muestra se tomó una alícuota de 10 mL y se extrajo empleando las condiciones óptimas de elución en el sistema de *SPE*.

Posteriormente, se les realizó un cambio de disolvente evaporándolo con una corriente de nitrógeno y sustituyéndolo por fase móvil. El análisis instrumental se realizó con las condiciones óptimas de elución:

Ácido bórico 20 mmol L<sup>-1</sup>

Hidróxido de sodio 4 mmol L<sup>-1</sup>

Acetonitrilo al 38%

Con un flujo de 0.7 mL min<sup>-1</sup>,

Con una rampa de 0.12 mL min<sup>-1</sup> al minuto 2.5, rampa de 0.4 mL min<sup>-1</sup> hasta el minuto 5 para mantenerse por un minuto y disminuir 1.3 mL min<sup>-1</sup> hasta el minuto 7).

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5. 1. OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES INSTRUMENTALES

Al inyectar las DT<sub>1</sub>, DT<sub>2</sub>, y DT<sub>3</sub> el inyector se mantuvo en posición de llenado por tres minutos, para después realizar la inyección. El “loop” empleado fue de 100 µL. Se detectaron las señales que mostraron la presencia del PFOA y el APFOS. La Imagen 5 es un cromatograma obtenido de la inyección individual del PFOA. La Imagen 6 es el cromatograma de la inyección individual del APFOS el cual muestra asimetría en el pico cromatográfico (coleo). Posteriormente, la Imagen 7 muestra el cromatograma obtenido al inyectar la mezcla de los CPF. De nuevo, se observó una asimetría para el APFOS.

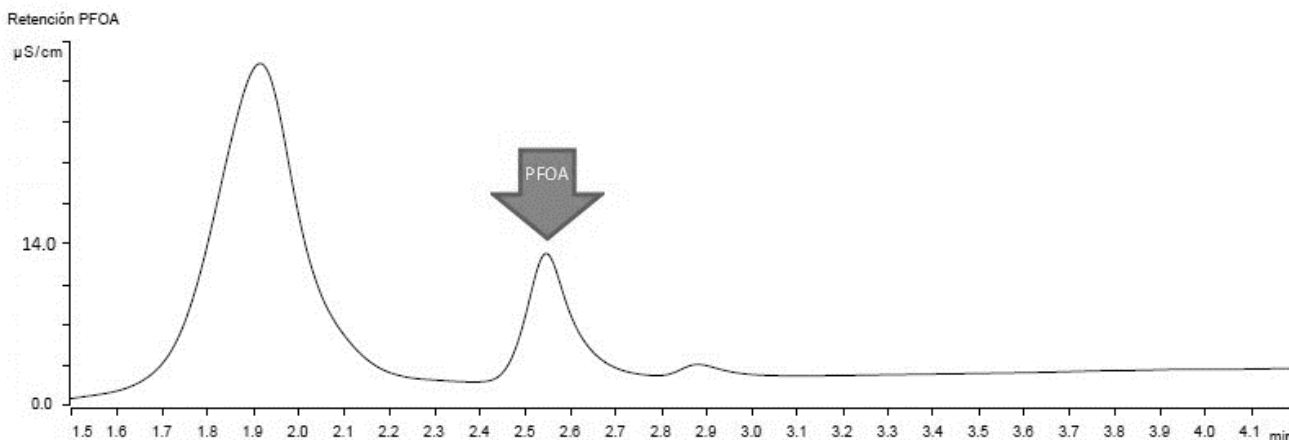


Imagen 5. Cromatograma obtenido al inyectar en el sistema cromatográfico el PFOA a una concentración de  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  empleando como fase móvil  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $20 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{NaOH}$   $4 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{ACN}$  al 38% Flujo de  $1 \text{ mL min}^{-1}$

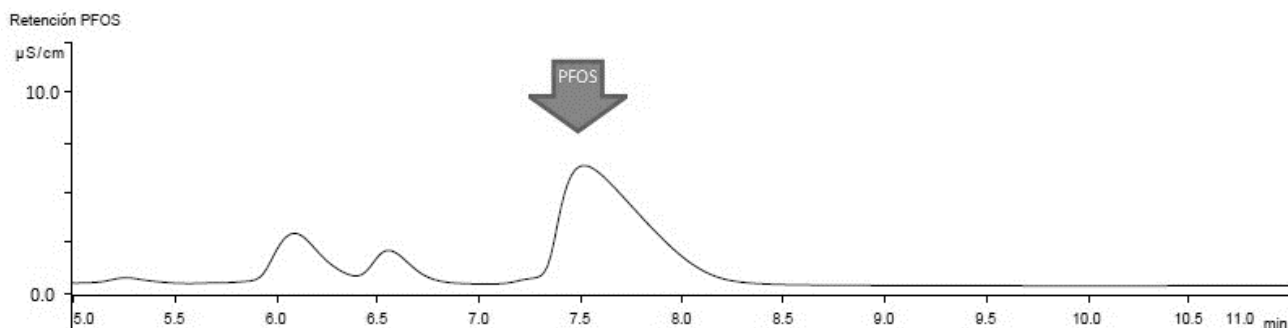


Imagen 6. Cromatograma obtenido al inyectar en el sistema cromatográfico el APFOS a una concentración de  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  empleando como fase móvil  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $20 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{NaOH}$   $4 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{ACN}$  al 38% Flujo de  $1 \text{ mL min}^{-1}$

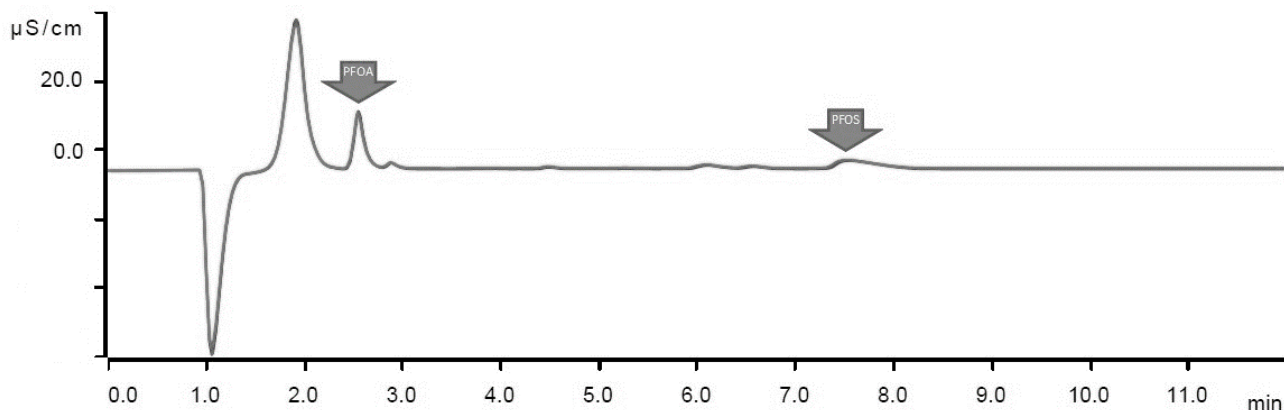


Imagen 7. Cromatograma obtenido de la inyección de la mezcla de los CPF en el sistema cromatográfico. El pico con valor negativo que se observa al minuto 1.1 indica el tiempo muerto de la inyección de la muestra a una concentración de  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  empleando como fase móvil  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $20 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{NaOH}$   $4 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{ACN}$  al 38% Flujo de  $1 \text{ mL min}^{-1}$

Los tiempos de retención obtenidos en estos ensayos fue de 2.5 minutos para el *PFOA* y 7.5 minutos para el *APFOS*.

