



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

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

DESARROLLO DE UN MÉTODO ANALÍTICO AUSENTE DE DISOLVENTES  
ORGÁNICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN  
AEROSOLLES ATMOSFÉRICOS

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

QFB. ALEJANDRO NÚÑEZ VILCHIS

DR. OMAR AMADOR MUÑOZ  
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 2020



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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**DESARROLLO DE UN MÉTODO ANALÍTICO AUSENTE DE  
DISOLVENTES ORGÁNICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE  
COMPUESTOS ORGÁNICOS EN AEROSOLES ATMOSFÉRICOS**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**QFB. ALEJANDRO NÚÑEZ VILCHIS**



Ciudad de México, Agosto 2020

## **AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES**

Agradezco...:

Por mi formación, a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas representados por el Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué, la Q. F. B. Josefina Tenopala García, Ana María Núñez, L. A. Mary Cruz Salazar García, Ana Valeria Barrientos González y el Lic. Jesús Gumaro Viacobo Flores.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de manutención otorgada y con número de registro de becario 666773

Al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP) por financiar la asistencia al XXXII Congreso Nacional de Química Analítica.

Al Dr. Omar Amador Muñoz, por permitirme ser parte de su equipo de trabajo y contribuir enormemente con mi crecimiento como científico, por su constante asesoría, por la asignación de este importante e interesante proyecto, por su apasionante dedicación al mundo de la investigación y por muchas otras razones, muchas gracias.

Por el apoyo técnico, principalmente a Abraham Josele Lara Vázquez, muchas gracias; además al Ing. Wilfrido Gutiérrez López<sup>†</sup> (Q. E. P. D.) del Laboratorio de Electrónica, al Ing. León Manuel García y Espinoza de los Reyes (Laboratorio de Calibración de Sensores Meteorológicos) y al Ing. Alfredo Rodríguez Manjarrez (Taller Mecánico), por su importante contribución en el diseño y fabricación de la CETAVR; todos ellos parte del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.

A la Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez, el M. en C. Francisco Rojo Callejas, la Dra. Ofelia Morton Bermea, la Dra. Brenda Liz Valle Hernández y el Dr. Giovanni Alberto Carabalí Sandoval, quiénes conforman el jurado asignado, por su importante y oportuna revisión del trabajo aún en tiempos de contingencia.

## **AGRADECIMIENTOS PERSONALES**

Agradezco...:

A mi madre, por su apoyo incondicional, por mostrarme que el camino correcto no es siempre el más fácil de seguir y por ver siempre el lado positivo de las cosas aún en los momentos más difíciles.

A Diana, por su cariño, por su comprensión a mis difíciles decisiones, y por acompañarme en este camino, a veces tortuoso, pero siempre ligero y feliz a tu lado, llamado vida.

A mi hermana, sobrinos y al resto de mi familia por estar siempre al pendiente.

A mis amigas y amigos, quienes, aún en la distancia, me animan a salir adelante.

A mis compañeros y excompañeros del LEQAOA, no pude caer en un mejor lugar y con un mejor equipo de trabajo para esta importante etapa de mi formación, gracias por su compañerismo y su amistad.

A mis compañeros, colegas y amigos de la FQ-UAQ: Gustavo Pedraza, Rosario Mejía, Areli Rodríguez, Claudia González, Maricela González, Eloy Rodríguez, Rafael Ríos, David Gutiérrez y Víctor Mondragón, por sus consejos y por permitirme ser parte de un grupo de profesionistas de excelencia académica.

Y por supuesto, a mis estudiantes, su formación, curiosidad y ganas de aprender siempre han ocupado parte de mi tiempo y me dan motivo para crecer como docente.

**GRACIAS A TODOS.**

*A Diana...*

## **JURADO ASIGNADO**

PRESIDENTE	Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez
VOCAL	M. en C. Francisco Rojo Callejas
VOCAL	Dra. Ofelia Morton Bermea
VOCAL	Dra. Brenda Liz Valle Hernández
SECRETARIO	Dr. Giovanni Alberto Carabalí Sandoval

El trabajo de tesis se llevó a cabo en el Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México con la tutoría del Dr. Omar Amador Muñoz.

Resultados parciales del proyecto fueron presentados en el XXXII Congreso Nacional de Química Analítica en formato de presentación oral:

Núñez-Vilchis A., Amador-Muñoz O. Desarrollo de un método analítico ausente de disolventes orgánicos para la determinación de hidrocarburos en aerosoles atmosféricos. XXXII Congreso Nacional de Química Analítica. Junio 10-14, 2019. San Luis Potosí.

## ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE TABLAS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMEN	
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	2
2.1. Aire, atmósfera y contaminación atmosférica	2
2.2. Propiedades de los HAP y POC	4
2.2.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)	4
2.2.2. Plaguicidas organoclorados (POC)	7
2.3. Muestreo, extracción y análisis de los POC y los HAP en el aerosol atmosférico	11
2.3.1. Muestreo activo del aerosol atmosférico	11
2.3.2. Muestreo pasivo del aerosol atmosférico	11
2.3.3. Extracción de POC y HAP en aerosol atmosférico colectado en EPU	13
2.3.4. Técnicas de análisis de HAP y POC	14
2.4. Química analítica verde	14
3. JUSTIFICACIÓN	16
4. HIPÓTESIS	17
5. OBJETIVOS	17
5.1. General	17
5.2. Específicos	17
6. METODOLOGÍA	18
6.1. Extracción de HAP en EPU por CEMAUF modificada	18
6.2. Diseño del dispositivo para extraer HAP y POC de espumas de poliuretano empleando termodesorción, sonicación y arrastre de vapor	22

6.2.1. Celda bicónica de alto volumen	24
6.2.2. Celda de tubo de vidrio de bajo volumen	25
6.2.3. Celda de extracción por termodesorción – arrastre de vapor – resorción (CETAVR)	26
6.2.4. Evaluación de la eficiencia y la reproducibilidad de cada dispositivo	31
6.2.4.1. Celda bicónica de alto volumen	31
6.2.4.2. Celda tubular de bajo volumen	31
6.2.4.3. CETAVR	31
6.2.4.3.1. Cálculo de la eficiencia y la reproducibilidad	31
6.2.4.4. Resorción de HAP y POC	33
6.3. Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM)	36
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
7.1. Extracción de HAP-d en EPU con matriz lavada por CEMAUF modificada	37
7.2. Evaluación de la eficiencia y reproducibilidad de cada dispositivo	42
7.2.1. Celda bicónica de alto volumen	42
7.2.2. Celda tubular de bajo volumen	42
7.2.3. Celda de extracción por termodesorción – arrastre de vapor – resorción, CETAVR	44
7.3. Resorción de HAP y POC en el dispositivo CETAVR	57
7.4. Evaluación de interferentes en las EPU y en los absorbentes	60
8. CONCLUSIONES	62
9. RECOMENDACIONES	62
10. REFERENCIAS	63
ANEXOS	77

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
I. Composición del aire (Jacob 1999)	2
II. Propiedades fisicoquímicas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en estudio	5
III. Propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas organoclorados en estudio	9
IV. Técnicas de extracción utilizadas para el análisis de HAP y POC en EPU	13
V. Alternativas de metodologías analíticas verdes de diversos contaminantes en distintas matrices	16
VI. Condiciones de extracción de HAP en EPU con CEMAUF modificada	18
VII. HAP deuterados utilizados para evaluar porcentajes de recuperación y HAP fluorados usados como estándares internos. El ión cuantificador se encuentra subrayado	21
VIII. Plaguicidas organoclorados e hidrocarburos aromáticos policíclicos utilizados para evaluar la eficiencia y reproducibilidad de los dispositivos de extracción	32
IX. Parámetros instrumentales utilizados en el análisis por CG-EM	37

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructura molecular de los HAP en estudio. Entre paréntesis, la clasificación de la IARC en los grupos 1 (cancerígeno para humanos), 2A (probable), 2B (posible), 3 (no hay suficiente evidencia) (IARC 2010)	6
2. Estructura molecular de los POC en estudio	10
3. Espumas de poliuretano (izquierda) y muestreadores pasivos (derecha) del aerosol atmosférico	12
4. Extracción de espumas de poliuretano utilizando CEMAUF (Amador-Muñoz <i>et al.</i> 2014a, Arias-Loaiza <i>et al.</i> 2018). (A) celda de extracción modificada, (B) EPU, (C) chaqueta protectora de vidrio con tapón de rosca hermético, (D) válvula giratoria de contención, (E) condensador con serpentín y anticongelante como refrigerante, (F) baño de ultrasonido	20
5. Esquema para determinar plaguicidas en fase gaseosa del aire. (1) cámara de volatilización, (2) y (3) cartuchos con absorbentes y (4) bomba de vacío. Modificado de Freixo <i>et al.</i> (2015)	22
6. Equipo para medir $K_{EPU-air}$ usado por Francisco <i>et al.</i> (2017). Tomado de la publicación	23
7. Celda plástica bicónica de alto volumen con rejilla interna	24
8. Diseño de rejilla de PVC espumado y pieza final	24
9. Celda de tubo de vidrio de bajo volumen y proceso de termodesorción.	25
10. Dispositivo de calentamiento de gas acarreador	26
11. Diseño de CETAVR, prototipo en MDF y celda en aluminio 1100	28
12. CETAVR con tubo de termodesorción	29
13. Control de temperatura de CETAVR	29
14. Configuración final para la extracción de POC y HAP en EPU sin disolventes orgánicos utilizando CETAVR. (A) controlador de flujo másico, (B) entrada de gas acarreador, (C) controlador de temperatura, (D) sensor de temperatura y resistencia de calentamiento,	

(E) cubierta aislante de aluminio rellena de fibra de vidrio, (F) CETAVR, (G) tubo de resorción empacado con absorbente, (H) final de la línea y flujómetro de burbuja	30
15. Proceso de empacado de tubos de termodesorción con adsorbentes y fibra de vidrio	34
16. Acondicionamiento de tubos de termodesorción	35
17. Extracción de los analitos resorbidos en los tubos de absorción.	36
18. Porcentajes de recuperación promedio y desviación estándar (N=3) de 100 ng de 16 HAP-d extraídos a 40 °C, 20 min y ultrasonido a 40 % de potencia y 37 kHz de frecuencia	38
19. Porcentajes de recuperación de HAP-d en función de la masa adicionada	40
20. Desviación de la masa analizada de HAP deuterados con respecto a la masa adicionada. La línea negra continua indica la correlación ideal y la azul la tendencia real	41
21. Porcentajes de extracción por TSA ( $E_{TSA}$ ) obtenidos en la celda tubular a diferentes flujos de aire. (A) HAP y (B) POC (N = 3)	43
22. Diagrama de extracción con CETAVR. (A) tanque de nitrógeno, (B) controlador de flujo másico, (C) controlador de temperatura, (D) celda de termodesorción, (E) EPU, (F) extracto de EPU, (G) trampa de carbón activado o tubo de termodesorción y (H) cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas	44
23. Porcentajes de extracción por TA ( $E_{TA}$ ) de HAP a diferentes flujos de gas y temperaturas con la CETAVR (N = 3)	45
24. Porcentajes de extracción por TA ( $E_{TA}$ ) de POC a diferentes flujos de gas y temperaturas con la CETAVR (N = 3)	46
25. Pruebas de combustión de EPU dentro de CETAVR a 150 mL/min durante 30 minutos. (A) EPU previo a las pruebas, (B) 140 °C, (C) 160 °C, (D) 180 °C y (E) 200 °C	47

26. Porcentajes de recuperación para evaluar eficiencia en la extracción por termodesorción y arrastre de vapor ( $E_{TA}$ ) de 100 ng de HAP por CETAVR a 200 °C y 450 mL/min de nitrógeno por 30 min (N = 12)	49
27. Porcentajes de recuperación para evaluar eficiencia en la extracción por termodesorción y arrastre de vapor ( $E_{TA}$ ) de 100 ng de POC por CETAVR a 200 °C y 450 mL/min de nitrógeno por 30 min (N = 12)	50
28. Correlaciones entre la eficiencia de termodesorción ( $E_{TA}$ ) en función de distintas propiedades fisicoquímicas de HAP. CETAVR a 200 °C y 450 mL/min de nitrógeno por 30 min (N = 12). Cada marcador corresponde a un HAP identificado con el número indicado en la tabla VIII	53
29. Correlaciones entre la eficiencia de termodesorción ( $E_{TA}$ ) en función de distintas propiedades fisicoquímicas de POC. CETAVR a 200 °C y 450 mL/min de nitrógeno por 30 min (N = 12). Cada marcador corresponde a un POC identificado con el número indicado en la tabla VIII	54
30. Eficiencia de termodesorción ( $E_{TA}$ ) en función del logaritmo del coeficiente de reparto octanol-aire (log $K_{OA}$ )	55
31. Poli(uretano-co-urea), componente principal de las EPU flexibles (Frisch y Klempner 1996)	56
32. Porcentaje de resorción de HAP (N = 2)	57
33. Porcentaje de resorción de POC (N = 2)	58
34. Porcentajes de termodesorción por CETAVR y resorción en TENAX® de los contaminantes orgánicos persistentes estudiados	59
35. Cromatogramas (TIC) en modo SCAN de los extractos de EPU y del tubo de termodesorción	61

## RESUMEN

El presente trabajo muestra la propuesta y el desarrollo de un método analítico para la determinación de dos familias de contaminantes orgánicos del aerosol atmosférico, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y plaguicidas organoclorados (POC) presentes en espumas de poliuretano utilizadas como sustratos de colecta en muestreos pasivos. La metodología sigue los principios de la Química Analítica Verde (QAV), al ser una propuesta libre de disolventes orgánicos, que combina procesos de termodesorción, arrastre de vapor y resorción en fase sólida. Se desarrolló la prueba de concepto, se diseñaron tres dispositivos, siendo la Celda de Extracción por Termodesorción – Arrastre de Vapor – Resorción (CETAVR), la que ofreció mejores porcentajes de recuperación y reproducibilidad.

La nueva propuesta metodológica arrojó resultados aceptables para siete de 16 HAP y 11 de 20 POC analizados, con recuperaciones entre 60 y 120 % establecidos como límites por la Agencia de Protección Ambiental de los EUA para que un método se considere adecuado para su determinación en el aire. Las condiciones con la CETAVR fueron reproducibles para 12 HAP y para 18 POC con variaciones < 30 %. La propuesta representa una opción metodológica en el ámbito de la QAV para la determinación de contaminantes orgánicos atmosféricos.

## LISTADO DE ABREVIATURAS

BPC – Bifenilos Policlorados

BTD – Blanco de Termodesorción

CEMAUF – Celda de Extracción a Microescala asistida por Ultrasonido con Reflujo

CETAVR – Celda de Extracción por Termodesorción – Arrastre de Vapor – Resorción

CG-EM – Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas

CNC – Control Numérico Computarizado

COP – Contaminantes Orgánicos Persistentes

COS – Compuestos Orgánicos Semivolátiles

DAD – Detector de Arreglo de Diodos

DCM – Diclorometano

DDD – Diclorodifenildicloroetano

DDE – Diclorodifenildicloroetileno

DDT – Diclorodifeniltricloroetano

ECD – Detector de Captura de Electrones

EPOC – Enfermedad Pulmonar Obstructiva Crónica

EPU – Espuma de Poliuretano

FAO – Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura

FID – Detector de Ionización de Flama

FLD – Detector de Fluorescencia

GAPS – Muestreo Pasivo Atmosférico global

HAP – Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

HCH – Hexaclorociclohexano

HPLC-EM – Cromatografía de Líquidos de alta resolución acoplada a espectrometría de masas

IARC – Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer

IE – Ionización Electrónica

IES – Ionización por Electrospray

IQN – Ionización Química Negativa

$K_{AW}$  – Coeficiente de reparto Aire-Agua

$K_{OA}$  – Coeficiente de reparto Octanol-Aire

K<sub>OW</sub> – Coeficiente de reparto Octanol-Agua  
LC – Límite de Cuantificación  
LD – Límite de Detección  
MAE – Extracción Asistida por Microondas  
MDF – Fibra de Densidad Media  
PM – Peso Molecular  
PM<sub>10</sub> – Material Particulado con tamaño  $\leq 10 \mu\text{m}$   
PM<sub>2.5</sub> – Material Particulado con tamaño  $\leq 2.5 \mu\text{m}$   
POC – Plaguicidas Organoclorados  
PSE – Extracción con Líquidos Presurizados  
PVC – Cloruro de Polivinilo  
QAV – Química Analítica Verde  
QV – Química Verde  
Resor – Resorción  
SFE – Extracción con Fluídos Supercríticos  
TA – Termodesorción – Arrastre de Vapor  
TSA – Termodesorción – Sonicación – Arrastre de Vapor  
TIC – Cromatograma de Ión Total  
TTD – Tubo de Termodesorción  
USEPA – Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos

## 1. INTRODUCCIÓN

El aerosol atmosférico es una mezcla de partículas sólidas y líquidas suspendidas en un gas, formado por especies químicas inorgánicas y orgánicas, así como biológicas. La fracción orgánica que conforma al aerosol, está constituida por cientos de compuestos, que pueden ser tanto primarios (emitidos a la atmósfera) como secundarios (formados en la atmósfera) (Lee y Allen 2012, Cropper *et al.* 2017, Mannucci y Franchini 2017). La combinación de estas sustancias, produce una mezcla compleja difícil de estudiar. Su identificación y cuantificación es importante para conocer los marcadores de las fuentes de emisión, los precursores para la formación de otras especies, o bien para estimar el riesgo de la población ante la exposición a ciertos contaminantes con propiedades tóxicas.

Algunas familias orgánicas como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y los plaguicidas organoclorados (POC) adquieren relevancia por los efectos adversos en la salud humana (USEPA 1993, UNEP 2010). La determinación es importante para diagnosticar su comportamiento espacio-temporal y generar políticas públicas que minimicen, controlen o eliminen su generación a la atmósfera, en beneficio de la población expuesta y de los ecosistemas receptores. Existe evidencia de que la presencia de HAP y POC, altera los sistemas endócrinos y neurológicos y, contribuyen a la generación de cáncer, entre otros padecimientos (IARC 1983, 1985, 2010, 2012, Klaassen 1996, USEPA 2003, Bano y Bhatt 2010, Samburova *et al.* 2017, UNEP 2017).

La química analítica juega un papel fundamental en la especiación química de los aerosoles orgánicos. Las técnicas de referencia internacional usan sistemas de extracción que pueden ser o no favorables con el ambiente. Uno de los objetivos de todo laboratorio de química analítica ambiental debería ser la determinación de contaminantes, sin generar otros. El presente trabajo tiene la finalidad de determinar compuestos orgánicos tóxicos en el aerosol atmosférico evitando el uso de disolventes orgánicos. La propuesta metodológica utiliza termodesorción, sonicación y arrastre de vapor para llevar a cabo la extracción, el uso de absorbentes para la resorción y la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) para identificación y cuantificación de los analitos de interés.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Aire, atmósfera y contaminación atmosférica

La atmósfera es una delgada capa que rodea al planeta formada por una mezcla homogénea de gases, denominada aire, cuya composición (**Tabla I**) en la tropósfera varía muy poco dependiendo del lugar donde se analice.

