



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN**

**Desarrollo de una metodología para la determinación de  
filtros UV de la familia de las benzofenonas en agua  
mediante extracción en fase sólida y análisis por  
cromatografía de líquidos**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**QUÍMICO INDUSTRIAL**

**P R E S E N T A:**

**OMAR URIEL MIRANDA OCAMPO**

**ASESOR DE TESIS:**

**DR. JOSÉ DE JESÚS OLMOS ESPEJEL**

**COASESOR:**

**DRA. ALMA LUISA REVILLA VÁZQUEZ**

Cuautitlán Izcalli, México, 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO  
Jefa del Departamento de Titulación  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de tesis y examen profesional.**

**Desarrollo de una metodología para la determinación de filtros UV de la familia de las benzofenonas en agua mediante extracción en fase sólida y análisis por cromatografía de líquidos.**

Que presenta el pasante: **Omar Uriel Miranda Ocampo**

Con número de cuenta: **311110951** para obtener el título de: **Licenciado en Química Industrial**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

**ATENTAMENTE**

**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 13 de Febrero de 2023

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	M.C. Martha Angélica Villegas González	
VOCAL	M.I. Claudia Mariano Hernández	
SECRETARIO	Dr. José de Jesús Olmos Espejel	
1er. SUPLENTE	Dr. Julio Cesar Morales Mejía	
2do. SUPLENTE	M.C. Elizabeth Cruz Ruíz	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional

MCVB/cga\*

Este trabajo de tesis se desarrolló en el laboratorio L-112 del Campo 1  
FES Cuautitlán.

Parte de este trabajo se presentó en el 6° congreso de Ciencia,  
Educación y Tecnología del 11 de diciembre del 2020, en el que se  
otorgó el primer lugar en la sección de Ciencias Químicas en  
modalidad de cartel.

## **Agradecimientos**

*A mis padres Florencia Ocampo Flores y Pablo Miranda Mendoza, que a lo largo de mi vida me han brindado las herramientas suficientes para enfrentarme a cada reto físico e intelectual al que me he enfrentado desde que llegué a este mundo. No saben cuánto los amo y que tan valioso es para mí tenerlos en mi vida. Y ahora, en la culminación de mi más grande proyecto hasta el momento, solo me queda decir que no hubiese llegado tan lejos sin su apoyo.*

*¡Este logro también es suyo!*

*A mi hermano Juan Pablo Miranda Ocampo, que durante muchos años ha sido un gran consejero y un gran amigo. Alguien con quien sé que siempre podré confiar en mis proyectos y metas. De corazón hermano, gracias por estar aquí y ser mi apoyo desde que tengo memoria.*

*A mis seres amados, que cada día me brindaron una sonrisa, un consejo, un regaño o una valiosa lección que me ayudó a madurar en cada aspecto de mi vida. Les agradezco cada minuto que hemos pasado juntos en momentos hermosos, así como en nuestras más grandes tristezas.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, lugares donde pasé años maravillosos llenos de oportunidades para conocer grandes amigos con quienes compartí grandiosas aventuras, así como también de profesores que lograban transmitir con palabras precisas sus conocimientos en el área de su dominio. Gracias por tantos momentos que compartieron conmigo durante mi paso por los pasillos de nuestra universidad.*

*Al Proyecto PAPIIT-DGAPA IA203619 por el financiamiento otorgado para la realización de este proyecto.*

*A mi asesor el doctor José de Jesús Olmos Espejel, por el apoyo que brindó durante estos años en los que trabajamos juntos volviéndose un gran mentor en mi desarrollo como analista, sin su ayuda no habría definido cual es el área que me apasiona y a la cual le dedicaría toda mi vida, pero lo que más le agradezco es la paciencia y confianza que tuvo durante el desarrollo de este proyecto.*

*A la Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez, por la confianza y el tiempo que brindó desde el primer día en que nos embarcamos en un proyecto de investigación y ayudarme a llegar hasta el final.*

*A los miembros del jurado por el tiempo y las observaciones que aportaron para concluir este trabajo.*

*Al Dr. Julio César Morales Mejía de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por su asesoría y apoyo en la toma de las muestras de agua residual provenientes del biorreactor.*

*A la Dra. Irma Gavilán García de la Facultad de Química, U.N.A.M. por su ayuda en la toma de las muestras de agua residual provenientes de la PTAR-C.U.*

*Sin todos ustedes y lo que me ayudaron a comprender en su momento, estoy seguro que no sería el hombre del cual me enorgullezco de ser el día de hoy.*

*¡Muchas Gracias!*

# Índice

Agradecimientos .....	III
Índice.....	V
Índice de figuras.....	VII
Índice de tablas .....	IX
Abreviaturas.....	X
Introducción .....	1
Resumen.....	3
Objetivos.....	5
Capítulo 1. Antecedentes .....	6
1.1 Contaminantes de preocupación emergente.....	6
1.1.1 Filtros UV .....	7
1.2 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR).....	12
1.2.1 Fundamento de la cromatografía de líquidos en fase reversa.....	12
1.2.2 Recubrimiento de las columnas en CLAR de fase reversa.....	12
1.3 Extracción en fase sólida (EFS) .....	14
1.3.1 Características de la EFS .....	14
1.4 Trabajos recientes en la determinación de benzofenonas en agua.....	16
1.5 Errores en la cuantificación de los analitos debidos al efecto matriz.....	21
Capítulo 2. Metodología .....	22
2.1 Reactivos, materiales y equipos .....	22
2.2 Equipo e instrumentación.....	23
2.3 Preparación de soluciones .....	23
2.4 Obtención de las muestras.....	23
2.5 Optimización de la separación cromatográfica .....	26
2.6 Evaluación del desempeño del sistema cromatográfico.....	28
2.7 Optimización de la Extracción en Fase Sólida para muestras de agua potable.....	29

2.7.1 Optimización de la cantidad de adsorbente .....	29
2.7.2 Optimización de la solución de lavado.....	31
2.8 Optimización de la extracción en fase sólida para agua residual.....	31
2.9 Evaluación del efecto matriz .....	32
2.10 Recobro .....	34
2.11 Aplicación del método a muestras de agua residual y/o potable.....	35
Capítulo 3. Resultados y discusión .....	36
3.1 Optimización de la separación cromatográfica .....	36
3.2 Desempeño del sistema cromatográfico.....	40
3.3 Optimización de la EFS para agua potable .....	42
3.4 Optimización de la EFS para agua residual .....	43
3.5 Evaluación del efecto matriz .....	44
3.6 Recobro .....	47
3.7 Aplicación del método a muestras de agua residual y potable.....	49
Capítulo 4. Conclusiones y perspectivas .....	53
4.1 Conclusiones .....	53
4.2 Perspectivas.....	54
Anexo I.....	55
Anexo II .....	58
Referencias.....	59



# Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Ciclo de la disposición de los FUV en el medioambiente (Imagen propia).....	8
<b>Figura 2.</b> Reacción de cloración por procesos oxidativos. Basada en la ruta 1 de Zhang (2021). Imagen propia generada con el software ChemSketch versión 12.01.....	11
<b>Figura 3.</b> Representación general de las fases estacionarias para cromatografía líquida empleadas en el desarrollo de este trabajo. Imagen propia generada con el software ChemSketch versión 12.01. ....	13
<b>Figura 4.</b> Diagrama condensado de los pasos de la EFS (imagen adaptada de Garduño, 2018 y Chemix.org). ....	16
<b>Figura 5.</b> Toma de muestras del biorreactor de la FESC. ....	24
<b>Figura 6.</b> Toma de muestras en la PTAR de C.U. ....	25
<b>Figura 7.</b> Toma de muestra en el canal de Teyahualco.....	25
<b>Figura 8.</b> Sistema de extracción en fase sólida utilizando los filtros de acero de 10 µm. (imagen propia).....	29
<b>Figura 9.</b> Procedimiento para la extracción en fase sólida de muestras fortificadas de agua potable (imagen propia generada con fuentes de Garduño, 2018 y Chemix.org).....	30
<b>Figura 10.</b> Tratamiento que seguir para realizar las extracciones de agua residual (imagen propia generada con fuentes de Garduño, 2018). ....	32
<b>Figura 11.</b> Descripción general de las extracciones para la evaluación del efecto matriz sobre los analitos (imagen propia generada con fuentes de Garduño, 2018). ....	33
<b>Figura 12.</b> Descripción general de las extracciones para la evaluación del recobro de los analitos (imagen propia generada con fuentes de Garduño, 2018). ....	34
<b>Figura 13.</b> Separación con elución isocrática de los analitos a 290 nm.....	36
<b>Figura 14.</b> Comparación de los cromatogramas obtenidos con las diferentes columnas, monitoreando la señal a 290 nm. ....	37
<b>Figura 15.</b> Comparación de los cromatogramas obtenidos con la columna Eclipse XDB-phenyl, a 290 nm con diferentes gradientes.....	38
<b>Figura 16.</b> Comparación entre extractos blanco de las dos matrices estudiadas a 290 nm. ...	44

<b>Figura 17.</b> Efecto matriz en extracto de agua potable a una concentración de 100 ng/mL en la muestra. ....	45
<b>Figura 18.</b> Efecto matriz en extracto de agua residual a una concentración de 500 ng/mL en la muestra. ....	45
<b>Figura 19.</b> Cromatogramas de los posibles interferentes en agua residual a 310 nm. ....	46
<b>Figura 20.</b> Recobro a tres niveles de concentración en agua potable. ....	47
<b>Figura 21.</b> Recobro a tres niveles de concentración en agua residual. ....	48
<b>Figura 22.</b> Comparación de una muestra fortificada de agua residual contra un blanco de agua residual, a 290 nm. ....	49
<b>Figura 23.</b> Comparación de una solución estándar y las muestras comerciales de agua potable a 290 nm. ....	49
<b>Figura 24.</b> Comparación de matrices a 290 nm. ....	50
<b>Figura 25.</b> Comparación de afluentes contra un estándar a 5 mg/L a 290 nm. ....	51
<b>Figura 26.</b> Comparación de efluentes contra un estándar a 5 mg/L a 290 nm. ....	52
<b>Figura 27.</b> Curva de calibración de sulisobenzona a seis niveles de concentración 0.54, 1.09, 5.43, 10.86, 21.73, 54.32 mg/L. ....	55
<b>Figura 28.</b> Curva de calibración de tetrahidroxibenzofenona a seis niveles de concentración 0.56, 1.13, 5.63, 11.25, 22.50, 56.26 mg/L. ....	55
<b>Figura 29.</b> Curva de calibración de trihidroxibenzofenona a seis niveles de concentración 0.54, 1.09, 5.43, 10.86, 21.73, 54.32 mg/L. ....	56
<b>Figura 30.</b> Curva de calibración de hidroxibenzofenona a seis niveles de concentración 0.69, 1.37, 6.86, 13.72, 27.44, 68.60 mg/L. ....	56
<b>Figura 31.</b> Curva de calibración de dihidroxibenzofenona a seis niveles de concentración 0.51, 1.03, 5.15, 10.30, 20.59, 51.48 mg/L. ....	57
<b>Figura 32.</b> Curva de calibración de oxibenzona a seis niveles de concentración 0.55, 1.10, 5.49, 10.98, 21.95, 54.88 mg/L. ....	57

# Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Propiedades fisicoquímicas de los analitos estudiados en este trabajo.....	9
<b>Tabla 2.</b> Publicaciones recientes de análisis de FUV de la familia de las benzofenonas. ....	18
<b>Tabla 3.</b> Proporción de los disolventes para la fase móvil en elución isocrática.....	27
<b>Tabla 4.</b> Gradientes optimizados para la separación de los FUV con diferentes fases estacionarias.....	27
<b>Tabla 5.</b> Gradientes empleados en la separación cromatográfica de las benzofenonas con la columna Eclipse XDB-phenyl. ....	28
<b>Tabla 6.</b> Proporciones de adsorbente y volumen de muestra probados. ....	30
<b>Tabla 7.</b> Concentraciones empleadas para evaluar el efecto matriz considerando un volumen de 100 mL de muestra.....	33
<b>Tabla 8.</b> Gradiente utilizado para la separación de los analitos.....	39
<b>Tabla 9.</b> Tiempo de retención de los FUV con las condiciones óptimas de separación al inyectar 20 µL de una disolución estándar a una concentración de 5 mg/L.....	39
<b>Tabla 10.</b> Parámetros cromatográficos.....	40
<b>Tabla 11.</b> Resultados de los parámetros de validación del sistema cromatográfico CLAR-UV. ....	41
<b>Tabla 12.</b> Recobros obtenidos con las condiciones determinadas. ....	42
<b>Tabla 13.</b> Condiciones de extracción óptimas para el método de EFS en muestras de agua desionizada.....	42
<b>Tabla 14.</b> Condiciones de extracción óptimas para el método de EFS en muestras de agua residual.....	43

# Abreviaturas

PCPs: Productos de cuidado personal

CE: Contaminantes emergentes

PTAR: Planta de tratamiento de aguas residuales

BZ-3: Benzofenona-3/oxibenzona

BZ-1: Benzofenona-1/  
dihidroxibenzofenona

BZ-2: Benzofenona-2  
/tetrahidroxibenzofenona.

BZ-4: Benzofenona-4/sulisobenzona.

THBZ: trihidroxibenzofenona

HBZ: hidroxibenzofenona

FUV: Filtros UV

UVA: Ultravioleta de onda larga

UVB: Ultravioleta de onda media

UVC: Ultravioleta de onda baja

EFS: Extracción en fase sólida

CLAR: Cromatografía de líquidos de alta resolución

MeOH: Metanol

ACN: Acetonitrilo

EtOH: Etanol

ng: Nanogramos

µg: Microgramos

mL: Mililitros

µL: microlitros

C.V.: Coeficiente de variación

L.D.: Límite de detección

L.C.: Límite de cuantificación

V<sub>F</sub>: Volumen final

Ec.: Ecuación

Ác.: Ácido

IMTA: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

UA: unidades de absorbancia

# Introducción

En las últimas décadas el uso de filtros UV en productos de cuidado e higiene personal ha aumentado con el propósito de mitigar las quemaduras en la piel provocadas por la radiación UV. Aunque también se ha implementado su uso como recubrimientos para prolongar la vida útil de algunos objetos expuestos directamente a la luz solar. Debido a esto, diariamente se descargan en aguas domésticas e industriales toneladas de estos compuestos que se han convertido en un problema para el medioambiente y por consecuencia para el ser humano.

Las benzofenonas son un tipo especial de filtros UV debido a las propiedades fisicoquímicas de estas moléculas, ya que son capaces de absorber la radiación UVA y la UVB mitigando los efectos dañinos en la piel como los eritemas, por ello son los compuestos más empleados en la formulación de PCPs en la industria cosmética. La benzofenona-3, prohibida en Palaos como parte de la formulación de PCPs, es uno de los filtros UV que se usa con mayor frecuencia en la fabricación de protectores solares, por consecuente es una de las moléculas más detectadas en muestras medioambientales. Las benzofenonas presentan actividad como supresores endocrinos (WHO, 2012), teniendo relación directa con problemas para la reproducción de organismos acuáticos e incluso con el cáncer de mama en seres humanos.

Estas sustancias presentan un reto, dado que al ser introducidas en el medioambiente pueden acumularse en sedimentos y en tejidos de animales acuáticos; así mismo, pueden extenderse en aguas subterráneas, superficiales y residuales. Por lo tanto, el método desarrollado en el presente trabajo permite identificar y cuantificar benzofenonas empleando la EFS para pre-concentrar muestras de diferentes tipos de agua hasta niveles de las partes por billón, en las cuáles se han reportado.

En el capítulo uno se presentan los antecedentes teóricos del presente trabajo, las propiedades fisicoquímicas de los analitos estudiados, el tipo de muestra a utilizar, los fundamentos de las técnicas de extracción y análisis empleadas, así como también un breve resumen de las diferentes publicaciones que han estudiado este tipo de compuestos con anterioridad.

En el capítulo dos se describe la optimización de las condiciones experimentales de extracción y análisis de los FUV, y a su vez, las condiciones para la obtención de las muestras de agua potable y residual.

En el capítulo tres se presentan y discuten los resultados de la investigación, desde la optimización de la separación de los FUV hasta la aplicación de las condiciones óptimas del método EFS-CLAR en muestras de agua.

En el capítulo cuatro se presentan las conclusiones y perspectivas que se tienen con los resultados obtenidos en este trabajo.

## Resumen

Los productos de higiene y cuidado personal que se usan diariamente, como jabones, lociones, desodorantes y medicamentos, son introducidos al medioambiente a través de efluentes de aguas urbanas. Muchos de estos productos contienen FUV con el fin de reducir los daños provocados por la radiación solar. El problema de este tipo de sustancias es que tienen la capacidad de afectar la salud reproductiva de animales acuáticos, así como posiblemente la salud de los seres humanos.

Dado que las plantas de tratamiento de aguas residuales no son capaces de retener ni de eliminar eficientemente este tipo de compuestos, además de que no se les considera entre los parámetros de calidad del agua, se requiere de métodos analíticos capaces de determinar estos compuestos a niveles trazas y en matrices complejas como lo son las medioambientales. Entre los FUV que se estudiaron en el presente trabajo se encuentra la oxibenzona (BZ-3), compuesto utilizado con frecuencia en la formulación de PCPs por lo que su detección en estudios medioambientales resulta común.

Se desarrolló un método por Extracción en Fase Sólida (EFS) seguida del análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) con detección UV/VIS para la cuantificación de FUV en agua potable y agua residual. La EFS se realizó como un paso previo al análisis cromatográfico, utilizando cartuchos de prolipropileno de 6 mL. Para ello se probaron dos cantidades de adsorbente sólido C18: 200 mg y 400 mg en la optimización de la extracción, para estas cantidades el volumen óptimo para la elución de los analitos fue de 1 mL de metanol.

Por otro lado, en el método óptimo para la separación cromatográfica de los analitos, la fase móvil consiste de una mezcla de metanol grado HPLC y agua + ácido acético 0.05 % V/V. El gradiente de elución empieza con 45 % de metanol, aumentando a 60 % en 5 minutos, después, aumentando hasta llegar a una composición de 80 % a los 17 minutos, manteniendo constante este porcentaje de disolvente orgánico durante 3 minutos. Finalmente, se aplica un tiempo de equilibrio de 6 minutos, obteniendo un tiempo total de estudio de 26 minutos por muestra.

Este método alcanzó una buena sensibilidad obteniendo límites de detección y de cuantificación entre 10 y 100  $\mu\text{g/L}$  y recobros entre 60-110 % para la mayoría de los analitos en agua potable, así como 20-103 % en agua residual.

En contraste, los recobros obtenidos para la THBZ en agua potable y en agua residual fueron menores al 30 %.

De manera general, los analitos no fueron identificados en las muestras de agua potable comercial y solo la BZ-3 y la BZ-2 fueron identificadas en los extractos de agua residual.



# Objetivos

## Objetivo general.

- Desarrollar un método para la extracción y análisis de seis contaminantes de preocupación emergente del grupo de las benzofenonas (sulisobenzona, tetrahidroxibenzofenona, trihidroxibenzofenona, hidroxibenzofenona, dihidroxibenzofenona y oxibenzona) a niveles traza mediante el uso de la extracción en fase sólida y la cromatografía de líquidos de alta resolución con detección UV que sea aplicado a muestras de agua potable y residual del área metropolitana.

## Objetivos particulares.

- Optimizar la separación cromatográfica de los analitos, evaluando en función del tiempo de análisis los parámetros de resolución.
- Evaluar el desempeño del sistema cromatográfico mediante la obtención de la linealidad, precisión (en función de la repetibilidad), límites de detección y límites de cuantificación.
- Establecer las condiciones óptimas de extracción de los analitos en muestras de agua potable evaluando la cantidad de adsorbente sólido, el volumen de muestra y el volumen de disolvente de elución.
- Determinar las condiciones óptimas de extracción de los analitos en muestras de agua residual evaluando el volumen y tipo de muestra (afluente y efluente).
- Evaluar el desempeño del método de EFS-CLAR mediante la obtención de la linealidad, la precisión (en función de la repetibilidad), el efecto matriz y recobro, así como los límites de detección y límites de cuantificación.
- El método desarrollado se probará en un escenario real, analizando muestras de: a) agua residual (afluente y efluente) obtenidas de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Cerro del Agua ubicada en el campus de Ciudad Universitaria, b) agua residual procedentes de un biorreactor de la FES Cuautitlán y c) agua potable provenientes de dos purificadoras ubicadas en los municipios del Edo. Méx., Tultepec y Cuautitlán Izcalli.

# Capítulo 1. Antecedentes

La mala disposición de residuos ha provocado que en los últimos años diferentes contaminantes lleguen a los cuerpos de aguas superficiales y acuíferos, desde los vertederos al aire libre hasta la liberación de aguas residuales del tipo urbano.

Compuestos como agroquímicos, efluentes médicos, aguas pluviales, desechos del metabolismo humano, así como productos de cuidado personal, entre otros, conforman el afluente que ingresa en las plantas de tratamiento de aguas diariamente. Debido a la gran estabilidad de algunos de estos contaminantes se considera que las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) no son capaces de retener y/o eliminar estos productos, incluso algunos de estos compuestos al ser sometidos a procesos como la cloración pueden transformarse en subproductos que presentan una toxicidad ambiental mayor comparada con el compuesto original (Ramos, 2019; Yu, 2017; Zhang, 2021).

## 1.1 Contaminantes de preocupación emergente

Entre todos los contaminantes que son expulsados diariamente en las aguas residuales domésticas e industriales destacan los contaminantes emergentes (CE). Estos contaminantes han sido escasamente estudiados como parte de los parámetros para determinar si un tipo de agua es adecuada para el consumo humano o recreativo, y aún no se conocen todas las consecuencias que presentan en ecosistemas acuáticos (Archer, 2017; Celeiro, 2020; Gago-Ferrero, 2015; Giokas, 2007; Jurado, 2014; Miranda, 2015; Moreta, 2011; O'Malley, 2020; Ocaña, 2018; Olmos, 2020; Petrie, 2016).

Los CE forman parte de la composición de diversos productos de cuidado personal, así como agroquímicos, efluentes médicos y antibióticos que tienen como destino final el alcantarillado público. El Instituto Mexicano en Tecnología del Agua (IMTA) brinda la siguiente definición para estos compuestos:

*“Como contaminante emergente se entiende **todo contaminante previamente desconocido o no reconocido como tal**, cuya presencia en el medioambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma...”* (IMTA, 2018).

Estos compuestos han tomado gran relevancia dado que no se tiene mucha información acerca de su presencia e impacto en el medioambiente, por ello no se han considerado como parte de los parámetros para determinar si un cuerpo de agua es apto para consumo humano o para uso recreativo.