Comparando los gradientes de flujo identificados como A, B y C (Imagen 4), se observó que con los gradientes A y B había inestabilidad de la línea base (Imagen 8). Al evaluar el cromatograma del gradiente de flujo C (Imagen 9) se pudo observar que los picos cromatográficos correspondientes se encuentran resueltos, la deriva no se presenta y la asimetría del *APFOS* disminuye. Por tanto, se escogió como condición óptima como gradiente de flujo. La Tabla 5 muestra datos cromatográficos obtenidos en la evaluación del gradiente de flujo.

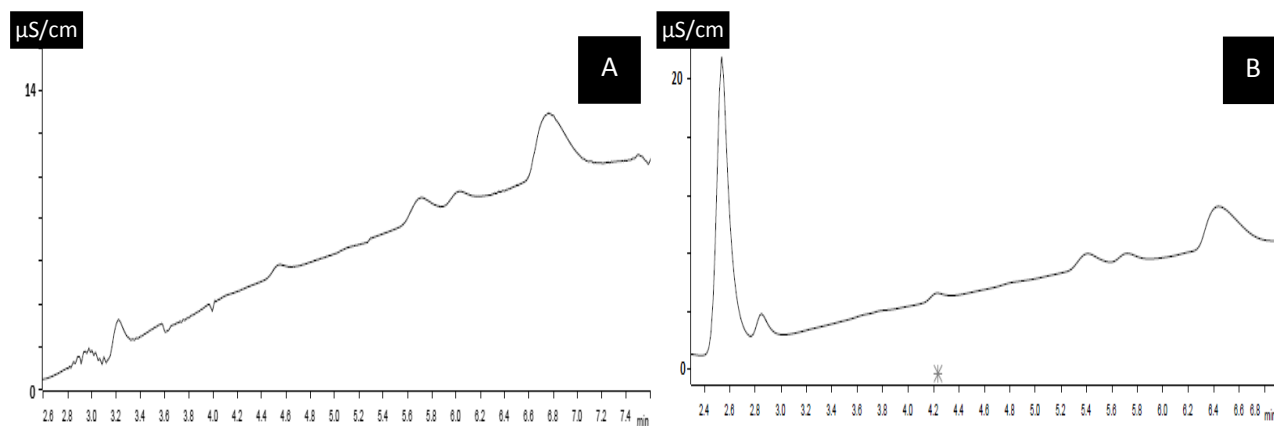


Imagen 8. Cromatograma que evalúa los gradientes de flujo A (izquierda) y B (derecha) de los CPF empleando la *DT<sub>3</sub>* ( $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ )

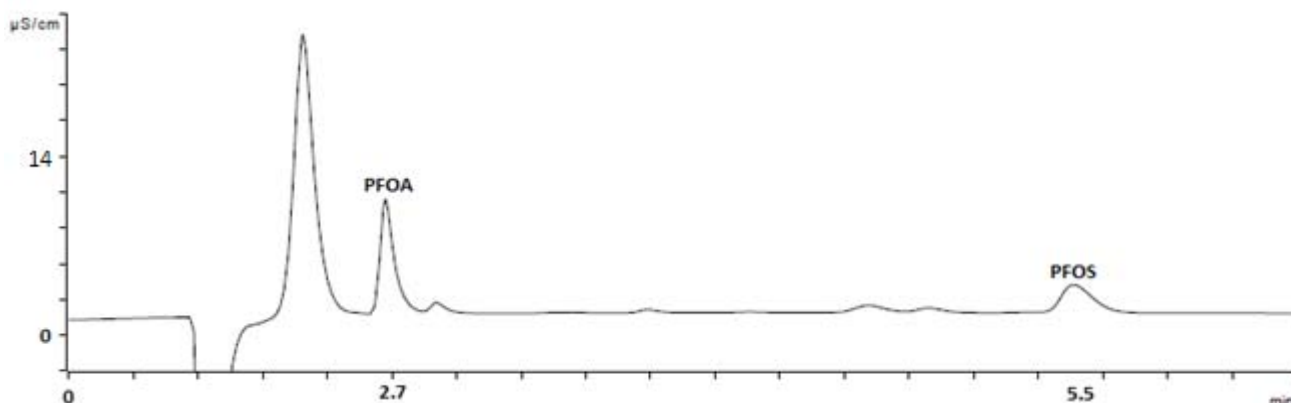


Imagen 9. Evaluación del gradiente de flujo, secuencia "C" con inyección automática de CPF a  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$

Tabla 5. Datos cromatográficos obtenidos con el software MagIC Net 3.0 al optimizar el gradiente de flujo en la inyección automática del CPF a  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$

Gradiente	CPF	Resolución	Platos teóricos	Asimetría	Ancho de la base
A	PFOA	-	-	-	-
	APFOS	1.427	4213	1.235	0.6
B	PFOA	0.913	1236	1.034	0.37
	APFOS	1.382	3986	1.187	0.4
C	PFOA	1.773	1477	1.019	0.19
	APFOS	1.669	4823	1.067	0.38

Los tiempos de retención obtenidos en estos ensayos fueron de 2.7 minutos para el PFOA y 5.5 minutos para el APFOS. En ambos CPF se observa que factor de asimetría disminuye en el gradiente de flujo C.

De las tres diferentes mezclas de fase móvil (Tabla 3) se observó que al emplear la mezcla 3 (ácido bórico  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ , hidróxido de sodio  $4 \text{ mmol L}^{-1}$ , acetonitrilo al 38%, pH 8), mejoraba la retención y no presentaba interferencia en la elución de los picos cromatográficos, además la relación señal ruido era menor comparada con las mezclas 1 (ácido bórico  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ , hidróxido de sodio  $4 \text{ mmol L}^{-1}$ , acetonitrilo al 40%, pH 8) y 2 (ácido bórico  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ , hidróxido de sodio  $4 \text{ mmol L}^{-1}$ , acetonitrilo al 30%, pH 8),

De esta manera se eligió la mezcla 3 como óptima. La Imagen 10 muestra este comportamiento y la Tabla 6 los datos obtenidos.

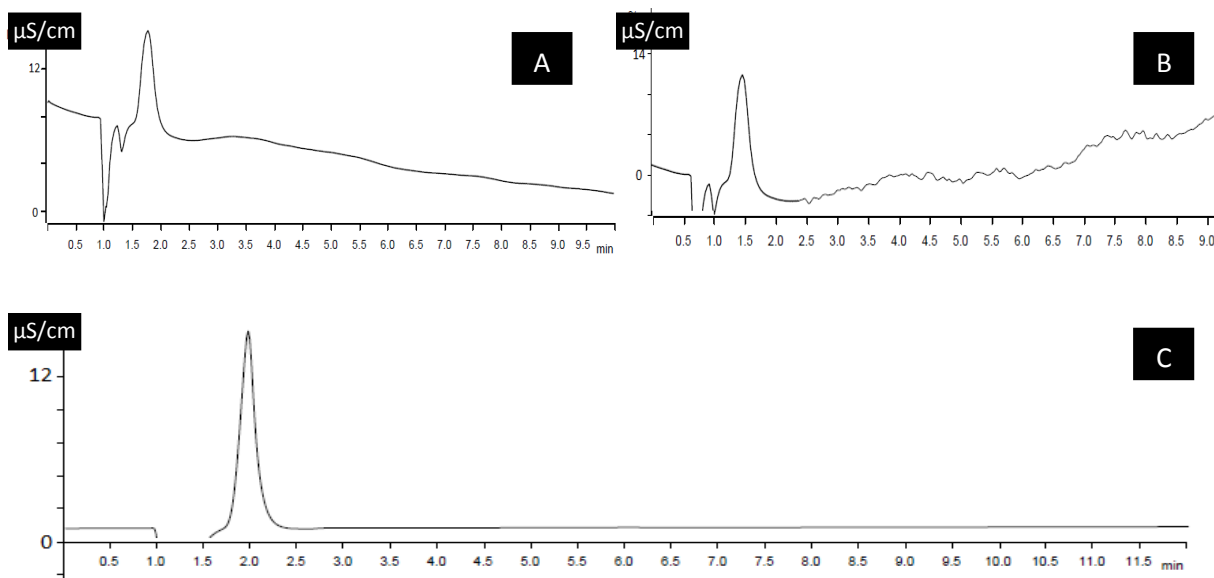


Imagen 10. Imagen de los cromatogramas obtenidos al analizar las mezclas de fase móvil, A) Mezcla 1, B) mezcla 2, C) Mezcla 3