**Tabla I. Composición del aire (Jacob 1999)**

Gas	Fracción molar
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	0.78
Oxígeno (O <sub>2</sub> )	0.21
Argón (Ar)	0.0093
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	365 x 10 <sup>-6</sup>
Neón (Ne)	19 x 10 <sup>-6</sup>
Ozono (O <sub>3</sub> )	0.01 – 10 x 10 <sup>-6</sup>
Helio (He)	5.2 x 10 <sup>-6</sup>
Metano (CH <sub>4</sub> )	1.7 x 10 <sup>-6</sup>
Kriptón (Kr)	1.1 x 10 <sup>-6</sup>
Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	500 x 10 <sup>-9</sup>
Óxido nitroso (N <sub>2</sub> O)	320 x 10 <sup>-9</sup>

La contaminación atmosférica es la presencia de uno o más contaminantes, o combinación de ellos, que cause un desequilibrio ecológico; refiriéndose a contaminante como toda materia o energía que al incorporarse o actuar en la atmósfera altere o modifique su composición y condición natural (LGEEPA 2018), dañando a las especies y al hombre.

La Organización Mundial de la Salud (WHO 2016) asoció más de 4 millones de muertes en 2014 con la contaminación atmosférica, específicamente con el material particulado suspendido, siendo cáncer de pulmón (16 %), enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC) (25 %), cardiopatías isquémica e infartos (17 %) e infecciones respiratorias (26 %) las principales causas.

La contaminación atmosférica se compone de miles de especies (Ditto *et al.* 2018), pero sólo algunos son los contaminantes normados, comúnmente medidos, llamados criterio. En México, siete son los contaminantes criterio: partículas suspendidas  $\leq 2.5$   $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) y  $\leq 10$   $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), ozono ( $\text{O}_3$ ), dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) y de azufre ( $\text{SO}_2$ ), monóxido de carbono (CO) y plomo (Pb). Recientemente, la NOM-172-SEMARNAT-2019 publicada el 20 de noviembre del 2019, establece los lineamientos que se deben tomar en cuenta para obtener y comunicar el índice de la calidad del aire y los riesgos a la salud en el territorio nacional, con el objeto de informar el estado de la calidad del aire, los daños a la salud que ocasiona y las medidas que se deben tomar para reducir la exposición.

Sin embargo, la normativa federal únicamente regula la concentración de los contaminantes. En el caso específico del material particulado, sólo se regula su masa, dejando de lado su composición. Lo que deja incompleta la cuantificación del riesgo del ser humano, ya que se ha demostrado que la toxicidad del material particulado, y en general del aerosol atmosférico depende principalmente de su composición (Valavanidis *et al.* 2008, Rohr y Witzga 2012, Wyzga y Rohr 2015).

El diámetro de las partículas suspendidas en la atmósfera, oscila entre 1 nm y 100  $\mu\text{m}$ . Pueden ser sólidas o líquidas (Hinds 1999, Seinfeld y Pandis 2006). Se componen de una fracción inorgánica (nitratos, sulfatos y metales pesados) y de otra orgánica (Jacob 1999, Zhang *et al.* 2007). Esta última puede representar entre el 20 % y 90 % de la masa de las partículas constituida por cientos de compuestos con distintas propiedades fisicoquímicas (Murphy *et al.* 2006, Zhang *et al.* 2007, Amador-Muñoz *et al.* 2011, Cheng *et al.* 2016, Ditto *et al.* 2018).

Dentro de esta diversidad de componentes orgánicos, los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP o POP por sus siglas en inglés), son sustancias que 1) son fotoquímicamente estables y persistentes, 2) se encuentran ampliamente distribuidos en el ambiente (agua, suelo y aire), 3) se acumulan en el tejido graso de animales y humanos, lo que genera su bioacumulación y biomagnificación y 4) son tóxicos para los organismos (UNEP 2017). Algunas familias consideradas como COP son los plaguicidas organoclorados (POC) relacionados con efectos neurológicos y endócrinos (Klaassen 1996; USEPA 2003, Sahoo *et al.* 2008, Bano y Bhatt 2010,

Vijaya-Padma *et al.* 2011) y algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) (Ohara *et al.* 2007, Inomata *et al.* 2012), considerados cancerígenos para el hombre (IARC 1983, 1985, 2010, 2012).

## 2.2. Propiedades de los HAP y POC

### 2.2.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)

Los HAP se forman por la combustión incompleta de combustibles tanto fósiles como no fósiles (Amador-Muñoz *et al.* 2020). Están constituidos por la unión de dos o más anillos aromáticos. En la atmósfera, se encuentran presentes en ambas fases del aerosol atmosférico. El 90 % o más de aquellos con 2 y algunos de 3 anillos se encuentran principalmente en la fase gaseosa del aerosol, algunos con 3 y los de 4 anillos se encuentran distribuidos entre ambas fases, mientras que los HAP con 5 o más anillos se encuentran en la fase particulada (Ravindra *et al.* 2006, Zhou *et al.* 2013). La **Tabla II** muestra sus propiedades fisicoquímicas y la **Figura 1** su estructura molecular.

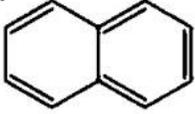
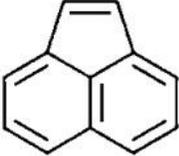
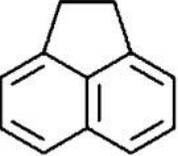
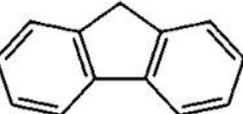
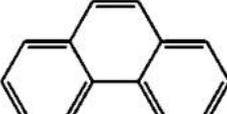
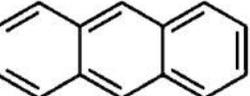
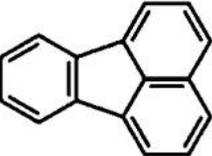
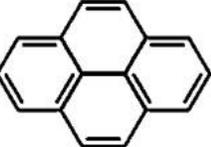
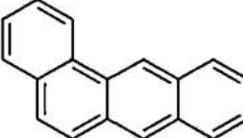
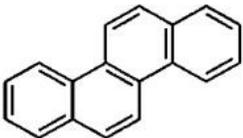
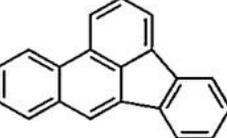
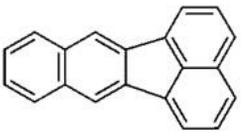
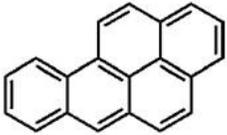
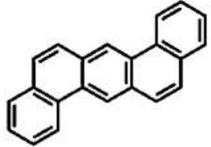
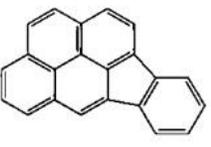
Aunque algunos autores consideran a los HAP como sustancias persistentes, éstos son susceptibles a reacciones químicas y fotoquímicas formando otros contaminantes que son igual o más dañinos para la salud de los organismos. Pueden formar nitro-HAP, oxi-HAP, hidrox-HAP o HAP sulfonados; siendo algunos fotoestables, llegando a permanecer en la atmósfera durante varios años (Abbas *et al.* 2018).

Existe evidencia de que personas expuestas a mezclas de HAP desarrollaron cáncer de piel, de pulmón y gastrointestinal; sin embargo, son los metabolitos a los que se les ha atribuido la capacidad de unirse a proteínas celulares y al ADN ocasionando mutaciones, malformaciones, tumores y cáncer; siendo éstos los de mayor interés clínico (Schuetzle 1983, Salmeen *et al.* 1984). De acuerdo con la clasificación de la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer, algunos HAP se han clasificado como posibles o probables cancerígenos (grupos 2A y 2B) y como cancerígenos en el grupo 1 (benzo[a]pireno) (IARC 1983, 1985, 2010, 2012).

Tabla II. Propiedades fisicoquímicas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en estudio

Nombre	Masa molecular (g · mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Presión de vapor (Pa) <sup>a,c</sup>	Temperaturas de fusión / ebullición (°C) <sup>a</sup>	Solubilidad en agua (mg/L) <sup>a</sup>	Constante de la Ley de Henry (Pa m <sup>3</sup> /mol) <sup>a,c</sup>	log K <sub>OW</sub> <sub>a,c</sub>	log K <sub>AW</sub> <sub>b,c</sub>	log K <sub>OA</sub> <sub>a,c</sub>
Naftaleno	128.2	10.9	80.3 / 217.9	31.7	48.9	3.4	-1.8	5.0
Acenaftileno	152.2	0.9	91.8 / 280.0	3.9	11.6	3.9	-2.4	6.1
Acenafteno	154.2	0.3	93.4 / 279.0	3.9	15.7	3.9	-2.2	6.3
Fluoreno	166.2	1.7	114.8 / 295.0	2.0	9.8	4.2	-3.3	6.8
Fenantreno	178.2	0.02	99.2 / 340.0	1.3	3.6	4.6	-2.9	7.5
Antraceno	178.2	8.6 x 10 <sup>-4</sup>	215.8 / 339.9	0.04	3.3	4.5	-3.0	7.6
Fluoranteno	202.2	6.8 x 10 <sup>-4</sup>	110.2 / 384.0	0.24	1.1	5.2	-3.1	8.6
Pireno	202.2	5.5 x 10 <sup>-4</sup>	150.6 / 404.0	0.15	1.2	5.2	-3.3	8.6
Benz[a]antraceno	228.3	2.2 x 10 <sup>-5</sup>	160.5 / 438.0	0.01	0.8	5.9	-3.6	9.5
Criseno	228.3	6.1 x 10 <sup>-7</sup>	255.5 / 448.0	0.002	0.5	5.8	-4.4	10.4
Benzo[b]fluoranteno	252.3	2.1 x 10 <sup>-5</sup>	168.0 / 481.0	0.002	0.05	5.8	-4.6 <sup>d</sup>	10.4 <sup>e</sup>
Benzo[k]fluoranteno	252.3	1.3 x 10 <sup>-7</sup>	217.0 / 480.0	0.0008	0.04	6.1	-5.1 <sup>e</sup>	11.2
Benzo[a]pireno	252.3	7.5 x 10 <sup>-7</sup>	181.1 / 495.2	0.004	0.07	6.4	-4.7	10.8
Dibenzo[a,h]antraceno	278.3	4.3 x 10 <sup>-10</sup>	269.5 / 524.0	0.0006	0.007	6.8	SD	SD
Benzo[ghi]perileno	276.3	1.4 x 10 <sup>-8</sup>	272.5 / 525.0	0.0003	0.03	6.9	-4.9 <sup>d</sup>	11.8 <sup>e</sup>
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	276.3	1.0 x 10 <sup>-8</sup>	162.0 / 536.0	0.0002	0.03	6.7	-4.9 <sup>d</sup>	11.6 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Mackay *et al.* (1997, 2006); <sup>b</sup> Beyer *et al.* (2002); <sup>c</sup> Reportado a 25 °C; <sup>d</sup> Staudinger y Roberts (2001); <sup>e</sup> Calculado:  $\log K_{AW} = \log K_{OW} - \log K_{OA}$ ; K<sub>OW</sub> – Coeficiente de reparto octanol – agua a 25 °C; K<sub>AW</sub> – Coeficiente de reparto aire – agua a 25 °C; K<sub>OA</sub> – Coeficiente de reparto octanol – aire a 25 °C; SD: Sin dato.

 Naftaleno (3)	 Acenaftileno (3)	 Acenafteno (3)	 Fluoreno (3)
 Fenantreno (3)	 Antraceno (3)	 Fluoranteno (3)	 Pireno (3)
 Benzo[a]antraceno (2B)	 Criseno (3)	 Benzo[b]fluoranteno (2B)	 Benzo[k]fluoranteno (2B)
 Benzo[a]pireno (1)	 Dibenzo[a,h]antraceno (2ª)	 Benzo[ghi]perileno (3)	 Indeno[1,2,3-cd]perileno (2B)

**Figura 1. Estructura molecular de los HAP en estudio. Entre paréntesis, la clasificación de la IARC en los grupos 1 (cancerígeno para humanos), 2A (probable), 2B (posible), 3 (no hay suficiente evidencia) (IARC 2010)**

Se consideran de alto riesgo por su asociación con la morbilidad y mortalidad debida a enfermedades cardiopulmonares y cáncer de pulmón (Salcido-Neyoy *et al.* 2015). Recientemente, Castro-Gálvez *et al.* (2019) evaluaron efectos citotóxicos y genotóxicos del benzo[ghi]perileno en estudios *in vitro* de una línea de células bronquiales. Encontraron alteraciones morfológicas irreparables, incremento en la proliferación celular y translocación del factor inductor de apoptosis al núcleo. El benzo[ghi]perileno no se considera como cancerígeno por la IARC, sin embargo, el

estudio anterior muestra que no sólo los HAP cancerígenos deben ser considerados importantes para su estudio.

Diversos estudios en México han llevado a cabo campañas para determinar la concentración de HAP en aire. Se han reportado concentraciones entre 7.4 y 17.3 ng/m<sup>3</sup> (1998-1999) (Amador-Muñoz *et al.* 2010), medianas de sumas anuales entre 4.1 y 7.1 ng/m<sup>3</sup> (2006) (Amador-Muñoz *et al.* 2011) en Ciudad de México ; de 2.4 ng/m<sup>3</sup> (2011) y 4.1 ng/m<sup>3</sup> (2012) (Mancilla *et al.* 2016); en Monterrey, de 24 ng/m<sup>3</sup> en Cuernavaca (2013) (Saldarriaga-Noreña *et al.* 2015), de 15.9 ng/m<sup>3</sup> (2003) en Ciudad de México (Mugica-Alvarez *et al.* 2010) y recientemente una mediana de suma anual de HAP de 4.3 ng/m<sup>3</sup>, también en Ciudad de México (Amador-Muñoz *et al.* 2020). Sin embargo, la especiación realizada en estos trabajos fue exclusivamente en material particulado. No hay estudios de HAP en aerosol atmosférico.

#### 2.2.2. Plaguicidas organoclorados (POC)

La FAO define a los plaguicidas como sustancias o mezclas de sustancias utilizadas para prevenir, destruir o controlar cualquier plaga como vectores de enfermedades (humanas y animales), especies indeseadas de plantas o animales que dañan o interfieren con la producción, procesamiento, almacenamiento o venta de alimentos y productos agrícolas, entre otros (FAO 2003). Los plaguicidas pueden clasificarse por su composición química en cuatro grupos principales: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretrinas y piretroides. Este trabajo se enfocó en los plaguicidas organoclorados.

Los POC son compuestos químicos que contienen 5 o más átomos de cloro en su estructura molecular. Atacan el sistema nervioso central de los insectos como disruptores ocasionando convulsiones, parálisis y muerte (Zacharia 2011). Los POC se introducen a la atmósfera por la aspersión del plaguicida en campo, residuos contaminados o descargas industriales.

Se ha observado que la vida media de los POC en el ambiente es desde 60 días hasta 15 años (Jayaraj *et al.* 2016). Sus reacciones químicas producen sustancias que tienen igual o más toxicidad que sus precursores volviéndolos persistentes. Los principales cambios químicos en los que se ven involucrados son: reacciones de

oxidación por ozono, radicales libres de oxígeno y peróxidos, reacciones de reducción e hidrólisis por acción de pH o presencia de ácidos de Brønsted-Lowry, que ocurren principalmente en medios acuosos, reacciones de fotodegradación en la atmósfera alta y reacciones de biodegradación por agentes microbianos (Zacharia 2011). Algunas características fisicoquímicas de los POC analizados en estudio se muestran en la **Tabla III** y su estructura en la **Figura 2**.

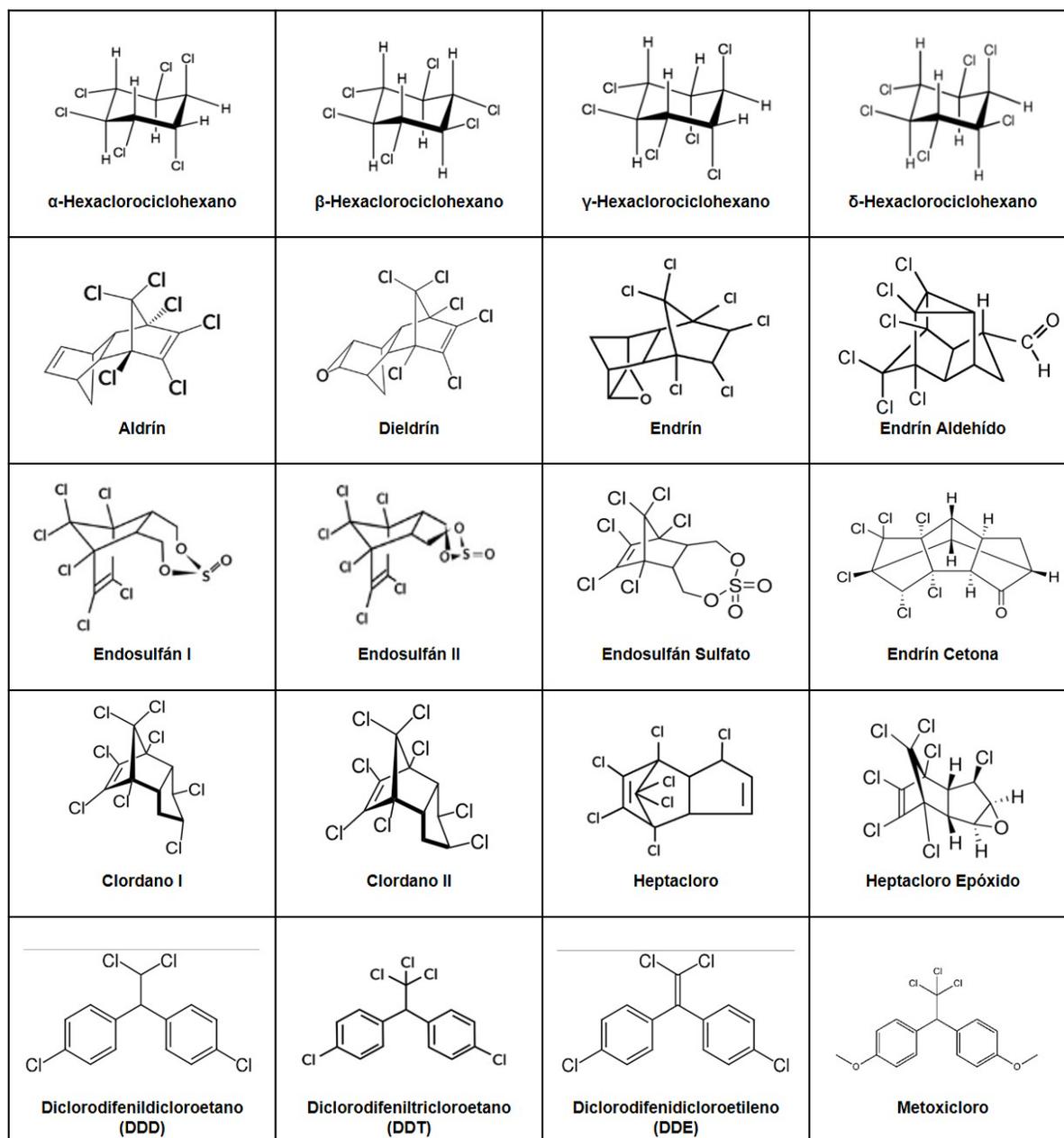
Los POC provocan hipertensión y otras enfermedades cardiovasculares; son modificadores del sistema endócrino. Algunos ejemplos son la alteración de la proporción de hormonas tiroideas en personas que contienen DDE en suero sanguíneo o bien, los efectos sobre el sistema nervioso ocasionados por el Endosulfán I (Jayaraj *et al.* 2016). Los POC se usaron de forma extensa en las décadas de 1950 a 1970 y pronto fueron sujetos a restricciones debido a su persistencia a través del convenio de Estocolmo; aun así, es muy común que se sigan utilizando algunos de ellos como los lindanos y los endosulfanes (Shen y Wania 2005). Por lo mismo, los niveles de POC encontrados en diferentes zonas del planeta pueden corresponder a fuentes históricas y actuales y además la presencia de estos compuestos puede no provenir de la zona en la que se determinan si no al transporte atmosférico de regiones distantes (Macdonald *et al.* 2000). Los POC como los clordanos, comenzaron a producirse desde mediados de la década de los 40's y se dejaron de producir hasta 1997; otros ciclodienos fueron cancelados desde 1984 (Mattina *et al.* 1999).