### **1.1.1 Filtros UV**

Entre los compuestos utilizados por la industria química que son considerados CE se encuentran los filtros UV (FUV), compuestos orgánicos que se utilizan como materia prima en productos de cuidado personal (PCPs), ya que son capaces de reducir los efectos de las quemaduras solares en la piel (Wilkinson, 1990), dado que pueden absorber entre un 85-100 % de la radiación ultravioleta dentro del intervalo de 290-360 nm.

Los compuestos como las benzofenonas cumplen con las propiedades necesarias para fungir como un filtro solar ya que presentan las siguientes características:

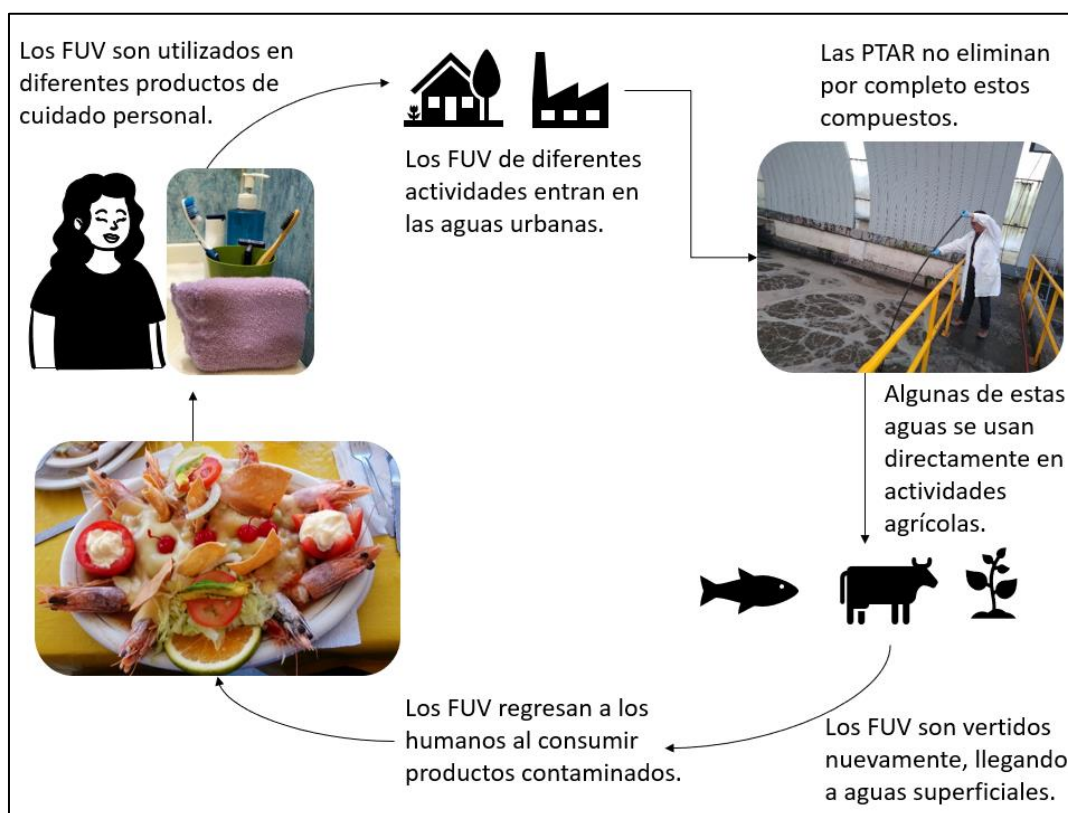
- Tienen la capacidad de absorber la radiación solar en el intervalo 290-320 nm sin descomponerse.
- No son volátiles.
- Son resistentes al agua y al sudor.

Si bien, estos compuestos resultan benéficos al evitar quemaduras dérmicas, hay estudios que mencionan a las benzofenonas como sustancias químicas que actúan como disruptores endocrinos. Este tipo de compuestos son definidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (EPA, por sus siglas en inglés) como sustancias externas que interfieren en la síntesis, segregación y eliminación natural de hormonas provocando efectos adversos en la salud de los organismos, así como en su descendencia (Geyer, 2005; Imamović, 2022; O'Malley, 2020; Zhang, 2021). Del mismo modo, estos estudios han señalado que los FUV son persistentes en el medioambiente. A pesar de ello, estos compuestos siguen formando parte de la composición de diferentes productos de cuidado personal como lo son cremas, perfumes, champús, entre otros, por lo que su liberación en aguas domésticas es común.

Lo anterior ha despertado el interés de los investigadores en la búsqueda de metodologías analíticas de monitoreo eficientes y económicas para determinar a estos compuestos en diferentes matrices ambientales, siendo el agua una de las que comúnmente se estudian

(Archer, 2017; Molins-Delgado, 2017; O'Malley, 2020; Ramos, 2019). Por lo tanto, el desarrollo de una metodología con la capacidad de extraer y analizar CE a niveles traza en muestras de agua potable, tanto como en agua residual, sería de gran utilidad ya que las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) no consideran a los CE como un parámetro a medir para la calidad del agua (IMTA, 2018). De la misma manera, estas metodologías podrían ser utilizadas para aguas que han sido sometidas a un tratamiento, aguas recreativas, aguas potables o para su uso como aguas de riego, surgiendo un área de oportunidad en el campo de la investigación.

Algunos de los analitos, como la benzofenona-3, han sido monitoreados en sedimentos, aguas superficiales y tejido de peces, por lo tanto, puede existir una vía de exposición por el consumo de alguno de estos productos contaminados, en la **Figura 1** se muestra el ciclo que los FUV pueden presentar en el ecosistema (Archer, 2017; León, 2018; Molins-Delgado, 2017; O'Malley, 2020; Ocaña, 2018; Olmos, 2020; Ramos, 2019; Wu, 2018).

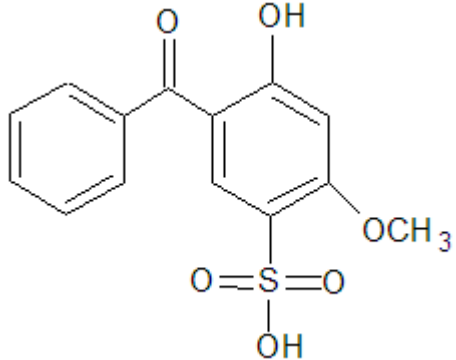
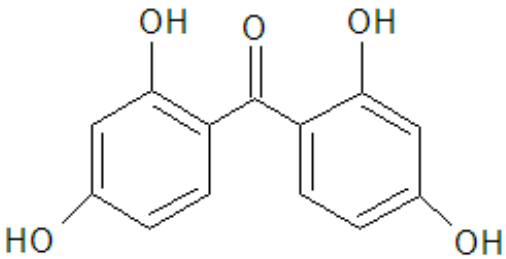
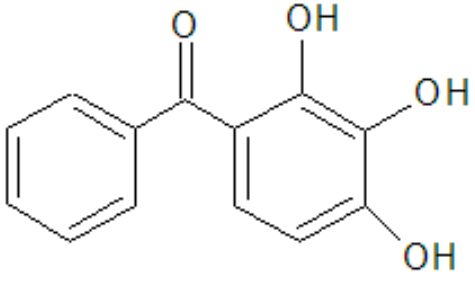


**Figura 1.** Ciclo de la disposición de los FUV en el medioambiente (Imagen propia).

Los filtros UV fueron reportados en muestras ambientales desde 1980 (Giokas, 2007), pero en ese momento no se relacionaron con los productos de cuidado personal. En diferentes estudios se ha reportado sobre las consecuencias que tienen los compuestos de la familia de las

benzofenonas en los ecosistemas y fauna. En la **Tabla 1** se pueden observar las propiedades fisicoquímicas, estructura molecular y nivel de toxicidad en los seres vivos para cada analito estudiado en este trabajo.

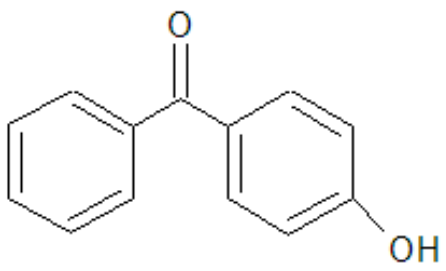
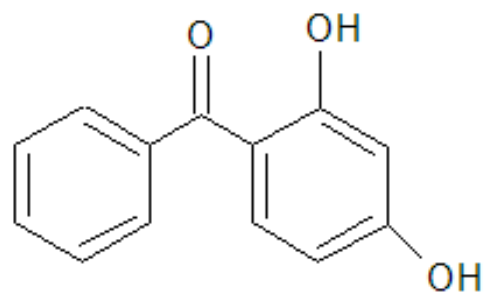
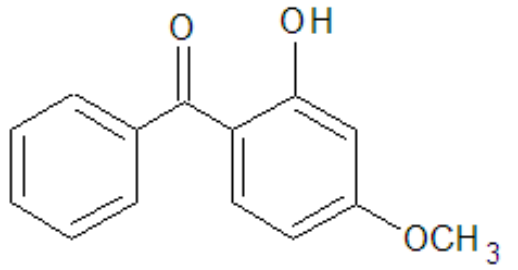
**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de los analitos estudiados en este trabajo.

Nombre(s)	<b>Ác. 5-benzoil-4-hidroxi-2-metoxi-benzen sulfónico.</b> <b>HMBS, Sulisobenzona.</b> <b>Benzofenona-4. BZ-4</b>	Estructura
CAS Fórmula molecular Masa molar log P Constante(s) de disociación Solubilidad Toxicidad	4065-45-6 $C_{14}H_{12}O_6S$ 308.31 g/mol 2.2 $pka_1(\text{ác. Sulfónico}) = -2.4$ ; $pka_2 = 7.6$ Poco soluble en MeOH, agua, EtOH y acetato de etilo. T; DE	 <p>Referencias: [2, 19, 22, 27, 40, 45, 62, 64]</p>
Nombre(s)	<b>2,2',4,4'-</b> <b>tetrahidroxibenzofenona.</b> <b>Benzofenona-2. BZ-2</b>	Estructura
CAS Fórmula molecular Masa molar log P Constante(s) de disociación Solubilidad Toxicidad	131-55-5 $C_{13}H_{10}O_5$ 246.21 g/mol 2.4 $pka_1 = 7.1$ ; $pka_2 = 7.9$ Muy soluble en acetona, éter etílico, EtOH. Poco soluble en agua. T; DE	 <p>Referencias: [19, 22, 27, 41, 62]</p>
Nombre(s)	<b>2,3,4-</b> <b>trihidroxibenzofenona.</b> <b>THBZ</b>	Estructura
CAS Fórmula molecular Masa molar log P Constante(s) de disociación Solubilidad Toxicidad	1143-72-2 $C_{13}H_{10}O_4$ 230.22 g/mol 2.8 $pka_1 = 7.1$ Ligeramente soluble en EtOH. Poco soluble en agua. T	 <p>Referencias: [27, 42, 45, 62]</p>

Donde: T= tóxico; M= mutagénico; DE= Disruptor endocrino.

Estructuras generadas con el software ChemSketch versión 12.01.

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de los analitos analizados en este trabajo (continuación).

Nombre(s)	<b>4-hidroxibenzofenona. HBZ</b>	<b>Estructura</b>
CAS Fórmula molecular Masa molar log P Solubilidad  Toxicidad	1137-42-4 C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> 198.22 g/mol 3.1 Ligeramente soluble en MeOH y cloroformo. Insoluble en agua.  T; M; DE	  Referencias: [19, 22, 27, 39, 62]
Nombre(s)	<b>2,4-dihidroxibenzofenona. Benzofenona-1. BZ-1</b>	<b>Estructura</b>
CAS Fórmula molecular Masa molar log P Constante(s) de disociación  Solubilidad  Toxicidad	131-56-6 C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> 214.22 g/mol 3.2 pka <sub>1</sub> (ác. Sulfónico) = 7.1; pka <sub>2</sub> = 8 Soluble en EtOH, MeOH, éter, ácido acético glacial y acetato de etilo.  DE	  Referencias: [19, 22, 27, 38, 45, 62, 64]
Nombre(s)	<b>Oxibenzona. Benzofenona-3. BZ-3</b>	<b>Estructura</b>
CAS Fórmula molecular Masa molar log P Constante(s) de disociación Solubilidad  Toxicidad	131-57-7 C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> 228.24. g/mol 3.5 pka <sub>1</sub> = 9.5 En agua a 25 °C: 68.56 mg/L  T; DE	  Referencias: [2, 4, 19, 22, 27, 28, 35, 37, 45, 62, 64]

Donde: T= tóxico; M= mutagénico; DE= Disruptor endocrino.

Estructuras generadas con el software ChemSketch Versión 12.01.

A nivel industrial, estos productos son utilizados como aditivo de alimentos (BZ-3), cosméticos (BZ-2, BZ-1, BZ-3), cremas para afeitar (BZ-4, BZ-2, BZ-1), perfumes (BZ-2), medicamentos (BZ-4, BZ-1), productos para remover uñas artificiales (BZ-1), recubrimientos de materiales (BZ-4, BZ-2, BZ-3), jabones (BZ-2, BZ-1), aromatizantes (BZ-3), intermediarios de reacción (HBZ), resinas (THBZ), agroquímicos (BZ-4), pero más comúnmente como protectores solares

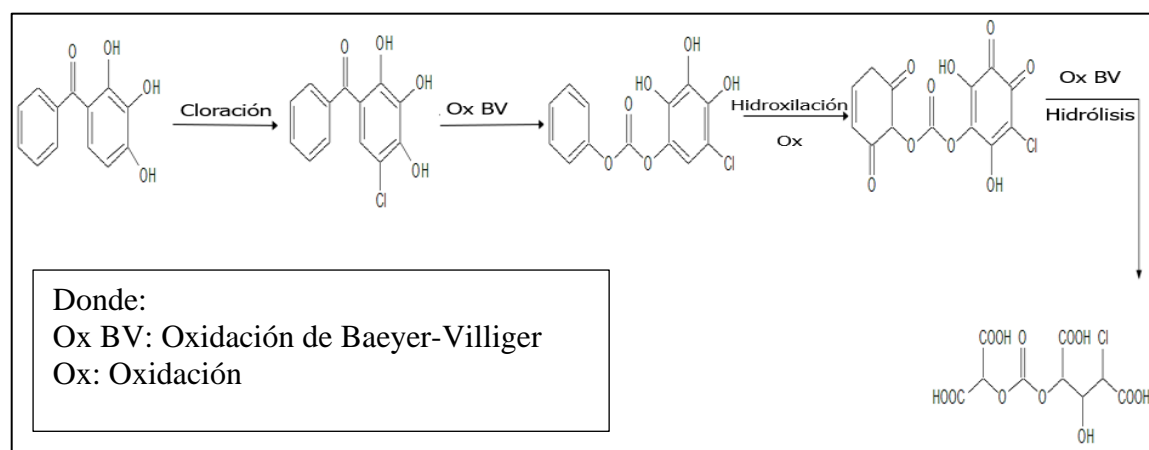
(BZ-1, BZ-3). (Archer, 2017; Celeiro, 2020; Imamović, 2022; Jurado, 2014; Liu, 2014; Locatelli, 2019; Molins-Delgado, 2017; National Center for Biotechnology Information, 2020; O'Malley, 2020; Wu, 2018; Yu, 2017)

Para continuar, se ha reportado que la THBZ y la BZ-2 presentan genotoxicidad en *Salmonella Typhimurium*, a su vez la BF-4 interfiere en la transcripción de genes de los peces cebra, además de que la BF-1 tiene relación con la presencia de endometriosis, así como a la BF-3 se le asocia con la proliferación de cáncer de mama en humanos (Yu, 2017).

Otra consecuencia a la salud que tienen los filtros UV derivados de las benzofenonas, como lo reportó Locatelli (2019, p. 41), es que estos son absorbidos por la piel uniéndose a las proteínas del plasma, como consecuencia son transportados por el sistema circulatorio para después ser metabolizados por el hígado y finalmente ser desechados a través de la orina y/o debido a que son lipofílicos pueden bioacumularse en el organismo.

Como se ha mencionado con anterioridad las benzofenonas pueden verse afectadas por los procesos de cloración de una PTAR, además de que pueden sufrir de procesos oxidativos propiciados por la radiación UV (Yu, 2017; Zhang, 2021). Esto lo describe la reacción de la

**Figura 2.**



**Figura 2.** Reacción de cloración por procesos oxidativos. Basada en la ruta 1 de Zhang (2021). Imagen propia generada con el software ChemSketch versión 12.01.

El producto final de este tipo de reacciones que pueden llegar a sufrir las benzofenonas da como resultado sustancias con una mayor toxicidad que el producto original (Yu, 2017; Zhang, 2021).

## **1.2 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR)**

La cromatografía es una técnica analítica de separación utilizada y popularizada por la industria química, ya que permite analizar y separar varios componentes de una mezcla compleja. Se puede definir como: *“técnica en la que los componentes de una mezcla se separan basándose sobre diferencias de las velocidades a las cuales son acarreados por una fase móvil gaseosa o líquida a través de una fase estacionaria fija”* (Skoog, 2015).

La cromatografía de líquidos de alta resolución tuvo su auge en la década de los años 70's dado que el 85 % de los compuestos de interés industrial no son volátiles, o son lo suficientemente estables para ser analizados por cromatografía de gases (Christ, 2009), por lo cual es uno de los métodos más utilizados a nivel industrial y académico.

### **1.2.1 Fundamento de la cromatografía de líquidos en fase reversa**

En este trabajo se utilizó la cromatografía en fase reversa, que a grandes rasgos se lleva a cabo con una fase móvil polar y la fase estacionaria es apolar, lo cual le brinda una ventaja al analizar compuestos orgánicos neutros, polares y no ionizados, como lo son muchos compuestos orgánicos que poseen una parte hidrofóbica en su molécula a través de la cual se produce la interacción (Polo, 2015; Skoog, 2015).

Dada la naturaleza de los analitos, se puede predecir la retención que tendrán en una separación por fase reversa tomando en cuenta que: *“a) a menor solubilidad en agua y mayor contenido de carbonos en la molécula, mayor será la retención, b) los solutos con cadenas ramificadas se retienen menos que sus isómeros sin ramificar, c) la insaturación disminuye la retención y d) las moléculas polares neutras se retienen menos que las apolares”* (Polo, 2015).

### **1.2.2 Recubrimiento de las columnas en CLAR de fase reversa**

De manera general, las fases estacionarias se componen de una estructura de sílice a la que se le agrega mediante una reacción un grupo funcional, el cual determina la polaridad de la fase estacionaria (Agilent Technology, 2007; Nollet, 2005; Polo, 2015; Skoog, 2015).



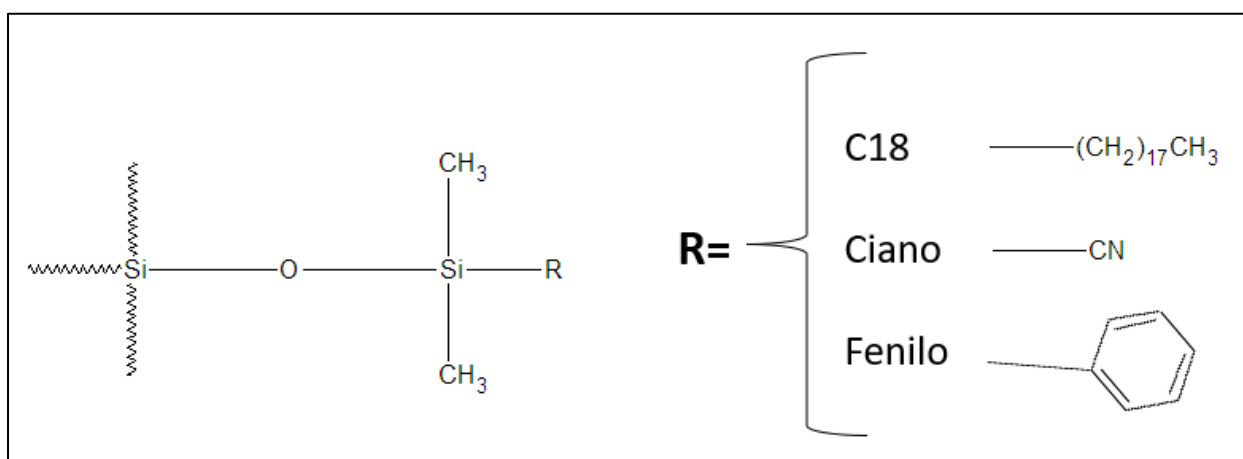
En este trabajo se hablará solo de los recubrimientos Octadecilsilano, Ciano y Fenilo ya que fueron los evaluados para el desarrollo del método analítico.

Las columnas enlazadas con octadecilsilano (C18) ligado químicamente a partículas de sílice porosa, que tienen tamaños entre de 1.5 a 10.0  $\mu\text{m}$  de diámetro, destacan por ser de las más utilizadas en los estudios dada su versatilidad. El mecanismo primario de interacción es hidrofóbico (Polo, 2015).

Otro ejemplo de recubrimiento es la fase enlazada ciano donde grupos nitrilo se ligan químicamente a partículas de sílice porosa, de 3 a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro. Este tipo de columnas son menos polares, y se considera del tipo de fase normal, pero utiliza disolventes de fase reversa (Christ, 2009).

Finalmente, las columnas enlazadas con un grupo fenilo, con tamaño de 1.5 a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro, permiten la separación de moléculas a través de un mecanismo primario de interacción que se debe a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  (Polo, 2015).

En la **Figura 3**, se muestra una representación de los tres recubrimientos anteriores, donde R puede ser cualquiera de los grupos funcionales C18, ciano o fenilo (Nollet, 2005; Polo, 2015).



**Figura 3.** Representación general de las fases estacionarias para cromatografía líquida empleadas en el desarrollo de este trabajo. Imagen propia generada con el software ChemSketch versión 12.01.

Debido a que los FUV no presentan fluorescencia, ni propiedades electroquímicas, pero tienen una gran capacidad para absorber en una parte de la región UV (Locatelli, 2019), esto quiere decir que son capaces de absorber en la región ultravioleta, la técnica ideal para el análisis de estos compuestos es la cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) dado que la

mayoría de estos compuestos tiene puntos de ebullición elevados, dicho de otro modo, no pueden ser analizados por cromatografía de gases debido a que esta técnica de análisis es aplicada a compuestos con puntos de ebullición menores a 250 °C y, además, los analitos poseen coeficientes de absorptividad elevados lo cual aumenta su sensibilidad en su análisis espectrofotométrico al utilizar un detector UV.

Las concentraciones de este tipo de analitos en el ambiente están en el orden de los ng/L a los µg/L en muestras de agua, por lo cual se debe realizar un paso previo de concentración antes de realizar el análisis cromatográfico (Yu, 2017).