Tabla 6. Datos cromatográficos obtenidos con el Software MagIC 3.0 al optimizar la composición de la fase móvil

Mezcla	CPF	Resolución	Platos teóricos	Asimetría	Ancho de la base
1	PFOA	1.724	2989	1.069	0.19
	APFOS	1.629	1393	1.203	0.41
2	PFOA	1.694	2945	1.145	0.21
	APFOS	1.238	1238	1.198	0.41
3	PFOA	1.773	3077	1.017	0.18
	APFOS	1.669	1477	1.068	0.38

## 5.2. OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES DE EXTRACCIÓN

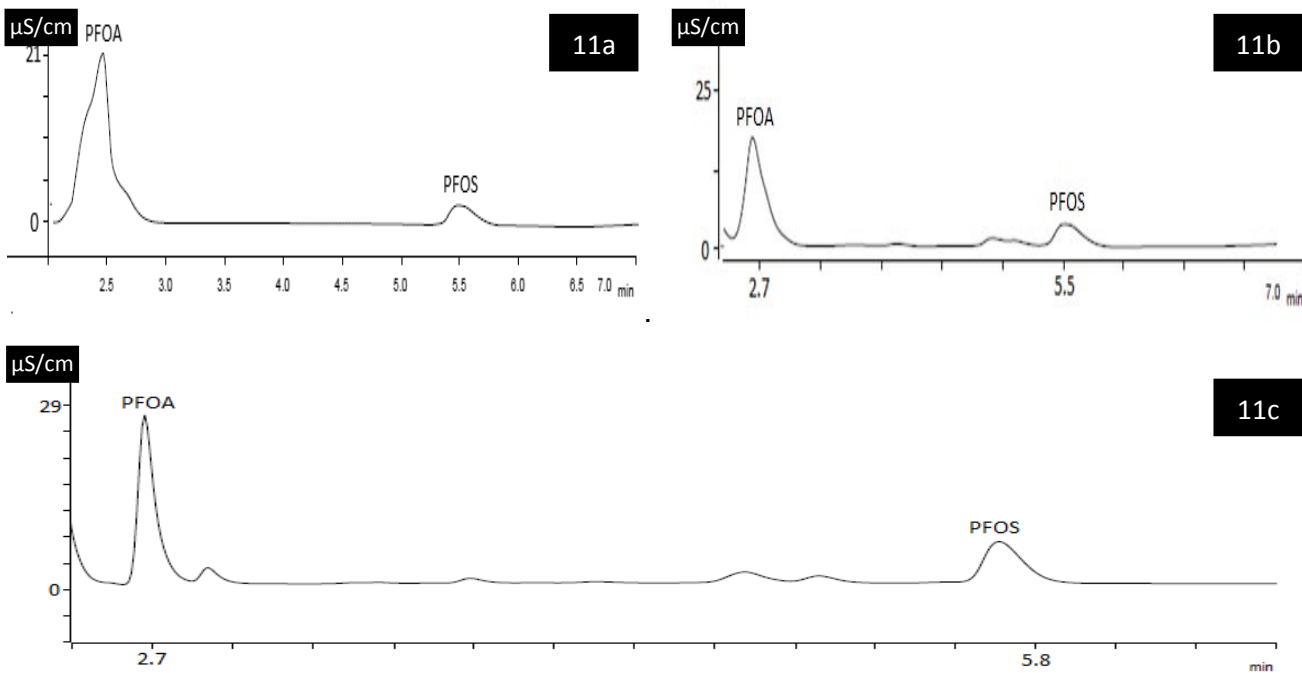
Al optimizar el método de extracción (*SPE*), se evaluaron 4 secuencias de elución y los volúmenes mostrados en la Tabla 4. Con la condición 1 se perdieron los analitos y el cromatograma mostró únicamente ruido independientemente del volumen empleado. Aún cuando se ha descrito que el uso de ácido fórmico mejora la elución de los CPF (Zac y Bartkevics, 2016), en este trabajo sucedió lo contrario. Se piensa que el ácido fórmico incrementa la retención de los CPF en la fase estacionaria.

Consecuentemente, la condición 2 elimina el empleo del ácido fórmico. Al evaluar la condición 2, solamente se extrajo uno de los CPF (*PFOA*). De los tres volúmenes de eluyente

probados se observó que se requerían 9 mL en la fracción de hidróxido de amonio para obtener el mayor recobro, mientras que en las otras fracciones no se tuvo recuperación alguna. El *APFOS* seguía sin tener recobros aceptables. La Imagen 11a muestra este comportamiento.

Debido a que con las fracciones metanol:agua y metanol al 100% no se vió elución de los CPF, se optó por evaluar las condiciones de elución 3. Los resultados observados no mostraron diferencias comparando con las condiciones de elución anteriores. Al evaluar los 2 volúmenes se obtuvo el mayor recobro a los 10 mL. La Imagen 11b muestra el comportamiento que se presentó.

Se encuentra reportado en la literatura que al hacer un cambio de eluyente por fase móvil, se mejora la forma de los picos debido a que se disminuye la concentración de sustancias orgánicas en el disolvente de la muestra (Agilent, 2016). Por ello, se realizó el cambio del eluyente de las fracciones obtenidas en el método de extracción por fase móvil. Esto favoreció el porcentaje de recuperación de los CPF. El procedimiento de evaporación se realizó con una corriente de nitrógeno. La Imagen 11c muestra el cromatograma obtenido.



*Imagen 11. Cromatogramas obtenidos al evaluar las condiciones de extracción. La Imagen 11a corresponde a la extracción con las condiciones 2, la Imagen 11b es el cromatograma obtenido con las condiciones 3, la Imagen 11c muestra el cromatograma obtenido con las condiciones 4*

Se obtuvieron los porcentajes de recuperación que son característicos para cada CPF, los cuales se calcularon al comparar las áreas bajo la curva de cada uno de los extractos tratados con la DT<sub>4</sub>. Los porcentajes de recuperación se encuentran en la Tabla 7.

Tabla 7. Porcentajes de recuperación en el proceso de extracción en fase sólida, obtenidos con las condiciones de recuperación

	Eluyentes	% Recobro Acumulado		
		3 mL	6 mL	9 mL
<b>Condición 1</b>	Ácido fórmico al 2% en agua	-	-	-
	Metanol: ácido fórmico al 2% en agua, una mezcla al 50:50	-	-	-
	Metanol al 100%	-	-	-
	Hidróxido de amonio al 5% en metanol	-	-	-
<b>Condición 2</b>	Metanol:Agua, 50:50	-	-	-
	Metanol al 100%	-	-	-
	Hidróxido de amonio al 5% en metanol	47% PFOA -	72% PFOA 25% APFOS	86% PFOA 36% APFOS
<b>% Recobro</b>				
		10 mL	20 mL	
<b>Condición 3</b>	Metanol al 100%	-	-	
	Hidróxido de amonio al 5% en metanol.	87% PFOA 34% APFOS	85% PFOA 35% APFOS	
<b>Condición 4</b>	Metanol al 100%	-	-	
	Hidróxido de amonio al 5% en metanol.	94.01 PFOA 95.14 APFOS	94.2% PFOA 94.93% APFOS	
	Cambio de disolvente por fase móvil (Mezcla 3)			

Al obtener los porcentajes de recuperación se identificó la condición 4 como óptima para la extracción de muestras.