Se han encontrado POC en el Ártico, donde se acumulan por largos periodos de tiempo debido a sus propiedades lipofílicas, hasta su liberación nuevamente a la atmósfera mediante procesos físicos ambientales como deposición, evaporación, retención, transporte oceánico y atmosférico (Wania y Mackay 1996, Vallack *et al.* 1998).

Tabla III. Propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas organoclorados en estudio

Nombre	Masa molecular (g · mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Presión de vapor (Pa) <sup>a</sup>	Temperaturas de fusión / ebullición (°C) <sup>a</sup>	Solubilidad en agua (mg/L)	Constante de la Ley de Henry (Pa m <sup>3</sup> /mol)	log K <sub>OW</sub>	log K <sub>AW</sub>	log K <sub>OA</sub>
α-Hexaclorociclohexano	290.8	6.0 x 10 <sup>-3</sup>	157.4 / 373.6	2.0 x 10 <sup>-2</sup>	1.1 <sup>a</sup>	3.81 <sup>a</sup>	-3.8 <sup>e</sup>	7.61 <sup>a</sup>
γ-Hexaclorociclohexano	290.8	5.6 x 10 <sup>-3</sup>	113.0 / 373.6	7.3 x 10 <sup>-2</sup>	6.7 <sup>a</sup>	3.70 <sup>a</sup>	-4.2 <sup>e</sup>	7.85 <sup>a</sup>
β-Hexaclorociclohexano	290.8	4.8 x 10 <sup>-5</sup>	309.0 / 373.6	5.0 x 10 <sup>-2</sup>	8.6 <sup>a</sup>	3.80 <sup>a</sup>	-5.1 <sup>e</sup>	8.88 <sup>a</sup>
Heptacloro	373.3	0.1	95.5 / 293.0	1.8 x 10 <sup>-3</sup>	0.003 <sup>a</sup>	6.1 <sup>b</sup>	-1.92 <sup>b</sup>	7.64 <sup>b</sup>
δ-Hexaclorociclohexano	290.8	4.7 x 10 <sup>-3</sup>	137.0 / SD	0.2	14 <sup>a</sup>	4.14 <sup>a</sup>	-4.7 <sup>e</sup>	8.84 <sup>a</sup>
Aldrín	364.9	0.01	104.0 / 145.0	1.8 x 10 <sup>-3</sup>	0.01 <sup>a</sup>	6.5 <sup>b</sup>	-1.69 <sup>b</sup>	8.08 <sup>a</sup>
Heptacloro epóxido	389.3	2.6 x 10 <sup>-3</sup>	160.0 / 425.5	2.8 x 10 <sup>-3</sup>	0.5 <sup>b</sup>	5.4 <sup>b</sup>	-3.07 <sup>b</sup>	8.62 <sup>b</sup>
Clordano I	409.8	1.3 x 10 <sup>-3</sup>	104.5 / D	5.6 x 10 <sup>-2</sup>	0.2 <sup>b</sup>	6.22 <sup>b</sup>	-2.71 <sup>b</sup>	8.87 <sup>a</sup>
Clordano II	409.8	2.7 x 10 <sup>-3</sup>	106.5 / D	5.6 x 10 <sup>-4</sup>	0.2 <sup>b</sup>	6.10 <sup>b</sup>	-2.71 <sup>b</sup>	8.92 <sup>a</sup>
Endosulfán I	406.9	9.0 x 10 <sup>-5</sup>	108.9 / D	5.3 x 10 <sup>-3</sup>	1.4 <sup>b</sup>	4.74 <sup>b</sup>	-3.54 <sup>b</sup>	8.64 <sup>a</sup>
Diclorodifenildicloroetileno (4,4'-DDE)	318.0	8.0 x 10 <sup>-4</sup>	89.0 / 336.0	1.3 x 10 <sup>-5</sup>	0.2 <sup>b</sup>	6.96 <sup>b</sup>	-2.77 <sup>b</sup>	9.68 <sup>a</sup>
Dieldrín	380.9	7.9 x 10 <sup>-4</sup>	201.8 / 330.0	2.0 x 10 <sup>-3</sup>	0.9 <sup>a</sup>	5.20 <sup>a</sup>	-3.39 <sup>b</sup>	8.90 <sup>a</sup>
Endrín	380.9	2.7 x 10 <sup>-5</sup>	201.8 / 245.0	2.6 x 10 <sup>-3</sup>	30 <sup>a</sup>	5.20 <sup>b</sup>	-3.59 <sup>b</sup>	8.13 <sup>b</sup>
Diclorodifenildicloroetano (4,4'-DDD)	320.0	1.8 x 10 <sup>-4</sup>	109.5 / 350.0	1.6 x 10 <sup>-3</sup>	1.5 <sup>b</sup>	6.21 <sup>b</sup>	-3.57 <sup>b</sup>	10.1 <sup>a</sup>
Endosulfán II	406.9	2.3 x 10 <sup>-5</sup>	124.0 / D	2.8 x 10 <sup>-3</sup>	22 <sup>b</sup>	4.78 <sup>b</sup>	-4.80 <sup>b</sup>	9.6 <sup>e</sup>
Diclorodifeniltricloroetano (4,4'-DDT)	354.5	2.1 x 10 <sup>-5</sup>	108.5 / 260.0	1.7 x 10 <sup>-5</sup>	0.9 <sup>b</sup>	6.19 <sup>a</sup>	-3.47 <sup>b</sup>	9.82 <sup>a</sup>
Endrín aldehído	380.9	2.7 x 10 <sup>-5</sup>	235.0 / D	SD	2.3 <sup>c</sup>	4.80	SD	SD
Endosulfán sulfato	422.9	1.3 x 10 <sup>-8</sup>	181.5 / SD	1.2 x 10 <sup>-3</sup>	8.2 x 10 <sup>-5 c</sup>	3.66	SD	SD
Metoxicloro	345.6	5.6 x 10 <sup>-3</sup>	87.0 / 346.0	1.0 x 10 <sup>-3</sup>	49 <sup>d</sup>	5.67	SD	SD
Endrín cetona	380.9	2.0 x 10 <sup>-4</sup>	SD	SD	1.6	3.15	SD	SD

D: Degradación a presión atmosférica; <sup>a</sup> Mackay *et al.* (2006); <sup>b</sup> Shen y Wania (2005); <sup>c</sup> Sander (2015); <sup>d</sup> Altschuh *et al.* (1999); <sup>e</sup> Calculado: logK<sub>AW</sub> = logK<sub>OW</sub> – logK<sub>OA</sub>; K<sub>OW</sub> – Coeficiente de reparto octanol – agua a 25 °C; K<sub>AW</sub> – Coeficiente de reparto aire – agua a 25 °C; K<sub>OA</sub> – Coeficiente de reparto octanol – aire a 25 °C; SD: Sin Dato.



**Figura 2. Estructura molecular de los POC en estudio**

Se han realizado estudios para conocer las concentraciones de POC y otros contaminantes orgánicos persistentes en México, tanto en material particulado como en aerosol atmosférico colectado en EPU por muestreo pasivo. Beristain-Montiel *et al.* (2016) analizaron PM<sub>2.5</sub> colectadas en la Zona Metropolitana del Valle de México

encontrando bajas concentraciones de POC, entre ellos los más abundantes fueron endrín aldehído y 4,4'-DDE (~10 pg/m<sup>3</sup>). Arias-Loaiza *et al.* (2018) colectaron aerosol atmosférico en la Ciudad de México en EPU por muestreo pasivo y encontraron masas entre 1.4 y 28.8 ng/EPU de endosulfán I principalmente.

### 2.3. Muestreo, extracción y análisis de los POC y los HAP en el aerosol atmosférico

#### 2.3.1. Muestreo activo del aerosol atmosférico

La colecta del aerosol atmosférico para el análisis de POC y HAP puede llevarse a cabo con muestreadores activos o pasivos. El primero, consiste en filtrar un flujo de aire a través de un sustrato con la ayuda de un sistema de bombeo. En estos sistemas, se conoce el volumen de aire que se filtra por unidad de tiempo. En función del volumen colectado por unidad de tiempo puede clasificarse el muestro activo en altos volúmenes (Hi-Vol, >1500 m<sup>3</sup>/día) y bajos volúmenes (Low-Vol, <24 m<sup>3</sup>/día). Debido a que requiere energía eléctrica no es posible usarlo en áreas remotas (Szulejko *et al.* 2014).

#### 2.3.2. Muestreo pasivo del aerosol atmosférico

El muestreo pasivo utiliza un sustrato que se coloca en el interior de un muestreador que no requiere energía eléctrica (**Figura 3**). El aire se colecta basado en la primera ley de difusión de Fick (Ecuación 1), que establece que la velocidad de difusión de la sustancia a través de una membrana es directamente proporcional a su constante de difusión, al área de adsorción y al gradiente de concentración, e inversamente proporcional al grosor de la membrana.

$$F = -DA \frac{dc}{dx} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

$F$  = Flujo

$D$  = Coeficiente de difusividad

$A = \text{Área seccional}$   
 $\frac{dC}{dx} = \text{Gradiente de concentración}$

Entre los sustratos más utilizados, se encuentran filtros de fibra de vidrio, cuarzo y teflón, así como espumas de poliuretano (EPU) y absorbentes poliméricos (XAD-2® o Tenax®). Se pueden utilizar sustratos individuales o combinados (filtro y absorbente) (He y Balasubramanian 2012).



**Figura 3. Espumas de poliuretano (izquierda) y muestreadores pasivos (derecha) del aerosol atmosférico**

La Red de Muestreo Pasivo Atmosférico Global (GAPS por sus siglas en inglés) del Gobierno de Canadá emplea muestreadores pasivos en zonas remotas para coleccionar COP del aire. En 2008 se publicó el primer reporte de la red, mostrando resultados de la colecta realizada en más de 50 sitios de todo el mundo para el análisis de plaguicidas organoclorados y bifenilos policlorados (BPC) (Pozo *et al.* 2009).

Recientemente, Saini *et al.* (2019) reportaron los resultados del muestreo pasivo realizado durante 2017 en 20 megaciudades a nivel internacional en donde determinaron contaminantes orgánicos persistentes y emergentes como ésteres de organofosfatos, hexabromociclododecano, éteres de difenil polibromados y nuevos retardantes de flama (polibromados en su mayoría). México fue partícipe en esta campaña con concentraciones superiores a 2 ng/m<sup>3</sup> de ésteres de organofosfatos,

>90 pg/m<sup>3</sup> de nuevos retardantes de flama y ~17 pg/m<sup>3</sup> de éteres difenilos polibromados.

### 2.3.3. Extracción de POC y HAP en el aerosol atmosférico colectado en EPU

Existen dos métodos de referencia para la extracción de HAP y POC colectados en EPU sugeridos por la USEPA: el TO-13 y el TO-10, respectivamente, ambos métodos utilizan extracción Soxhlet y reducción del disolvente por Kuderna-Danish. El tiempo de extracción es mayor a 20 horas y requiere cerca de 2 litros de disolvente orgánico por muestra sin contar los procedimientos de limpieza (USEPA 1999). Aunque es un método de “referencia” y eficiente, es contaminante, por ello, se han desarrollado metodologías más limpias con alta calidad metrológica. La **Tabla IV** compara algunas metodologías para análisis de estas familias de compuestos en EPU.

**Tabla IV. Técnicas de extracción utilizadas para el análisis de HAP y POC en EPU**

Técnica	Comentarios	Referencia
Soxhlet	Método de referencia para determinar POC y HAP. Tiempos largos de extracción: 24 h. Volúmenes elevados de disolvente: al menos 700 mL. Recuperaciones entre 70 % y 121 %. Coeficientes de variación entre 1 % y 16 %	(EPA, 1999) (Wurl y Obard 2005) (Arias-Loaiza <i>et al.</i> 2018)
Celda de Extracción a Microescala asistida por Ultrasonido (CEMAUF) modificada	Tiempo de extracción: 40 min. Volumen de disolvente: 100 mL Recuperaciones entre 67 % y 110 % para POC. Coeficientes de variación < 28 %.	(Arias-Loaiza <i>et al.</i> 2018)
Extracción Asistida por Microondas (MAE)	Tiempos de extracción: 3 horas. Volúmenes de extracción entre 120 y 250 mL de disolvente. Recuperaciones entre 72 % y 111 % para HAP y POC.	(Lao <i>et al.</i> 1996) (Wurl y Obard 2005)
Extracción con Líquidos Presurizados (PSE)	Tiempos de extracción entre 20 y 90 min. Volumen de disolvente de 132 mL. Recuperaciones entre 82 % y 126 % para HAP y para POC entre 60 % y 108 %. Coeficientes de variación entre 6 % y 28 %.	(He y Balasubramanian 2009) (Primbs <i>et al.</i> 2008)
Extracción con Fluidos Supercríticos (SFE)	Para HAP; recuperaciones del 97 % a 102 % con coeficientes de variación de 2 % a 7 %.	(Hawthorne <i>et al.</i> 1989)

#### 2.3.4. Técnicas de análisis de HAP y POC

La técnica instrumental analítica más utilizada para el análisis de HAP en matrices ambientales es la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) debido a su alta selectividad, resolución y sensibilidad a estos analitos. También se ha utilizado la cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (HPLC-EM). Detectores universales como FID (detector de ionización de flama) y ECD (detector de captura de electrones) para cromatografía de gases o DAD (detector de arreglo de diodos) y FLD (detector de fluorescencia) para HPLC son menos utilizados debido a su menor selectividad que la espectrometría de masas.

La espectrometría de masas mejora ambos parámetros utilizando como fuente de iones la ionización electrónica (IE) en CG-EM y la ionización por electro spray (IES) en HPLC-EM y como analizadores de masas cuadrupolos simples, tiempos de vuelo sistemas en tándem como el triple cuadrupolo (Saldarriaga-Noreña *et al.* 2018).

De igual forma, los POC se analizan usualmente por CG-EM, sin embargo, utilizar IE como fuente de iones para estos compuestos origina espectros de masas muy complicados debido a la gran cantidad de átomos de cloro en sus estructuras. Por esto, se aprovecha su elevada electronegatividad para realizar el análisis selectivo con ionización química negativa conocida como ionización de ión negativo de captura de electrones o simplemente ionización química negativa que funciona haciendo reaccionar a las moléculas de los analitos con gases ionizados que transfieren su carga a los átomos o bien forman aductos con los analitos de interés en una ionización suave (Xu *et al.* 2013).

#### 2.4. Química analítica verde

En la década de los 90's, Paul Anastas y John Warner introdujeron el concepto de Química Verde (QV): El diseño de productos y procesos químicos para reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas (Anastas y Warner 2000).

La QV tuvo gran impacto positivo en la comunidad científica debido a sus implicaciones industriales, educativas, ambientales y políticas públicas; principalmente en lo que a diseño se refiere. Con la finalidad de tener una guía para el desarrollo de nuevos procesos químicos "verdes", Anastas y Warner enunciaron

los 12 Principios de la Química Verde que ayudaron a reducir consecuencias adversas inherentes a los procesos. Dichos principios y conceptos se enfocaron inicialmente en el área de síntesis orgánica y molecular (Gałuszka *et al.* 2013).

Durante los últimos años, el área de la química analítica ha logrado desarrollar nuevas metodologías “verdes” creando el concepto de Química Analítica Verde (QAV), debido a su enfoque ambiental y reducción de riesgos sin sacrificar calidad analítica en el proceso. Similarmente a la QV, la QAV tiene sus doce principios:

1. Evitar el tratamiento de muestras a través de técnicas analíticas directas.
2. Minimizar el número y tamaño de muestra.
3. Realizar mediciones *in situ*.
4. Integrar procesos y operaciones analíticas con la finalidad de ahorrar energía y reducir residuos.
5. Preferir métodos miniaturizados y automatizados.
6. Evitar derivatizaciones.
7. Evitar la generación de altos volúmenes de residuos y mejorar su disposición final.
8. Utilizar métodos que determinen múltiples analitos o parámetros en lugar de un solo analito.
9. Minimizar el uso de energía.
10. Utilizar reactivos de fuentes renovables.
11. Reemplazar o eliminar reactivos tóxicos.
12. Incrementar la seguridad del analista.

La QAV ha sido aplicada en la determinación de diversos analitos en distintas matrices (**Tabla V**) (Gałuszka *et al.* 2013), mostrando la necesidad de determinar contaminantes sin generar otros. De esta forma, la presente tesis se encuentra alineada con este objetivo y con los doce principios de la QAV.