### **1.3 Extracción en fase sólida (EFS)**

La extracción en fase sólida (EFS) es una técnica de preparación y concentración de muestras que cuenta con una fase estacionaria sólida en donde se realiza la retención de los compuestos de interés, además de una elución causada por un disolvente afín a ellos (Moldoveanu, 2015).

Esta técnica posee varias ventajas ya que extrae y pre-concentra a los analitos, además limpia el extracto cuando la elección de disolventes y adsorbente sólido es adecuada, reduciendo las interferencias en la matriz.

#### **1.3.1 Características de la EFS**

La EFS en su modo tradicional requiere de un cartucho para soportar al adsorbente sólido, este puede contener entre 50 mg y hasta 10 g de adsorbente, así como de un *frit* para evitar que se fugue el material de soporte. La elución de los analitos se puede realizar por gravedad o asistida por vacío (Moldoveanu, 2015).

A continuación, se describen e ilustran en la **Figura 4** los seis pasos generales de la EFS:

##### *I. Empaque del cartucho.*

La masa medida del agente adsorbente es transferida y empacada en un cartucho para EFS con un *frit* en el fondo, el agente adsorbente se cubre con otro *frit* y se comprime con un émbolo. Durante este proceso se debe evitar la formación de espacios vacíos en la columna, así como compactar en exceso el material ya que se requiere de una estructura porosa que permita mayor contacto entre el disolvente de extracción y los analitos.

## *II. Activación del cartucho.*

Para continuar se requiere que el agente adsorbente sea preparado para la retención de los analitos, como se mencionó con anterioridad se necesita de un contacto entre la estructura porosa y la muestra, para ello se emplea un disolvente fuerte, y de alta pureza, capaz de preparar al material de soporte.

## *III. Acondicionamiento el cartucho.*

Después de la activación, se necesita acondicionar el adsorbente con un disolvente que posee una fuerza similar a la de la muestra problema, con el propósito de preparar el material para la retención de los analitos.

## *IV. Carga de la muestra.*

Se hace pasar por el cartucho la muestra que contiene los analitos, estos se retienen en la fase sólida mientras que el resto de la matriz pasa a los residuos.

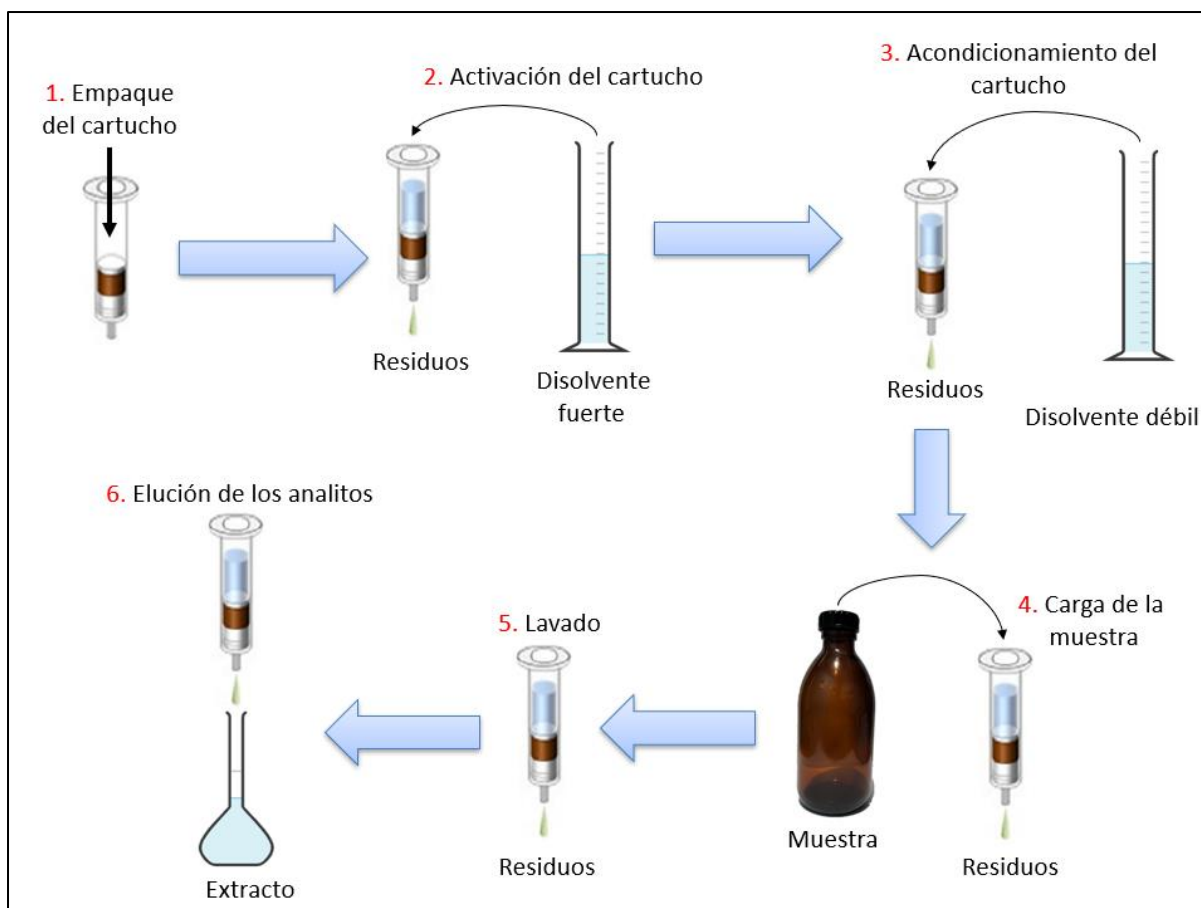
## *V. Lavado.*

Para eliminar compuestos que puedan interferir en la medición se hace pasar un disolvente o una secuencia de disolventes débiles, propiciando que los compuestos de interés se mantengan adsorbidos en la fase estacionaria.

## *VI. Elución de los analitos.*

Con el fin de extraer los compuestos de interés adsorbidos en la superficie del material poroso, se hace pasar a través del cartucho un disolvente fuerte tratando de obtener un extracto con el menor volumen posible, pero que permita altos rendimientos de extracción (Simpson, 2000).

La EFS tiene varias ventajas sobre las técnicas clásicas como la extracción líquido-líquido, pero principalmente disminuye el volumen de disolventes orgánicos utilizados y por lo tanto minimiza la generación de residuos (León, 2018; Skoog, 2015).



**Figura 4.** Diagrama condensado de los pasos de la EFS (imagen adaptada de Garduño, 2018 y Chemix.org).

## 1.4 Trabajos recientes en la determinación de benzofenonas en agua

En la **Tabla 2** se presenta el resumen de las metodologías de análisis de FUV en matrices acuosas. Diversos analistas han realizado estudios para conocer qué tan disponibles se encuentran los CE en el medioambiente, cabe resaltar que muchos abordan muestreos de agua potable, otros trabajan únicamente con aguas residuales y algunos incluso estudian muestras aún más complejas como lo son lodos activos, sedimentos, y tejidos animales.

El volumen de muestreo reportado varía entre 1 y 500 mL, dependiendo de la técnica de extracción y la muestra. Entre los métodos de extracción, el más empleado es la EFS. Aunque debido a la complejidad de las muestras, se emplean previamente técnicas como la sedimentación y la centrifugación para reducir la cantidad de partículas suspendidas presentes

en las muestras antes de ser cargadas a los cartuchos de EFS (Archer, 2017; Molins-Delgado, 2017; Petrie, 2016; Wang, 2017; Wu, 2018)

Del mismo modo, es notorio que, entre los analitos más comúnmente detectados en muestras ambientales se encuentran la BZ-3, BZ-4, BZ-2 y BZ-1. Con menor frecuencia se han reportado metodologías para determinar HBZ y THBZ. Dichos métodos son capaces de monitorear estos analitos en aguas superficiales, aguas subterráneas y en aguas residuales. Por otro lado, algunos evalúan la capacidad que tiene una PTAR para remover los FUV (Archer, 2017; O'Malley, 2020; Petrie, 2016; Wang, 2017).

Además, si hablamos de las técnicas de análisis, se observa un dominio de la cromatografía de líquidos, con pocos estudios aplicando la cromatografía de gases. Uno de los sistemas comúnmente empleados es la cromatografía de líquidos acoplado a espectrometría de masas (CLAR-EM). Con estas metodologías se pueden observar recobros entre los 80-170 %; con límites de cuantificación y de detección en el rango de los ng/L hasta µg/L. Sin embargo, la THBZ produce recobros bajos y altos porcentajes de efecto matriz a pesar de no ser una sustancia tan polar ( $\log p=2.8$ ), esto fue reportado por Petrie (2016) y Tarazona (2015).

**Tabla 2.** Publicaciones recientes de análisis de FUV de la familia de las benzofenonas.

<b>Autor (año)</b>	<b>Muestra (Volumen)</b>	<b>Analitos</b>	<b>Método de extracción</b>	<b>Método de análisis</b>	<b>Recobros (%)</b>	<b>L.C. L.D.</b>
Archer, E. (2017)	Aguas superficiales, afluentes y efluentes de PTAR.  (50 mL)	BZ-1; BZ-3; BZ-4	EFS	UCLAR- Tándem	39-164 %	N/R  N/R
Celerio, M. (2020)	Agua de río, lago, mar y de una piscina.  (20 mL)	BZ-3	Extracción por adsorción en sol- gel	CG-Tándem	90 %	N/R 4.5 ng/L
Li, W. (2007)	Aguas superficiales, agua de río, agua proveniente de PTAR, agua de la llave.  (1 mL)	BZ-1; BZ-3	Micro extracción dispersiva liquido-líquido asistida de microondas	UCLAR- Tándem	94-103 %	1.84-5.93 ng/L 0.54-1.79 ng/L

**Tabla 2.** Publicaciones recientes de análisis de FUV de la familia de las benzofenonas (continuación).

Molins-Delgado, D. (2017)	Aguas superficiales, afluentes y efluentes de PTAR. (25 mL)	BZ-1; BZ-3; BZ-4; HBZ.	EFS	CLAR-Tándem	30-102 %	3.3-30 ng/L 0.7-9.0 ng/L
O'Mally, E. (2020)	Afluente y efluente de PTAR (400 mL)	BZ-1; BZ-3; BZ-4	Filtración	UCLAR-Tándem	87-97 %	0.13-0.55 µg/L 0.10-0.49 µg/L
Petrie, B. (2016)	Aguas superficiales, afluentes y efluentes de PTAR. (50 mL agua residual y 100 mL agua superficial)	BZ-1; BZ-2; BZ-3; BZ-4	EFS	UCLAR-Tándem	98-107 %	0.77-13.22 µg/L 0.15-7.83 µg/L
Suárez, R. (2016)	Agua superficial de mar, agua de piscinas privadas. (3.5 mL)	BZ-3	Micro extracción dispersiva líquido-líquido asistida de agitación magnética en línea	CLAR-UV	92 %	0.62 µg/L 0.18 µg/L

**Tabla 2.** Publicaciones recientes de análisis de FUV de la familia de las benzofenonas (continuación).

Tarazona, I. (2015)	Agua de mar (5 mL)	BZ-1; BZ-3; THBZ	Micro extracción dispersiva líquido-líquido	CG-EM (derivatización previa)	65-169 %	108-168 ng/L 32-50 ng/L
Wang, W. (2017)	Afluentes y efluentes de PTAR. (100 mL agua residual)	BZ-1; BZ-3; HBZ	EFS	CLAR-Tándem	83-95 %	0.25-0.5 ng/L 0.05-0-1 ng/L
Wu, M. (2018)	Aguas superficiales, afluentes y efluentes de PTAR. (200 mL agua residual y 400 mL agua superficial)	Benzofenona; BZ-1; BZ-2; BZ-3; BZ-4; THBZ; HBZ	EFS	CLAR-Tándem	71-121 %	0.48-1.69 ng/L 0.14-0.51 ng/L

EFS: Extracción en fase sólida.

EFS-CLAR-Tándem: Extracción en fase sólida acoplada a cromatografía de líquidos con detección de espectrometría de masas.

CG-EM: Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en Tándem.

CLAR-EM: Cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas en Tándem.

UCLAR: Cromatografía de Líquidos de Ultra Alta Resolución.

N/R: No reportado.



## 1.5 Errores en la cuantificación de los analitos debidos al efecto matriz

Zhou (2017) menciona que el efecto matriz es toda variación (incremento o supresión) en la señal analítica provocada por el medio químico comparado contra una señal de referencia, la cual, comúnmente es la solución estándar.

Dada la naturaleza de la muestra, las interacciones de los analitos entre sí y con la matriz, diversas técnicas de preparación como parte del tratamiento de la muestra pueden disminuir de manera significativa el efecto matriz.

Existen diferentes métodos para evaluar el efecto de la matriz sobre la señal de un analito en la muestra comparada con la señal del mismo analito en una disolución estándar.

Por ejemplo, después de la extracción se puede usar la *ecuación 1*:

$$\text{Efecto matriz} = \frac{A-B}{B} * 100 \dots\dots\dots \text{Ec. 1}$$

Donde:

A= Área del analito en el extracto con matriz.

B= Área del analito en la disolución estándar.

Si el cálculo del efecto matriz de la *ecuación 1* esta entre -20 % y 20 % se considera que no hay efecto matriz. Si el efecto matriz es mayor a 20 % (aumento en la señal) se considera que hay un efecto matriz positivo y si el resultado es menor a -20 % (supresión de la señal) hay un efecto matriz negativo (Leito, 2016; Mohammed, 2020; Zhou, 2017).

En diversos métodos analíticos, para determinar contaminantes emergentes se ha observado una variación en la señal analítica debido al medio del cual proviene la muestra, por lo que es recomendable que cuando se esté desarrollando, validando o aplicando un método cromatográfico se evalúe el efecto matriz.

# Capítulo 2. Metodología

## 2.1 Reactivos, materiales y equipos

- Metanol grado cromatográfico marca *tecsiquim*.
- Acetonitrilo grado cromatográfico marca *tecsiquim*.
- Agua desionizada.
- Ácido acético glacial grado analítico marca *J.T. Baker*.
- Estándares de 4-hidroxibenzofenona, 2,4-dihidroxibenzofenona, 2,4,3-trihidroxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, oxibenzona y sulisobenzona todos marca *Sigma Aldrich*.
- Adsorbente C18 marca *Agilent Technologies*.
- Cartuchos de polipropileno de 6 mL para EFS y *frits* de teflón marca *Agilent Technologies*.
- Matraz kitasato de 1 L con tapón de caucho #8.
- Micropipeta de volumen variable de 100-1000  $\mu\text{L}$  marca *Science MED*.
- Micropipeta de volumen variable de 20-100  $\mu\text{L}$  marca *Science MED*.
- Soporte universal con pinzas y nuez.
- Vaso de precipitado de 30, 50, 100 y 500 mL.
- Matraz aforado de 1, 2, 5, 10 y 25 mL.
- Probeta de 10, 250 y 500 mL.
- Tubos para centrífuga de 50 mL.
- Sistema de filtración *Millipore*.
- Acrodisco de nylon de 0.45  $\mu\text{m}$  marca *SUPELCO*.
- Caja de vacío para EFS marca *SUPELCO*.
- Membranas de celulosa con poro de 3  $\mu\text{m}$  marca *Whatman*.
- Filtros de acero inoxidable con poro de 10  $\mu\text{m}$ .
- Papel filtro de poro fino marca *Whatman*.
- Baño de ultrasonido marca *Branson* modelo 2510E-MT.
- Balanza electrónica de precisión modelo VE-5003, marca *VELAB*.
- Centrífuga marca *VELAB PRIME* modelo *Pro-8M*.

## 2.2 Equipo e instrumentación

Se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución de la marca *Waters* conformado por:

- Bomba binaria modelo 1525.
- Detector UV modelo 2487.
- Automuestreador modelo 717 plus.
- Software Breeze 2.

También se empleó una columna Eclipse XDB-phenyl de 150 mm de largo, 4.6 mm de diámetro interno y diámetro de partícula de 3.5  $\mu\text{m}$  marca *Agilent*.

## 2.3 Preparación de soluciones

Se preparó una solución stock conteniendo a cada analito: sulisobenzona, tetrahidroxibenzofenona, trihidroxibenzofenona, hidroxibenzofenona, dihidroxibenzofenona y oxibenzona a una concentración individual de 1000 mg/L disueltos en metanol grado cromatográfico. A partir de esta solución se prepararon las soluciones de trabajo a diferentes concentraciones, mismas que se mantuvieron en refrigeración (4 °C).

## 2.4 Obtención de las muestras

Las muestras utilizadas fueron:

- I. Agua potable obtenida en el mes de agosto del 2021 de las tomas de agua de la FES Cuautitlán, Edo. Méx. A su vez, en el mes de octubre del 2021 se obtuvieron muestras de agua potable de dos purificadoras, una en la zona de Tultepec, Edo. Méx (Agua potable 1), la otra fue conseguida en la zona de Cuautitlán Izcalli, Edo. Méx (Agua potable 2). En ambos casos se tomó una muestra de 1 L, conservándolas en refrigeración hasta su análisis.
- II. En el mes de febrero del 2020 se tomaron muestras del agua residual (afluente y efluente) de un biorreactor de lecho móvil de la FES Cuautitlán Campo 1.

Como se muestra en la **Figura 5**, Se tomó una muestra del afluente antes de poner en funcionamiento el biorreactor, así como una muestra del efluente 24 horas después. Estas

muestras están compuestas por agua residual proveniente de todos los laboratorios de la facultad, los baños y de las cafeterías.

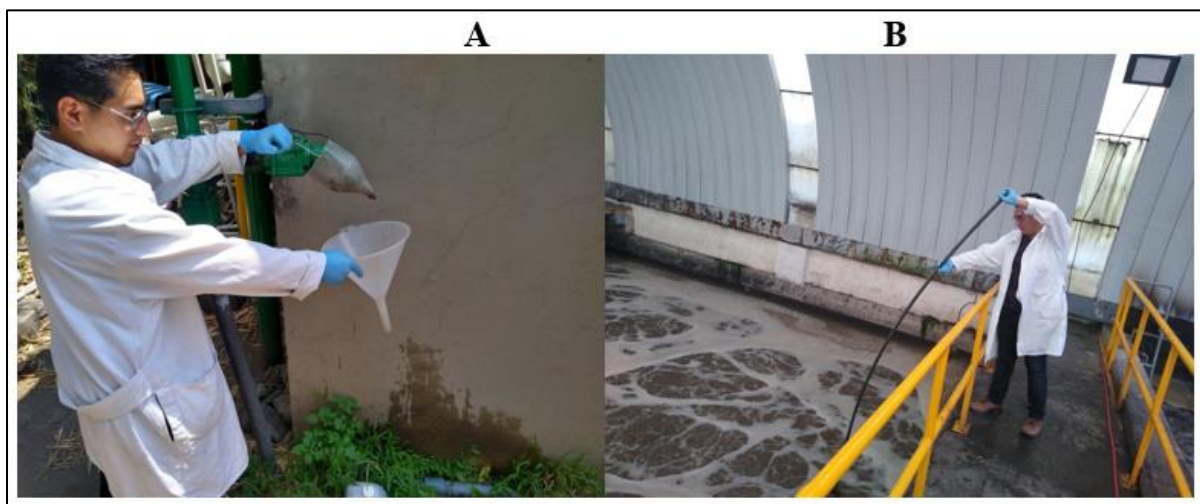


**Figura 5.** Toma de muestras del biorreactor de la FESC.

III. Agua residual de la planta de tratamiento de Ciudad Universitaria, obtenida en marzo de 2020.

Las siguientes muestras de agua residual fueron tomadas en el mes de marzo del 2020 de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Cerro del Agua (PTARCA), ubicada en Ciudad Universitaria, la cual tiene tres colectores de agua residual de C.U. y de la colonia Copilco El Alto (Instituto de Ingeniería U.N.A.M., 2010). En la **Figura 6** se presenta la forma en la que se realizó el muestreo.

Nota: Ambas muestras se toman en primavera, al aumentar las temperaturas se espera que el consumo de protectores solares aumente, lo cual permitiría observar por lo menos un analito de interés en las muestras obtenidas.



**Figura 6.** Toma de muestras en la PTAR de C.U.

Donde: **A** toma de muestras de afluente antes de la entrada al reactor biológico. **B** toma de muestras del efluente a la salida del biorreactor.

IV. En junio del 2021 fue tomada una muestra en un canal de aguas negras de Teyahualco, que se encuentra entre Tultepec y Coacalco. Este canal recorre desde Cuautitlán Izcalli hasta Ecatepec recolectando el afluente de casas, industrias, talleres mecánicos e incluso afluentes médicos, por lo tanto, se consideró que sería una muestra representativa como las descritas en el trabajo de O'Malley, 2020. A continuación, en la **Figura 7** se describe la zona de muestreo y la técnica empleada para la obtención de la muestra.



**Figura 7.** Toma de muestra en el canal de Teyahualco. **A** lugar de muestreo. **B** técnica para la toma de muestra del canal de Teyahualco.

Para el canal en Teyahualco, primero se tomó con una cubeta una porción de agua residual, se dejó sedimentar por dos horas para posteriormente verter en reservorios de vidrio previamente enjuagados con metanol.

Todas las muestras de agua fueron recolectadas en frascos de vidrio limpios y secos. Para evitar la adsorción de los componentes en los recipientes se les añadió 50 mL de etanol a cada uno. Para finalizar, las muestras fueron conservadas a 4 °C hasta su análisis.

## 2.5 Optimización de la separación cromatográfica

Para optimizar la separación cromatográfica de los analitos en cuestión, que poseen propiedades fisicoquímicas similares, se evaluaron dos factores: tipo de fase estacionaria y tipo de fase móvil (Polo, 2015).

Para evaluar el efecto del tipo de fase estacionaria se probaron las siguientes columnas de la marca *Agilent*, empleando una mezcla de las soluciones estándar de los FUV a una concentración 5 mg/L:

- Zorbax SB-CN de 250 mm de largo, 4.6 mm de ancho y diámetro de partícula de 5 µm.
- Eclipse XDB-C18 de 150 mm de largo, 4.6 mm de ancho y diámetro de partícula de 3.5 µm.
- Columna Eclipse XDB-phenyl de 150 mm de largo, 4.6 mm de ancho y diámetro de partícula de 3.5 µm.

En todos los análisis realizados se estableció un volumen de inyección 20 µL, con un flujo de la fase móvil de 0.8 mL/min. La detección se llevó a cabo a 290 nm para todos los analitos con excepción de la 2,3,4-trihidroxibenzofenona, la cual fue monitoreada a 310 nm. Estas longitudes de onda son las de máxima absorción para los analitos.