### 5.3. EVALUACIÓN DEL MÉTODO

Se construyó una curva de calibración a 7 niveles de concentración por triplicado (20, 40, 60, 90, 120, 160 y 200  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ). La Imagen 12 muestra los cromatogramas resultantes de los siete puntos de la curva.

Se construyeron las curvas de calibración construidas en el intervalo de trabajo (20 a 200  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), se muestran en la Figura 5. A la derecha se muestra la correspondiente al PFOA y a la izquierda se muestra la construida para el APFOS.



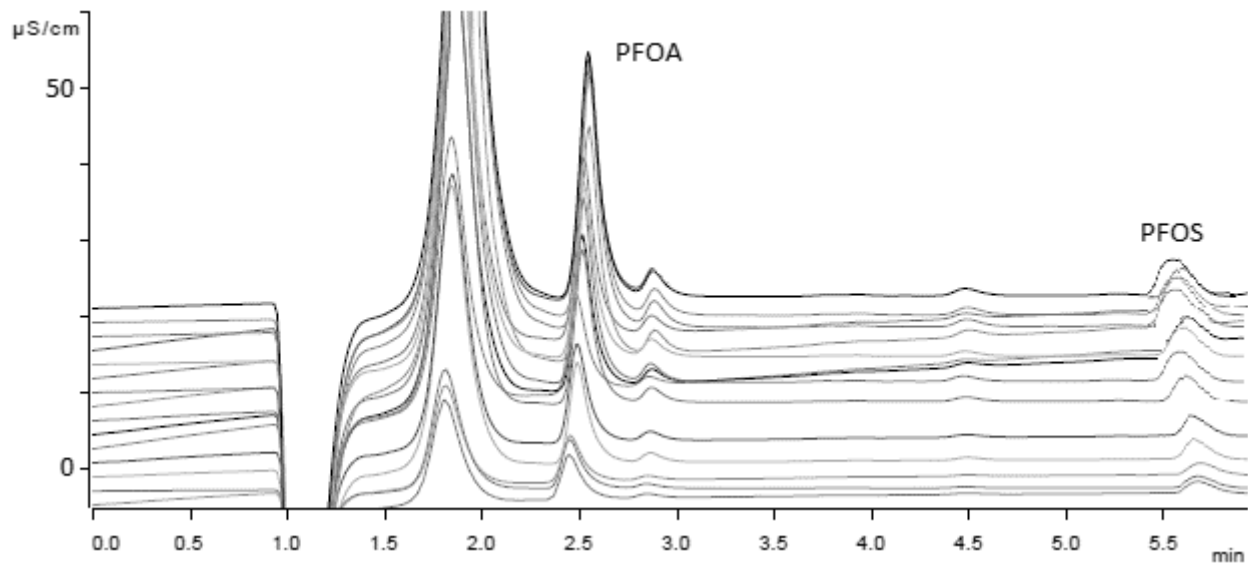


Imagen 12. Cromatogramas de las Curvas de calibración para PFOA y APFOS en el intervalo de trabajo (20-200  $\mu\text{g mL}^{-1}$ )

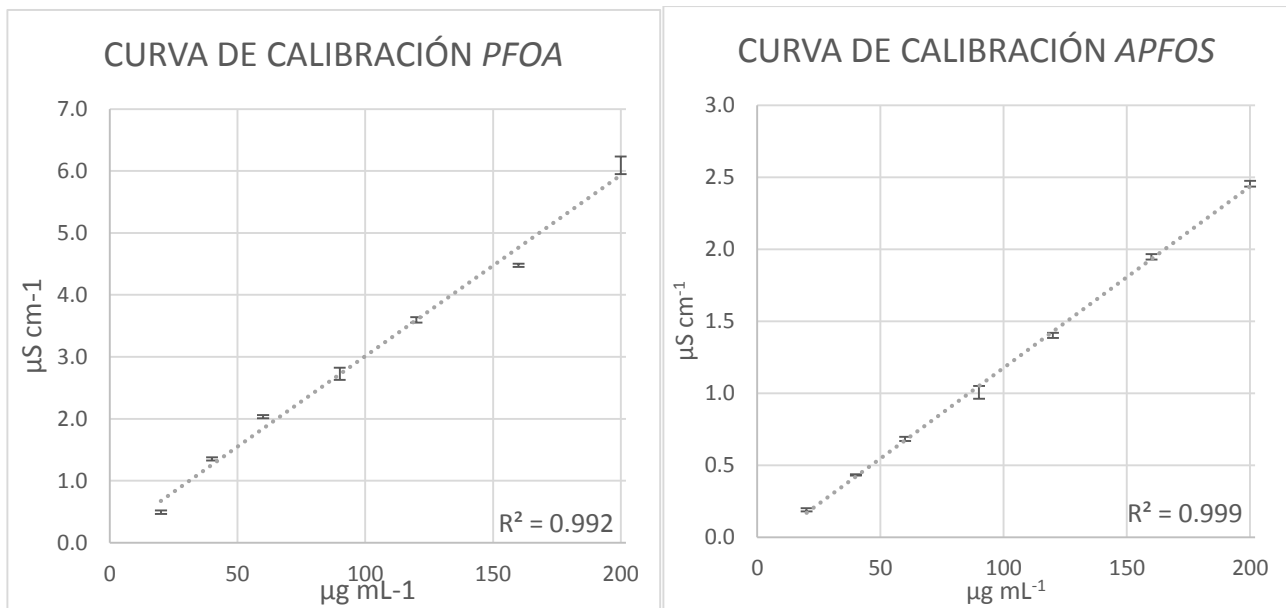


Figura 5 Curvas de calibración de los CPF, a la izquierda se encuentra la correspondiente al PFOA, a la derecha se encuentra la correspondiente al APFOS. En cada nivel,  $n = 21$

Se obtuvieron los resultados de evaluación de la linealidad del método, mediante el uso del estadístico “t” y empleo del coeficiente de correlación (r). Se rechazó la hipótesis nula ( $H_0$  “no hay correlación lineal”) al obtener valores para  $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tablas}}$  con un nivel de confianza del 99 % y  $n - 2$  grados de libertad. Se evaluó el coeficiente de determinación  $r^2$  mediante un análisis de varianza (ANOVA, en inglés). Se rechazó la hipótesis nula ( $H_0$  “no hay correlación lineal”) ya que los valores de  $F_{\text{calculada}} > F_{\text{tablas}}$  (99% confianza). Se demostró que

existe linealidad en las curvas de calibración de los 2 CPF analizados. Por lo tanto, el método es lineal en el intervalo de 20 a 200  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Los resultados de estos análisis se muestran en la Tabla 8, con los coeficientes de correlación obtenidos de 0.996 para el *PFOA* y de 0.999 para el ácido *APFOS*, mientras que los coeficientes de determinación fueron 0.992 para el *PFOA* y de 0.999 para el *APFOS*.

Tabla 8. Datos de evaluación de la linealidad por los coeficientes de correlación ( $r$ ) y correlación ( $r^2$ )

CPF	R	$r^2$	$t_{\text{tab}} (0.99) = 3.365$	$F_{\text{tab}} (0.01) = 99.3$
<i>PFOA</i>	0.996	0.992	24.299	945.6
<i>APFOS</i>	0.999	0.999	70.639	565.1

La inyección de diluciones sucesivas para obtener los límites de detección (*LOD*) y límites de cuantificación (*LOQ*) para los CPF arrojan los resultados mostrados en la Tabla 9.