**Tabla V. Alternativas de metodologías analíticas verdes de diversos contaminantes en distintas matrices**

<b>Analito y matriz</b>	<b>Método menos “Verde”</b>	<b>Alternativa “Verde”</b>	<b>Referencia</b>
Plomo en agua	Espectrofotometría de Absorción Atómica por Horno de Grafito	Voltametría de Redisolución	(Alves <i>et al.</i> 2011)
Nitratos en agua de llave	HPLC	Electroforesis de microchip	(Masár <i>et al.</i> 2012)
Atrazina en agua	Espectrofotometría	Biosensor electroquímico	(Keay y McNeil 1998)
17β-estradiol en agua	Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas	Sensor electroquímico	(Kim <i>et al.</i> 2007)
Bisfenol A en agua residual	Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas	Sensor electroquímico	(Rather y De Wael 2013)
Mercurio en suelo	Espectrofotometría	Espectrofotometría de Absorción Atómica por Horno de Grafito con muestreo de sólidos	(Resano <i>et al.</i> 2005)
Hidrocarburos totales de petróleo en suelo	Cromatografía de Gases con Detector de Ionización por Flama	FT-IR manual	(Soriano-Disla <i>et al.</i> 2014)
Metales traza en aleaciones	Espectrofotometría de Absorción Atómica por Flama	ICP acoplado a Espectrometría de Masas con Ablación Láser	(Raith <i>et al.</i> 1995)
Ácido Fólico en fármacos	Espectrofotometría	Biosensor electroquímico	(Mirmoghtadaie <i>et al.</i> 2013)
Glucosa sanguínea	Espectrofotometría	Biosensor	(Yoo y Lee 2010)
Mercurio en vino	Espectrofotometría de Absorción Atómica Electrotérmica	Espectrometría de Fluorescencia Atómica	(Li <i>et al.</i> 2005)

### **3. JUSTIFICACIÓN**

Debido a los efectos reportados en los organismos tanto por los HAP como por los POC, es importante su determinación, diagnóstico y regulación. Por esta razón, es

fundamental contar con métodos analíticos eficientes para su determinación. El método analítico de referencia para determinar estas familias en el aerosol atmosférico es la extracción por Soxhlet (USEPA 1999) seguida del análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Sin embargo, es un método que requiere más de 18 h de extracción y cerca de 1 L de disolvente. Aunque existen alternativas más amables con el ambiente (**Tabla IV**), aún se siguen empleando disolventes como extractantes y largos tratamientos de muestra, lo que genera residuos. Por lo que, al no contar aún con una alternativa completamente verde para la cuantificación de estos contaminantes orgánicos en el aerosol atmosférico colectado en espumas de poliuretano, en este trabajo se propone una metodología donde se elimine el uso de disolventes orgánicos, mediante la combinación de temperatura, sonicación, arrastre de vapor y absorción/adsorción, seguida del análisis por CG-EM.

#### **4. HIPÓTESIS**

La combinación de temperatura, sonicación, arrastre de vapor y resorción, integrados en un nuevo dispositivo de extracción libre de disolventes, permitirá la extracción eficiente y reproducible de plaguicidas organoclorados e hidrocarburos aromáticos policíclicos colectados en espumas de poliuretano utilizados en muestreadores pasivos.

#### **5. OBJETIVOS**

##### 5.1. General

Desarrollar un dispositivo de extracción e incorporarlo a un método analítico libre de disolventes para determinar contaminantes orgánicos en el aerosol atmosférico colectados en espumas de poliuretano utilizados como sustratos de colecta en el muestreo pasivo.

##### 5.2. Específicos

1. Evaluar un método analítico basado en la extracción líquido-sólido para recuperar HAP contenidos en EPU.

2. Diseñar un dispositivo para la extracción-resorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y plaguicidas organoclorados (POC) colectados en espumas de poliuretano empleando termodesorción, arrastre por vapor, sonicación y resorción.
3. Evaluar los porcentajes de recuperación y la reproducibilidad del dispositivo para determinar HAP y POC bajo diferentes condiciones experimentales.

## 6. METODOLOGÍA

### 6.1. Extracción de HAP en EPU por CEMAUF modificada

Como se ha mostrado, la determinación de HAP y POC se lleva a cabo de manera convencional utilizando extracción Soxhlet (USEPA 1999) que, aunque es un método eficiente, es lento y contaminante. Recientemente nuestro grupo de investigación patentó una celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido (CEMAUF) (Amador-Muñoz *et al.* 2014a, 2014b) y modificada posteriormente por Arias-Loaiza *et al.* (2018) para determinar POC en EPU, mostrando ser eficiente y reproducible. Sin embargo, no determinaron HAP y por ello fue necesario evaluar las condiciones para extraer eficientemente a los HAP en las EPU. Debido a que el objetivo de la presente tesis es la propuesta metodológica para extraer POC y HAP de EPU basada en un dispositivo libre de disolventes, no se desarrolló un diseño de experimentos para encontrar las condiciones óptimas de extracción como rigurosamente debería haber sido, sin embargo, se consideraron las condiciones de extracción de Arias-Loaiza *et al.* (2018) y las descritas para extraer HAP de partículas suspendidas en la atmósfera (Amador-Muñoz *et al.* 2011, 2013, 2020). Para ello, se probaron las condiciones descritas en la **Tabla VI**.

**Tabla VI. Condiciones de extracción de HAP en EPU con CEMAUF modificada**

Condición	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
1	20	50
2	20	40
3	10	30

Las extracciones se llevaron a cabo a 37 kHz de frecuencia con una potencia del 40 % usando diclorometano grado HPLC como disolvente de extracción empleando la CEMAUF (**Figura 4**) como técnica de extracción. Para evaluar la eficiencia y la reproducibilidad del método basado en la extracción líquido-sólido con CEMAUF modificada, se desarrollaron experimentos donde se enriquecieron EPU con aerosol previamente colectado, extraído con diclorometano (Arias-Loaiza *et al.* 2018) y almacenando durante dos años para desarrollar pruebas de eficiencia. A esta matriz se llamó “aerosol remanente”. Esta matriz tiene la ventaja de contener parcialmente compuestos atmosféricos insolubles en diclorometano (carbón elemental, iones, etc) y carecer de POC y HAP.

Las EPU con aerosol remanente se lavaron con una mezcla 1:1 de hexano:acetona en un baño de ultrasonido de 37 kHz y 50 % de amplitud de onda a 35 °C durante 1 hora, por duplicado. En la presente tesis, a estas espumas se les llamará: EPU con matriz lavada. Las pruebas de recuperación se llevaron a cabo adicionando 16 HAP deuterados (**Tabla VII**) sobre las EPU con matriz lavada. Los experimentos se realizaron a cinco niveles de masa, en función de las cantidades de HAP reportadas en la literatura (Estellano *et al.* 2012, Amador-Muñoz *et al.* 2020): 50, 100, 200, 350 y 500 ng. Las EPU con matriz lavada impregnadas con los HAP-d se dejaron en contacto con las celdas herméticamente cerradas durante 24 horas a -20 °C.

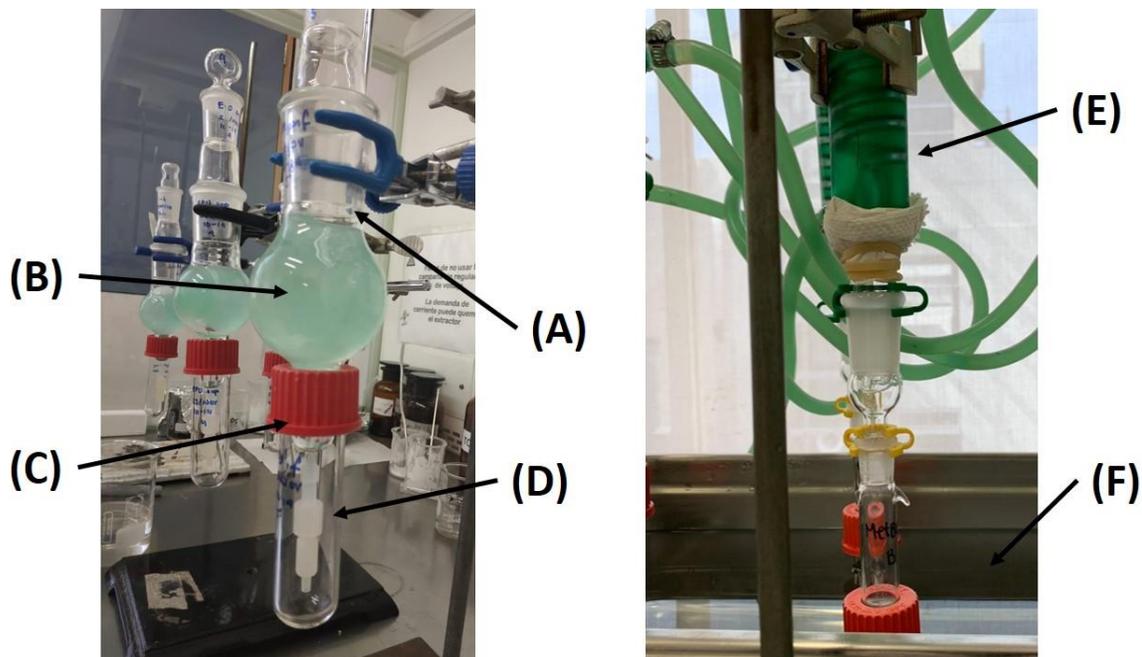


Figura 4. Extracción de espumas de poliuretano utilizando CEMAUF (Amador-Muñoz *et al.* 2014a, Arias-Loaiza *et al.* 2018). (A) celda de extracción modificada, (B) EPU, (C) chaqueta protectora de vidrio con tapón de rosca hermético, (D) válvula giratoria de contención, (E) condensador con serpentín y anticongelante como refrigerante, (F) baño de ultrasonido

Posteriormente, las EPU con matriz lavada y fortificadas se extrajeron con las condiciones mostradas en la **Tabla VI**. El exceso de disolvente se evaporó en rotavapor, se filtraron los extractos con filtros de teflón de 13 mm de diámetro y poro de 0.2  $\mu\text{m}$  y se aforaron a 1 mL. Se tomaron 80  $\mu\text{L}$  de extracto y se adicionaron 20  $\mu\text{L}$  de 6 HAP fluorados (**Tabla VII**) utilizados como estándares internos a 2  $\text{ng}/\mu\text{L}$  excepto el 9-fluorobenzo[*k*]fluoranteno a 1  $\text{ng}/\mu\text{L}$ . Los extractos se analizaron por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Las extracciones se hicieron por triplicado. Los porcentajes de recuperación de cada analito se calcularon comparando las áreas relativas de los extractos orgánicos en cada nivel con aquellas del estándar de referencia, multiplicadas por cien, como indica la Ecuación 2.

$$\%_{\text{Recuperación}} = \frac{AR_{\text{Ext}} - AR_{\text{Blanco}}}{AR_{\text{Referencia}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

$AR_{Ext}$  = Área relativa del analito extraído de la EPU

$AR_{Blanco}$  = Área relativa del analito extraído de EPU sin fortificar

$AR_{Referencia}$  = Área relativa del analito en la disolución de referencia

Las condiciones de extracción seleccionadas se aplicaron para determinar los HAP en las EPU utilizadas en el resto de los experimentos.

**Tabla VII. HAP deuterados utilizados para evaluar porcentajes de recuperación y HAP fluorados usados como estándares internos. El ión cuantificador se encuentra subrayado**

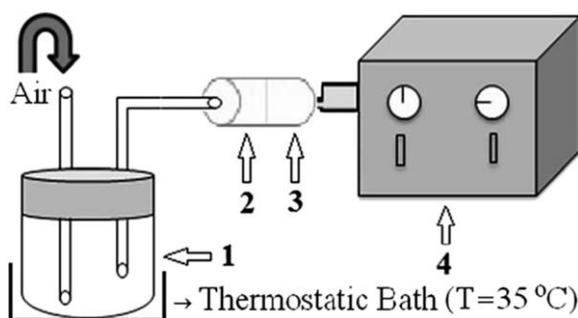
No.	Analito	Peso Molecular (g/mol)	Iones monitoreados, m/z
1	1-Fluoronaftaleno	146	<u>146</u> , 120, 75
2	Naftaleno-d8 <sup>a</sup>	136	<u>136</u> , 137, 68
3	4-Fluorobifenil	172	<u>172</u> , 171, 170
4	Acenaftileno-d8 <sup>a</sup>	160	<u>160</u> , 80, 161
5	Acenafteno-d10 <sup>a</sup>	164	<u>164</u> , 165, 88
6	Fluoreno-d10 <sup>a</sup>	176	<u>176</u> , 177, 88
7	3-Fluorofenantreno	196	<u>196</u> , 98, 170
8	Fenantreno-d10 <sup>a</sup>	188	<u>188</u> , 189, 94
9	Antraceno-d10 <sup>a</sup>	188	<u>188</u> , 189, 94
10	Fluoranteno-d10 <sup>a</sup>	212	<u>212</u> , 213, 106
11	1-Fluoropireno	220	<u>220</u> , 110, 91
12	Pireno-d10 <sup>a</sup>	212	<u>212</u> , 213, 106
13	3-Fluorocriseno	246	<u>246</u> , 123, 91
14	Benzo[a]antraceno-d12 <sup>a</sup>	240	<u>240</u> , 120, 241
15	Criseno-d12 <sup>a</sup>	240	<u>240</u> , 120, 241
16	9-Fluorobenzo[k]fluoranteno	270	<u>270</u> , 135
17	Benzo[b]fluoranteno-d12 <sup>a</sup>	264	<u>264</u> , 132, 265
18	Benzo[k]fluoranteno-d12 <sup>a</sup>	264	<u>264</u> , 132, 265
19	Benzo[a]pireno-d12 <sup>a</sup>	264	<u>264</u> , 132, 265
20	Dibenzo[a,h]antraceno-d14 <sup>a</sup>	292	<u>292</u> , 293, 146
21	Indeno[1,2,3-cd]pireno-d12 <sup>a</sup>	288	<u>288</u> , 289, 144
22	Benzo[ghi]perileno-d12 <sup>a</sup>	288	<u>288</u> , 289, 144

<sup>a</sup> Se indica el número de deuterios presentes en la molécula.

## 6.2. Diseño del dispositivo para extraer HAP y POC de espumas de poliuretano empleando termodesorción, sonicación y arrastre por vapor

Se han desarrollado metodologías analíticas y técnicas de extracción que incluyen procesos de termodesorción y cavitación mediante sonicación para la determinación de analitos orgánicos en matrices complejas (Romdhane y Gourdon 2002, Hamdaoui *et al.* 2005, Xia *et al.* 2006, Saoudi y Hamdaoui 2011, Chen *et al.* 2012). Incluso en matrices atmosféricas (fase particulada y gaseosa del aerosol atmosférico) se han implementado estos procesos para la determinación de su composición orgánica (Smith *et al.* 2004, Williams *et al.* 2006, Lopez-Hilfiker *et al.* 2014, Lacroix *et al.* 2014, Lee *et al.* 2019); lo que sustenta la hipótesis de que su combinación puede ser aplicada para extraer, identificar y cuantificar los HAP y POC en EPU.

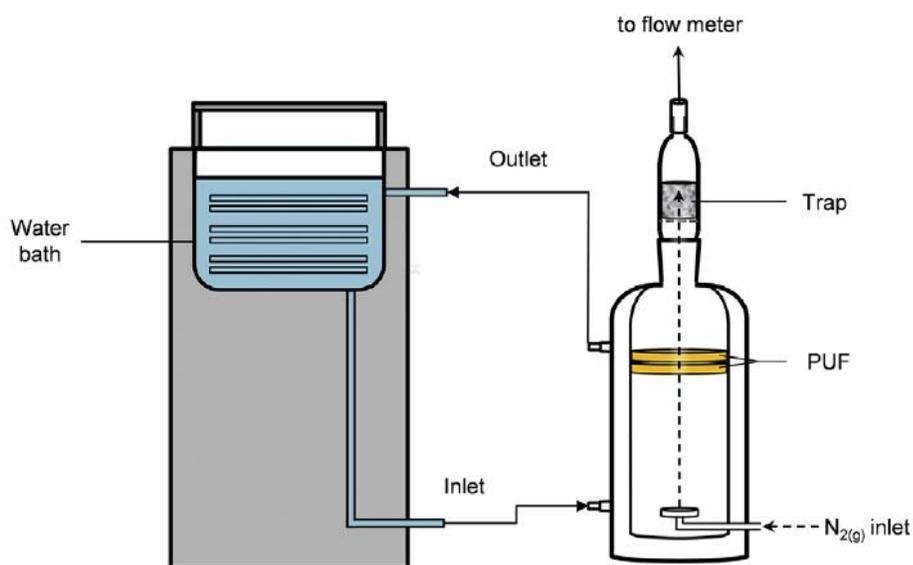
De hecho, existen antecedentes en los que se combinaron procesos de calentamiento, arrastre con gas acarreador y resorción en absorbentes como el realizado por Freixo *et al.* (2015) quienes validaron un método para determinar plaguicidas (atrazina, clorpirifos, endosulfanes, metolacloro y trifluralina) en la fase gaseosa del aire utilizando una cámara de volatilización a temperatura controlada por un baño termostático y un flujo de aire controlado por una bomba de vacío (Figura 5).



**Figura 5. Esquema para determinar plaguicidas en fase gaseosa del aire. (1) cámara de volatilización, (2) y (3) cartuchos con absorbentes y (4) bomba de vacío. Modificado de Freixo *et al.* (2015)**

Francisco *et al.* (2017) midieron los coeficientes de partición EPU-aire de compuestos semivolátiles (HAP, HAP alquilados, POC y dibenzotiofeno) utilizando un equipo en

cuyo interior colocaron EPU impregnadas con los compuestos e hicieron fluir una corriente de nitrógeno donde el flujo era medido en la salida de la cámara. La temperatura del sistema se controló con un baño de agua recirculada en un espacio intermedio a manera de chaqueta que rodeaba la cámara donde se colocaban las espumas, los analitos se recapturaron en una trampa que contenía un material absorbente; el coeficiente se calculó mediante la relación de concentraciones de los analitos en las EPU y en el absorbente tras un tiempo determinado de flujo de gas acarreador (**Figura 6**). En este trabajo se utilizaron temperaturas entre 5 °C y 35 °C, flujos cercanos a los 200 mL/min y tiempos que fueron de 4 h a 480 h.



**Figura 6. Equipo para medir  $K_{EPU-aire}$  usado por Francisco *et al.* (2017). Tomado de la publicación**

Los sistemas desarrollados por Francisco *et al.* (2017) y Freixo *et al.* (2015), mostraron la importancia de: 1) controlar la temperatura y 2) controlar el flujo del gas acarreador en el interior de un sistema aislado. Tomando en cuenta estos estudios, más la inclusión de la sonicación como un tercer parámetro físico de extracción, se diseñaron tres dispositivos de celdas para termodesorber los compuestos orgánicos de las EPU:

1. Celda bicónica de alto volumen.

2. Celda de tubo de vidrio de bajo volumen.
3. Celda de Extracción por Termodesorción-Arrastre de Vapor-Resorción (CETAVR).

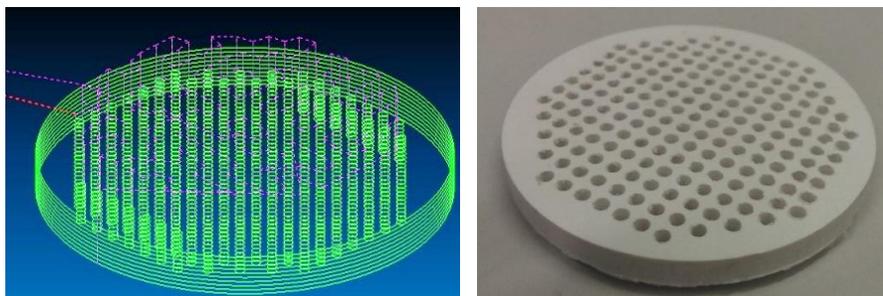
#### 6.2.1. Celda bicónica de alto volumen

Esta celda fue el primer prototipo construido con dos embudos de plástico unidos por su parte más ancha. En medio se colocó un empaque de neopreno para sellar la celda. En los extremos estrechos de los embudos, se hicieron adecuaciones con mangueras Tygon® y conexiones de acero inoxidable (**Figura 7**).