Para determinar el orden de elución, se inyectaron por separado cada uno de los filtros utilizando dos mezclas de metanol/agua con la columna C18. En la siguiente tabla se resumen las condiciones empleadas para el estudio en modo isocrático.



**Tabla 3.** Proporción de los disolventes para la fase móvil en elución isocrática.

Proporción (%)		
Ensayo	Metanol %	Agua %
1	70	30
2	50	50

Para continuar, se probaron diferentes gradientes lineales para la separación de los analitos utilizando las tres columnas mencionadas con anterioridad. En la **Tabla 4** se pueden observar los gradientes que proporcionaron los mejores resultados para cada columna.

**Tabla 4.** Gradientes optimizados para la separación de los FUV con diferentes fases estacionarias.

Columna Ciano		Columna C18		Columna Fenilo	
Tiempo	Metanol (%)	Tiempo	Metanol (%)	Tiempo	Metanol (%)
0	10	0	30	0	35
2	10	2	30	10	60
20	90	20	90	22	80
24	90	30	90	29	80
25	10	31	30	30	35
38	10	36	30	35	35

Donde el disolvente **A** para los gradientes desarrollados es metanol grado cromatográfico y el disolvente **B** se conforma de agua + ácido acético 0.1 % V/V.

Como se explicará más a delante en este trabajo, la columna que proporcionó los mejores resultados fue la Eclipse XDB-phenyl. Por esto se tuvo que optimizar de nueva cuenta el gradiente con las condiciones mostradas en la **Tabla 5**.

**Tabla 5.** Gradientes empleados en la separación cromatográfica de las benzofenonas con la columna Eclipse XDB-phenyl.

Gradiente A		Gradiente B		Gradiente C	
Tiempo	Metanol (%)	Tiempo	Metanol (%)	Tiempo	Metanol (%)
0	35	0	35	0	45
10	60	10	60	5	60
22	80	22	80	17	80
24	80	29	80	20	80
25	35	30	35	21	45
30	35	35	35	26	45

Donde el gradiente **A** se conforma de MeOH y agua + ácido acético al 0.1 % V/V. Por otro lado, en los gradientes **B** y **C** se usó MeOH y agua + ácido acético 0.05 % V/V.

## 2.6 Evaluación del desempeño del sistema cromatográfico

### *Linealidad.*

Para evaluar la linealidad del sistema cromatográfico, a partir de la solución a 1000 mg/L que contiene a los 6 analitos, se preparó una curva a las concentraciones de 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 y 50.0 mg/L. Cada sistema fue inyectado por triplicado y se graficó el área contra la concentración del analito. Se obtuvo el coeficiente de determinación ( $r^2$ ) y la ecuación de la curva.

### *Repetibilidad.*

La repetibilidad se evaluó inyectando por triplicado, en días diferentes, las disoluciones estándar de 1.0 y 20.0 mg/L, obteniendo a partir de éstas el promedio del área del pico para cada analito, la desviación estándar (D.E.) y el coeficiente de variación porcentual (C.V.%).

### *Límites de detección y de cuantificación.*

Los límites de detección (L.D.) y de cuantificación (L.C.) se obtuvieron a partir de la relación señal/ruido (S/N) utilizando para el L.D. la concentración que proporciona una señal 3 veces la S/N y para el L.C. la concentración que produce una señal 10 veces la S/N.



## 2.7 Optimización de la Extracción en Fase Sólida para muestras de agua potable

Se realizó el montaje de un sistema capaz de cargar volúmenes grandes de muestra al cartucho de extracción. Este estuvo conformado por seis líneas, cada una con un filtro de acero inoxidable con poro de 10  $\mu\text{m}$ , tubería de polipropileno, adaptador para cartuchos de EFS, reservorios para las muestras, y la caja de vacío para EFS. El sistema se muestra en la **Figura 8**.



**Figura 8.** Sistema de extracción en fase sólida utilizando los filtros de acero de 10  $\mu\text{m}$ . (imagen propia).

Este sistema para la extracción de los FUV posee muchas ventajas como la de permitir que un volumen grande de muestra pase continuamente a través del adsorbente sólido, optimiza el tiempo de extracción y reduce el contacto que tiene el analista con las muestras.

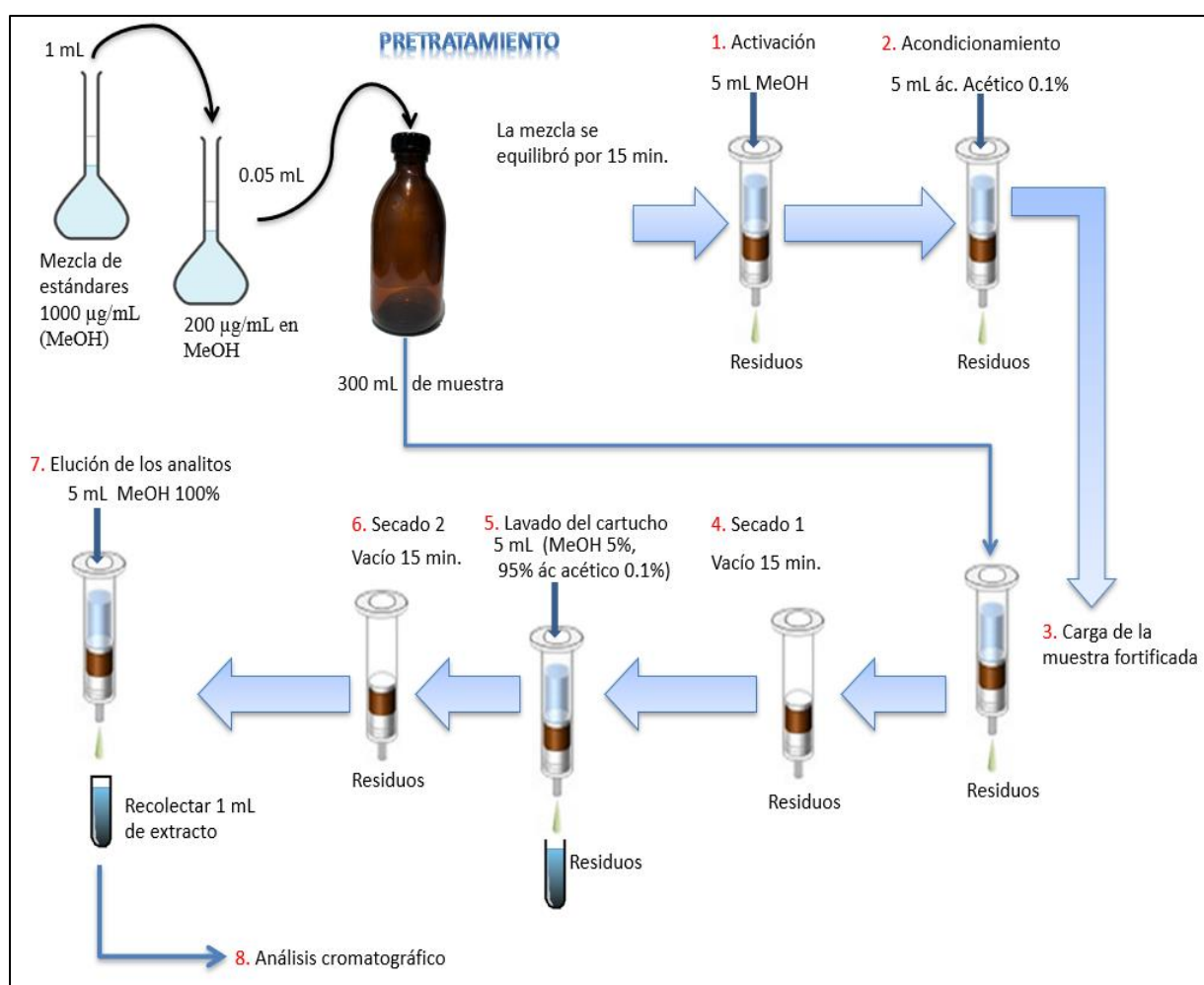
### 2.7.1 Optimización de la cantidad de adsorbente

Las muestras de agua desionizada se fortificaron con 50  $\mu\text{L}$  de la disolución estándar de los analitos a una concentración de 200 mg/L para obtener una concentración en el extracto final de 10 mg/L. Para optimizar el porcentaje de recuperación de los analitos se probaron las condiciones mostradas en la **Tabla 6**.

**Tabla 6.** Proporciones de adsorbente y volumen de muestra probados.

Ensayo	Alícuota	Adsorbente
1	100 mL	200 mg
2	300 mL	400 mg

El cartucho se activó con 5 mL de MeOH grado cromatográfico al 100 %. Se acondicionó con 5 mL de una solución de ác. acético al 0.1 %. A continuación, se pasó por el cartucho el volumen de muestra correspondiente. Posteriormente se utilizaron 5 mL de una solución de lavado compuesta por 15 % MeOH grado cromatográfico/ 85 % agua + ácido acético 0.1 % V/V. Finalmente, se recolectó un extracto de 1 mL aplicando MeOH grado cromatográfico al 100 %. Un resumen de estas condiciones se muestra en la **Figura 9**.



**Figura 9.** Procedimiento para la extracción en fase sólida de muestras fortificadas de agua potable (imagen propia generada con fuentes de Garduño, 2018 y Chemix.org).

### 2.7.2 Optimización de la solución de lavado

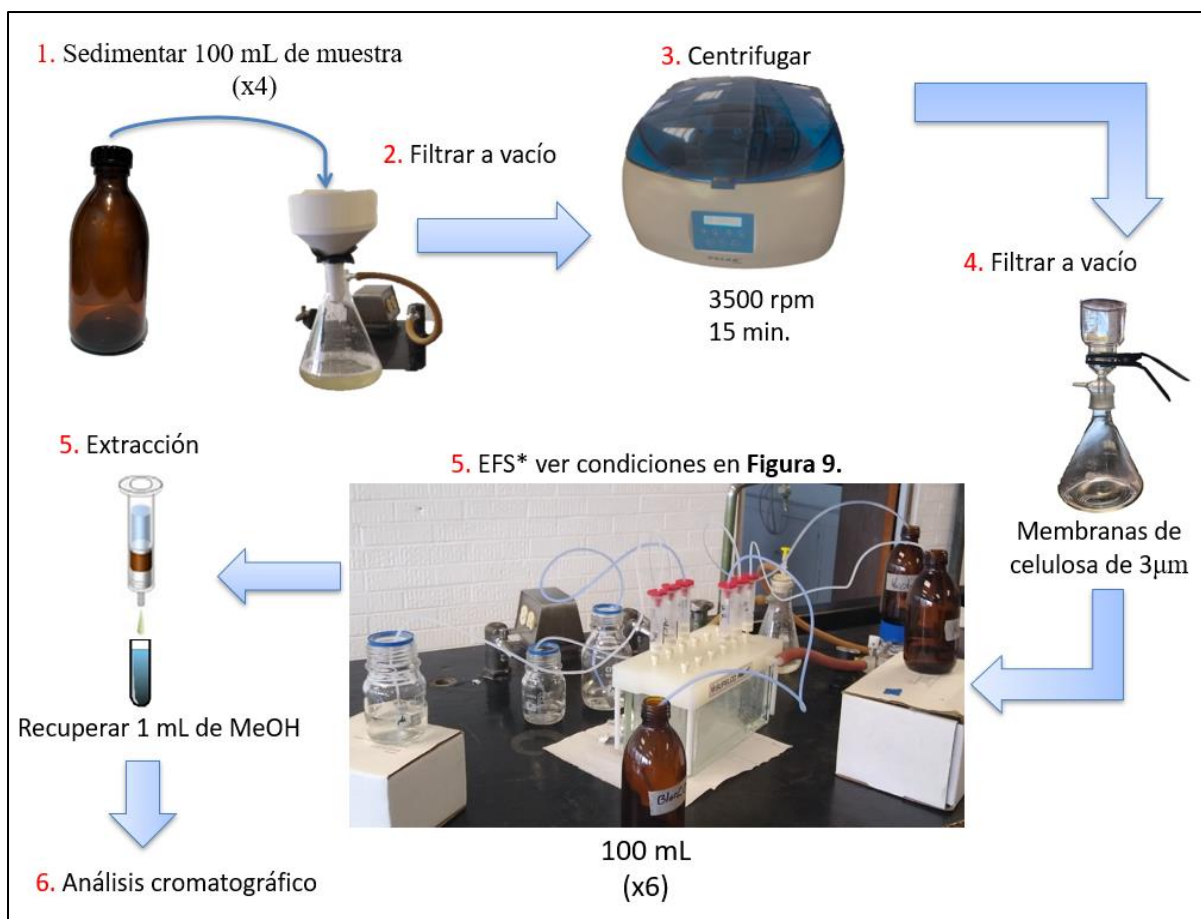
Para esta prueba se modificó el lavado del cartucho de EFS utilizando 5 mL de una solución compuesta por 5 % MeOH grado cromatográfico/ 95 % de (agua + ácido acético 0.1 % V/V). El resto de los pasos se mantiene igual al ensayo anterior. Para ambos casos se calculó el porcentaje de recobro comparando el área obtenida para cada FUV contra el área de una disolución estándar a 5 mg/L.

## 2.8 Optimización de la extracción en fase sólida para agua residual

Para la optimización del método por EFS aplicado a muestras de agua residual, se utilizaron diferentes alícuotas provenientes del canal de Teyahualco, Tultepec, Edo. Méx.

Con el objetivo de seguir la misma estrategia que en el agua potable se observó que se saturaban los cartuchos por la cantidad de sólidos suspendidos en la muestra, por ende, se tuvo que adaptar un tratamiento previo para eliminar las partículas sólidas de una forma más eficiente.

Después de conservar a 4 °C las muestras se sometieron a un tratamiento con el cual se buscó eliminar la mayor cantidad de sólidos suspendidos, para ello se emplearon procesos como la sedimentación, filtración a presión reducida y la centrifugación esto con el fin de evitar que el cartucho conteniendo el agente adsorbente se sature y por ende no logre retener los compuestos de interés (Wang, 2017). Para ello al igual que las muestras de agua potable se propusieron alícuotas de 100 y 300 mL, así como 400 mg de C18 para las muestras de agua residual. En la **Figura 10** se muestra el tratamiento realizado para la optimización de la extracción y análisis de las aguas residuales con las cuales se llevó a cabo el estudio.



**Figura 10.** Tratamiento que seguir para realizar las extracciones de agua residual (imagen propia generada con fuentes de Garduño, 2018).

## 2.9 Evaluación del efecto matriz

Con el fin de determinar cómo afecta la matriz a los analitos se llevaron a cabo extracciones por triplicado de blancos de agua residual. Primero se deja sedimentar durante 15 minutos 100 mL de la muestra de agua residual, posterior a ello se filtran con papel filtro de poro fino. Para eliminar la materia sólida suspendida se centrifuga la muestra a 3500 rpm durante 15 minutos. El siguiente paso consiste en filtrar la muestra a través de membranas de celulosa de 3 µm de tamaño de poro. Acto seguido se realiza la extracción de la forma que indica la **Figura 11**.

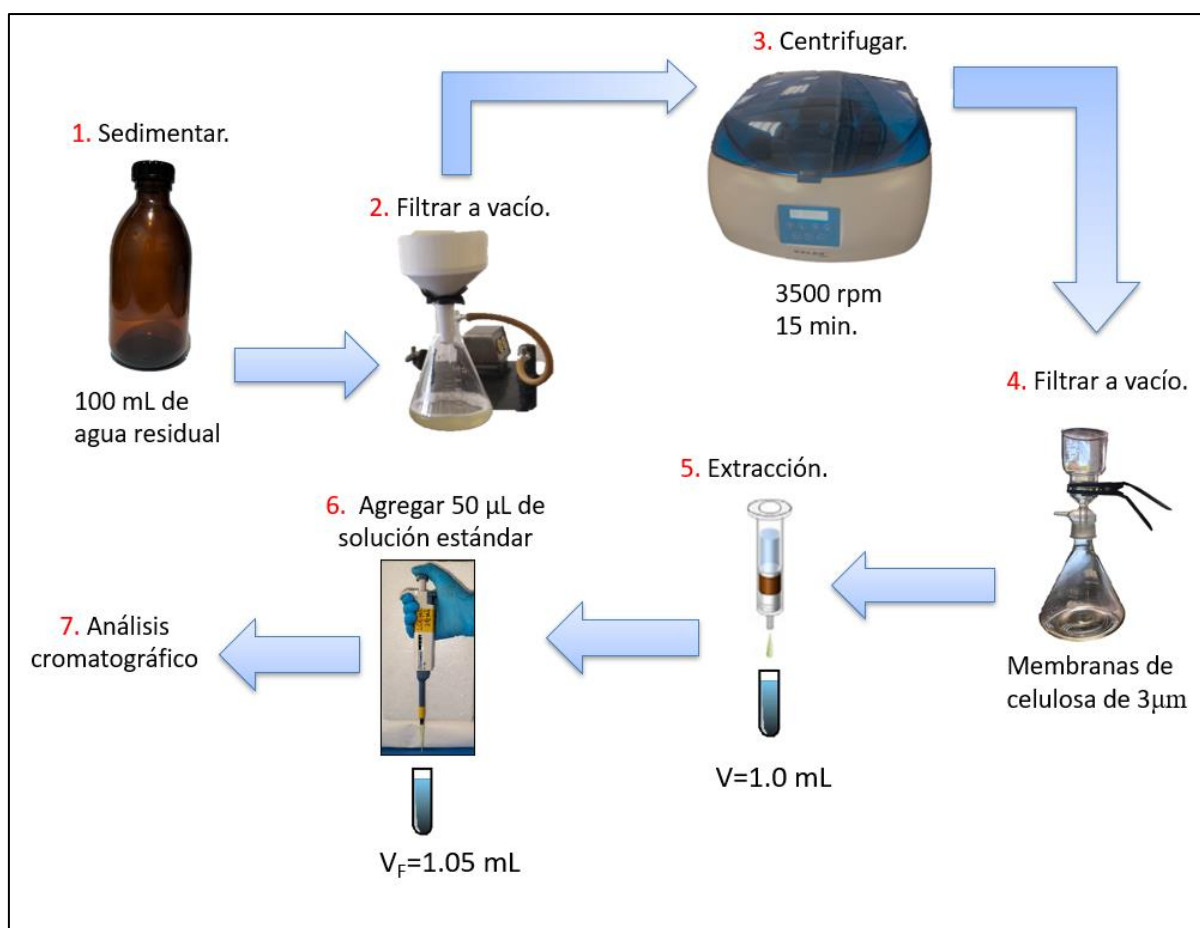
Para que todos los extractos presentaran las mismas condiciones, fueron fortificados con 50 µL de la solución stock en el *paso 6* de la **Figura 11**; esto se realizó por triplicado. Para continuar se calculó el porcentaje de efecto matriz con la *ecuación 1*, comparando el área obtenida para cada analito contra el área de una disolución estándar.

La **Tabla 7** presenta las diluciones consecutivas que se realizaron para este punto empleando la solución estándar de 1000 mg/L con las cuales se fortifican los extractos y blancos fortificados para la evaluación del efecto matriz y el recobro.

Esto se realizó a tres niveles de concentración, 1.0, 10.0 y 50 mg/L para los extractos de agua residual y a 10 mg/L para los extractos de agua potable.

**Tabla 7.** Concentraciones empleadas para evaluar el efecto matriz considerando un volumen de 100 mL de muestra.

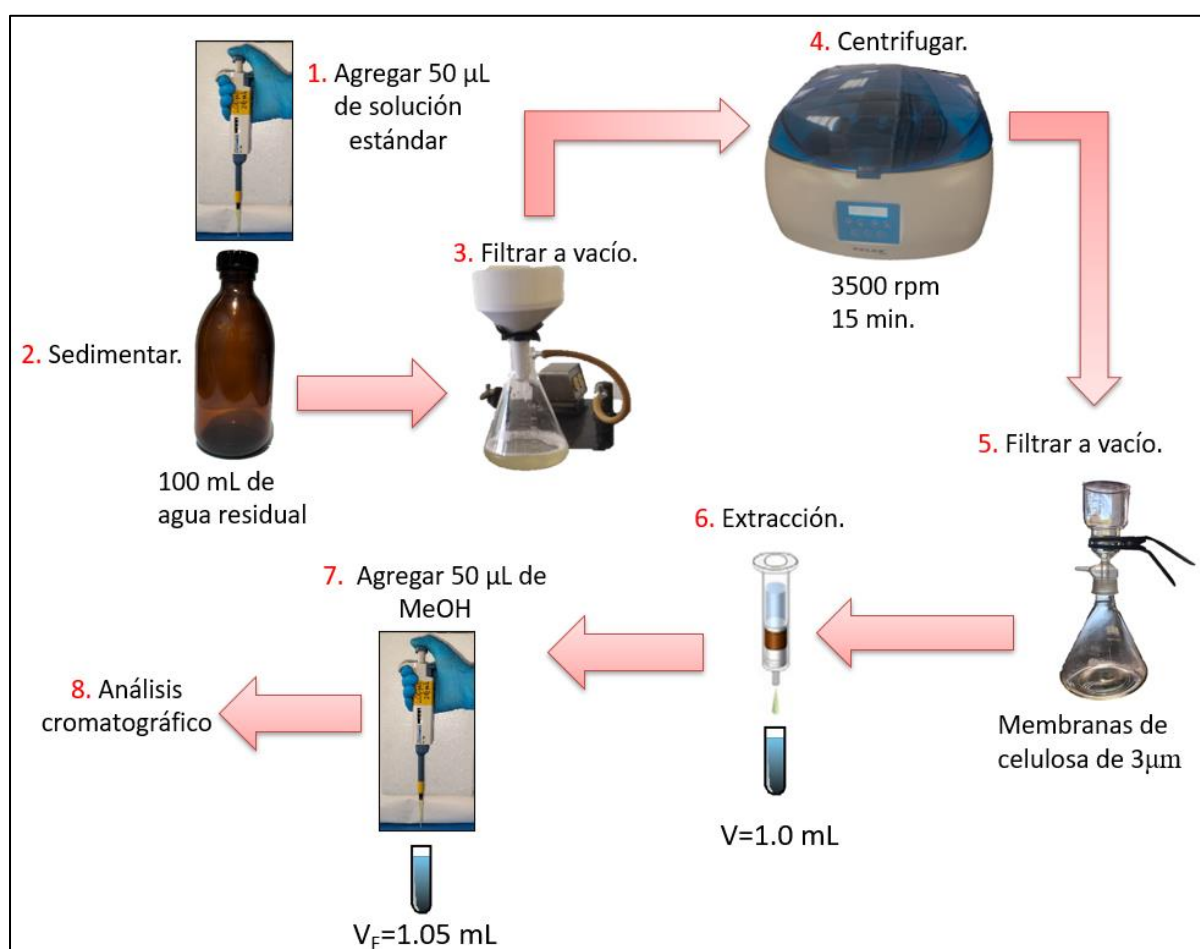
$V_{Stock}$ ( $\mu\text{L}$ )	Concentración stock (mg/L)	[Muestra] (100 mL)
50	20	10 $\mu\text{g/L}$
50	200	100 $\mu\text{g/L}$
50	1000	500 $\mu\text{g/L}$



**Figura 11.** Descripción general de las extracciones para la evaluación del efecto matriz sobre los analitos (imagen propia generada con fuentes de Garduño, 2018).