Tabla 9. Datos de los límites de detección (*LOD*, por sus siglas en inglés) y límites de cuantificación (*LOQ*, por sus siglas en inglés) Coeficientes de correlación y de determinación ( $r^2$ ),  $n= 21$

CPF	<i>LOD</i> $\mu\text{g mL}^{-1}$	<i>LOQ</i> $\mu\text{g mL}^{-1}$	Coefficiente de correlación	Coefficiente de determinación
<i>PFOA</i>	2.5	7	0.996	0.991
<i>APFOS</i>	8	24	0.999	0.999

Los límites de detección obtenidos en esta técnica son cercanos a los descritos en la literatura (Tracy *et al.*, 2008). Se obtiene un valor de 1  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para el *PFOA* y de 3  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para el *APFOS*. Además para el caso del *PFOA* el *LOD* se encuentra en el intervalo de concentración reportada en muestras de agua residual (3.6-9.7  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ). Para el *APFOS* el valor del *LOD* se encuentra cercano al intervalo reportado para muestras de agua residual (0.6-1.7  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) (Arias *et al.*, 2015), demostrando que estos valores son comparables y la técnica es adecuada.

La eficiencia del método se evaluó mediante los porcentajes de recuperación a un solo nivel (200  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), con inyecciones por triplicado, empleando las condiciones de extracción óptimas. Se empleó una muestra de agua residual adicionada con *PFOA* y *APFOS* a la concentración mencionada. Se obtuvieron los porcentajes de recuperación los cuales se muestran en la Figura 6.

Estos porcentajes de recuperación fueron comparados con los descritos en la literatura (Zacs *et al.*, 2016), y se observó que se encuentran dentro del rango reportado (88-116%). Se observaron datos comparables demostrando eficiencia en el método.

Los valores correspondientes a los coeficientes de variación obtenidos a cada nivel de la curva de calibración permiten estimar la precisión instrumental. Dichos valores se encuentran reportados en la Tabla 10. Los valores del coeficiente de variación que se obtuvieron al evaluar la eficiencia del método corresponden a la precisión del método. Estos fueron 2.37 para el PFOA y 0.42 para el APFOS. Se presentan en la Figura 6.

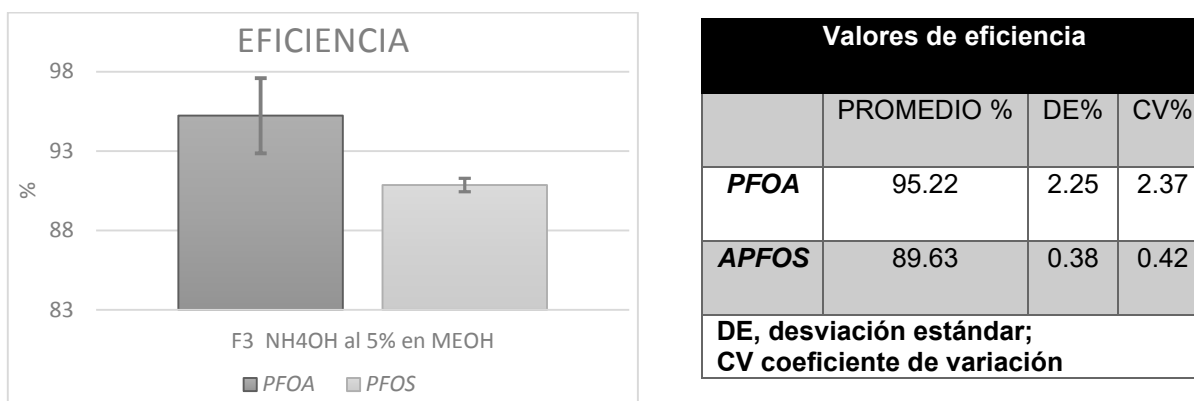


Figura 6. Eficiencia obtenida del método analítico en términos de los porcentajes de recuperación de PFOA y APFOS en agua residual adicionada con CPF (200 µg mL<sup>-1</sup>), n=21

Tabla 10. Precisión instrumental obtenida en el rango de 20 a 200 µg mL<sup>-1</sup>, n=21

[µg mL <sup>-1</sup> ]	PFOA	APFOS
20	5.71	5.55
40	1.92	0.93
60	1.26	2.11
90	3.57	4.34
120	1.29	1.28
160	0.58	0.9
200	2.33	0.82

#### 5.4. EVALUACIÓN DEL EFECTO MATRIZ

Se evaluó el efecto matriz sobre la intensidad de las señales, que depende de la complejidad de la misma y de las propiedades que mide el detector (Pietrzyk y Dicoski, 2010). El efecto de la matriz se estimó comparando las respuestas de las áreas de los CPF presente en muestras de agua desionizada y agua residual fortificadas. El efecto matriz se expresó como

la diferencia en porcentaje entre las áreas de los CPF en agua residual tratada ( $\text{Área}_{\text{matriz}}$ ) y en agua desionizada ( $\text{Área}_{\text{matriz}}$ ). La Figura 7 muestra una gráfica del efecto matriz observado en muestras de agua residual tratadas fortificadas con los CPF ( $200 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). En este caso se observó un decaimiento entre el 27.3% para el PFOA y el 12% para el PFOS en la intensidad de las señales. Los analitos fueron inhibidos en el detector de conductividad eléctrica por la presencia de los iones adicionales en la matriz, provocando que la línea base y los picos del cromatograma se vieran alterados y fueran menos las moléculas de interés que llegaban al detector disminuyendo su sensibilidad. Este efecto se debe tomar en cuenta para ajustar los resultados en las muestras con presencia de esta matriz (Tracy *et al.*, 2008).

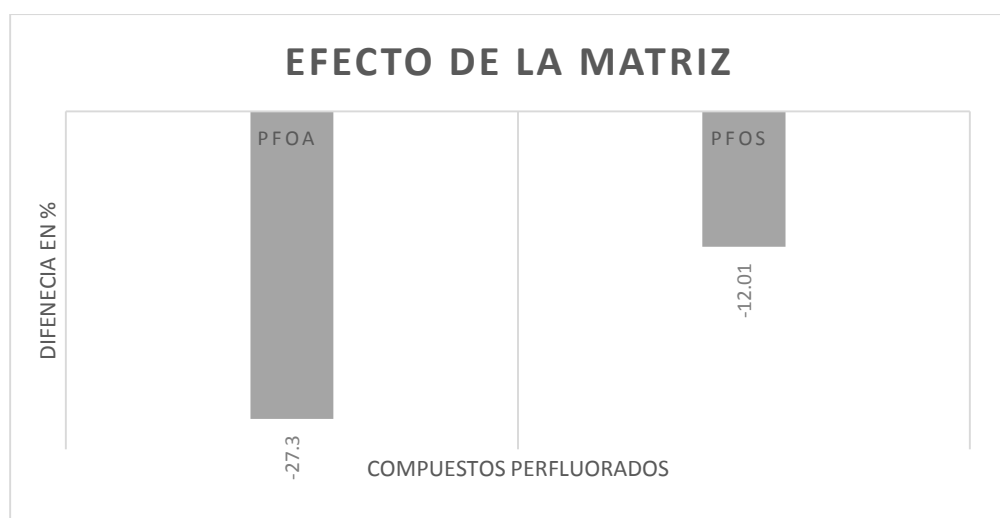


Figura 7. Efecto matriz observado en los CPF estudiados en IC.  $n=9$

## 5.5. APLICACIÓN DEL MÉTODO

El método fue aplicado a tres muestras de agua residual tratada provenientes de la planta de tratamiento de Cerro del Agua. Las muestras se extrajeron con las condiciones óptimas por SPE (10 mL metanol al 100%, 10 mL hidróxido de amonio al 5% en metanol) y las condiciones adecuadas para el análisis instrumental. La fase móvil era ácido bórico  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ , hidróxido de sodio  $4 \text{ mmol L}^{-1}$  y acetonitrilo al 38%, a un valor de pH 8, ajustado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $250 \text{ mmol}$ , empleado también como solución regeneradora del supresor. Se implementó un gradiente de flujo comenzando la inyección ("loop"  $100 \mu\text{L}$ ) a  $0.7 \text{ mL min}^{-1}$ , llegando a  $1 \text{ mL min}^{-1}$  al minuto 2.5, para después alcanzar el flujo de  $2 \text{ mL min}^{-1}$  al minuto 5 manteniéndose así hasta el minuto 6, para después regresar al flujo  $0.7 \text{ mL min}^{-1}$  al minuto

7). El análisis realizado a los cromatogramas resultantes no evidenció la presencia de los CPF en la muestra de agua.