**Figura 7. Celda plástica bicónica de alto volumen con rejilla interna**

La rejilla interna mostrada en la **Figura 8** se construyó con PVC espumado diseñada con el software Aspire y un motor de control numérico computarizado (CNC) de tres ejes con cortador de carburo de tungsteno. La rejilla se construyó para distribuir homogéneamente el gas acarreador en el interior de la celda.



**Figura 8. Diseño de rejilla de PVC espumado y pieza final**

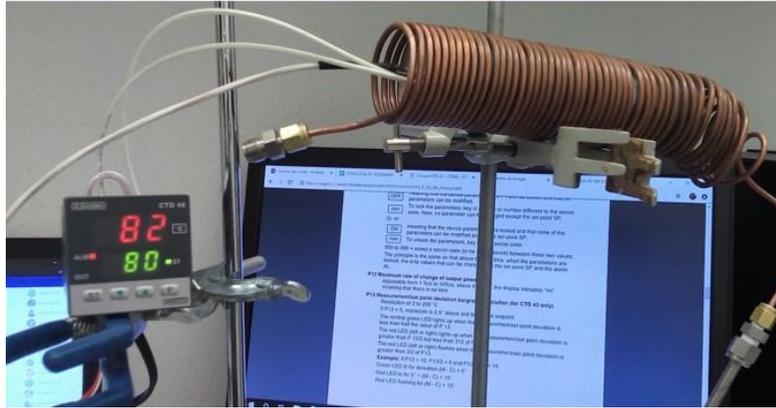
### 6.2.2. Celda de tubo de vidrio de bajo volumen

En el segundo prototipo, se utilizó un tubo de ensayo de vidrio con rosca de 20 x 200 de 40 mL con tapa bihoradada. En ella se adaptaron tubería y conexiones de acero inoxidable para permitir el flujo del gas acarreador. En el primer orificio la línea llegaba al fondo para permitir un flujo ascendente que salía por la segunda apertura directo a una trampa de carbón activado (**Figura 9**).



**Figura 9. Celda de tubo de vidrio de bajo volumen y proceso de termodesorción**

Los resultados mostrados en la siguiente sección, sugirieron aumentar la temperatura de la extracción, pero el baño de ultrasonido limitaba su incremento, por lo tanto, se optó por aumentar la temperatura del gas acarreador. Para ello, se utilizó una barra de aluminio de 20 cm de longitud envuelta con tubería de cobre por donde fluía el gas acarreador. La barra se calentó con una resistencia de calentamiento y un sensor PT 100 conectados a un controlador CTD 46 (**Figura 10**). Todo el sistema fue recubierto con varias capas de aislante térmico de fibra de vidrio para evitar la disipación de la energía térmica.



**Figura 10. Dispositivo de calentamiento de gas acarreador**

El dispositivo de calentamiento funcionó, sin embargo, fue inviable utilizarlo ya que, para calentar el gas acarreador a los 70 °C, era necesario elevar la temperatura de la barra de aluminio a más de 300 °C y técnicamente no logramos hacerlo.

### 6.2.3. Celda de extracción por termodesorción – arrastre de vapor – resorción (CETAVR)

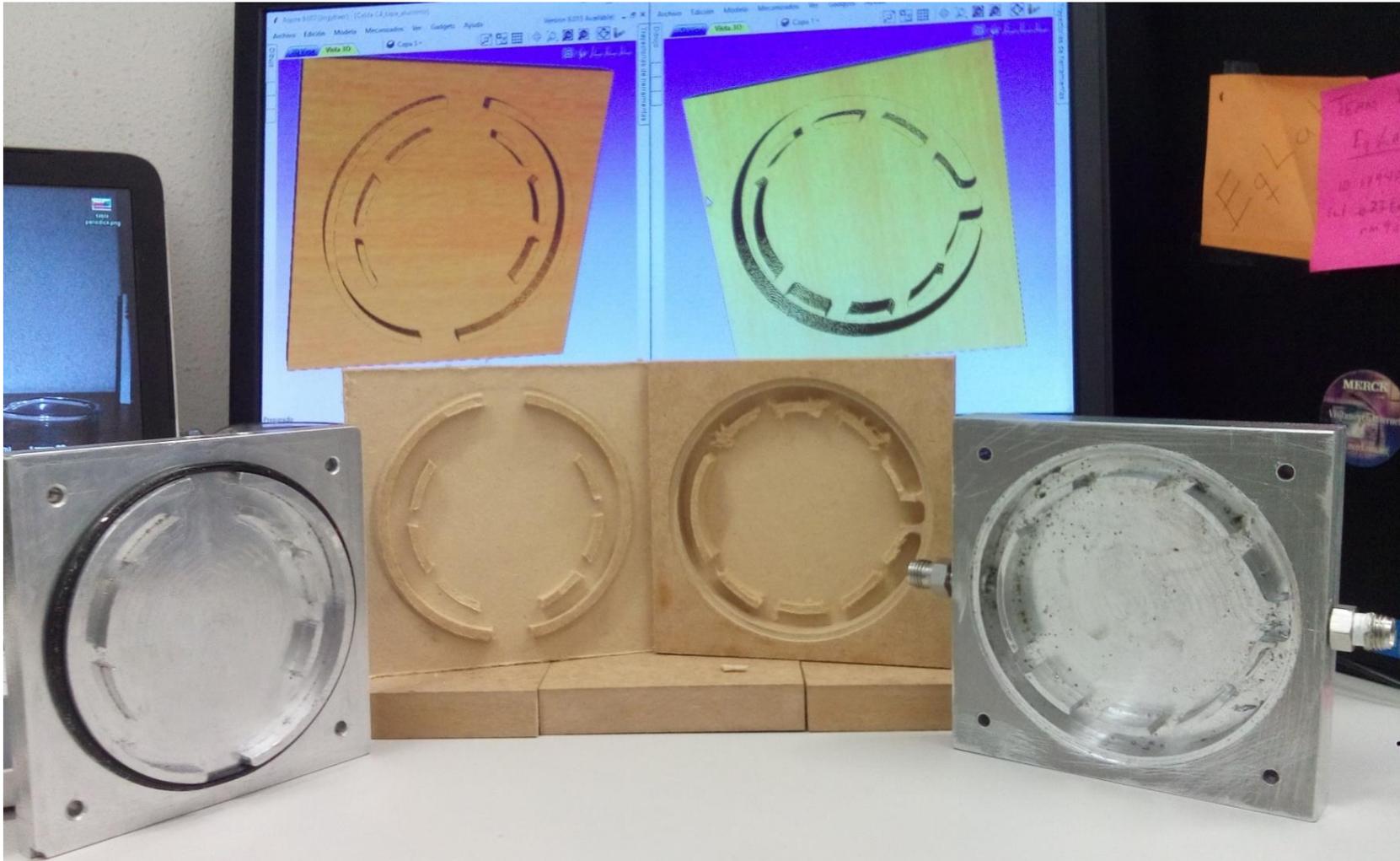
Debido a las limitaciones para incrementar la temperatura de extracción de los prototipos anteriores y considerando los resultados de estos dispositivos, se diseñó un tercer prototipo de extracción. Para ello, la nueva celda, se construyó utilizando nuevamente el software Aspire y el motor CNC de tres ejes con cortador de carburo de tungsteno de 3 mm de grosor.

La primera aproximación de esta celda se hizo en fibropanel de densidad media (MDF). Se construyeron dos placas cuadradas con canales de distribución del gas acarreador alrededor de la celda en forma circular. El diseño de las placas permitió su acoplamiento (**Figura 11**). Posteriormente, las placas se volvieron a construir en aluminio de aleación 1100 para permitir la conducción de temperatura. Durante la fabricación de las placas con el CNC, el cortador fue constantemente lubricado con aceite para evitar fundir el metal por el incremento de la temperatura debido a la fricción con la placa de aluminio.

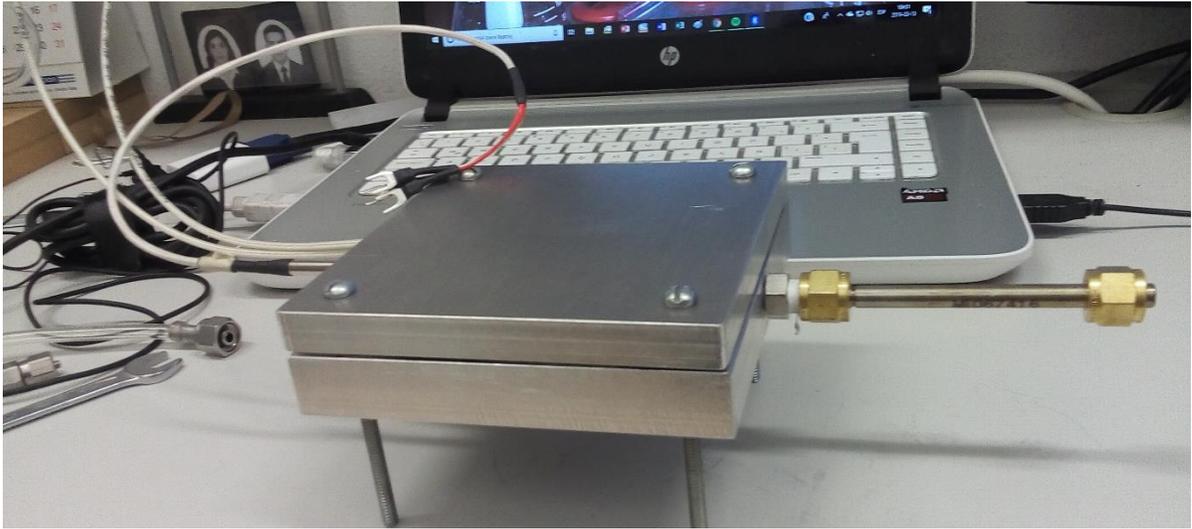
Se hicieron dos orificios en los costados de una de las placas para conectarlos con la línea del gas acarreador. El orificio de salida a su vez se conectó directamente a

los tubos de termodesorción (**Figura 12**). Adicionalmente, se hicieron dos perforaciones donde se insertaron la resistencia y el sensor tipo RTD de tres hilos (PT100) del control de temperatura de la celda (**Figura 13**). Se utilizó un empaque de neopreno para lograr que la celda fuera hermética durante la extracción. Las placas encontradas se apretaron con cuatro tornillos colocados en las esquinas del dispositivo, que a su vez sirvieron como medio conductor entre la tapa y la caja de calentamiento.

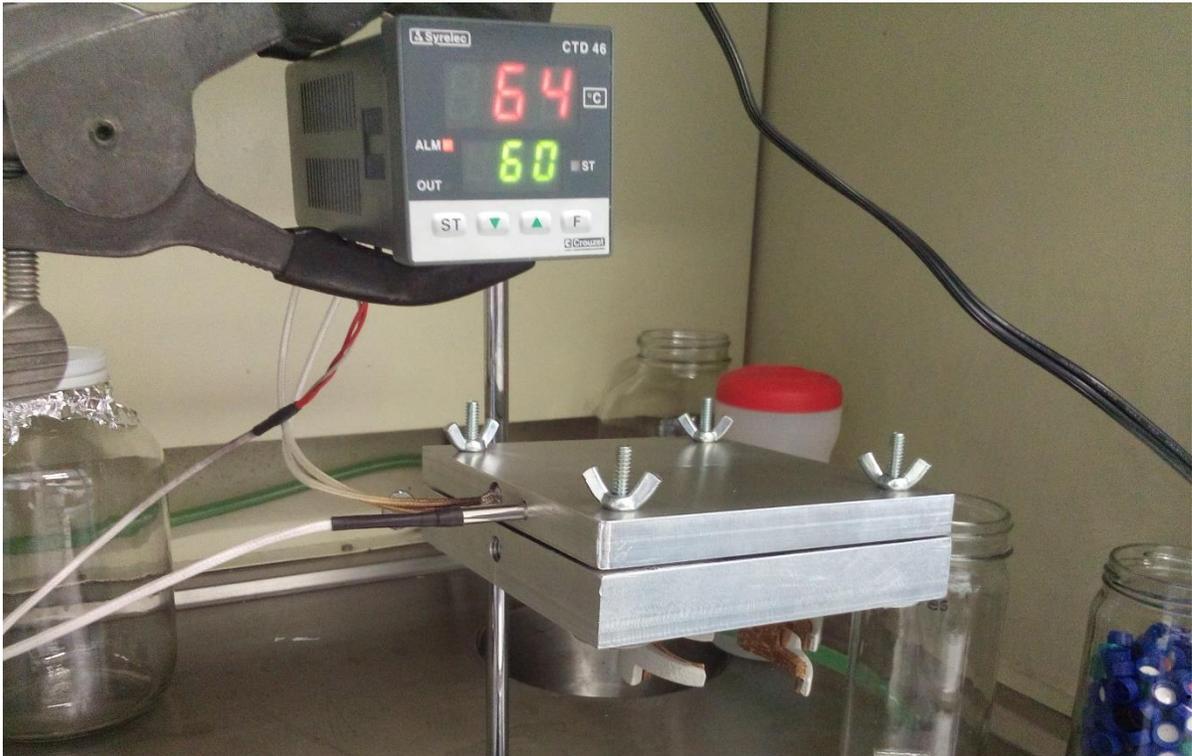
Los primeros experimentos por termodesorción se realizaron con aire de compresora con trampa de carbón activado. Posteriormente se llevaron a cabo con nitrógeno grado cromatográfico como gas de acarreo. La **Figura 14** ilustra la configuración con la CETAVR. El gas acarreador fluyó a través de una línea de acero inoxidable hasta un controlador de flujo másico marca Alicat Scientific (A), con el que se controlaron los caudales del gas acarreador durante la extracción. El flujo ingresó (B) a la celda de extracción (CETAVR) (E, F) donde se colocaron las EPU. Dicha celda se calentó a distintas temperaturas (C, D) como se describe en la siguiente sección. El tiempo de extracción fue invariablemente 30 minutos. El flujo del gas acarreador a la salida de la celda se verificó con flujómetro de burbuja (H) para comprobar ausencia de fugas en la celda. Todos los experimentos se llevaron a cabo dentro de una campana de extracción.



**Figura 11. Diseño de CETAVR, prototipo en MDF y celda en aluminio 1100**



**Figura 12. CETAVR con tubo de termodesorción**



**Figura 13. Control de temperatura de CETAVR**

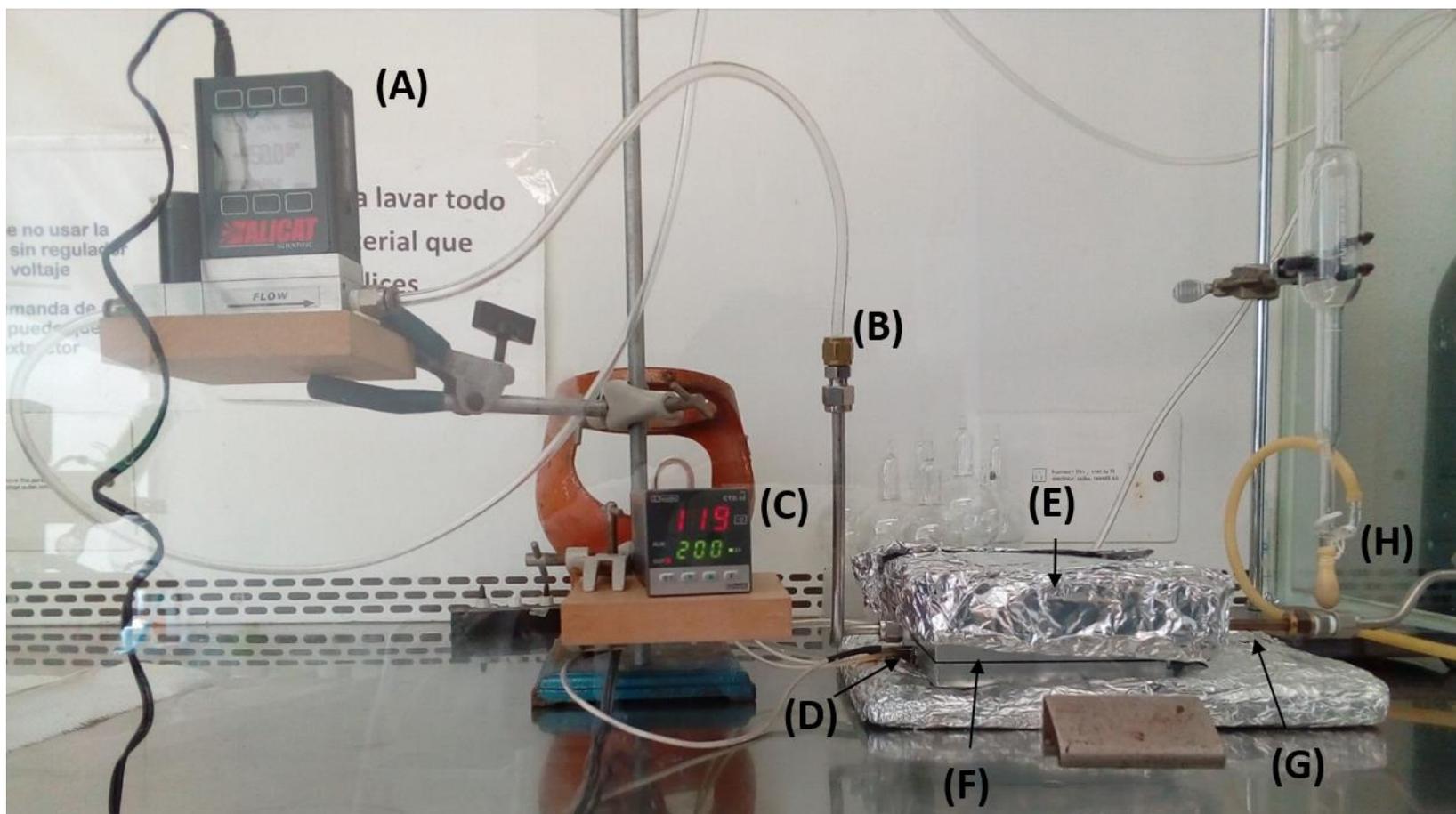


Figura 14. Configuración final para la extracción de POC y HAP en EPU sin disolventes orgánicos utilizando CETAVR. (A) controlador de flujo másico, (B) entrada de gas acarreador, (C) controlador de temperatura, (D) sensor de temperatura y resistencia de calentamiento, (E) cubierta aislante de aluminio rellena de fibra de vidrio, (F) CETAVR, (G) tubo de resorción empacado con absorbente, (H) final de la línea y flujómetro de burbuja

#### 6.2.4. Evaluación de la eficiencia y la reproducibilidad de cada dispositivo

##### 6.2.4.1. Celda bicónica de alto volumen

Los analitos en las EPU con matriz lavada, fortificadas e introducidas en esta celda se extrajeron en un baño de ultrasonido con agua a 60 °C; 37 kHz y 60 % de potencia durante 30 min con un flujo de aire comprimido de 60 mL/min. Los experimentos se realizaron por duplicado.