## 2.10 Recobro

Del mismo modo, para poder evaluar el recobro de los analitos se sigue la metodología descrita en la **Figura 12**. En el *paso 1* las muestras fueron fortificadas con 50  $\mu\text{L}$  de la solución stock, esto se realizó por triplicado, dejando que las muestras se homogeneizaran por 15 minutos. Con el fin de que los extractos tuvieran el mismo comportamiento que los obtenidos en el efecto matriz, se agregaron 50  $\mu\text{L}$  de metanol en el *paso 6* de la **Figura 12**. Por último, se compararon las áreas obtenidas de los analitos contra una disolución estándar para calcular el recobro.



**Figura 12.** Descripción general de las extracciones para la evaluación del recobro de los analitos (imagen propia generada con fuentes de Garduño, 2018).

A las muestras preparadas para la evaluación del efecto matriz se les conoce como *blancos fortificados*, por otro lado, las muestras preparadas para evaluar el recobro se les conoce como *muestras fortificadas*. Para ambos casos, se evaluó por triplicado cada nivel de concentración.

## **2.11 Aplicación del método a muestras de agua residual y/o potable**

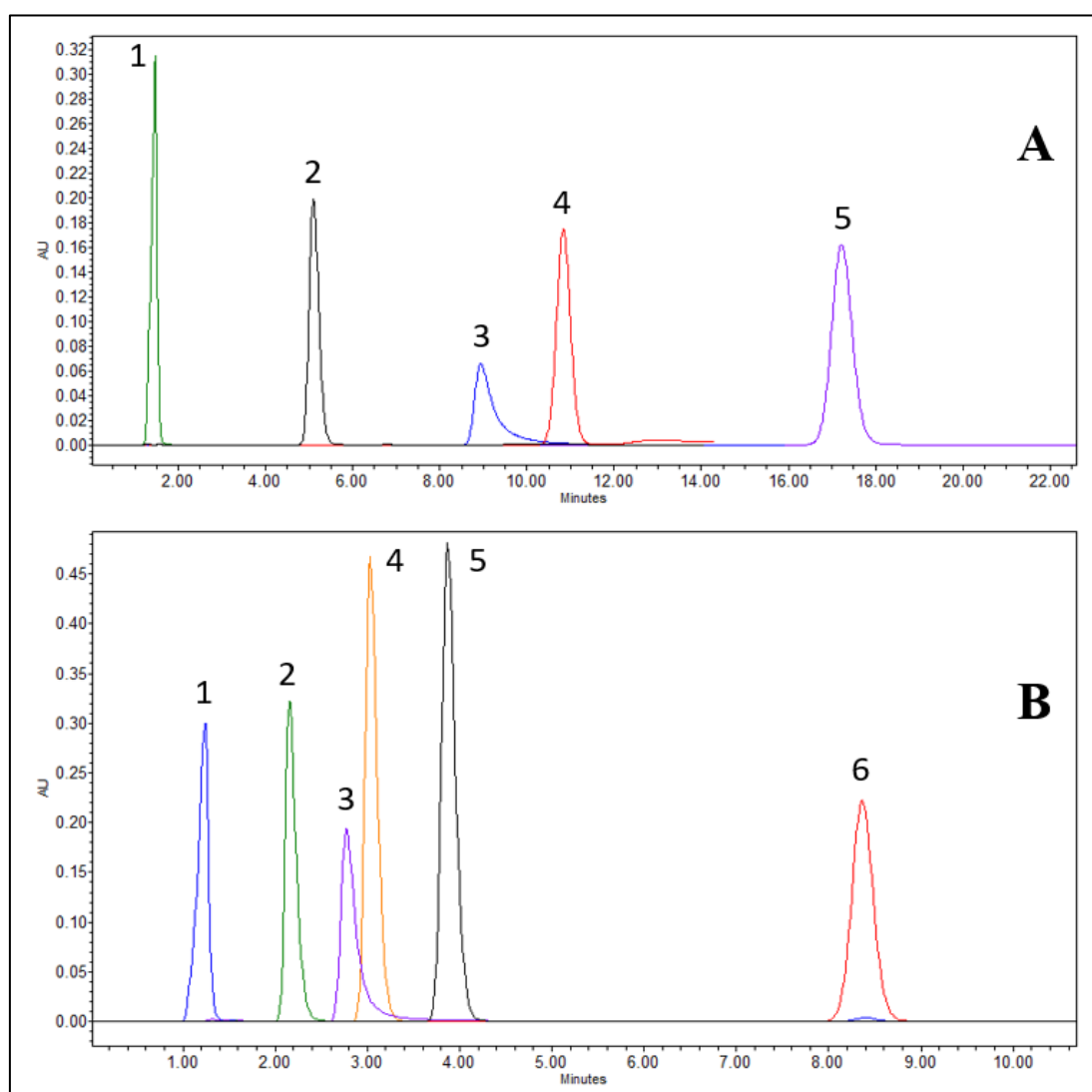
Se analizaron las muestras de agua residual provenientes del biorreactor de la FES Cuautitlán, los afluentes y efluentes de la PTAR de C.U., una muestra de agua potable obtenida en una purificadora de Tultepec (purificadora 1), así como otra muestra de agua potable obtenida en una purificadora en Cuautitlán Izcalli (purificadora 2). Cada muestra fue analizada por triplicado.



## Capítulo 3. Resultados y discusión

### 3.1 Optimización de la separación cromatográfica

Como parte de la optimización de la separación se propusieron dos estudios en modo isocrático. Los resultados y condiciones se muestran en la **Figura 13**. Ninguna de las condiciones proporcionó resultados adecuados ya que para separar los analitos de la mejor forma posible sin variar el flujo o la composición de los disolventes se necesitaría de un tiempo de análisis alto. Aunque, estas pruebas fueron útiles para identificar el orden de elución de los picos.



**Figura 13.** Separación con elución isocrática de los analitos a 290 nm.

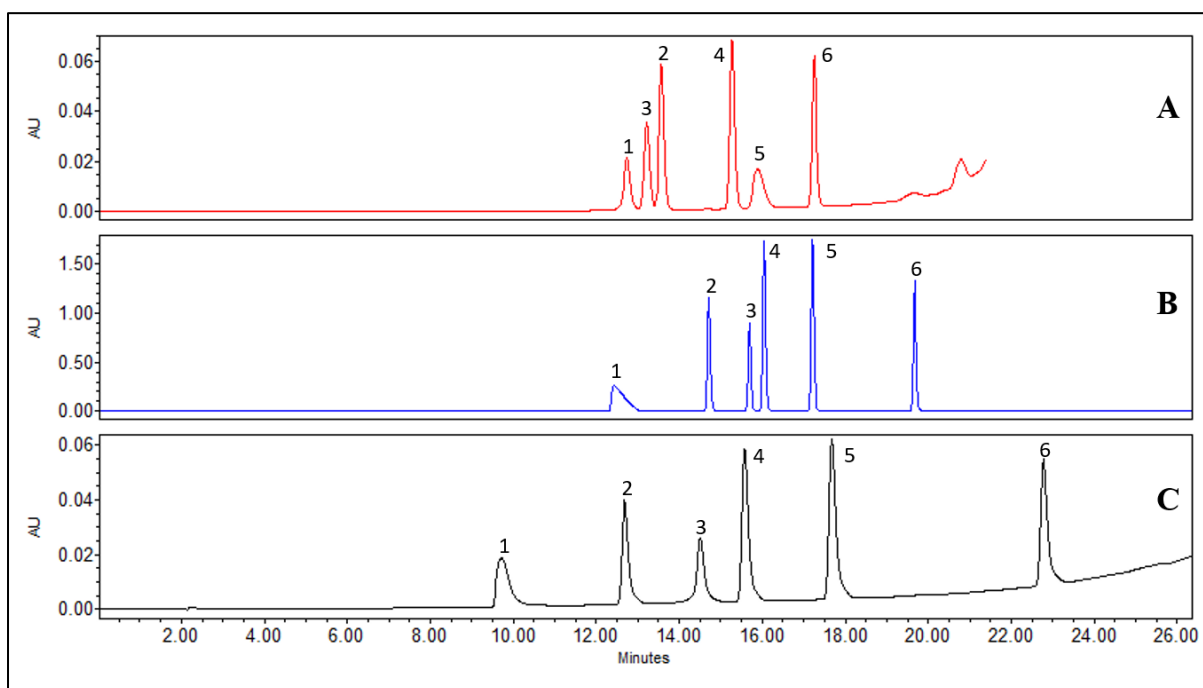
Donde: **A** con 50:50 metanol-agua y flujo de 0.5 mL/min y **B** con 70:30 metanol-agua a un flujo de 0.7 mL/min. Inyecciones individuales de cada analito a 5 mg/L disueltos en la fase móvil. Ambas pruebas se llevaron a cabo con la columna Eclipse XDB-C18 de 150 mm de



largo, 4.6 mm de ancho y diámetro de partícula de 3.5  $\mu\text{m}$ . La numeración marcada identifica a los analitos: 1) BZ-4, 2) BZ-2, 3) THBZ, 4) HBZ, 5) BZ-1, 6) BZ-3.

Como se observa en la **Figura 13**, los picos cromatográficos presentan deformaciones, así como una baja resolución entre ellos, por lo tanto, se agregó un ácido débil a la fase móvil. Para cumplir con esta función se utilizó ácido acético glacial a una concentración de 0.05 % V/V en agua.

Para optimizar la separación cromatográfica de las benzofenonas se probaron tres diferentes tipos de fase estacionaria, C18, ciano y fenilo. Se evaluó cuál de ellas proporcionaba los mejores valores de resolución y selectividad. Los resultados se muestran en la **Figura 14**.



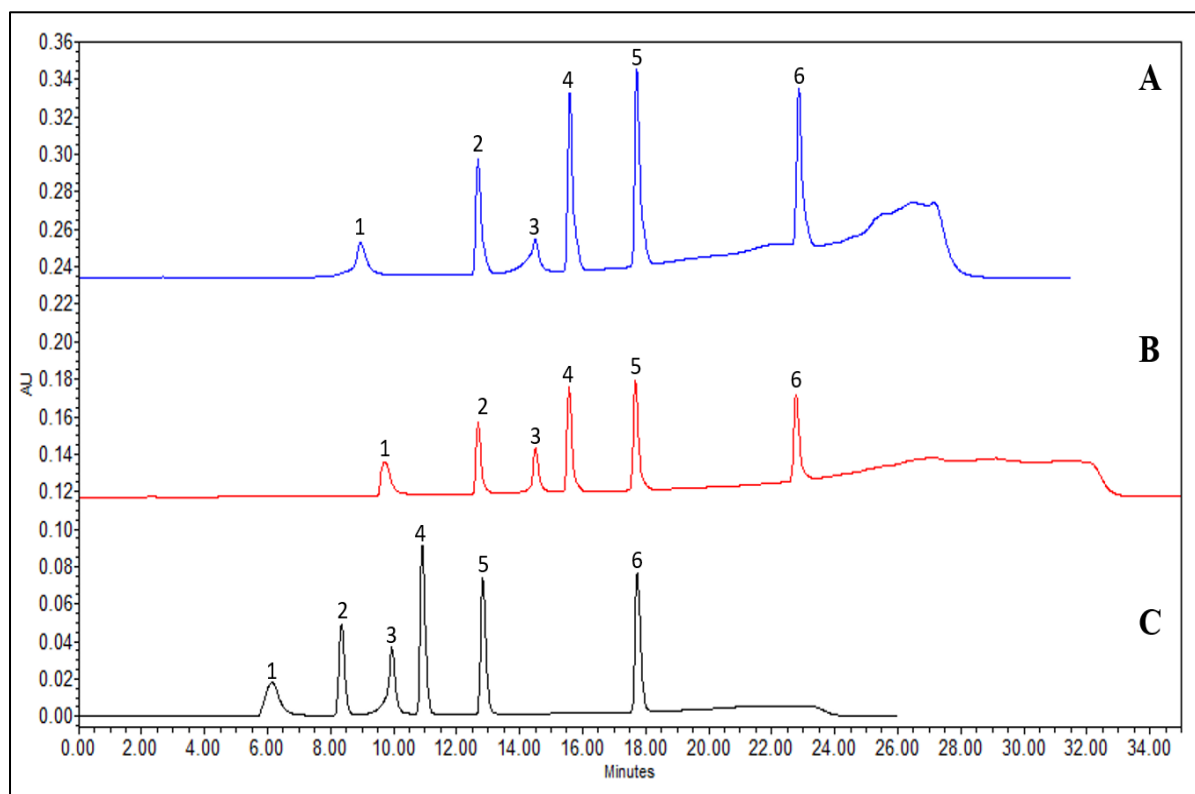
**Figura 14.** Comparación de los cromatogramas obtenidos con las diferentes columnas, monitoreando la señal a 290 nm.

Donde: **A** Zorbax SB-CN, **B** Eclipse XDB-C18 y **C** Eclipse XDB-phenyl. 1) BZ-4, 2) BZ-2, 3) THB. 4) HBZ, 5) BZ-1 y 6) BZ-3. Para más detalles de la fase móvil utilizada, ver página 27.

Se puede observar que con la columna ZORBAX SB-CN, los picos 2 y 3 tienen una menor resolución en comparación con **B**, este a su vez presentó menores valores de resolución que **C**, aunque con valores aceptables y con un tiempo de análisis menor. Al cambiar el tipo de fase estacionaria por uno fenilo, se mejora considerablemente el factor de selectividad, ya que se observan los máximos de los picos con una mayor separación.

Aunque la fase C18 presentó una mejor simetría en la mayoría de los picos, una resolución aceptable y un tiempo de análisis menor a la columna fenilo, esta última fue seleccionada como óptima ya que al analizar las muestras de agua residual se observó la presencia de un pico interferente entre los picos 3 y 4 que no podía separarse con la columna C18 (ver **Figura 25**).

Para continuar, en la **Figura 15** se presentan los resultados de la optimización del gradiente utilizando la columna fenilo.



**Figura 15.** Comparación de los cromatogramas obtenidos con la columna Eclipse XDB-phenyl, a 290 nm con diferentes gradientes. 1) BZ-4, 2) BZ-2, 3) THBZ, 4) HBZ, 5) BZ-1 y 6) BZ-3. Para más detalles de la fase móvil utilizada, ver página 28.

Se puede observar en **A** que las señales cromatográficas presentan una buena resolución entre ellas, pero con problemas de cabeceo y coleo en todos los picos, en **B** podemos observar que las señales tienen una buena resolución y mejor forma, pero el tiempo de análisis es muy grande, por último, en **C** se observa una mejora en la resolución y una reducción considerable en el tiempo de análisis pasando de 34 minutos a solo 26 minutos. Con esta columna el orden de elución es el siguiente: 1) BZ-4, 2) BZ-2, 3) THBZ, 4) HBZ, 5) BZ-1 y 6) BZ-3.

Por lo tanto, el **gradiente óptimo** para la separación de las benzofenonas fue el **C** cuyas condiciones se muestran en la **Tabla 8**.

**Tabla 8.** Gradiente utilizado para la separación de los analitos.

	Tiempo (minutos)	Agua + ác. Acético (0.05 %) (%)	Metanol (%)
Gradiente	0	55	45
	5	40	60
	17	20	80
	20	20	80
Equilibrio	21	55	45
	26	55	45

Una vez determinada la columna y el gradiente por utilizar, se procedió a evaluar la repetibilidad de los tiempos de retención.

Del mismo modo, se evaluaron los coeficientes de variación, estos fueron menores a 2.7 % para el promedio de los tiempos de retención, con lo cual indica una baja dispersión de los datos obtenidos, demostrando una confiable identificación de los FUV por sus tiempos de retención. Los resultados obtenidos en esta parte de la experimentación se muestran en la **Tabla 9**.

**Tabla 9.** Tiempo de retención de los FUV con las condiciones óptimas de separación al inyectar 20 µL de una disolución estándar a una concentración de 5 mg/L.

Analito	$t_r$ promedio (min.) n=3	Desv. Est. (min.)	C.V (%)
BZ-4	6.24	0.168	2.692
BZ-2	8.45	0.001	0.018
THBZ	10.05	0.005	0.051
HBZ	11.03	0.011	0.102
BZ-1	12.98	0.018	0.141
BZ-3	17.91	0.035	0.195

A continuación, en la **Tabla 10** se presentan los parámetros cromatográficos calculados para los analitos bajo las condiciones óptimas de separación. En ella se pueden observar que todos los picos tienen valores aceptables en los diferentes parámetros evaluados, a excepción de la resolución entre la THBZ y la HBZ sin embargo, estos analitos fueron monitoreados a dos diferentes longitudes de onda. Por lo tanto, aunque la resolución entre estas señales sea la más

baja, no interfiere en la identificación individual de los analitos lo cual se mostrará más adelante con la evaluación de la linealidad del sistema.

**Tabla 10.** Parámetros cromatográficos.

Analito	$t_r$ (min)	W (s)	K'	N	$\alpha$	Rs
<b>BZ-4</b>	6.24	96.12	1.81	243.01		
<b>BZ-2</b>	8.66	57.00	2.90	1328.43	1.59	1.89
<b>THBZ</b>	10.24	73.43	3.62	1121.72	1.25	1.46
<b>HBZ</b>	11.24	44.10	4.07	3741.99	1.12	1.02
<b>BZ-1</b>	13.20	47.00	4.95	4542.19	1.22	2.58
<b>BZ-3</b>	18.11	41.33	7.16	11057.28	1.45	6.67

Tiempo muerto ( $t_0$ ) = 2.22 min

### 3.2 Desempeño del sistema cromatográfico

En la **Tabla 11** se muestran los resultados de las pruebas de desempeño del sistema cromatográfico, las inyecciones por cada nivel de concentración se realizaron por triplicado.

El coeficiente de determinación ( $r^2$ ) obtenido para cada FUV resultó mayor a 0.9970 para todos los analitos, por lo cual se observó una buena correlación lineal del sistema cromatográfico en el intervalo de concentración de 0.5 a 50 mg/L. La BZ-4 es el compuesto con menor sensibilidad de las seis benzofenonas y las ordenadas de todas las ecuaciones incluyeron al cero en su intervalo de confianza al 95 %.

La repetibilidad del sistema fue buena con C.V.% inferiores a 4.54 % a los dos niveles de concentración.

Los límites de detección experimentales estuvieron entre 0.5 y 1.0 mg/L, mientras que los límites de cuantificación se encuentran entre 1.5 a 3.5 mg/L para todos los analitos.

**Tabla 11.** Resultados de los parámetros de validación del sistema cromatográfico CLAR-UV.

Analito	r <sup>2</sup>	Ordenada		Pendiente		C.V. (%)	C.V. (%)	L.D.	L.C.
		límites		límites		1 mg/L	20 mg/L	(mg/L)	(mg/L)
BZ-4	0.9980	-1873		56274		2.44	2.37	1.0	3.5
		Inferior (95 %)	Superior (95 %)	Inferior (95 %)	Superior (95 %)				
		-34170	30424	54950	57598				
BZ-2	0.9988	-13040		70020		2.88	2.49	0.5	1.5
		Inferior (95 %)	Superior (95 %)	Inferior (95 %)	Superior (95 %)				
		-46668	20588	68689	71350				
THBZ	0.9972	-54017		107470		2.34	1.99	0.5	1.5
		Inferior (95 %)	Superior (95 %)	Inferior (95 %)	Superior (95 %)				
		-126519	18484	104498	110441				
HBZ	0.9979	-36740		100850		3.73	2.50	0.5	1.5
		Inferior (95 %)	Superior (95 %)	Inferior (95 %)	Superior (95 %)				
		-112015	38533	98407	103293				
BZ-1	0.9984	-19964		88819		4.05	2.56	0.5	1.5
		Inferior (95 %)	Superior (95 %)	Inferior (95 %)	Superior (95 %)				
		-63390	23462	86941	90697				
BZ-3	0.9985	-17280		88393		4.54	2.39	0.5	1.5
		Inferior (95 %)	Superior (95 %)	Inferior (95 %)	Superior (95 %)				
		-61182	26623	86612	90174				

### 3.3 Optimización de la EFS para agua potable

En la **Tabla 12** se muestran los resultados de la optimización de la EFS en donde se evaluaron la cantidad de adsorbente, el volumen de agua desionizada y la disolución de lavado del cartucho.

**Tabla 12.** Recobros obtenidos con las condiciones determinadas.

Analito	Recobro ensayo 1	Recobro ensayo 2
	200 mg + 100 mL	400 mg + 300 mL
	Solución de lavado con 15 % MeOH	Solución de lavado con 5 % MeOH
BZ-4	46 %	81 %
BZ-2	79 %	91 %
THBZ	49 %	102 %
HBZ	64 %	90 %
BZ-1	85 %	90 %
BZ-3	78 %	86 %

Como se puede observar en la **Tabla 12**, los mejores resultados se obtuvieron con 400 mg de adsorbente y un volumen de muestra de 300 mL. También, al disminuir la fuerza de la solución de lavado, el rendimiento mejoró de forma significativa. de esta forma, las condiciones óptimas de extracción de los analitos en agua potable se resumen en la **Tabla 13**.