Se muestreó agua potable de distribución municipal considerando que no presentaría los efectos de una matriz compleja pudiendo evaluar agua para consumo humano. Para ello se realizó el análisis de muestras provenientes de la distribución municipal (SACMEX) en centros urbanos. La Tabla 11 muestra la geolocalización de dichos sitios de muestreo. Esto se hizo porque en la literatura aparece reportado que el agua proveniente de pozos o de sistemas de distribución deficientes expuestos a filtraciones pueden contener a los CPF en el intervalo de trabajo de este estudio (20- 200  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) (Hayashi *et al*, 2012; Lu *et al.*, 2015),

Tabla 11. Geolocalización de los sitios de muestreo adicional

<b>Sitio</b>	<b>Geolocalización</b>
<b>Facultad de Química</b>	19°19'53.8"N 99°10'53.7"W
<b>Iztapalapa</b>	19°19'36.6"N 99°01'52.9"W
<b>Nezahualcóyotl</b>	19°23'57.7"N 99° 01'52.7"W
<b>Planta purificadora</b>	19°19'50.4"N 99°10'31.0"W

Las muestras adicionales se colectaron por triplicado con las especificaciones de la norma oficial mexicana (DOF, 2012) y se extrajeron con las condiciones óptimas por *SPE* y las condiciones adecuadas para el análisis instrumental. El estudio de los cromatogramas resultantes no evidenció la presencia de estos compuestos en las muestras de agua.

Debido a que en las muestras de agua residual y de agua de distribución municipal no mostraron evidencia de la presencia de los CPF a pesar de lo descrito en la literatura (Arias *et al.*, 2016), se puede concluir que los puntos muestreados en el Valle de México no contienen los CPF en el intervalo de concentraciones analizado (20-200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ). Para afirmar que en el agua residual de la región no se encuentran presentes los CPF es necesario realizar un muestreo más amplio donde se pueda evidenciar dicha característica y la representatividad de la región de muestreo. Adicionalmente, como sitios de muestreo se pueden considerar plantas de tratamiento de agua residual que reciban descargas industriales y de conglomerados urbanos, las cuales, con sus evaluaciones de calidad muestren mayores y diversos contaminantes para ser considerados como posibilidad de hallar CPF.

## 6. CONCLUSIONES

Se logró evaluar un método para la detección de CPF en agua residual empleando una técnica de extracción en fase sólida y un equipo de *IC* desarrollando cromatografía de fase reversa con un detector de conductividad eléctrica.

La optimización de las condiciones de análisis instrumental se logró adecuando el gradiente de flujo y la composición de la fase móvil, permitiendo la elución correcta de los CPF en el sistema cromatográfico.

Las condiciones finales del tratamiento de muestra realizado mediante la extracción en fase sólida mostró recobros aceptables (94.01% para el *PFOA* y 95.14% para el *APFOS*). Estos son comparables con los reportados en la literatura que se encuentran en el intervalo de 81 a 105% (Torres *et al.*, 2014; Tracy *et al.*, 2008).

El intervalo de trabajo evaluado con el parámetro estadístico “t” empleando el análisis de varianza, los valores de F y los coeficientes de correlación en la presente tesis (20 a 200  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) demostró ser lineal.

Los límites de detección (2.5  $\mu\text{g mL}^{-1}$  *PFOA* y 8  $\mu\text{g mL}^{-1}$  *APFOS*) y de cuantificación (7  $\mu\text{g mL}^{-1}$  *PFOA* y 24  $\mu\text{g mL}^{-1}$  *APFOS*) son adecuados y semejantes para la evaluación de muestras de agua residual reportados en la literatura (Arias *et al.*, 2015).

Se observó una precisión instrumental 5.71% para el *PFOA* y del 5.55% para el *APFOS* y una precisión del método del 0.89% para el *PFOA* y del 1.25% para el *APFOS*, con una eficiencia del método superior al 85% para ambos CPF.

A pesar de que las muestras analizadas de la planta residual no evidenciaron la presencia de los CPF, se logró diseñar una metodología para identificarlos a las concentraciones observadas en agua residual de un centro urbano (Arias *et al.*, 2015; Hayashi *et al.*, 2012; Yao *et al.*, 2014). Esto se logró a través de una técnica más asequible que los métodos convencionales para el análisis instrumental de los CPF. Con ello se pretende generar un acercamiento a la instrumentación de *IC* para la academia y evaluar la presencia de estos compuestos, al realizar análisis de rutina en muestra de agua residual.

## 7. RECOMENDACIONES

Para completar la metodología mostrada en la presente tesis se debe presentar la estimación de la exactitud para los ensayos realizados. Para ello, es necesario efectuar su cuantificación empleando alguno de los métodos siguientes:

Evaluación con material de referencia certificado

Evaluación mediante pruebas interlaboratorios

Evaluación directa con un método de referencia

La presencia de cationes divalentes como calcio y magnesio en la matriz, provoca interferencias en la cuantificación por conductividad eléctrica de CPF en muestras de agua residual. Lo que vuelve necesario el empleo de un supresor en de alta capacidad en la instrumentación de *IC*. Este parámetro debe considerarse cuando se realice la determinación con un detector de conductividad eléctrica.

## REFERENCIAS.

- 3M Science Applied to Life (2000). Sulfonated perfluorochemicals in the environment: sources, dispersion, fate and effects. 3M Company submittal to the U.S. Environmental Protection Agency's Administrative Record. OPPT2002-0043-0005, [https://yosemite.epa.gov/oppts/epatscat8.nsf/ALLIDS/73D8146F6A546EDD85257AF5004FAC94/\\$FILE/89\(811779X\).pdf?](https://yosemite.epa.gov/oppts/epatscat8.nsf/ALLIDS/73D8146F6A546EDD85257AF5004FAC94/$FILE/89(811779X).pdf?OpenElement) Consultado el 13 de febrero del 2016.
- 3M Company (2008). 3M's Phase out and new technologies. [http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en\\_US/PFOS/PFOA/Information/phase-out-technologies/](http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/PFOS/PFOA/Information/phase-out-technologies/) Consultado el 3 de mayo del 2016.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH ).(2002). Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices. Cincinnati, Ohio, EE.UU. [https://www.acgih.org/forms/store/ProductFormPublic/search?action=1&Product\\_productNumber=0100Doc](https://www.acgih.org/forms/store/ProductFormPublic/search?action=1&Product_productNumber=0100Doc) Consultado el 3 de mayo del 2016.
- Agilent. Tips and Tricks of HPLC System Troubleshooting (2016). [http://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/Tips\\_and\\_Tricks\\_HPLC\\_Troubleshooting.pdf](http://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/Tips_and_Tricks_HPLC_Troubleshooting.pdf) Consultado el 8 de Diciembre del 2016
- Arias E., Mallavarapu M., Naidu, R. (2015). Identification of the source of PFOS and PFOA contamination at a military air base site. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(1), 4111-41120
- Armitage J., Cousins I., Buck R.C., Prevedouros K., Russell M.H., MacLeod M., Korzeniowski S.H. (2006). Modeling global-scale fate and transport of perfluorooctanoate emitted from direct sources. *Environmental Science and Technology*. 40(22), 6969-6975.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2016) [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf). Consultado el 29 de abril del 2016.
- Austin M.E., Kasturi B.S., Barber M., Kannan K., MohanKumar P.S., MohanKumar S.M. (2003). Neuroendocrine effects of perfluorooctane sulfonate in rats. *Environmental Health Perspectives*, 111(12), 1485-89.
- Barceló M., López M. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales, Barcelona, España. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas [http://www.nuevaculturadelagua.es/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf\\_contaminacion.pdf](http://www.nuevaculturadelagua.es/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf_contaminacion.pdf) Consultado el 3 de mayo del 2016.
- Barton C.A., Kaiser M.A., Russell M. (2007). Partitioning and removal of perfluorooctanoate during rain events: The importance of physical-chemical properties. *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 839-846.
- Brooke D., Footitt A., Nwaogu T.A. (2004). Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctane Sulfonate (PFOS). [https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/290857/scho1009brbl-e-e.pdf](https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290857/scho1009brbl-e-e.pdf) Consultado el 2 de mayo del 2016
- Calafat A.M., Wong L.Y., Kuklennyik Z., Reidy J.A., Needham L.L. (2007). Polyfluoroalkyl chemicals in the U.S. population: Data from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2003-2004 and Comparisons with NHANES 1999-2000. *Environmental Health Perspectives*, 115(11), 1596-1602.
- Comisión Nacional del agua (CONAGUA). (2016). Procedimiento de muestreo [http://www.conagua.gob.mx/conagua07/Declaragua/Procedimiento\\_Muestreo.pdf](http://www.conagua.gob.mx/conagua07/Declaragua/Procedimiento_Muestreo.pdf) Consultado el 6 de febrero del 2016
- Conder J.M., Wenning R.J., Travers M., Blom. M. (2010). Overview of the environmental fate of perfluorinated compounds. Network for industrially contaminated land in Europe (NICOLE) Technical Meeting. Bruselas, Belgica.
- Davis K.L., Aucoin M.D., Larsen B.S., Kaiser M.A., Hartten A.S. (2007). Transport of ammonium perfluorooctanoate in environmental media near a fluoropolymer manufacturing facility. *Chemosphere*, 67, 2011-19.