##### 6.2.4.2. Celda tubular de bajo volumen

En este dispositivo las EPU con matriz lavada y fortificadas se cortaron (lo que incrementó la manipulación de la muestra) e introdujeron en el tubo. Posteriormente, se pasó un flujo controlado de gas acarreador, con la celda dentro del baño de ultrasonido con las siguientes condiciones de extracción: 60 °C, 60 % de potencia y 30 min (5 min de equilibrio). Se evaluaron tres flujos: 150, 300 y 450 mL/min. Los experimentos se realizaron por triplicado.

##### 6.2.4.3. CETAVR

En este dispositivo la eficiencia se evaluó termodesorbiendo las EPU con matriz lavadas y fortificadas con flujos de nitrógeno a 150 y 450 mL/min, y temperaturas de 80, 120, 160 y 200 °C, durante 30 minutos. Los experimentos se realizaron por triplicado. Adicionalmente se evaluó la temperatura máxima a la que se expuso la EPU en los experimentos finales a 200°C y 450 mL/min. Para ello, se llevaron a cabo diversos experimentos incrementando la temperatura entre 140 y 200 °C en intervalos de 20 °C a flujo constante de 150 mL/min.

##### 6.2.4.3.1. Cálculo de la eficiencia y la reproducibilidad

Para evaluar la eficiencia y la reproducibilidad de las celdas diseñadas en los tres prototipos descritos, se utilizó el método de adición patrón con estándares nativos (**Tabla VIII**) sobre EPU con matriz lavada de 2 ¾ pulgadas de diámetro y ½ pulgada de espesor.

Los analitos en las EPU con matriz lavada y fortificadas fueron extraídas con la CEMAUF modificada a las mejores condiciones de extracción: 40 °C, 40 % de

potencia, 37 kHz de frecuencia y 20 minutos, ya que ofrecieron las mayores recuperaciones y menor variación. Las EPU se extrajeron con DCM, el exceso de disolvente se redujo en rotavapor a 35 °C. Los extractos orgánicos se filtraron a través de filtros de teflón de 13 mm, 0.2 µm de poro y se aforaron a 1 mL. De los extractos orgánicos aforados a 1 mL, se tomaron 80 µL y se adicionaron 20 µL de una disolución de hidrocarburos aromáticos policíclicos fluorados (2 ng/µL) (**Tabla VIII**), utilizados como estándares internos para corregir la variación instrumental. La eficiencia de extracción por termodesorción, sonicación y arrastre de vapor ( $E_{TSA}$ ) se obtuvo a partir de la Ecuación 3. La reproducibilidad de los experimentos se evaluó con los coeficientes de variación entre los experimentos.

$$E_{TSA} = \left( 1 - \frac{AR_{EPU} - AR_{Blan}}{AR_{Ref}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

$E_{TSA}$  = Porcentaje de masa extraída por termodesorción, sonicación, arrastre de vapor

$AR_{EPU}$  = Área relativa del analito en la EPU fortificada

$AR_{Blan}$  = Área relativa del analito en la EPU no fortificada

$AR_{ref}$  = Área relativa del analito en la disolución de referencia.

**Tabla VIII. Plaguicidas organoclorados e hidrocarburos aromáticos policíclicos utilizados para evaluar eficiencia y reproducibilidad de los dispositivos de extracción**

No.	Analito	Peso Molecular (g/mol)	Iones monitoreados
1	1-Fluoronaftaleno	146	<b>146</b> , 120, 75
2	Naftaleno	128	<b>128</b> , 129, 64
3	4-Fluorobifenil	172	<b>172</b> , 171, 170
4	Acenaftileno	152	<b>152</b> , 153, 76, 126
5	Acenafteno	154	<b>154</b> , 155, 77, 153
6	Fluoreno	166	<b>166</b> , 165, 167, 83
7	α-Hexaclorociclohexano (α-HCH)	291	<b>181</b> , 183, 219
8	γ-Hexaclorociclohexano (γ-HCH)	291	<b>181</b> , 183, 219
9	3-Fluorofenantreno	196	<b>196</b> , 98, 170
10	Fenantreno	178	<b>178</b> , 179, 89
11	Antraceno	178	<b>178</b> , 179, 89
12	β-Hexaclorociclohexano (β-HCH)	291	<b>181</b> , 183, 219

13	Heptacloro	373	<u>272</u> , 100, 237
14	δ-Hexaclorociclohexano (δ-HCH)	291	<u>181</u> , 183, 219
15	Aldrín	365	<u>66</u> , 263, 91
16	Heptacloro epóxido	389	<u>353</u> , 81, 355
17	Clordano I	410	<u>373</u> , 375, 377
18	Clordano II	410	<u>373</u> , 375, 377
19	Endosulfán I	407	<u>237</u> , 239, 241
20	Fluoranteno	202	<u>202</u> , 203, 101
21	Diclorodifenildicloroetileno (4,4'-DDE)	318	<u>246</u> , 318, 248
22	Dieldrín	381	<u>79</u> , 81, 77
23	1-Fluoropireno	220	<u>220</u> , 110, 91
24	Pireno	202	<u>202</u> , 203, 101
25	Endrín	381	<u>263</u> , 81, 265
26	Diclorodifenildicloroetano (4,4'-DDD)	320	<u>235</u> , 165, 237
27	Endosulfán II	407	<u>195</u> , 237, 207
28	Diclorodifeniltricloroetano (4,4'-DDT)	355	<u>235</u> , 165, 237
29	Endrín aldehído	381	<u>67</u> , 345, 250
30	Endosulfán sulfato	423	<u>272</u> , 274, 237
31	Metoxicloro	346	<u>227</u> , 228, 152
32	3-Fluorocriseno	246	<u>246</u> , 123, 91
33	Benzo[a]antraceno	228	<u>228</u> , 229, 114
34	Endrín cetona	381	<u>67</u> , 317, 321
35	Criseno	228	<u>228</u> , 229, 114
36	9-Fluorobenzo[k]fluoranteno	270	<u>270</u> , 135
37	Benzo[b]fluoranteno	252	<u>252</u> , 253, 126
38	Benzo[k]fluoranteno	252	<u>252</u> , 253, 126
39	Benzo[a]pireno	252	<u>252</u> , 253, 126
40	Dibenz[a,h]antraceno	278	<u>278</u> , 279, 139
41	Benzo[gh]perileno	276	<u>276</u> , 277, 138
42	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	276	<u>276</u> , 277, 138

Las EPU con matriz lavada sin fortificar, considerados blanco de laboratorio, se trataron bajo las mismas condiciones de extracción descritas en cada dispositivo.

#### 6.2.4.4. Resorción de HAP y POC

La resorción de los HAP y POC se evaluó únicamente para la CETAVR. Estas pruebas se llevaron a cabo con dos absorbentes: TENAX® 60/80, XAD-2 y mezcla

50 % en masa. Los absorbentes se empacaron en tubos de acero inoxidable de 89 mm de longitud y 6.4 mm de diámetro interno. Se pesaron 300 mg de TENAX® 60/80 y 400 mg de XAD-2. Los tubos empacados con la mezcla contenían 150 mg y 200 mg de cada absorbente, respectivamente, cantidad suficiente para empacar los 6 cm centrales de los tubos de termodesorción. En los extremos de los tubos se colocó fibra de vidrio para retener a los absorbentes (**Figura 15**).



**Figura 15. Proceso de empacado de tubos de termodesorción con adsorbentes y fibra de vidrio**

Los tubos empacados se acondicionaron previamente en un equipo de Markes International modelo TC-20, a 190 °C y 100 mL/min de nitrógeno grado cromatográfico durante tres horas (**Figura 16**).



**Figura 16. Acondicionamiento de tubos de termodesorción**

La resorción de los compuestos orgánicos provenientes de la CETAVR se llevó a cabo a temperatura ambiente durante todo el proceso de termodesorción. Posteriormente, los analitos retenidos en los absorbentes se extrajeron con 5 mL de hexano:acetona (1:1). Los extractos orgánicos se filtraron en línea empleando una cámara de vacío (Visiprep® de 24 puertos, Supelco) y filtros de 13 mm, 0.22  $\mu\text{m}$  de poro (**Figura 17**). Se aforaron a 1 mL para su análisis cromatográfico. De este aforo, se tomaron 80  $\mu\text{L}$  y se adicionaron 20  $\mu\text{L}$  de una disolución de HAP fluorados (2  $\text{ng}/\mu\text{L}$ ) (**Tabla VIII**) como estándares internos. Este procedimiento también se realizó sobre los extractos de los tubos empacados considerados blanco del procedimiento de resorción.



**Figura 17. Extracción de los analitos resorbidos en los tubos de absorción**

La eficiencia de resorción ( $E_{Resor}$ ) de los analitos en cada absorbente y su mezcla se obtuvo a partir de la Ecuación 4:

$$E_{Resor} = \left( \frac{AR_{TTD} - AR_{BTD}}{AR_{Ref}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

$E_{Resor}$  = Porcentaje de masa resorbida de analito

$AR_{TTD}$  = Área relativa de analito extraído del tubo empacado con EPU fortificada

$AR_{BTD}$  = Área relativa de analito extraído del tubo empacado con EPU sinfortificar

$AR_{ref}$  = Área relativa del analito en la disolución de referencia

### 6.3. Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM)

Los análisis se llevaron a cabo por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM, Agilent 7890A/5973N) con cuadrupolo en ionización electrónica, en SCAN completo de 50 a 500 uma para obtener los tiempos de retención y los iones cuantificadores y calificadores. Mientras que los análisis cuantitativos se llevaron por duplicado monitoreando los iones seleccionados (SIM) mencionados en la **Tabla VIII**. La inyección fue de manera automática. Los

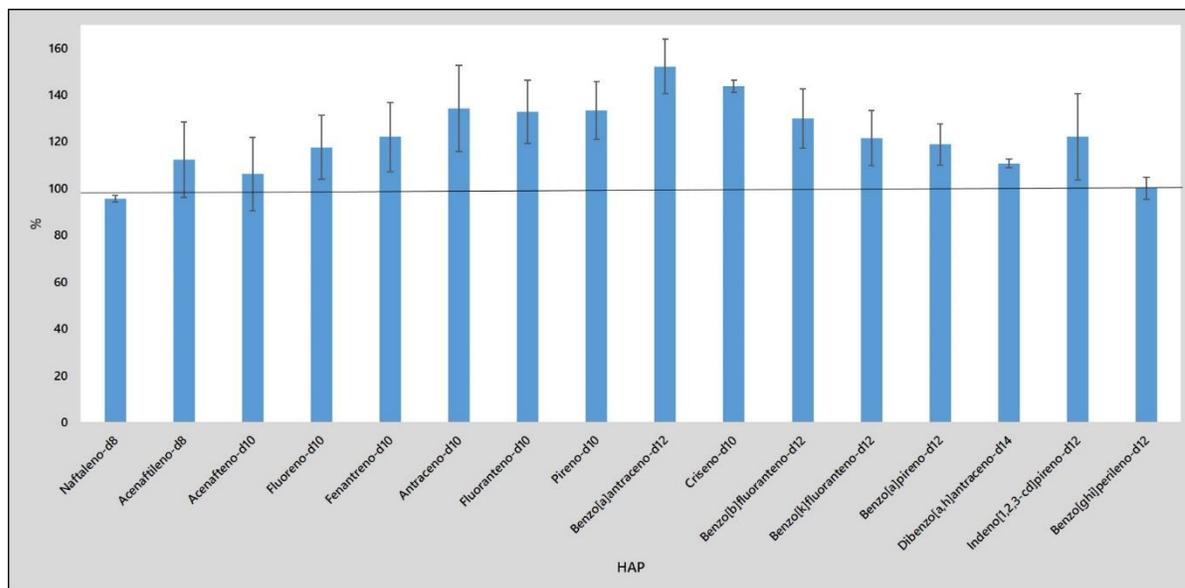
parámetros instrumentales se muestran en la **Tabla IX**. La identificación se llevó a cabo utilizando los tiempos de retención relativos del ión cuantificador y de los iones calificadores a los estándares internos indicados en la **Tabla VIII**.

**Tabla IX. Parámetros instrumentales utilizados en el análisis por CG-EM**

Parámetro instrumental	Cromatógrafo de gases (Agilent 7890A)	Espectrómetro de masas (Agilent 5973 N)
Gas acarreador	Helio de alta pureza, 99.998% (Infra)	
Volumen de inyección	2 µL (Inyección automática)	
Inyector	250 °C en modo sin división	
Flujo	1.2 mL/min	
Columna	DB35; 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm	
Rampa de temperatura	40 °C - 1 min; incremento a 110 °C, 50°C/min; incremento a 303 °C – 0 min, 5 °C/min; incremento a 335 °C – 5.4 min, 20 °C/min	
Línea de transferencia	250 °C	
Fuente de iones		230 °C
Cuadrupolo		150 °C

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Extracción de HAP-d en EPU con matriz lavada por CEMAUF modificada  
 Los porcentajes de recuperación de los HAP-d con los parámetros de la condición 3 descrita en la **Tabla VI**, fueron menores al 80 %, mientras que con las condiciones 1 y 2 fueron mayores a 80 %. Sin embargo, al realizar la extracción a 50 °C (condición 1), el condensador de la CEMAUF no fue capaz de condensar el diclorometano, lo que incrementaba la posibilidad de perder la muestra. Por ello, las condiciones de extracción seleccionadas fueron los parámetros de la condición 2: 40 °C, 40 % de potencia, 37 kHz de frecuencia y 20 minutos. La **Figura 18** ilustra las recuperaciones de los HAP-d.



**Figura 18. Porcentajes de recuperación promedio y desviación estándar (N=3) de 100 ng de 16 HAP-d extraídos a 40 °C, 20 min y ultrasonido a 40 % de potencia y 37 kHz de frecuencia**

Como se observa, los porcentajes de recuperación de los HAP-d de la condición 2 oscilaron entre  $95 \pm 2$  % y  $152 \pm 12$  %, con coeficientes de variación entre 2 % y 15 %. Diez de los 16 HAP-d mostraron porcentajes de recuperación entre 60 y 130 % y variaciones < 30 %, sugeridos por la EPA (USEPA 1999) como límites para que un método analítico se considere adecuado para determinar HAP en aire. Seis de los 16 HAP-d mostraron sobreestimación del 130 %. Debido a que el objetivo del presente estudio se enfocó en el desarrollo de un método libre de disolventes y no en la estandarización de la extracción líquido-sólido, es necesario llevar a cabo un diseño de experimentos en trabajo futuro, para encontrar las condiciones óptimas de extracción.

La **Figura 19** ilustra el comportamiento de los porcentajes de recuperación en función de la masa adicionada y extraída a 40 °C, 40 % de potencia, 37 kHz de frecuencia y 20 minutos. Para HAP de bajo peso molecular (menos de cuatro anillos aromáticos en su estructura) como naftaleno-d8, acenaftileno-d8, acenafteno-d10, fluoreno-d10 y fenantreno-d10 se obtuvieron porcentajes de recuperación cercanos al 100 % sin efecto de la masa adicionada. Similar comportamiento ocurrió para el

benzo[*gh*]perileno-d12 y el dibenzo[*a,h*]antraceno-d14, excepto a 50 ng con sobreestimación de ~40 %. Antraceno-d10, fluoranteno-d10, benzo[*b*]fluoranteno-d12, benzo[*k*]fluoranteno-d12, benzo[*a*]pireno-d12 e indeno[1,2,3-*cd*]pireno-d12 (excepto a 50 ng para este último) mostraron sobreestimaciones constantes en todo el intervalo de masa evaluada, con error sistemático entre 12 y 39 %. En el caso de benzo[*a*]antraceno-d12 y el criseno-d12 la sobreestimación osciló entre 7 y 74 % decreciendo al aumentar la masa de HAP-d adicionada. Es evidente que un paso de limpieza previa será necesario cuando se desarrolle el diseño de experimentos. La **Figura 20** ilustra la masa de los HAP-d obtenida bajo las condiciones de extracción a 40 °C, 40 % de potencia, 37 kHz de frecuencia y 20 minutos (condición 2) vs la masa adicionada. La línea negra continua indica la correlación ideal y la azul discontinua la correlación real. Para el acenafteno-d10 y el benzo[*gh*]perileno-d12, la masa analizada difirió entre 2 y 60 ng con respecto a la adicionada, con recuperaciones cercanas al 100 %. El dibenzo[*a,h*]antraceno-d14 parece tener desviaciones entre 10 y 63 ng, sin embargo, la ordenada al origen de la ecuación de la curva indica que a bajas concentraciones el método tenderá a hacer sobreestimaciones. Benzo[*a*]antraceno-d12, criseno-d10 y antraceno-d10, sobreestimaron la masa en todo el intervalo (entre 17 y 126 ng), lo que sugiere efecto matriz del sustrato.