**Tabla 13.** Condiciones de extracción óptimas para el método de EFS en muestras de agua desionizada.

Condiciones de EFS	
Muestra	Agua desionizada
Volumen de muestra	300 mL
Adsorbente	400 mg de sílice C18
Disolvente de lavado	5 mL de una solución que contiene: 5 % MeOH + 95 % agua+ ácido acético al 0.1 %.
Volumen de elución	1 mL de metanol al 100 %

### 3.4 Optimización de la EFS para agua residual

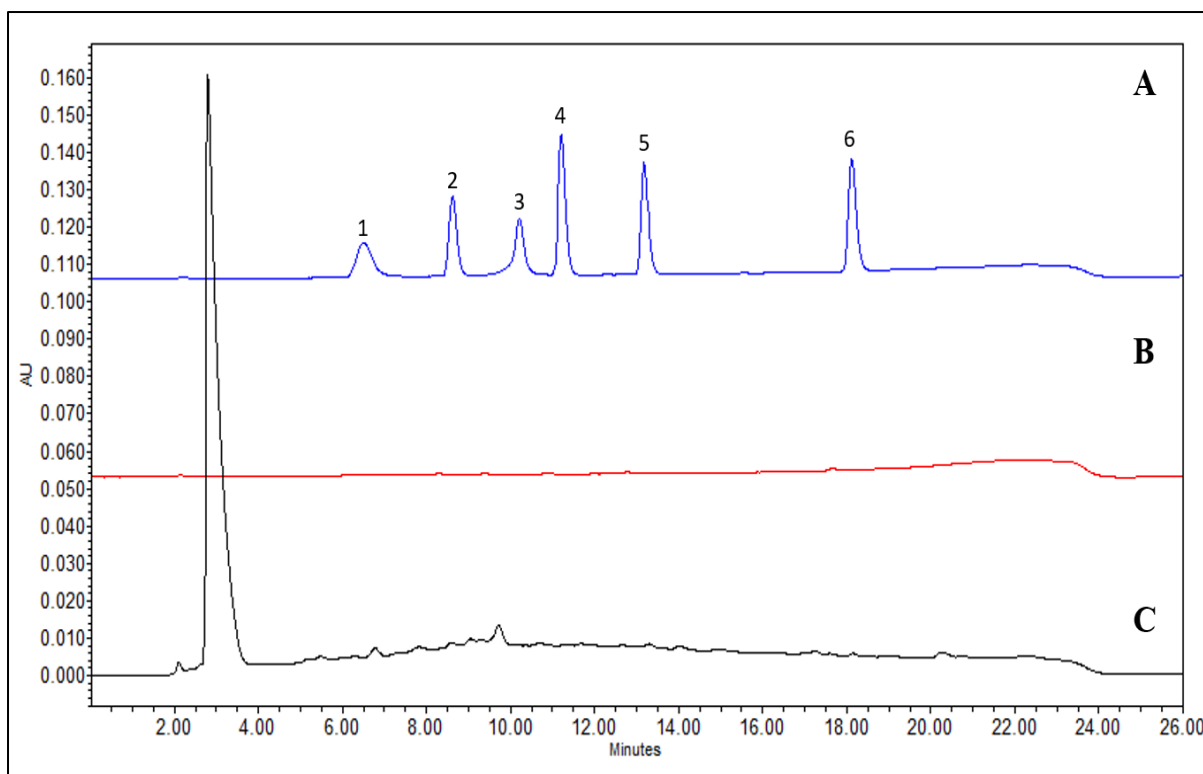
Con las condiciones establecidas del método para agua potable se realizaron pruebas para la EFS de los FUV en agua residual, sin embargo, se tuvieron que agregar algunos pasos extra para retirar la gran cantidad de sólidos suspendidos y evitar así la saturación del cartucho de extracción en fase sólida. En la **Figura 9** se muestra un diagrama de este proceso.

A pesar del tratamiento previo realizado para disminuir la cantidad de sólidos suspendidos, el cartucho de EFS se tapó con un volumen de muestra mayor a los 100 mL. De esta forma, las condiciones de extracción óptimas para agua residual se presentan en la **Tabla 14**.

**Tabla 14.** Condiciones de extracción óptimas para el método de EFS en muestras de agua residual.

Condiciones de EFS	
Muestra	Agua residual
Volumen de muestra	100 mL
Adsorbente	400 mg de sílice C18
Disolvente de lavado	5 mL de una solución compuesta por: 5 % MeOH + 95 % agua+ ácido acético al 0.1 %.
Volumen de elución	1 mL de metanol al 100 %

Bajo estas condiciones se realizó la extracción de la muestra tomada en el canal de Teyahualco empleándola como blanco ya que, en la fecha de recolección se contó con un alto índice de lluvias, por lo tanto, se esperaba que los CE que pudieran estar presentes en la muestra estarían más diluidos y no interferirían en el análisis. En la **Figura 16** se presenta la comparación de tres cromatogramas obtenidos que representan al blanco de agua residual comparado contra un blanco de agua potable y una disolución estándar a 5 mg/L.



**Figura 16.** Comparación entre extractos blanco de las dos matrices estudiadas a 290 nm. Donde: **A** solución estándar a 5 mg/L, **B** extracto blanco de agua potable y **C** extracto blanco de agua residual proveniente del canal de Teyahualco. 1) BZ-4, 2) BZ-2, 3) THBZ, 4) HBZ, 5) BZ-1 y 6) BZ-3.

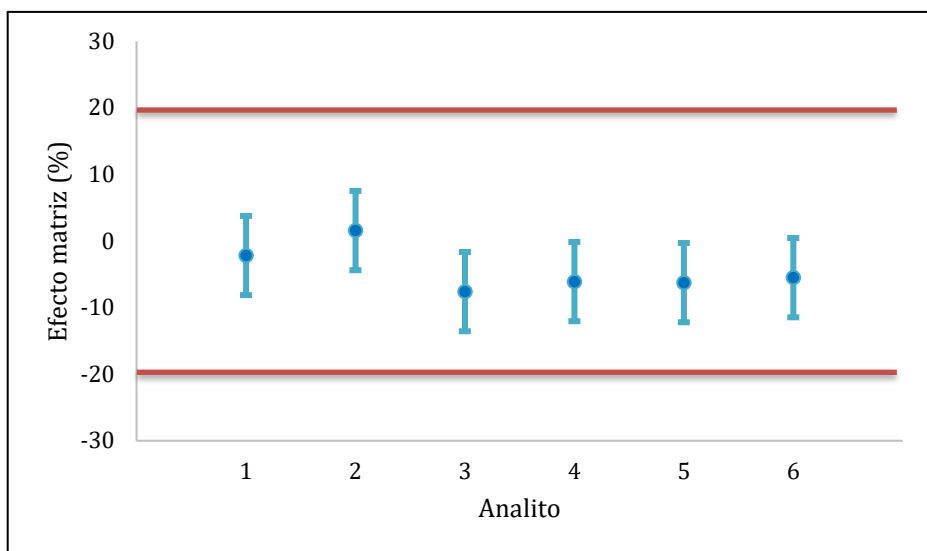
En estas muestras no se percibieron las señales de los analitos, pero en el blanco de agua residual se observa que la matriz presenta notorios interferentes incluso después de ser sometido por la EFS. Por este motivo se decidió utilizar la columna fenilo.

### 3.5 Evaluación del efecto matriz

En la **Figura 17** se puede observar los resultados del estudio del efecto matriz en agua potable a una concentración de 100 ng/mL en la muestra. Se seleccionó esta concentración dado que se encuentra en el punto medio de la curva de calibración. En esta misma figura se observa que no existe efecto matriz en agua potable ya que las señales de todos los analitos no difieren más del 8 % siendo la THBZ el analito con mayor supresión de señal.

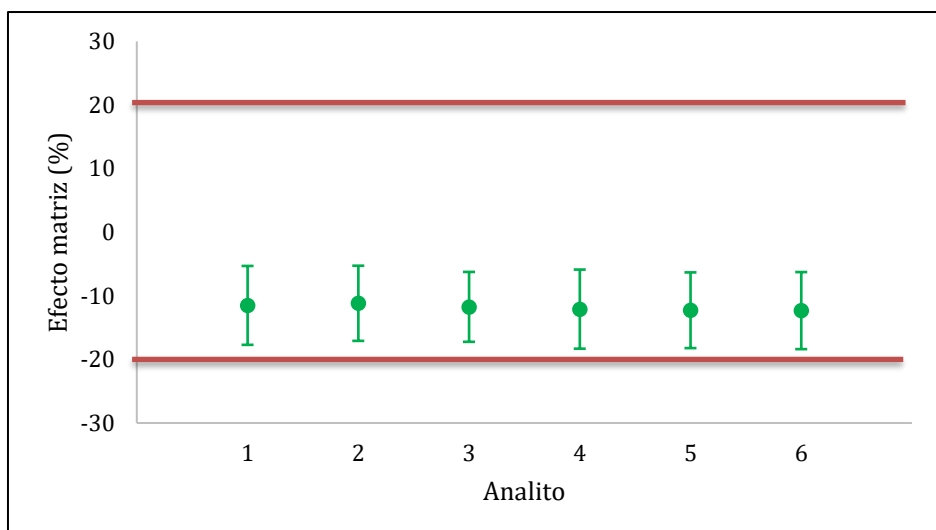
Por lo tanto, se llegó a la conclusión de que se puede realizar una cuantificación contra la curva de calibración preparada en metanol (Leito, 2016; Michael, 2017; Zhou, 2017).





**Figura 17.** Efecto matriz en extracto de agua potable a una concentración de 100 ng/mL en la muestra. 1) BZ-4, 2) BZ-2, 3) THBZ, 4) HBZ, 5) BZ-1 y 6) BZ-3.

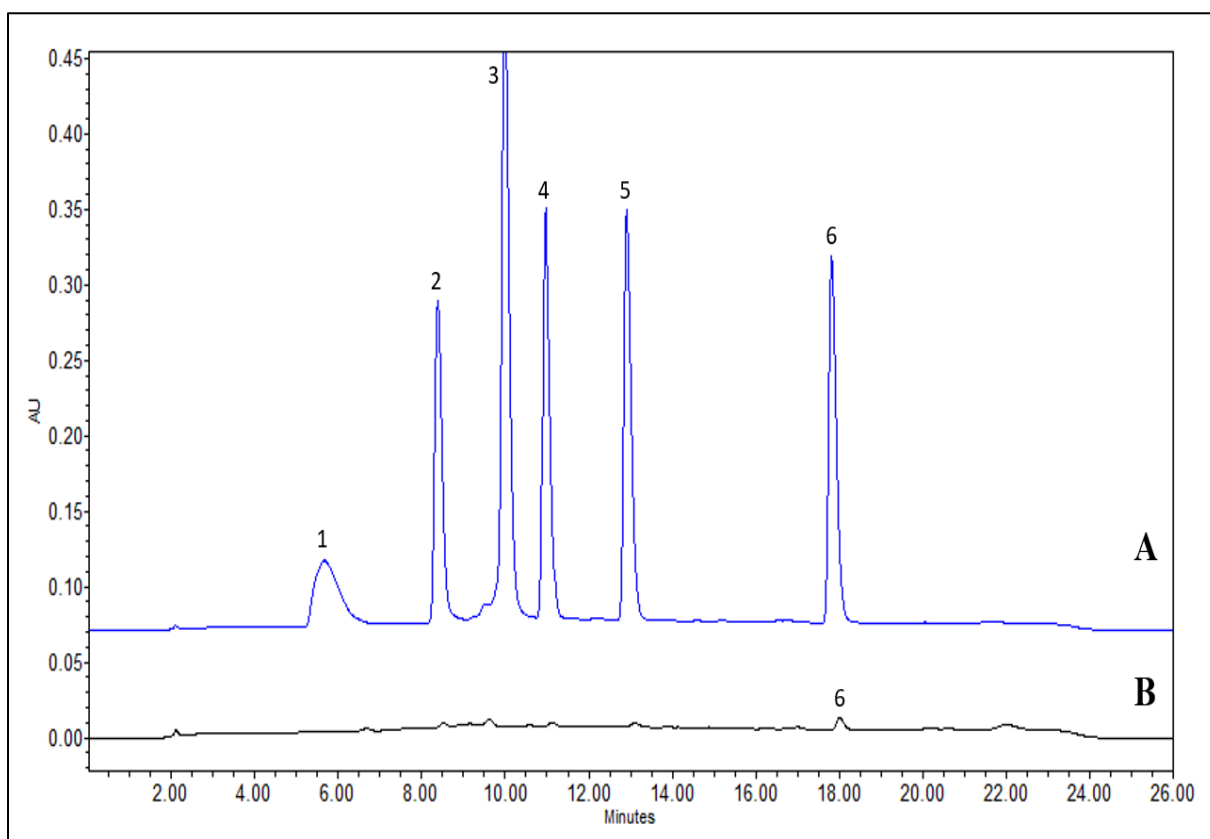
Por otro lado, para las extracciones de blancos fortificados en agua residual se optó por obtener un extracto a una concentración de 500 ng/mL para cada analito en la muestra, ya que el ruido instrumental era mayor con este tipo de muestras y los límites de cuantificación resultaron más altos en comparación con el agua potable. En la **Figura 18** se presentan los resultados para esta extracción.



**Figura 18.** Efecto matriz en extracto de agua residual a una concentración de 500 ng/mL en la muestra. 1) BZ-4, 2) BZ-2, 3) THBZ, 4) HBZ, 5) BZ-1 y 6) BZ-3.

En agua residual tampoco se observó efecto matriz, pero sí una supresión de la señal de los analitos, siendo la BZ-3 la más afectada. Sin embargo, de nueva cuenta no se afectaría que los analitos sean cuantificados contra la curva de calibración en metanol.

Además, en la **Figura 19** se observa una comparación entre un blanco fortificado de agua residual a 500 ng/mL en la muestra contra un blanco de agua residual. Esto con el propósito de distinguir los posibles interferentes que se encuentran en muestras medioambientales comparadas contra un blanco fortificado (Para más detalles de la evaluación del efecto matriz ver **Tabla 7**).



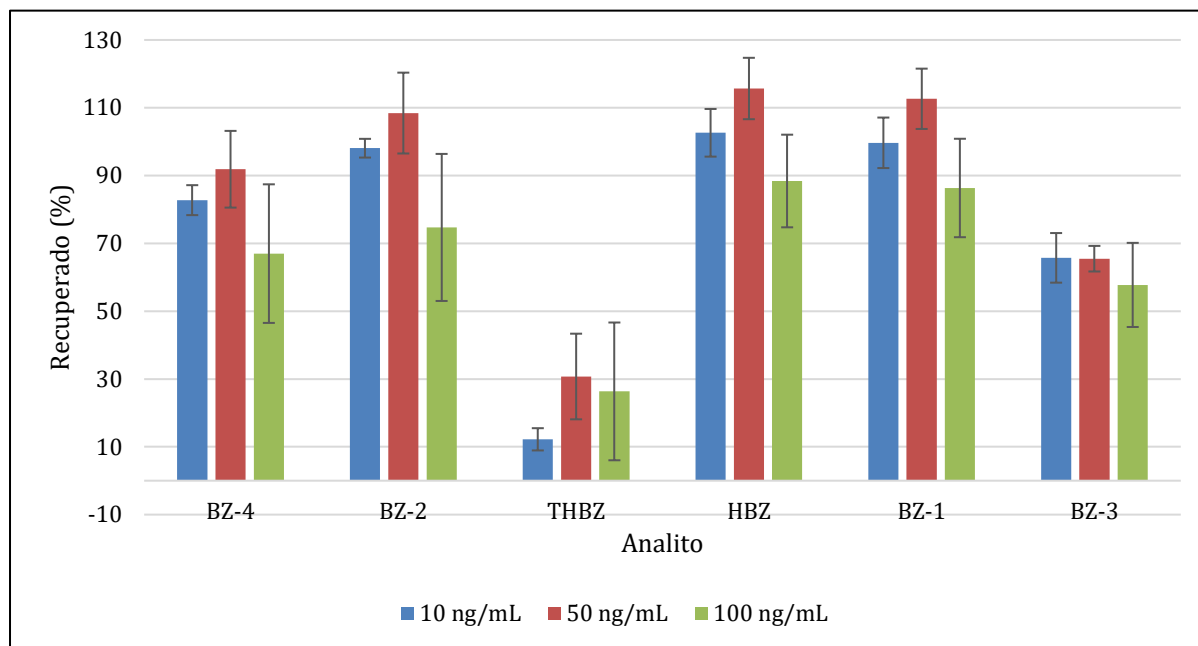
**Figura 19.** Cromatogramas de los posibles interferentes en agua residual a 310 nm.

Donde: **A** blanco fortificado de agua residual a 500 ng/mL y **B** blanco de agua residual. 1) BZ-4, 2) BZ-2, 3) THBZ, 4) HBZ, 5) BZ-1 y 6) BZ-3.

Se observa que en **B** se logra identificar un pico como BZ-3, sin embargo, está por debajo de los límites de cuantificación. Esta imagen ejemplifica como un blanco fortificado es capaz de demostrar las afecciones que pueden presentar las señales analíticas causadas por la matriz.

### 3.6 Recobro

En la **Figura 20** se presenta el porcentaje de recuperación de los analitos a partir de las muestras de agua potable comparados contra una disolución estándar.



**Figura 20.** Recobro a tres niveles de concentración en agua potable.

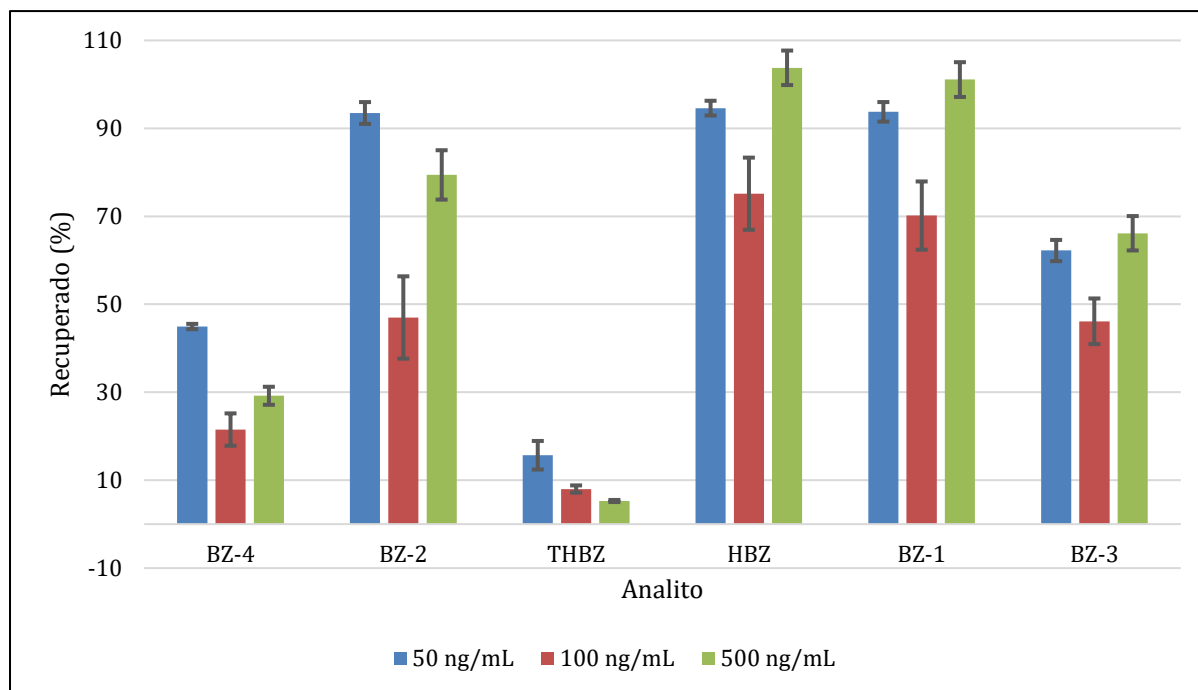
En agua potable se obtuvieron recobros entre 57 y 115 % para todos los analitos con excepción de la THBZ de la cual se logró recuperar menos del 30 % a los tres niveles de concentración.

Debido a la estructura de la THBZ se aprecia una reactividad moderada frente a la matriz, algo similar a lo descrito por Yu (2017) y Zhang (2021), esto debido a que, en medios ácidos, con presencia de cloro libre y con una alta disponibilidad de hidroxilos, esta molécula puede reaccionar agregando un cloro a la estructura en posición 5 (ver **Figura 2**), generando un interferente que forma puentes de hidrógeno con el grupo carbonilo más cercano, obteniendo un porcentaje de remoción por cloración del 6.99 %, Zhang (2021). Aunque el porcentaje de remoción no es alto, cabe destacar que en las muestras de agua potable se observa un porcentaje de -7.6 % de efecto matriz en agua potable para la THBZ.

Esto quiere decir que además de una posible degradación provocada por el medio también se observa una ligera supresión de la señal para este analito en particular. Por otro lado, la capacidad de interactuar mediante puentes de hidrógeno del compuesto formado podría

permitir que la molécula sea más afín a la fase acuosa que a la fase estacionaria en la EFS, aunque se requiere de más información para confirmarlo.

Algo similar se puede observar en la **Figura 21** donde el porcentaje de recobro más bajo para cada nivel de concentración le pertenece a la THBZ.



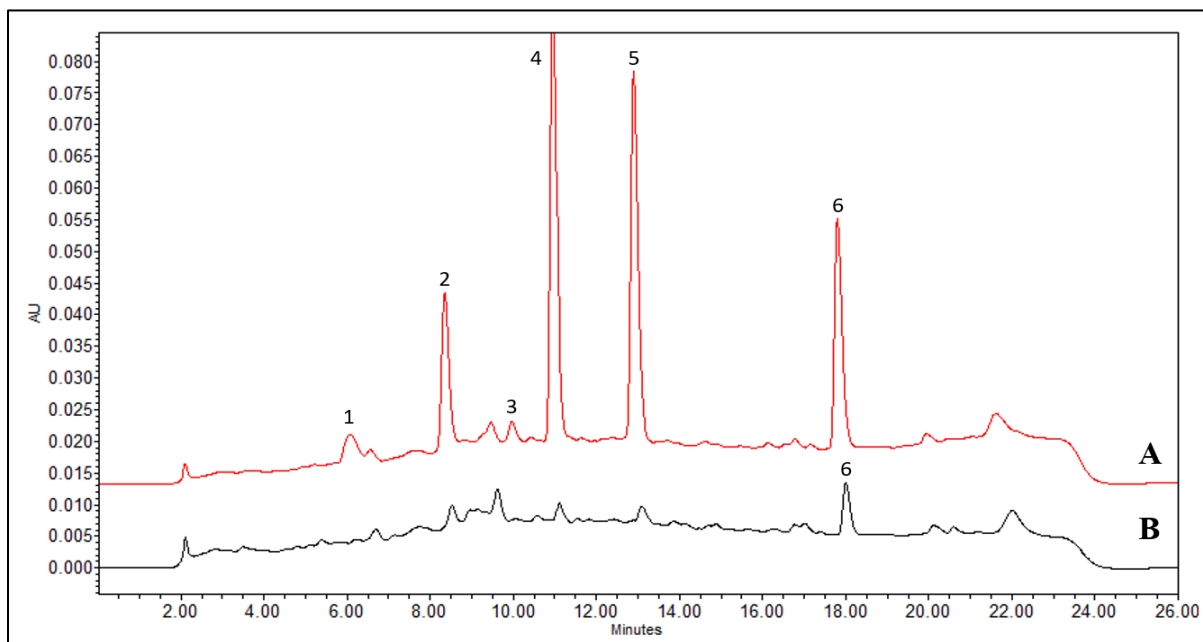
**Figura 21.** Recobro a tres niveles de concentración en agua residual.