Diario Oficial de la Federación (DOF). (2012). NORMA Oficial Mexicana NOM-230-SSA1-2002, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo. Diario Oficial de la Federación [http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/230\\_ssa102.html](http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/230_ssa102.html). Consultado el 3 de abril del 2016.

DuPont Corporation. (2006). Ammonium perfluorooctanoate: Phase II. Retrospective cohort mortality analyses related to a serum biomarker of exposure in a polymer production plant. Laboratory Project ID: DuPont-14809. Newark, EE.UU. <https://ntrl.ntis.gov/NTRL/dashboard/searchResults/titleDetail/OTS0600965.xhtml> Consultado el 27 de abril del 2016

European Food Safety Authority (EFSA). (2008). Perfluorooctane sulfonate (PFOS), Perfluorooctanoic acid (PFOA) and their Salts. The EFSA Journal, 653, 1-131.

Environment Canada (2012). Screening assessment report perfluorooctanoic acid, its salts, and its precursors. <https://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&n=370AB133-1> Consultado el 3 de mayo del 2016.

Fritz James S., Gjerde T. (2009). Ion Chromatography. Cuarta Edición Wiley- VCH. Ames, Iowa.

Furdui F., Stock N., Ellis D.A., Butt C.M., Whittle D.M, Crozier P.W., Reiner E.J., Muir D.C., Mabury S.A. (2007). Spatial distribution of perfluoroalkyl contaminants in Lake Trout from the Great Lakes. Environmental Science and Technology, 41, 1554-1559.

Gerzabek M. (2007). The integrated project Aqua-Terra of the EU sixth framework lays foundations for better understanding of river-sediment-soil-groundwater systems. Journal Environmental Management, 84,237-243

Hayashi R., Obo H., Takeuch, N., Yasuoka K. (2012). Decomposition of perfluorinated compounds in water by dc plasma within oxygen bubbles. IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials. 132(9). <https://doi.org/10.1541/ieejfms.132.767> Consultado el 6 de noviembre del 2016

Hurley M.D., Andersen M.P., Wallington T.J. (2004). Atmospheric chemistry of perfluorinated carboxylic acids: Reaction with OH radicals and atmospheric lifetimes. Journal of Physical Chemistry, 108, 615-620.

International Union of Pure and Applied Chemistry. (IUPAC). (2016a). Pure and Applied Chemistry. The Scientific Journal of IUPAC. <http://goldbook.iupac.org/C01075.html> Consultado el 5 de septiembre 2016.

International Union of Pure and Applied Chemistry. (IUPAC). (2016b). Pure and Applied Chemistry. The Scientific Journal of IUPAC. <http://goldbook.iupac.org/I03168.html> Consultado el 5 de septiembre del 2016.

Jahnke A., Ahrens L., Ebinghaus R., Berger U., Barber J.L., Temme C. (2007a). An improved method for the analysis of volatile polyfluorinated alkyl substances in environmental air samples. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 387, 965-975.

Jahnke A., Huber S., Temme C., Kylin H., Berger U. (2007b). Development and application of a simplified sampling method for volatile polyfluorinated alkyl substances in Indoor and environmental air. Journal of Chromatography, 1164: 1-9

Kärman A., Bavel B., Järnberg U., Hardell L., Lindström G. (2006). Perfluorinated chemicals in relation to other persistent organic pollutants in human blood. Chemosphere, 64 (9), 1582-1591.

Lau C., Anitole K., Hodes C., Lai D., Pfahles-Hutchens A., Seed J. (2007). Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings. Toxicological Sciences, 99 (2), 366-394.

Liu W., Zhang Y.-B., Quan X., Jin Y.-H., Chen, S. (2009). Effect of perfluorooctane sulfonate on toxicity and cell uptake of other compounds with different hydrophobicity in green alga. Chemosphere, 75(3). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.084> Consultado el 23 de noviembre del 2016

Liu C., Shi K., Wang F. (2012). Oxidative decomposition of perfluorooctanesulfonate in water by permanganate. Separation and Purification Technology, 87, 95-100.

Lu, G.-H., Liu, J.-C., Sun, L.-S., & Yuan, L.-J. (2015). Toxicity of perfluorononanoic acid and perfluorooctane sulfonate to *Daphnia magna*. Water Science and Engineering, 8(1), 40-48

Martin J., Smithwick M., Braune B., Hoekstra P., Muir D., Mabury S. (2004). Identification of long chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic. *Environmental Science and Technology*, 38, 373-380.

Minnesota Department of Health (MDH). (2011). [www.health.state.mn.us/divs/eh/hazardous/topics/pfcs/index.html](http://www.health.state.mn.us/divs/eh/hazardous/topics/pfcs/index.html) Consultado el 10 de mayo del 2016

Metrohm. 883 Basic IC Plus. (2015). [http://www.metrohm.com/es/products-overview/ion\\_chromatography/930%20compact%20ic%20flex/%7B704AEA4A-F828-4541-A723-4495C80B2C27%7D](http://www.metrohm.com/es/products-overview/ion_chromatography/930%20compact%20ic%20flex/%7B704AEA4A-F828-4541-A723-4495C80B2C27%7D) Consultado el 10 de octubre del 2015.

Mhadhbi L., Rial D., Pérez S., Beiras, R. (2012). Ecological risk assessment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in marine environment using *Isochrysis galbana*, *Paracentrotus lividus*, *Siriella armata* and *Psetta maxima*. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(5). <https://doi.org/10.1039/c2em30037k> Consultado el 6 de noviembre del 2016

Miller J. N., Miller J.C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, Cuarta Edición. Pearson Educación. Madrid, España. 135-140.

Morrison J. (2016). Perfluorinated chemicals taint drinking water. *Chemical & Engineering News*, 94(20), 20-21.

Murray K., Thomas S., Bodour A. (2010). Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution*, 158, 3462–3471.

Organization for Economic Cooperation and Development. (OECD). (2002). Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. Environment Directorate. [www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/2382880.pdf](http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/2382880.pdf). Consultado el 13 de mayo del 2016.