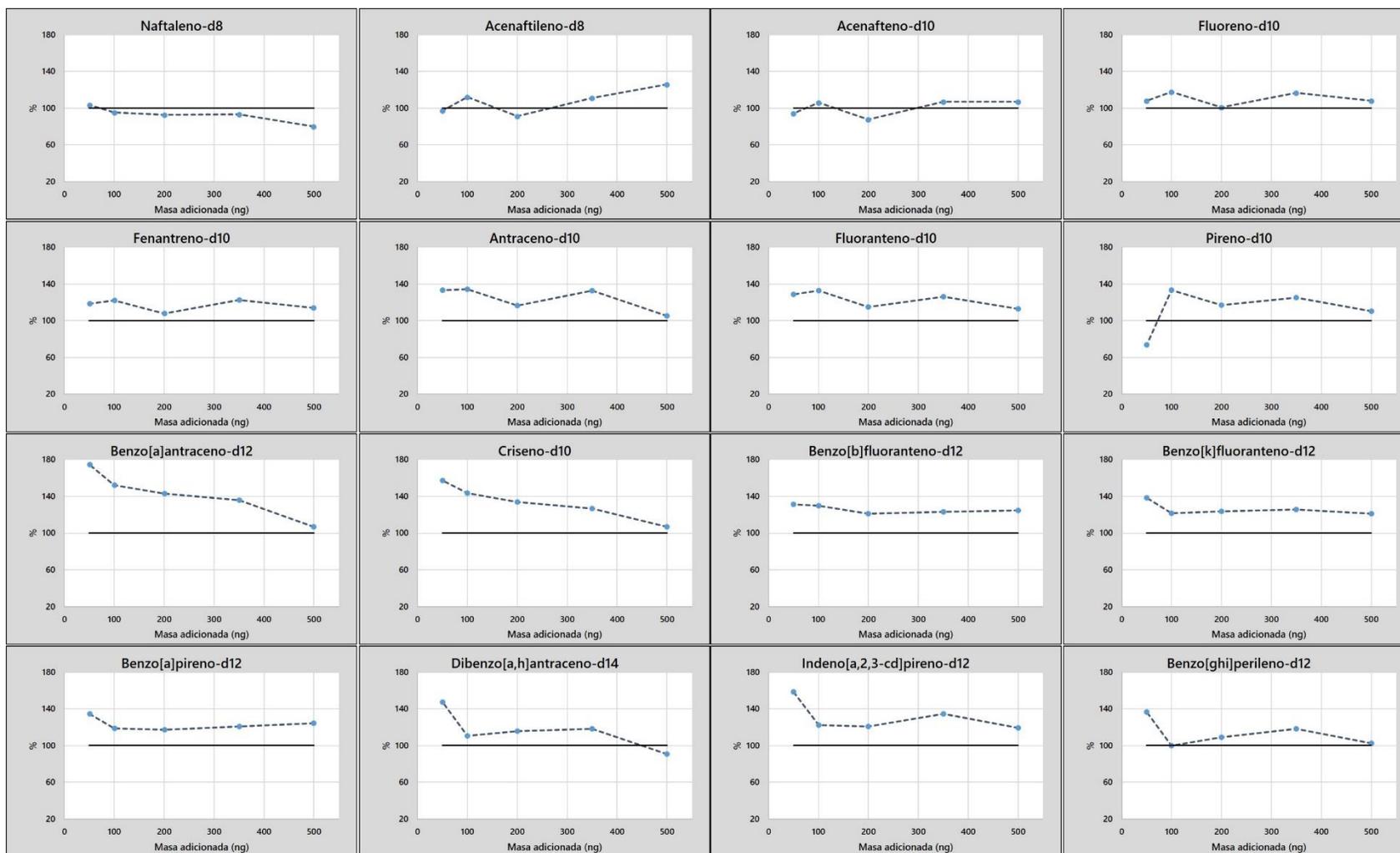


Figura 19. Porcentajes de recuperación de HAP-d en función de la masa adicionada

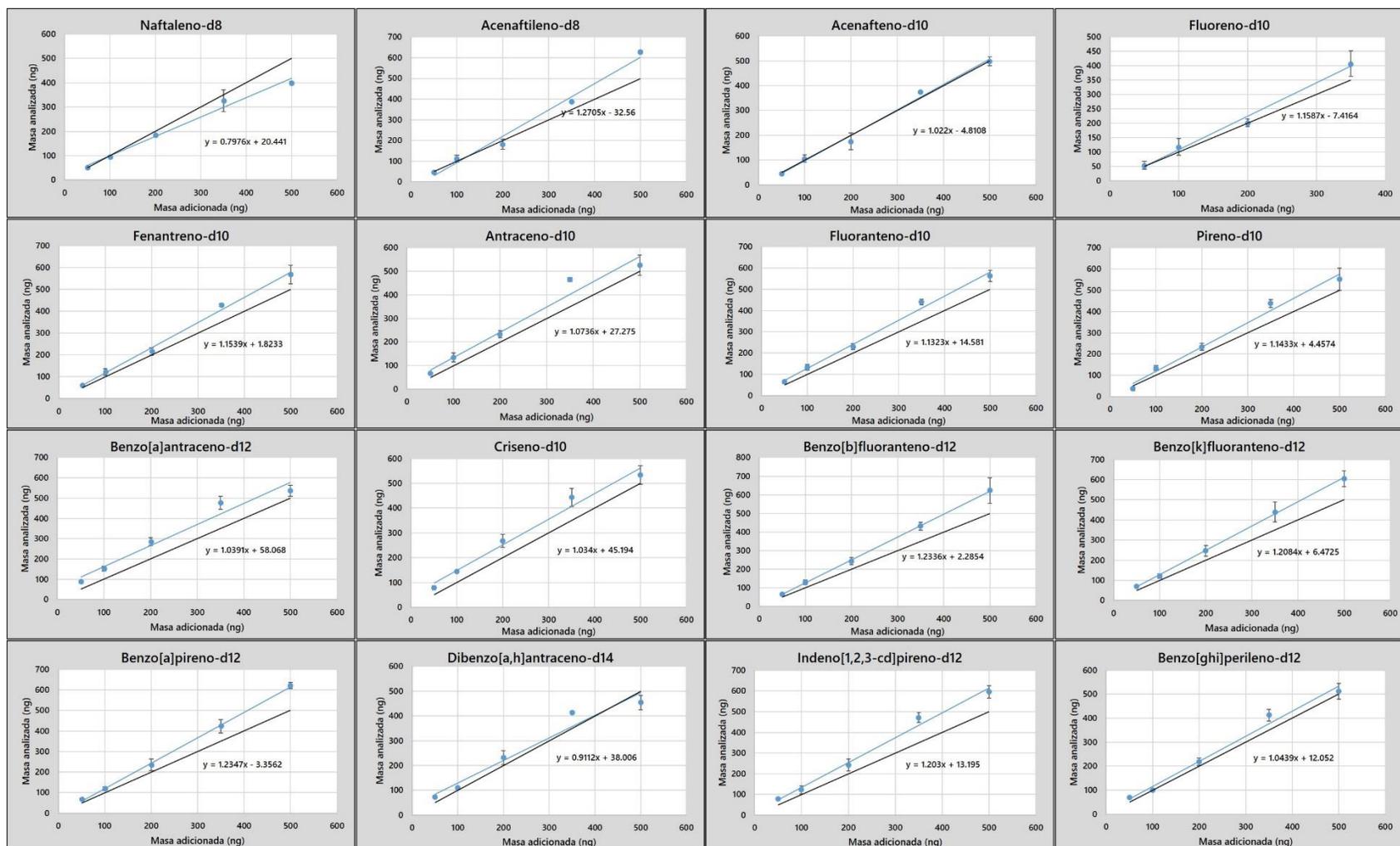


Figura 20. Desviación de la masa analizada de HAP deuterados con respecto a la masa adicionada. La línea negra continua indica la correlación ideal y la azul la tendencia real

Para el resto de los analitos se observó sobrestimación de la masa en función de la concentración de los analitos (entre 1 y 129 ng).

Con los datos obtenidos de las áreas relativas a diferentes niveles de masa añadida a las EPU se construyeron curvas de calibración ponderadas (Miller y Miller 2002) para el cálculo de límites de detección (LD) y cuantificación (LC) del método para determinar HAP-d en EPU, así como la linealidad ( $r^2$ ) y la sensibilidad (pendiente). El anexo 2 muestra el resultado de estos parámetros.

Debido a que los experimentos para evaluar los porcentajes de recuperación de cada uno de los tres dispositivos por termodesorción, se llevaron a cabo adicionando 100 ng de HAP (y POC), los porcentajes de recuperación obtenidos en este nivel de concentración oscilaron entre 95 % y 152 %, y se aplicaron para ajustar la masa final de los HAP nativos.

## 7.2. Evaluación de la eficiencia y reproducibilidad de cada dispositivo

Como se ha mencionado, se diseñaron tres celdas, dos de ellas (bicónica de alto volumen y tubo de vidrio de bajo volumen) utilizando ultrasonido como variable adicional de extracción.

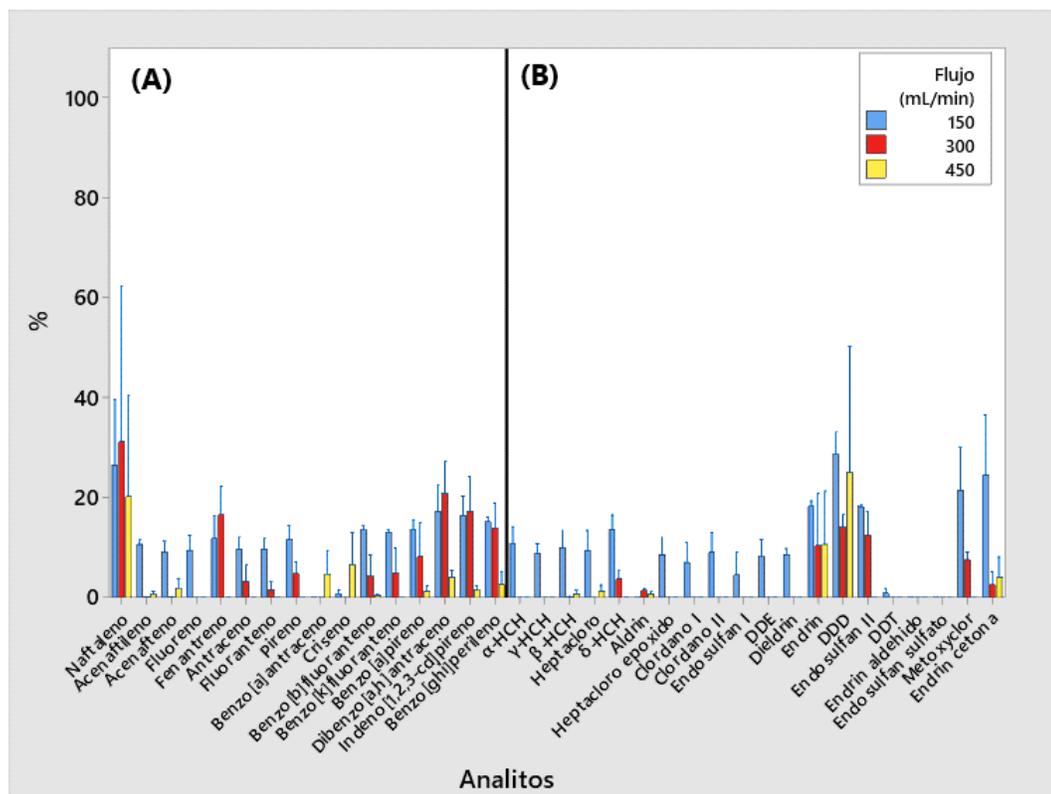
### 7.2.1. Celda bicónica de alto volumen

Las condiciones de extracción por termodesorción descritas en la sección 6.2.4.1. no ofrecieron resultados favorables. La forma de celda bicónica requirió grandes volúmenes de gas acarreador, la temperatura no logró elevarse más de 60°C y probablemente la sonicación no fue adecuada por el gran volumen interno de la celda, lo que no ayudó a desorber los analitos de las EPU. Los porcentajes de recuperación fueron menores al 10 % para todos los analitos.

### 7.2.2. Celda tubular de bajo volumen

Los problemas encontrados con la primera celda se corrigieron usando una celda de tamaño más pequeño, de material termoconductor y que facilitara la propagación de las ondas ultrasónicas.

Se obtuvieron mejores porcentajes de termodesorción, pero aún menores al 30 % (**Figura 21**). Por lo tanto, se decidió comenzar con experimentos variando el flujo del gas acarreador a 150, 300 y 450 mL/min.



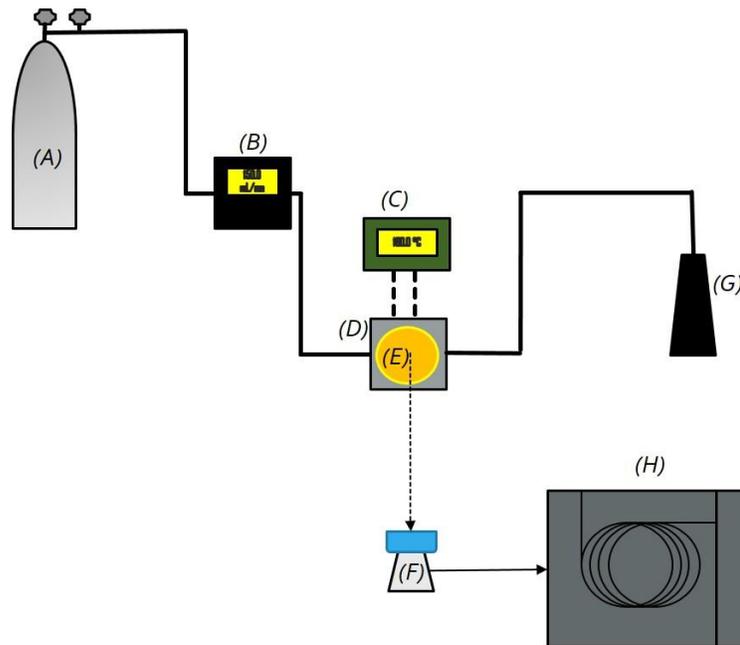
**Figura 21. Porcentajes de extracción por TSA ( $E_{TSA}$ ) obtenidos en la celda tubular a diferentes flujos de aire. (A) HAP y (B) POC (N =3)**

A pesar de que algunos compuestos como el naftaleno y el 4,4'-DDD mostraron  $E_{TSA}$  superior al 20 %, el resto se encontró entre el 5 % y el 10 %, disminuyendo la eficiencia de la mayoría conforme el flujo del gas se incrementaba. Se observó que la temperatura interna del dispositivo durante el proceso de termodesorción fue inferior a la temperatura del baño de ultrasonido.

Ya que el baño de ultrasonido limitó el incremento de la temperatura, se calentó el gas acarreador como se explicó en la sección 6.2.2, utilizando tubería de cobre enrollada en barra de aluminio caliente.

### 7.2.3. Celda de extracción por termodesorción – arrastre de vapor – resorción, CETAVR

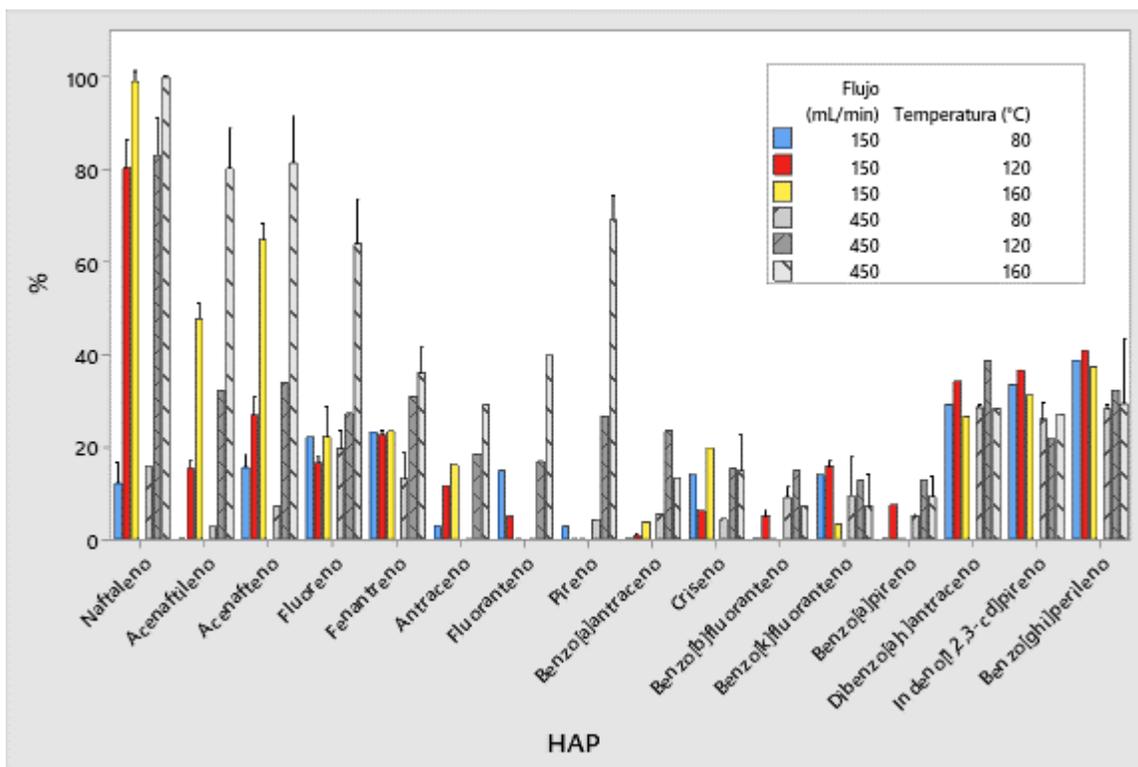
La **Figura 22** muestra el diagrama general de la CETAVR.



**Figura 22.** Diagrama de extracción con CETAVR. (A) tanque de nitrógeno, (B) controlador de flujo másico, (C) controlador de temperatura, (D) celda de termodesorción, (E) EPU, (F) extracto de EPU, (G) trampa de carbón activado o tubo de termodesorción y (H) cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas

Esta celda de extracción se diseñó ajustando el volumen y la temperatura como se describió en la sección 6.2.3. Los resultados de los experimentos de termodesorción a diferentes temperaturas con la CETAVR (80, 120 y 160 °C) y flujos (150 y 450 mL/min) de extracción se muestran en las **Figuras 23** y **24**. En estos experimentos, sólo se utilizó la temperatura y el arrastre de vapor como variables de extracción. Se intentó acoplar un transductor de ultrasonido debido a que los baños ultrasónicos no tenían la capacidad de transmitir las ondas a través del aluminio con el que se construyó la celda (ver Anexos), pero la sonicación no se empleó debido a que no fue posible ensamblar adecuadamente el transductor haciendo que los discos generadores se quebraran y el sonicador se dañara, de tal forma que los resultados

mostrados se refieren a la eficiencia por los porcentajes de recuperación asociada únicamente a la termodesorción y arrastre de vapor ( $E_{TA}$ ), calculada como lo indica la Ecuación 3.

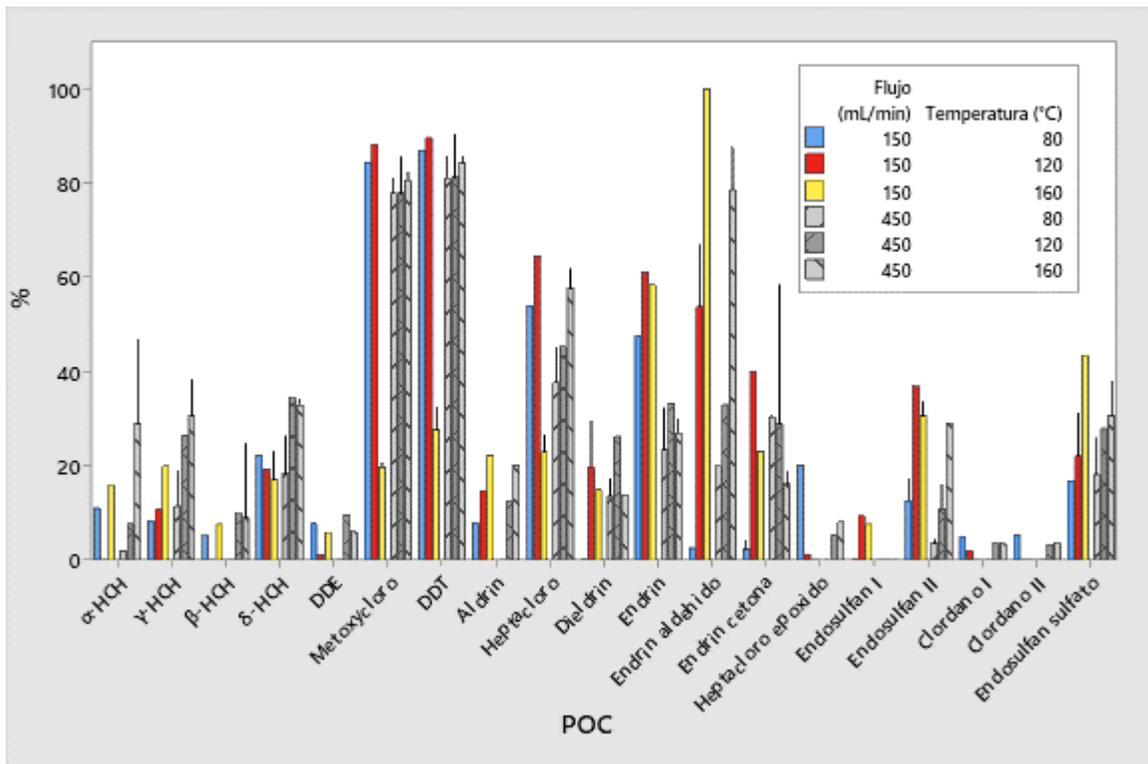


**Figura 23. Porcentajes de extracción por TA ( $E_{TA}$ ) de HAP a diferentes flujos de gas y temperaturas con la CETAVR (N = 3)**

La **Figura 23** muestra que la eficiencia de extracción por TA de los HAP más volátiles y menor peso molecular dependen de la temperatura en la termodesorción. Para benzo[a]antraceno y criseno (con cuatro anillos) y HAP de 5 y 6 anillos no hubo dependencia entre el peso molecular, la temperatura y el flujo. Aunque para los de 6 anillos, la eficiencia de TA osciló alrededor del 30 %, no siendo clara la causa de este comportamiento.