En agua residual se obtuvieron recobros entre 20 y 103 % para todos los analitos con la excepción de la THBZ. Cabe destacar que la BZ-4 al ser la más polar de las benzofenonas presenta el segundo porcentaje de recuperación más bajo.

En el agua residual se identifica un porcentaje de recuperación bajo para la THBZ, algo que también describen Tarazona (2015) y Zhang (2021). Esto puede ser causado por la interacción de la solución estándar con la muestra (*paso 1* de la **Figura 12**), debido a que se fortifica la muestra y después se deja sedimentar teniendo interacción de los analitos con la materia sólida suspendida presente en la muestra.

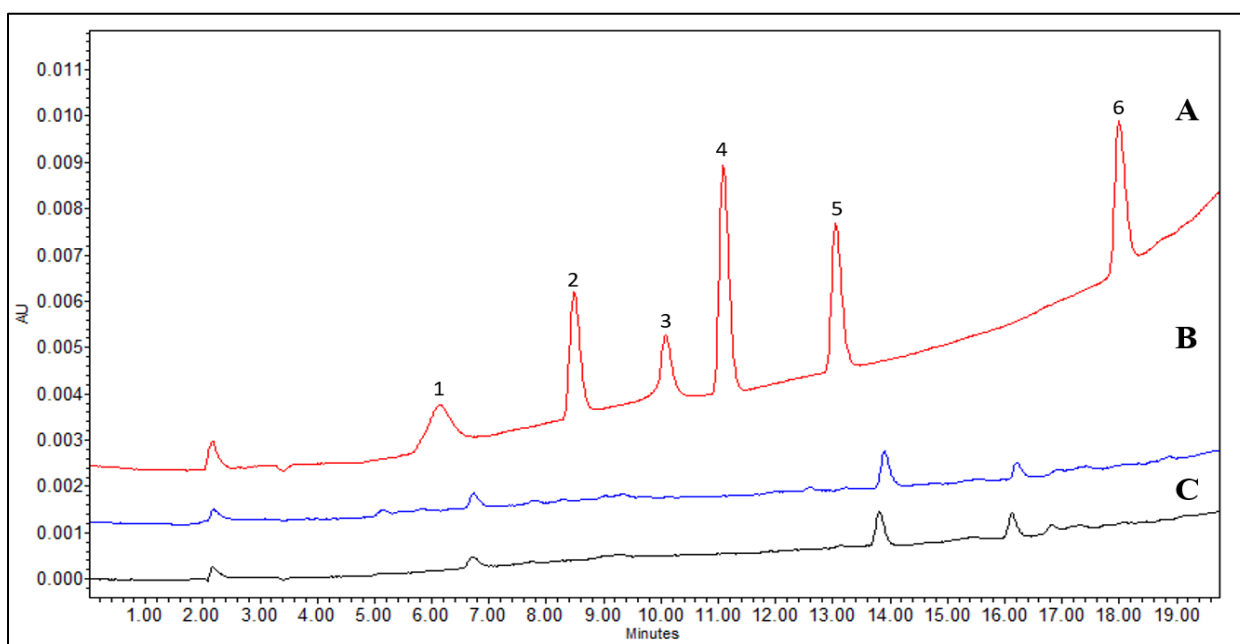
En este sentido, la **Figura 22** presenta el comportamiento de las muestras fortificadas, teniendo una cercanía al ruido instrumental a medida que la concentración disminuye. Por otro lado, es notorio que la matriz interactúa de alguna manera con los analitos dado que en el apartado **A** al

tiempo de retención de la THBZ se encuentran dos señales pequeñas, algo similar sucede en la **Figura 19** ya que el pico de la THBZ se traslapa con un interferente de la matriz.



**Figura 22.** Comparación de una muestra fortificada de agua residual contra un blanco de agua residual, a 290 nm. Donde: **A** muestra fortificada a 100 ng/mL y **B** blanco de agua residual. 1) BZ-4, 2) BZ-2, 3) THBZ, 4) HBZ, 5) BZ-1 y 6) BZ-3.

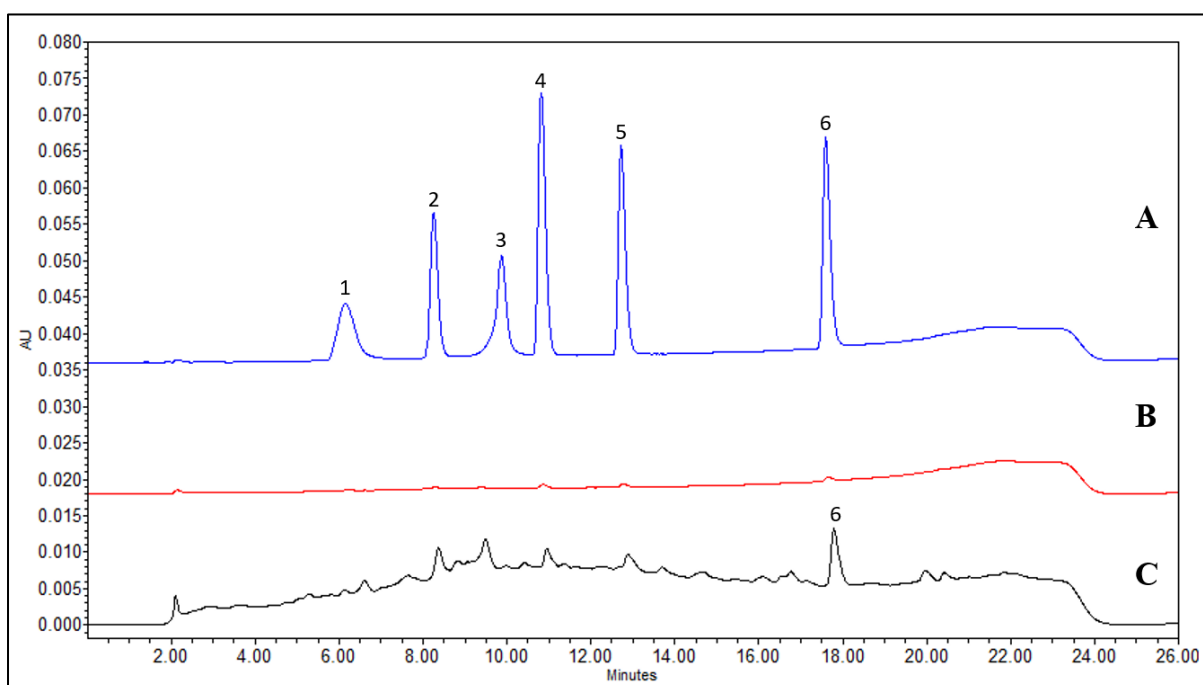
### 3.7 Aplicación del método a muestras de agua residual y potable



**Figura 23.** Comparación de una solución estándar y las muestras comerciales de agua potable a 290 nm. Donde: **A** mezcla de estándares a una concentración de 0.5 mg/L, **B** muestra de purificadora 1 y **C** muestra de agua potable de la purificadora 2, 1) BZ-4, 2) BZ-2, 3) THBZ, 4) HBZ, 5) BZ-1 y 6) BZ-3.

Ninguna de las muestras de agua potable presentó señales de los analitos (**Figura 23**), lo que se observó fueron dos señales a los 14 y 16 minutos, sin embargo, estos no coinciden con el tiempo de retención de los analitos.

Así mismo se realizaron extracciones de agua residual obtenida del canal de Teyahualco y de una toma de agua de la FES Cuautitlán, esto con el fin de encontrar un perfil general de las muestras y sus posibles interferentes (**Figura 24**). Se distingue en **C** una señal que se podría identificar como BZ-3, sin embargo, está por debajo de los límites de cuantificación.



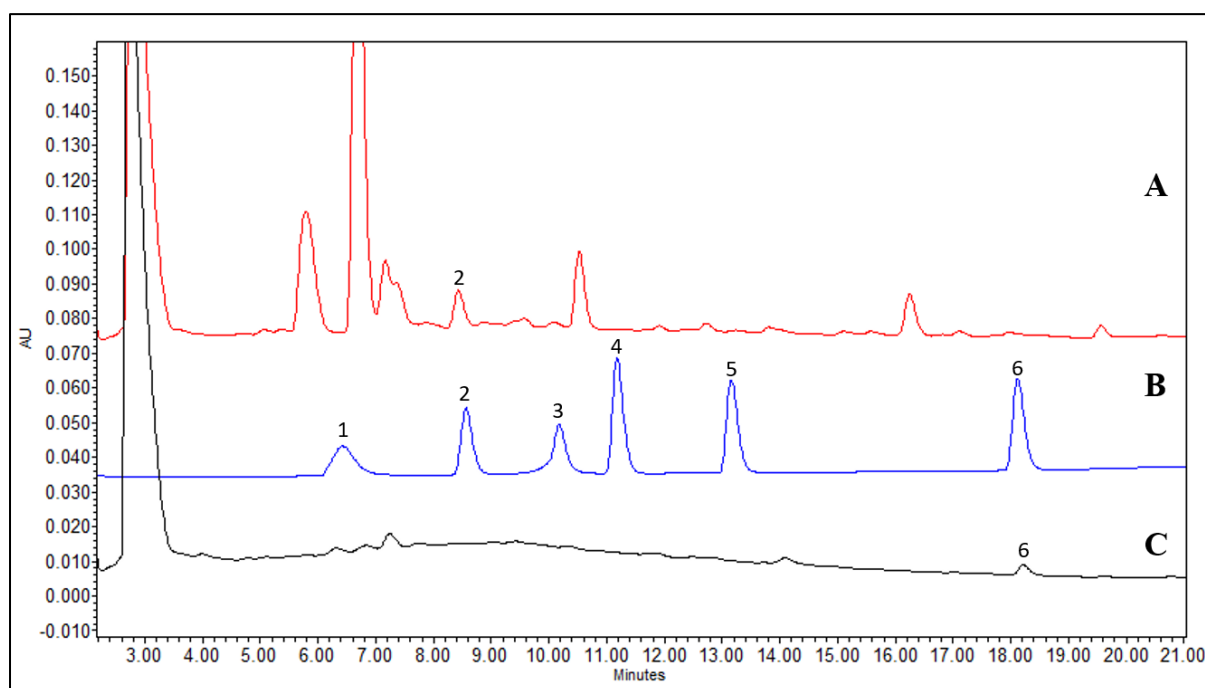
**Figura 24.** Comparación de matrices a 290 nm.

Donde: **A** mezcla de estándares a una concentración de 5 mg/L, **B** blanco de agua potable y **C** blanco de agua residual proveniente del canal de Teyahualco. 1) BZ-4, 2) BZ-2, 3) THBZ, 4) HBZ, 5) BZ-1 y 6) BZ-3.

Debido a que el agua del canal de Teyahualco se utilizó para optimizar la EFS para las muestras de agua residual, la muestra fue conservada para su uso como blanco de agua residual en las extracciones de las muestras provenientes de la PTAR C.U. y del biorreactor de la FES Cuautitlán. Durante el almacenamiento, los sólidos suspendidos aún presentes en las muestras, sedimentaron y la actividad biológica de los microorganismos patógenos continuó dado que al preparar el blanco de agua residual presentado en el apartado **C** de la **Figura 16**, el reservorio liberó gas cuando fue abierto. Por consecuente se observa que en el apartado **C** de la **Figura 16** existe un aumento en un interferente a los 3 minutos, así como la reducción de las señales a los 8, 12 y 20 minutos.

Por otro lado, durante el periodo de almacenamiento los posibles CE presentes en la muestra interactuaron con la materia sólida suspendida, lo que supone una posible adsorción de los analitos. Esto explicaría porque la BZ-3 no fue detectada en la **Figura 16**, pero si se encuentre presente en la **Figura 24**.

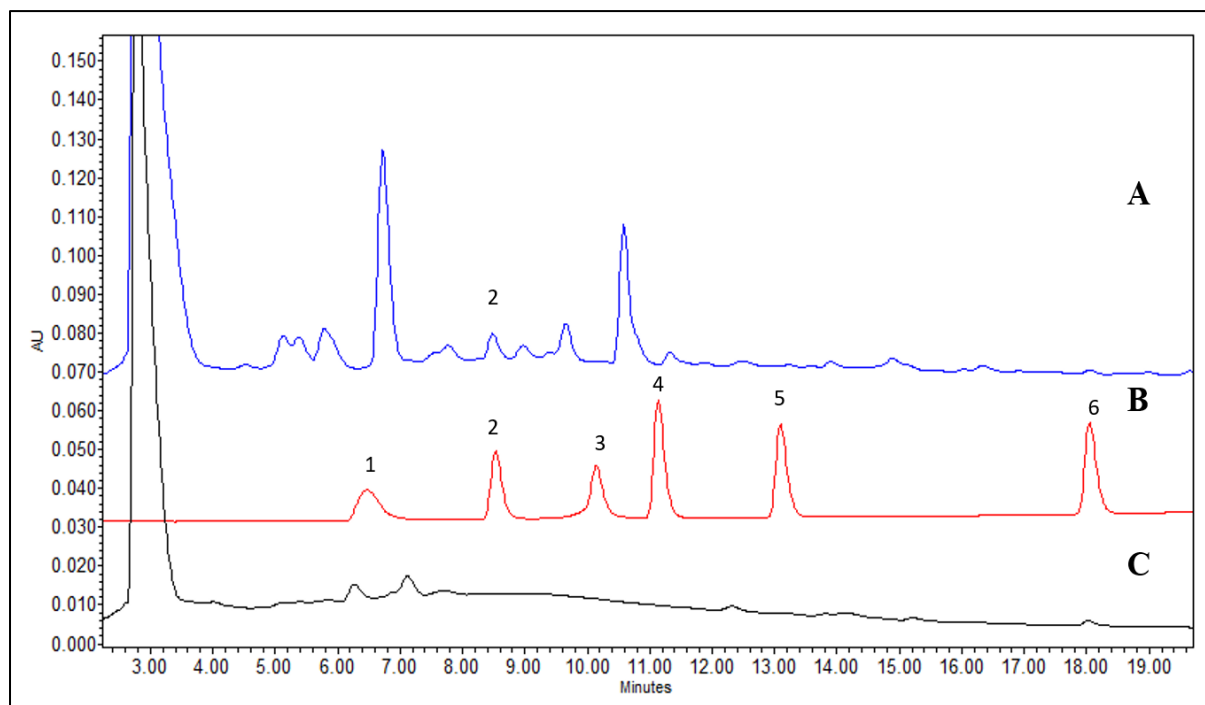
Del mismo modo, se realizaron extracciones de las muestras provenientes de la PTAR de C.U. así como de las muestras del biorreactor de la FES Cuautitlán. En la **Figura 25** se presenta una comparación entre los afluentes y en la **Figura 26** se realiza la comparación entre los efluentes de ambos procesos.



**Figura 25.** Comparación de afluentes contra un estándar a 5 mg/L a 290 nm. Donde: **A** extracto de afluente de C.U, **B** mezcla de estándares a una concentración de 5 mg/L y **C** extracto de afluente del biorreactor de la FESC. 1) BZ-4, 2) BZ-2, 3) THBZ, 4) HBZ, 5) BZ-1 y 6) BZ-3.

En el cromatograma **A** se distinguen diferentes interferentes que provienen de la matriz, aunque una de las señales coincide con el tiempo de retención de la BZ-2, debido al ruido instrumental y que la señal se encuentra por debajo del límite de cuantificación este analito es detectable pero no cuantificable. Por otro lado, el cromatograma **C** presenta diversos interferentes, entre ellos se distingue una señal después de los 18 minutos, tiempo de retención cercano a la BZ-3, pero a diferencia del caso anterior esta señal está por debajo de los límites de detección y de cuantificación.

Cabe destacar que en el cromatograma **A** de la **Figura 26** se distingue que unas señales fueron eliminadas después del tratamiento, además, la señal que se distingue en un tiempo de retención similar a la BZ-2 presenta el mismo comportamiento, por lo tanto, este analito es detectable pero no cuantificable.



**Figura 26.** Comparación de efluentes contra un estándar a 5 mg/L a 290 nm. Donde: **A** extracto de efluente de C.U., **B** mezcla de estándares a una concentración de 5 mg/L y **C** extracto de efluente del biorreactor de la FESC. 1) BZ-4, 2) BZ-2, 3) THBZ, 4) HBZ, 5) BZ-1 y 6) BZ-3.

En el cromatograma **C** de esta figura se distingue que los posibles contaminantes pudieron ser removidos pero el ruido instrumental es aún mayor que en la **Figura 25** por lo tanto la señal observada a los 18 minutos es difícil de identificar como la BZ-3 ya que se encuentra debajo de los límites de detección y cuantificación.

De los seis FUV estudiados, ninguno fue detectado en las muestras de agua potable. Por otra parte, en las muestras de agua residual analizadas se observa la presencia de BZ-2 y BZ-3 solo que se encuentran por debajo de los límites de detección y de cuantificación.



## Capítulo 4. Conclusiones y perspectivas

### 4.1 Conclusiones

- Se desarrollaron dos metodologías que aplican la extracción en fase sólida para la preconcentración de los analitos sulisobenzona, tetrahidroxibenzofenona, trihidroxibenzofenona, hidroxibenzofenona, dihidroxibenzofenona y oxibenzona, y su análisis por cromatografía de líquidos en agua potable y agua residual.
- El orden de elución de los analitos coincide con la magnitud de los logaritmos del coeficiente de reparto reportados para cada analito, de esta forma se determinó que las sustancias más polares, como en el caso de la sulisobenzona, tienden a ser menos retenidas en la columna fenilo y, por lo tanto, son las primeras en ser detectadas por cromatografía en fase reversa.
- El sistema CLAR-UV presentó buena linealidad con coeficientes de determinación mayores a 0.99, precisión con valores de C.V. menores a 4.54 % y límites de detección entre 0.5 y 1.0 mg/L, mientras que los límites de cuantificación estuvieron entre 1.5 y 3.5 mg/L.
- Las condiciones óptimas para la extracción en fase sólida en agua desionizada fueron de 400 mg de C18, 300 mL de muestra y 1 mL de disolvente de elución (metanol). Los recobros estuvieron entre 60 % y 115 % para todos los analitos con excepción de la THBZ. Además de coeficientes de variación entre 3 % y 27 % para todos los analitos.
- Las condiciones óptimas para la preconcentración por extracción en fase sólida para agua residual fueron de 400 mg de C18, 100 mL de agua residual y 1 mL de disolvente de elución (metanol). Los recobros estuvieron entre 20 y 103 % para todos los analitos con excepción de la THBZ. Los coeficientes de variación obtenidos se encuentran entre 1 % y 21 % para todos los analitos.

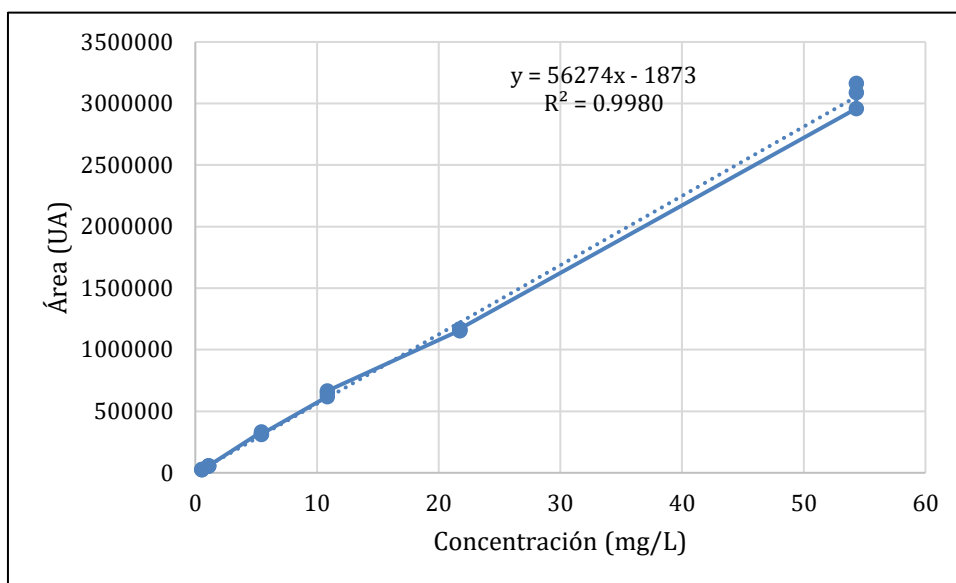
- Ambos métodos son capaces de medir a los analitos a niveles traza ( $\mu\text{g/L}$ ) utilizando un sistema de cromatografía de líquidos común con detección UV, y fueron aplicados a dos muestras de agua potable de diferentes purificadoras sin detectar ninguno de los analitos.
- Se identificó a la oxibenzona (BZ-3) en la muestra recolectada del canal de Teyahualco, así como también en las muestras del biorreactor de la FES Cuautitlán.
- En las muestras de la PTAR de C.U. se identificaron oxibenzona y 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona (BZ-2).

## 4.2 Perspectivas

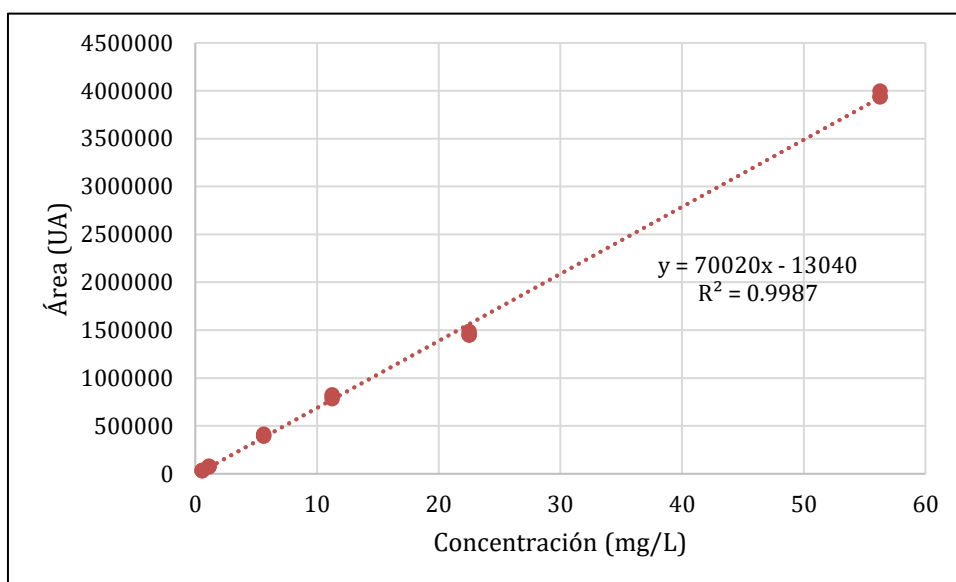
- Debido a que los límites de detección y de cuantificación de este trabajo se encuentran en el intervalo de los 10-100  $\mu\text{g/L}$  no permite determinar, identificar o cuantificar con certeza a los analitos en un rango de concentración menor como lo hacen otras metodologías (Mollins-Delgado, 2017). Por lo tanto, si se desarrolla una metodología como la reportada por Olivera (2010), donde la EFS es acoplada en línea a un equipo de HPLC con detección UV se podrían alcanzar sensibilidades mayores para el análisis de muestras de agua a concentraciones que son ambientalmente relevantes.
- Del mismo modo, como un complemento en el análisis de muestras medioambientales, se debería de desarrollar una metodología para la extracción y el análisis de estos FUV en sedimentos y lodos activos para confirmar que estos podrían adsorberse en la materia sólida que tiene contacto con los contaminantes, así como una técnica capaz de estudiar los posibles metabolitos de la THBZ con el fin de determinar si esta molécula es degradada por procesos de cloración.