Olsen G., Burris J., Ehresman D., Froehlich J., Seacat A., Butenhoff J., Zobel L. (2007). Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. *Environmental Health Perspectives*, 115 (9), 1298-1305.

Pal A. (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*, 408, 6062-69

Pietrzyk Donald J., Dicoski Greg W. (2010). Ion Chromatography. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. <http://onlinelibrary.wiley.com/advanced/search/results>. Consultado el 6 de junio del 2016

Post G., Cohn P., Cooper K.(2012). Perfluorooctanoic acid (PFOA), an emerging drinking water contaminant: A critical review of recent literature. *Environmental Research*, 116, 93-117.

Programa de manejo, uso y reúso del agua de la UNAM. PUMAGUA (2010). Planta de tratamiento de aguas residuales de Cerro del Agua en Ciudad Universitaria de la UNAM. *Gaceta Pumagua* [www.pumagua.unam.mx](http://www.pumagua.unam.mx) Consultado el 3 de junio del 2016.

Schultz M., Barofsky D., Field J. (2003). Fluorinated alkyl surfactants. *Environmental Engineering Science*, 20 (5), 487-501.

Stockholm Convention (2016). The new POPs under the Stockholm Convention <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx> Consultado el 4 de abril del 2016.

Strategic Environmental Research and Development Program. (SERDP). (2012). In situ remediation of perfluoroalkyl contaminated groundwater. Environmental Restoration (ER) Program Area. FY2013. <https://www.serdp-estcp.org/Funding-Opportunities/SERDP-Solicitations/Past-SONs#FY13> Consultado el 4 de mayo del 2016.

Shellie R., Tyrrell E., Pohl C., Haddad P. (2008). Column selection for comprehensive multidimensional ion chromatography. *Journal of Separation Science*, 31, 3287.

Small H., Stevens T., Bauman W. (1975). Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Analytical Chemistry*, 47, 1801-1809.

Smital T. (2010). Acute and chronic effects of emerging contaminants. *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste: Occurrence, Analysis and Effects*, 5, 105-42. Springer, Berlin.

Snyder L., Kirkland J., Dolan J. (2010). *Introduction to modern liquid Chromatography*. Wiley-Interscience. Nueva York, EEUU.

Stuart M. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, 416, 1-21

Supreeyasunthorn P., Boontanon S. K., & Boontanon N. (2015). Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) contamination from textiles. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 51(6). <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1128713> Consultado el 6 de junio del 2016.

Torres M., Afonso-Olivares C., Sosa-Ferrera Z., Santana J. (2014). Microextraction techniques coupled to liquid chromatography with mass spectrometry for the determination of organic micropollutants in environmental water samples. *Molecules*, 19, 10320-10349.

Tracy M., Liu X., Pohl C. (2008). Analysis of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Water Samples Using Reversed-Phase Liquid Chromatography (RPLC) with Suppressed Conductivity Detection. Dionex Corporation, [http://www.dionex.com/en-us/webdocs/70906-LPN\\_2133-01\\_PFOS-R2.pdf](http://www.dionex.com/en-us/webdocs/70906-LPN_2133-01_PFOS-R2.pdf) Consultado el 13 de noviembre del 2015

United National Environment Programme. (UNEP). (2005). Convention on Persistent Organic Pollutants Review Committee. Perfluorooctane sulfonate proposal Stockholm. Stockholm. Suecia.

United National Environment Programme. (UNEP). (2006). Risk profile on perfluorooctane sulfonate. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Review Committee (6-10 Noviembre). Ginebra, Suiza.

United States Environmental Protection Agency. (USEPA). (2002). Revised draft hazard assessment of perfluorooctanoic acid and its salts. [www.fluoridealert.org/wp-content/pesticides/pfoa.epa.nov.4.2002.pdf](http://www.fluoridealert.org/wp-content/pesticides/pfoa.epa.nov.4.2002.pdf) Consultado el 2 de mayo del 2016

United States Environmental Protection Agency. (USEPA). (2006). PFAS-Proposed significant new use rule. Federal Register 40 CFR 721. (2006) [www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2006-03-10/pdf/E6-3444.pdf](http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2006-03-10/pdf/E6-3444.pdf) Consultado el 10 de mayo del 2016.

United States Environmental Protection Agency. (USEPA). (2009a). Long-Chain perfluorinated chemicals (PFCs) Action Plan. [www.epa.gov/opptintr/existingchemicals/pubs/pfcs\\_action\\_plan1230\\_09.pdf](http://www.epa.gov/opptintr/existingchemicals/pubs/pfcs_action_plan1230_09.pdf) Consultado el 2 de mayo del 2016

United States Environmental Protection Agency. (USEPA). (2009b). Soil screening levels for perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctyl sulfonate (PFOS). Memorandum [https://archive.epa.gov/pesticides/region4/water/documents/web/pdf/d\\_final\\_pfc\\_soil\\_screening\\_values\\_11\\_20\\_09.pdf](https://archive.epa.gov/pesticides/region4/water/documents/web/pdf/d_final_pfc_soil_screening_values_11_20_09.pdf) Consultado el 5 de mayo del 2016.

United States Environmental Protection Agency. (USEPA). (2012). Perfluoroalkyl sulfonates and long-chain perfluoroalkyl carboxylate chemical substances; proposed significant new use rule. 40 Code of Federal Regulations. CFR 721. <https://www.federalregister.gov/documents/2015/01/21/2015-00636/long-chain-perfluoroalkyl-carboxylate-and-perfluoroalkyl-sulfonate-chemical-substances-significant> Consultado el 2 de mayo del 2013.

United States Environmental Protection Agency. (USEPA). (2013a). Perfluorooctanoic acid (PFOA) and fluorinated telomers. [www.epa.gov/oppt/pfoa/](http://www.epa.gov/oppt/pfoa/) consultado el 5 de mayo del 2016

United States Environmental Protection Agency. (USEPA). (2013b). The roles of project managers and laboratories in maintaining the representativeness of incremental and composite soil samples. OSWER 9200.1-117FS <https://clu-in.org/download/char/RolesofPMSandLabsinSubsampling.pdf> Consultado el 15 de mayo del 2016

Washington J., Henderson W., Ellington J., Jenkins T., Evans J. (2008). Analysis of perfluorinated carboxylic acids in soils II: Optimization of chromatography and Extraction. *Journal of Chromatography*, 1181, 21 - 32.

Waters Corporation. (2014). Oasis Mixed-Mode ion exchange cartridges and 96 well plates. <http://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/716001391.pdf> Consultado el 15 de octubre del 2015

Weiss J. (2004). Handbook of Ion Chromatography. Alemania. Third edition. Wiley-VCH. Alemania.

Yang S., Xu F., Wu F., Wang S., Zheng B. (2014). Development of PFOS and PFOA criteria for the protection of freshwater aquatic life in China. *Science of the Total Environment*, 470–471. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.094> Consultado el 6 de septiembre del 2016

Yao Y., Volchek K., Brown C., Robinson A., Obal, T. (2014). Comparative study on adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) by different adsorbents in water. *Water Science and Technology*, 70(12). <https://doi.org/10.2166/wst.2014.445> Consultado el 6 de noviembre del 2016

Young C., Furdui V., Franklin J., Koerner R., Muir, D., Mabury S. (2007). Perfluorinated acids in arctic snow: New evidence for atmospheric formation. *Environmental Science and Technology*. 41 (10): 3455-3461.

Zacs D., Bartkevics V. (2016). Trace determination of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in environmental samples (surface water, wastewater, biota, sediments, and sewage sludge) using liquid chromatography – Orbitrap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1473. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.10.060> Consultado el 6 de noviembre del 2017.

Zhao X., Cai Y., Wu F., Pan Y., Liao H., Xu B. (2011). Determination of perfluorinated compounds in environmental water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry using surfactant-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as adsorbents. *Microchemical Journal*, 98(2). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.01.011> Consultado el 6 de noviembre del 2016