# Anexo I

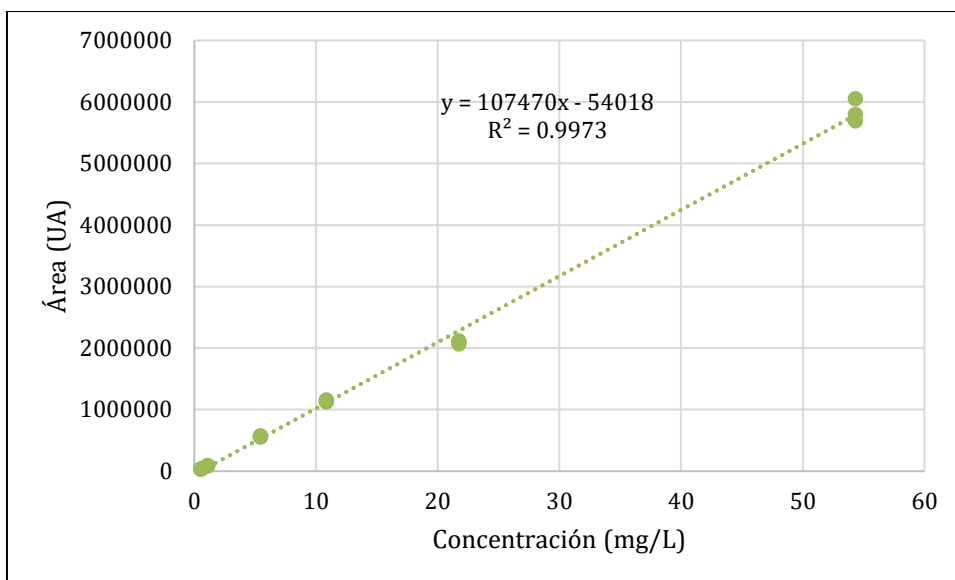
Curvas de calibración para la linealidad del sistema CLAR-UV.



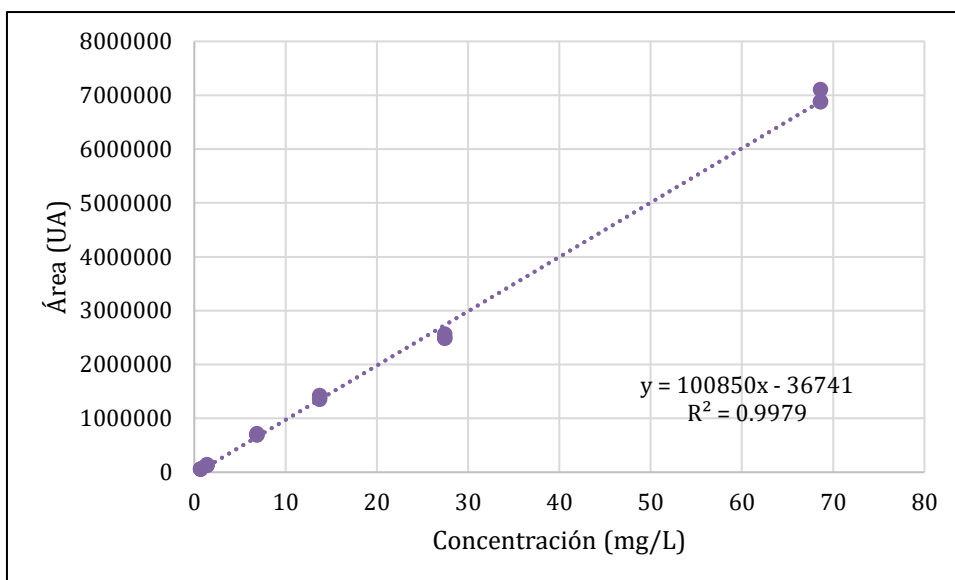
**Figura 27.** Curva de calibración de sulisobenzona a seis niveles de concentración 0.54, 1.09, 5.43, 10.86, 21.73, 54.32 mg/L.



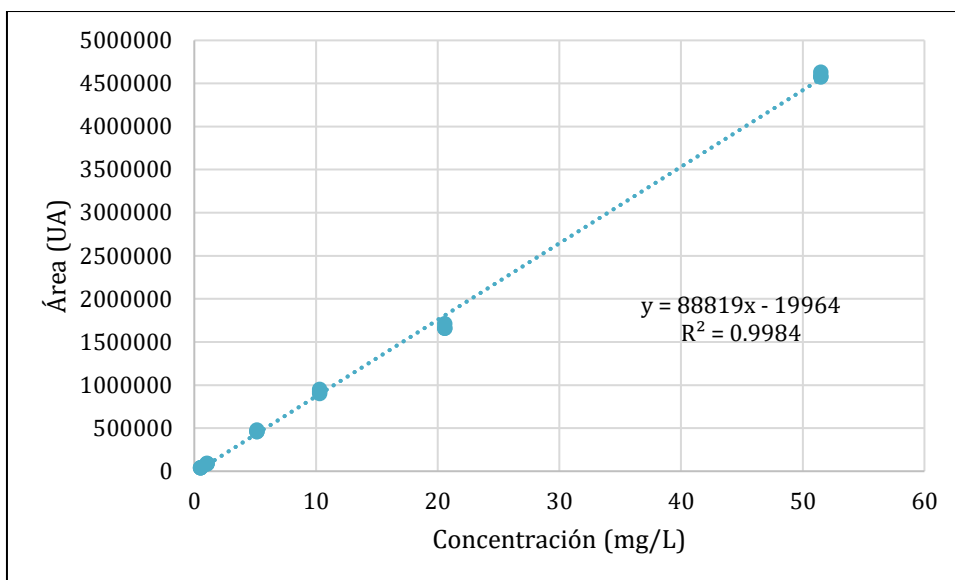
**Figura 28.** Curva de calibración de tetrahidroxibenzofenona a seis niveles de concentración 0.56, 1.13, 5.63, 11.25, 22.50, 56.26 mg/L.



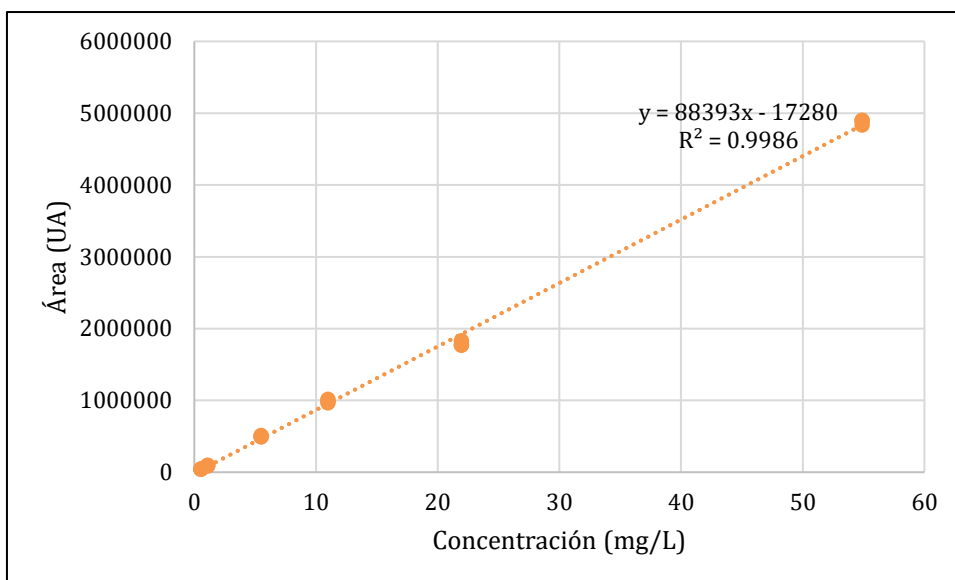
**Figura 29.** Curva de calibración de trihidroxibenzofenona a seis niveles de concentración 0.54, 1.09, 5.43, 10.86, 21.73, 54.32 mg/L.



**Figura 30.** Curva de calibración de hidroxibenzofenona a seis niveles de concentración 0.69, 1.37, 6.86, 13.72, 27.44, 68.60 mg/L.



**Figura 31.** Curva de calibración de dihidroxibenzofenona a seis niveles de concentración 0.51, 1.03, 5.15, 10.30, 20.59, 51.48 mg/L.



**Figura 32.** Curva de calibración de oxibenzona a seis niveles de concentración 0.55, 1.10, 5.49, 10.98, 21.95, 54.88 mg/L.

## Anexo II

**Ciencias Químicas**

**1er Lugar**

**Concurso de Carteles**

No. Reconocimiento: 6º.CET-2020. No. serie: 1

**Omar Uriel Miranda Ocampo, José de Jesús Olmos Espejel, Alma Luisa Revilla Vázquez**

Por su trabajo **DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE FILTROS UV DEL GRUPO DE LAS BENZOFENONAS EN AGUA MEDIANTE EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA Y ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS**

El cual obtuvo el **Primer Lugar** en el concurso de carteles

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”  
Cuautitlán Izcalli a 11 de diciembre del 2020

*Alma L. Revilla V.*

Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez  
Jefa de la División de Ciencias Químico Biológicas

**6º CONGRESO DE CIENCIA, EDUCACIÓN Y TECNOLOGÍA**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**UNAM CUAUTITLÁN**

**ENCUENTRO DE BUENAS PRÁCTICAS DOCENTES**  
en Ciencias, Ingeniería y Tecnología

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN



## Referencias

1. Agilent Technology. (2007). Guía de selección de columnas Agilent ZORBAX para HPLC. Recuperado el día 20 de septiembre del 2021 de:  
<https://www.agilent.com/cs/library/selectionguide/public/5989-5992ESlowres.pdf>
2. Archer, E. (2017). The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere*, 174, 437–446.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.101>
3. Becerril, J. (2009). Contaminantes emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria*, 10(8), 1–7. <http://www.revista.unam.mx/vol.10/num8/art54/int54.htm>
4. Celeiro, M. (2020). Development of an analytical methodology based on fabric phase sorptive extraction followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry to determine UV filters in environmental and recreational waters. *Analytica Chimica Acta: X*, 4, 100038.  
<https://doi.org/10.1016/j.acax.2019.100038>
5. Christ, G. (2009). Química analítica. (6 ed.). México: McGraw Hill.
6. CONAGUA. (2020). Calidad del agua en México. Recuperado el día 20 de enero del 2021 de: <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua>
7. Damià, L. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Panel Científico Técnico de Seguimiento de La Política Del Agua. Jornada de Presentación de Resultados*, 1–27. Recuperado el día 10 de marzo del 2020 de: <http://www.unizar.es/fnca/index3.php?id=1&pag=24>
8. Díaz, M. (2009). Chemical analysis and ecotoxicological effects of organic UV-absorbing compounds in aquatic ecosystems. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 28(6), 708–717.  
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.03.010>
9. Dixon, P. (1985). Influence of species, sex and drug pretreatment on the metabolism of metyrapone. *Comparative Biochemistry and Physiology. Part C, Comparative*, 81(1), 241–243. [https://doi.org/10.1016/0742-8413\(85\)90122-7](https://doi.org/10.1016/0742-8413(85)90122-7)
10. Fent, K. (2010). Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland. *Environmental Pollution*, 158(5), 1817–1824.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.11.005>
11. Gago-Ferrero, P. (2015). UV filters bioaccumulation in fish from Iberian river basins. *Science of the Total Environment*, 518–519, 518–525.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.026>

12. Garduño, G. (2018). Análisis de parabenos y filtros UV en músculo de pescado utilizando un sistema cromatográfico en línea. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
13. Geyer, H. (2005). Bioaccumulation and Occurrence of Endocrine-Disrupting Chemicals (EDCs), Persistent Organic Pollutants (POPs), and Other Organic Compounds in Fish and Other Organisms Including Humans. *Bioaccumulation – New Aspects and Developments*, 2, 1–166. [https://doi.org/10.1007/10503050\\_1](https://doi.org/10.1007/10503050_1)
14. Gies, P. (2018). Review of the Global Solar UV Index 2015 Workshop Report. *Health Physics*, 114(1), 84–90. <https://doi.org/10.1097/HP.0000000000000742>
15. Gil, M. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52–73.
16. Giokas, D. (2007). UV filters: From sunscreens to human body and the environment. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 26(5), 360–374. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.02.012>
17. Gisbert, P. (2019). La ciencia de los protectores solares. Recuperado el día 28 de marzo del 2020 de: <http://beautyclusterbarcelona.com/blog/la-ciencia-los-protectores-solares/>
18. Hernández, M. (2018). Aguas residuales inciden en daños crónico degenerativos. Gaceta U.N.A.M. Recuperado el día 10 de agosto del 2020 de: <https://www.gaceta.unam.mx/aguas-residuales-inciden-en-males-cronico-degenerativos/>
19. Imamović, B. (2022). Stability and Removal of Benzophenone-Type UV Filters from Water Matrices by Advanced Oxidation Processes. *Molecules*, 27(6). <https://doi.org/10.3390/molecules27061874>
20. Instituto de Ingeniería U.N.A.M. (2010). Planta de Tratamiento de Aguas Residuales del Instituto de Ingeniería. Gaceta PUMAGA. Recuperado el día 20 de marzo del 2020 de: [http://www.pumagua.unam.mx/assets/pdfs/gacetas/201010\\_planta\\_tratamiento.pdf](http://www.pumagua.unam.mx/assets/pdfs/gacetas/201010_planta_tratamiento.pdf)
21. IMTA. (2018). El desafío de los contaminantes emergentes. Recuperado el día 20 de enero del 2020 de: <https://www.gob.mx/imta/articulos/el-desafio-de-los-contaminantes-emergentes>
22. Jurado, A. (2014). Urban groundwater contamination by residues of UV filters. *Journal of Hazardous Materials*, 271, 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.036>
23. Kimbrough, D. (1997). The photochemistry of sunscreens. *Journal of Chemical Education*, 74(1), 51–53. <https://doi.org/10.1021/ed074p51>
24. Leito, I. (2016). Cap. 5.4 Quantitative estimation of matrix effect, recovery and process efficiency. Estonia: University of Tartu. Recuperado el día 16 de noviembre del 2021 de: [https://sisu.ut.ee/lcms\\_method\\_validation/54-quantitative-estimation-matrix-effect-recovery-process-efficiency](https://sisu.ut.ee/lcms_method_validation/54-quantitative-estimation-matrix-effect-recovery-process-efficiency)



25. León, G. (2018). Determinación de productos de cuidado personal en músculo de pescado mediante cromatografía de líquidos de alta resolución. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
26. Li, W. (2007). Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant. *Water Research*, 41(15), 3506–3512.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.039>
27. Liu, Q. (2014). Acute toxicity formation potential of benzophenone-type UV filters in chlorination disinfection process. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 26(2), 440–447. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60411-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60411-8)
28. Locatelli, M. (2019). An FPSE-HPLC-PDA method for rapid determination of solar UV filters in human whole blood, plasma and urine. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 1118–1119(April), 40–50.  
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.04.028>
29. Mandal, S. (2015). Classificaion of Extraction Methods. In *Essentials of Botanical Extraction*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802325-9.00006-9>
30. Matuszewski, B. (2003). Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS. *Analytical Chemistry*, 75(13), 3019–3030.  
<https://doi.org/10.1021/ac020361s>
31. Michael, C. (2017). Two important limitations relating to the spiking of environmental samples with contaminants of emerging concern: How close to the real analyte concentrations are the reported recovered values? *Environmental Science and Pollution Research*, 24(17), 15202–15205. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9154-7>
32. Miranda, N. (2015). *Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO<sub>2</sub> inmovilizado e irradiación solar*. Tesis de Doctorado. Universidad de Almería.
33. Mohammed, A. (2020). Evaluation of method performance and matrix effect for 57 commonly used herbicides in some vegetable families using LC-MS/MS determination. *Cogent Food and Agriculture*, 6(1). <https://doi.org/10.1080/23311932.2020.1815287>
34. Moldoveanu, S. (2015). *Modern sample preparation for chromatography*. Amsterdam: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-00093-5>
35. Molins-Delgado, D. (2017). UV filters and benzotriazoles in urban aquatic ecosystems: The footprint of daily use products. *Science of the Total Environment*, 601–602, 975–986.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.176>
36. Moreta, C. (2011). Determination of UV filters in packaging by focused ultrasonic solid-liquid extraction and liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1218(21),

- 3392–3399. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.11.087>
37. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Benophenone, 2-hydroxy-4'-methoxy-Recuperado el día 25 de mazo del 2020 de:  
[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzophenone\\_-2-hydroxy-4\\_-methoxy](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzophenone_-2-hydroxy-4_-methoxy)
38. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. 2,4-Dihydroxybenzophenone. Recuperado el día 25 de marzo del 2020 de:  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/5617#section=Overview>
39. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. 4-Hydroxybenzophenone. Recuperado el día 24 de marzo del 2020 de:  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Hydroxybenzophenone>
40. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Sulisobenzone. Recuperado el día 25 de mazo del 2020 de:  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulisobenzone>
41. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenone. Recuperado el día 25 de mazo del 2020 de:  
[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2\\_2\\_4\\_4\\_-Tetrahydroxybenzophenone](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_2_4_4_-Tetrahydroxybenzophenone)
42. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. 2,3,4-Trihydroxybenzophenone. Recuperado el día 25 de marzo del 2020 de:  
[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2\\_3\\_4-Trihydroxybenzophenone](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_3_4-Trihydroxybenzophenone)
43. Nollet, L. (2005). *Chromatographic analysis of the environment*. (3 ed.). Reino Unido: CRC.
44. Noyola, A. (2013). Selección de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales municipales. Guía de apoyo para ciudades pequeñas y medianas. UNAM: México. Recuperado el día 17 de febrero del 2020 de: [http://www.pronaturasur.org/web/docs/Tecnologia\\_Aguas\\_Residuales.pdf](http://www.pronaturasur.org/web/docs/Tecnologia_Aguas_Residuales.pdf)
45. O'Malley, E. (2020). Annual release of selected UV filters via effluent from wastewater treatment plants in Australia. *Chemosphere*, 247, 1–7.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125887>
46. Ocaña, I. (2018). Determination of Personal Care Products in Fish Tissue Based on Matrix Solid-Phase Dispersion Combined with Programmable Split/Splitless Injector Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Food Analytical Methods*, 11(8), 2272–2279.  
<https://doi.org/10.1007/s12161-018-1206-1>
47. Olivera, H. (2010). On-line renewable solid-phase extraction hyphenated to liquid chromatography for the determination of UV filters using bead injection and multisyringe-lab-on-valve approach. *Journal of Chromatography A*, 1217(22), 3575–3582.

- <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.03.035>
48. Olmos, J. (2020). Methodology for Analysis of UV Filters in Tilapia Using Off-line MSPD Followed by On-line SPE–LC/UV. *Chromatographia*, 83(4), 523–530.  
<https://doi.org/10.1007/s10337-020-03867-2>
49. Peña, A. (2003). Extracción en fase sólida como una alternativa para el procedimiento de limpieza en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos por cromatografía de gases: Aplicación a organismos marinos. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 19(1), 13–23.
50. Petrie, B. (2016). Multi-residue analysis of 90 emerging contaminants in liquid and solid environmental matrices by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1431, 64–78.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.036>
51. Polo, L. (2015). Fundamentos de cromatografía. España: Dextra.
52. Ramos, S. (2019). Simultaneous determination of synthetic musks and UV-filters in water matrices by dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography tandem mass-spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1590, 47–57.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.013>
53. Santos, A. (2012). The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions. *Water Research*, 46(10), 3167–3176.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.057>
54. Simpson, N. (2000). Solid Phase Extraction. Principles, Techniques, and Applications. Estados Unidos de Norte América: Marcel Dekker.
55. Skoog, D. (2015). Fundamentos de química analítica. (9 ed.). México: CENGAGE Learnig.
56. Suárez, R. (2016). On-line in-syringe magnetic stirring assisted dispersive liquid-liquid microextraction HPLC - UV method for UV filters determination using 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate as extractant. *Talanta*, 148, 589–595.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.10.031>
57. Tarazona, I. (2015). Desarrollo de métodos analíticos para la determinación de filtros UV: De los productos cosméticos al cuerpo humano y al medio ambiente. Tesis de doctorado. Universitat de València. España.
58. Wang, W. (2017). Mass loading and emission of benzophenone-3 (BP-3) and its derivatives in wastewater treatment plants in New York State, USA. *Science of the Total Environment*, 579, 1316–1322. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.124>
59. WHO. (2012). State of the science of endocrine disrupting chemicals. Recuperado el día 20

de junio del 2020 de: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241505031>

60. Wilkinson, J. (1990). *Cosmetología de Harry*. España: Díaz Santos.
61. Witorsch, R. (2010). Personal care products and endocrine disruption: A critical review of the literature. *Critical Reviews in Toxicology*, 40(SUPPL. 3), 1–30.  
<https://doi.org/10.3109/10408444.2010.515563>
62. Wu, M. (2018). Pollution patterns and underlying relationships of benzophenone-type UV-filters in wastewater treatment plants and their receiving surface water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 152(November 2017), 98–103.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.01.036>
63. Ying, G. (2012). Endocrine Disrupting Chemicals. What? Where? In *Analysis of Endocrine Disrupting Compounds in Food*. <https://doi.org/10.1002/9781118346747.ch1>
64. Yu, Q. (2017). Acute toxicity variation of hydroxyl benzophenone UV filters during photoinduction–chlorination disinfection processes. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 54, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.05.020>
65. Zhang, X. (2021). Characterization of UV and chlorine contributions to transformation of 2,3,4-trihydroxybenzophenone under combined UV-chlorine treatment. *Chemosphere*, 263(18). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128310>
66. Zhou, W. (2017). Matrix effects and application of matrix effect factor. *Bioanalysis*, 9(23), 1839–1844. <https://doi.org/10.4155/bio-2017-0214>