La influencia del flujo de gas acarreador es un parámetro importante porque influye en el delta de presión dentro de la celda (Mott 2006), donde ocurren equilibrios entre fases espuma-gas acarreador y partículas-gas acarreador, en los que se llevan fenómenos de transferencia de masa entre las fases involucradas. A cierta

temperatura, toda sustancia cuya presión de vapor iguale la presión atmosférica, se encontrará en estado gaseoso o mayoritariamente si se acerca a dicha presión (Canales-Martínez *et al.* 1999). Como se puede observar en la **Figura 23**, el aumento de la temperatura y del flujo aumentó la eficiencia de la TA ( $E_{TA}$ ) para aquellos HAP con mayores presiones de vapor y constantes de Henry, así como menores  $K_{OA}$  (**Tabla II**).

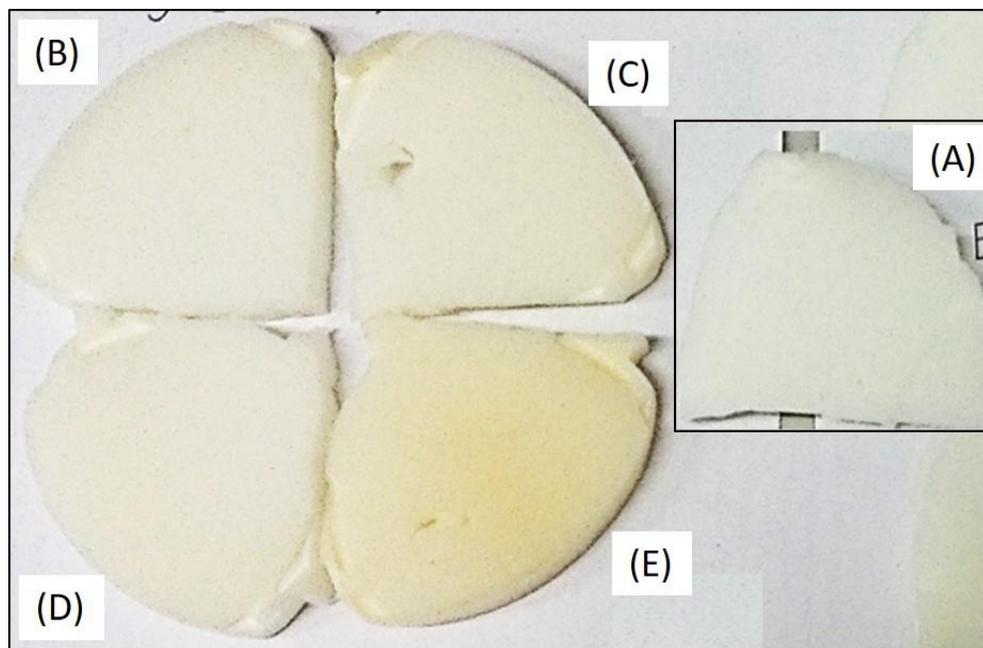


**Figura 24. Porcentajes de extracción por TA ( $E_{TA}$ ) de POC a diferentes flujos de gas y temperaturas con la CETAVR (N = 3)**

Bajo las mismas condiciones de extracción por temperatura y flujo del gas de arrastre, los plaguicidas organoclorados no mostraron dependencia con la temperatura y su peso molecular, como lo hicieron los HAP (**Figura 24**). Tampoco se observó dependencia entre el peso molecular y la presión de vapor con respecto a la temperatura o al flujo.

Una vez que los experimentos con la CETAVR sugirieron que las mejores condiciones de extracción por termodesorción y arrastre de vapor fueron a 450

mL/min y a 160°C, los últimos experimentos se llevaron a cabo evaluando los porcentajes de recuperación a temperaturas mayores. Para ello, se evaluó la temperatura máxima que la EPU podía resistir realizando experimentos entre 140 °C y 200 °C. La **Figura 25**, muestra el cambio de coloración en función de la temperatura.



**Figura 25. Pruebas de combustión de EPU dentro de CETAVR a 150 mL/min durante 30 minutos. (A) EPU previo a las pruebas, (B) 140 °C, (C) 160 °C, (D) 180 °C y (E) 200 °C**

Dado que el cambio de coloración observado a 200 °C fue perceptible, se optó por considerar 200 °C como la máxima temperatura. Basado en los resultados con la celda tubular de bajo volumen y la CETAVR, donde el flujo del gas acarreador enfría la EPU por la disipación del calor, los experimentos finales para evaluar los porcentajes de recuperación de los HAP y de los POC, se llevaron a cabo a 200°C y a 450 mL/min de nitrógeno. Las **Figuras 26** y **27** muestran los porcentajes de termodesorción para ambas familias.

Los HAP mostraron la misma tendencia que se observó en los experimentos anteriores con la CETAVR; los HAP más ligeros ( $PM < 228$  g/mol) con 2 y 3 anillos aromáticos como naftaleno, acenaftileno, acenafteno y fluoreno incrementaron

notablemente su porcentaje de termodesorción con extraordinaria reproducibilidad, logrando incluso hasta el  $100.6 \pm 0.4$  %. Para aquellos HAP con 3 anillos aromáticos como fenantreno y antraceno ( $PM = 178$  g/mol) se lograron eficiencias del  $91 \pm 3$  % y  $77 \pm 6$  %, respectivamente, mientras que para aquellos HAP con 4 anillos aromáticos como fluoranteno y pireno ( $PM = 202$  g/mol), se desorbieron  $69 \pm 12$  % y  $38 \pm 10$  %, respectivamente.

Sólo 7 de los 16 HAP analizados mostraron eficiencias de extracción por TA entre el 60 % y el 120 % sugeridos por el método TO-13A de la EPA (1999), para que un método se considere aceptable en la determinación de HAP en aire, con variaciones entre 0.3 % (fluoreno) y 14 % (fluoranteno). De los HAP completamente extraídos sus coeficientes de variación fueron menores a 0.5 %; mostrando que el proceso de termodesorción fue reproducible. Otros 5 HAP fueron parcialmente extraídos con recuperaciones menores a 60 % aunque también mostraron ser reproducibles al obtenerse coeficientes de variación entre 6 % (dibenzo[*a,h*]antraceno) y 26 % (pireno). La extracción de indeno[1,2,3-*cd*]pireno y benzo[*ghi*]perileno no fue reproducible pues se obtuvieron coeficientes de variación mayores al 30 % sugerido por la EPA (1999).

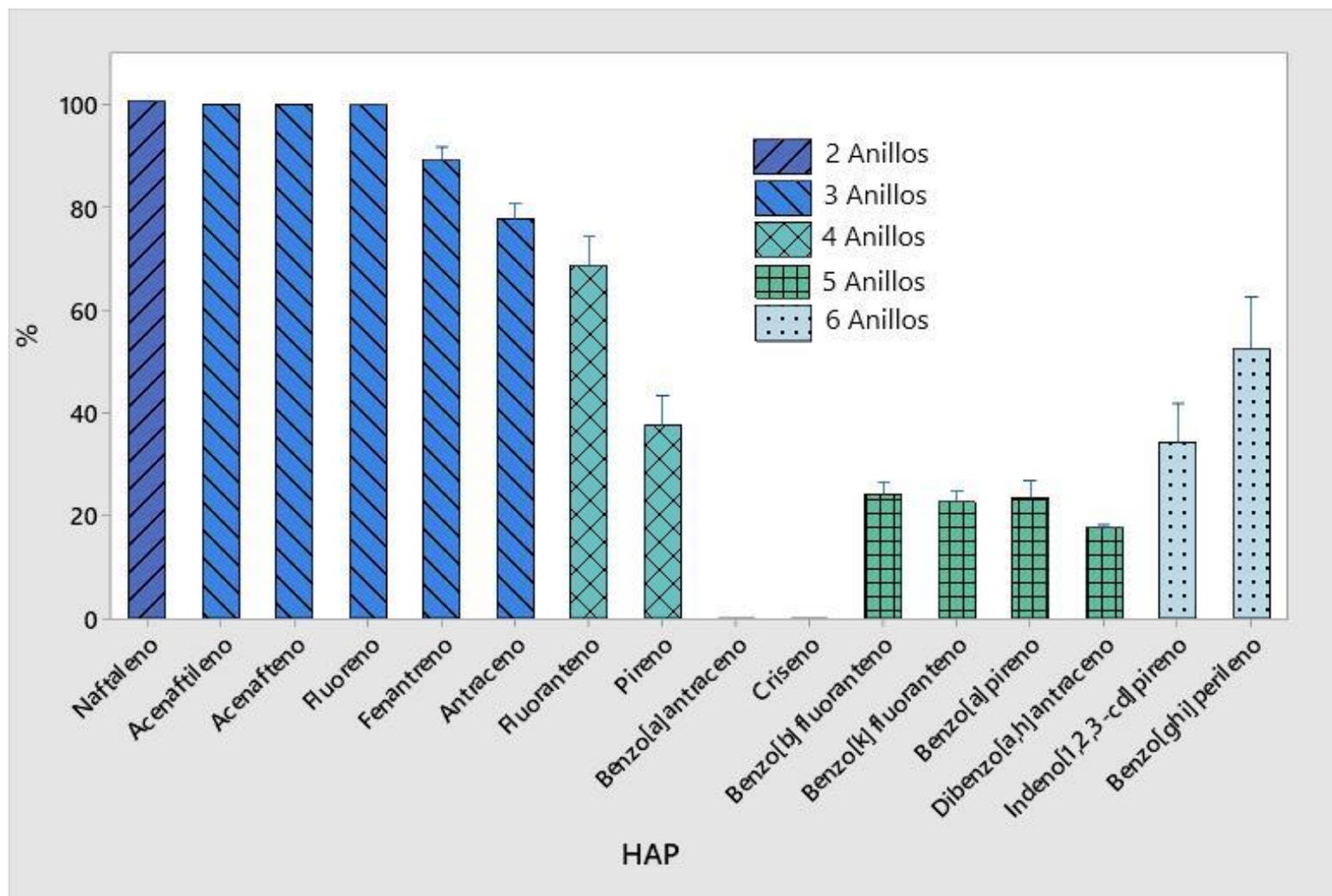


Figura 26. Porcentajes de recuperación para evaluar eficiencia en la extracción por termodesorción y arrastre de vapor ( $E_{TA}$ ) de 100 ng de HAP por CETAVR a 200 °C y 450 mL/min de nitrógeno por 30 min (N = 12)

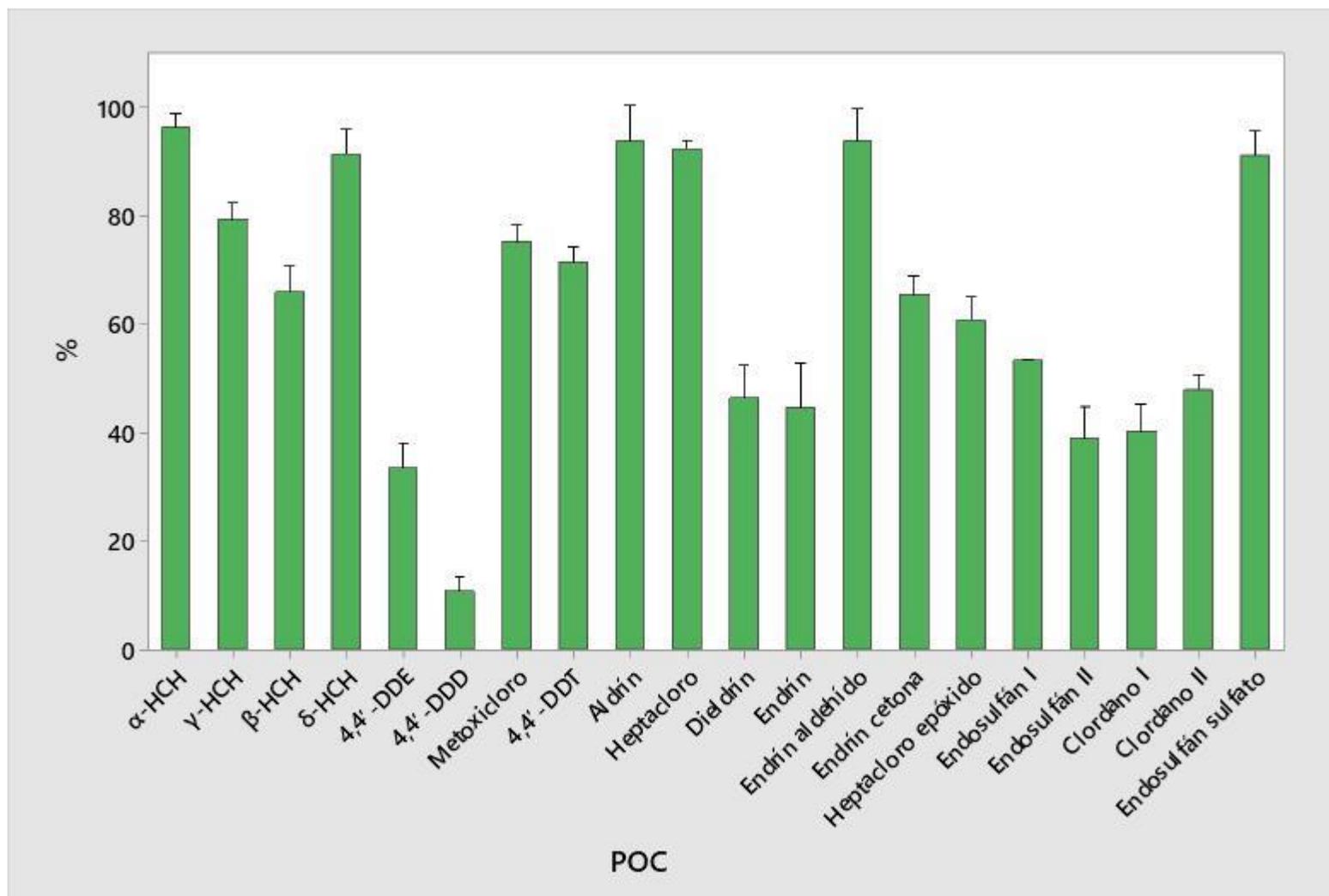


Figura 27. Porcentajes de recuperación para evaluar eficiencia en la extracción por termodesorción y arrastre de vapor ( $E_{TA}$ ) de 100 ng de POC por CETAVR a 200 °C y 450 mL/min de nitrógeno por 30 min (N = 12)

Cabe destacar que los HAP desorbidos al 100 % son los de menor peso molecular y más volátiles. Sin embargo, el método es aún ineficiente para extraer HAP con 4 anillos aromáticos o más con  $PM \geq 228$  g/mol. La abrupta caída en la eficiencia de extracción por TA del benzo[a]antraceno y el criseno, probablemente esté relacionado con la diferencia en sus presiones de vapor de hasta tres órdenes de magnitud con respecto al fluoranteno y pireno que también poseen 4 anillos aromáticos (**Tabla II**). La eficiencia en la extracción observada en HAP de 5 y 6 anillos permaneció inalterada en comparación con los primeros experimentos a 160 °C y flujo de 450 mL/min. La **Figura 30** muestra que los HAP completamente termodesorbidos tienen valores de  $K_{OA}$  menores a 7 por lo que el reparto se ve favorecido hacia la fase gas acarreada por el nitrógeno y no hacia la EPU con el aerosol remanente que probablemente contenga restos de carbón y material inorgánico como sulfatos, nitratos y materia orgánica insoluble en diclorometano, acetona y hexano.

Sólo 11 de los 20 POC analizados mostraron eficiencias entre el 60 y el 120 % considerados aceptables por el método TO-10A de la EPA (USEPA 1999b), para el análisis de plaguicidas en aire. Los POC mostraron mayor variabilidad que los HAP en cuanto a eficiencia de termodesorción, sin embargo, 18 POC mostraron coeficientes de variación menores al 30 % sugerido por el método TO-10A de la EPA (USEPA 1999b), lo que hace al método reproducible. Nueve de 20 POC mostraron porcentajes de recuperación mayores a 70 %, de éstos 6 POC se extrajeron con porcentajes mayores al 90 %:  $\alpha$ -HCH ( $96 \pm 4$  %), heptacloro ( $92 \pm 3$  %),  $\delta$ -HCH ( $91 \pm 8$  %), aldrín ( $94 \pm 11$  %), endrín aldehído ( $94 \pm 11$  %) y endosulfán sulfato ( $91 \pm 8$  %) y 3 POC entre 70 % y 90 %:  $\gamma$ -HCH ( $79 \pm 5$  %), 4,4'-DDT ( $71 \pm 5$  %) y el metoxyclor ( $75 \pm 5$  %). Las recuperaciones para 4 POC que se encontraron entre 50 % y 70 % fueron:  $\beta$ -HCH ( $66 \pm 8$  %), heptacloro epoxido ( $61 \pm 7$  %), endosulfán I ( $53.4 \pm 0.3$  %) y endrín cetona ( $65 \pm 6$  %). El método mostró porcentajes de recuperación menores al 50 % para 7 POC: endrín, diendrín, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, endosulfán II y los clordanos I y II.

Las **Figuras 28 y 29** muestran las correlaciones entre los porcentajes de extracción por TA y las propiedades fisicoquímicas involucradas en los repartos entre fases y

los equilibrios de estado. La **Figura 28** muestra que los porcentajes de extracción por TA de los HAP están fuertemente asociados con aquellas propiedades que dependen de la temperatura, mostrando la mayor asociación con la temperatura de ebullición.

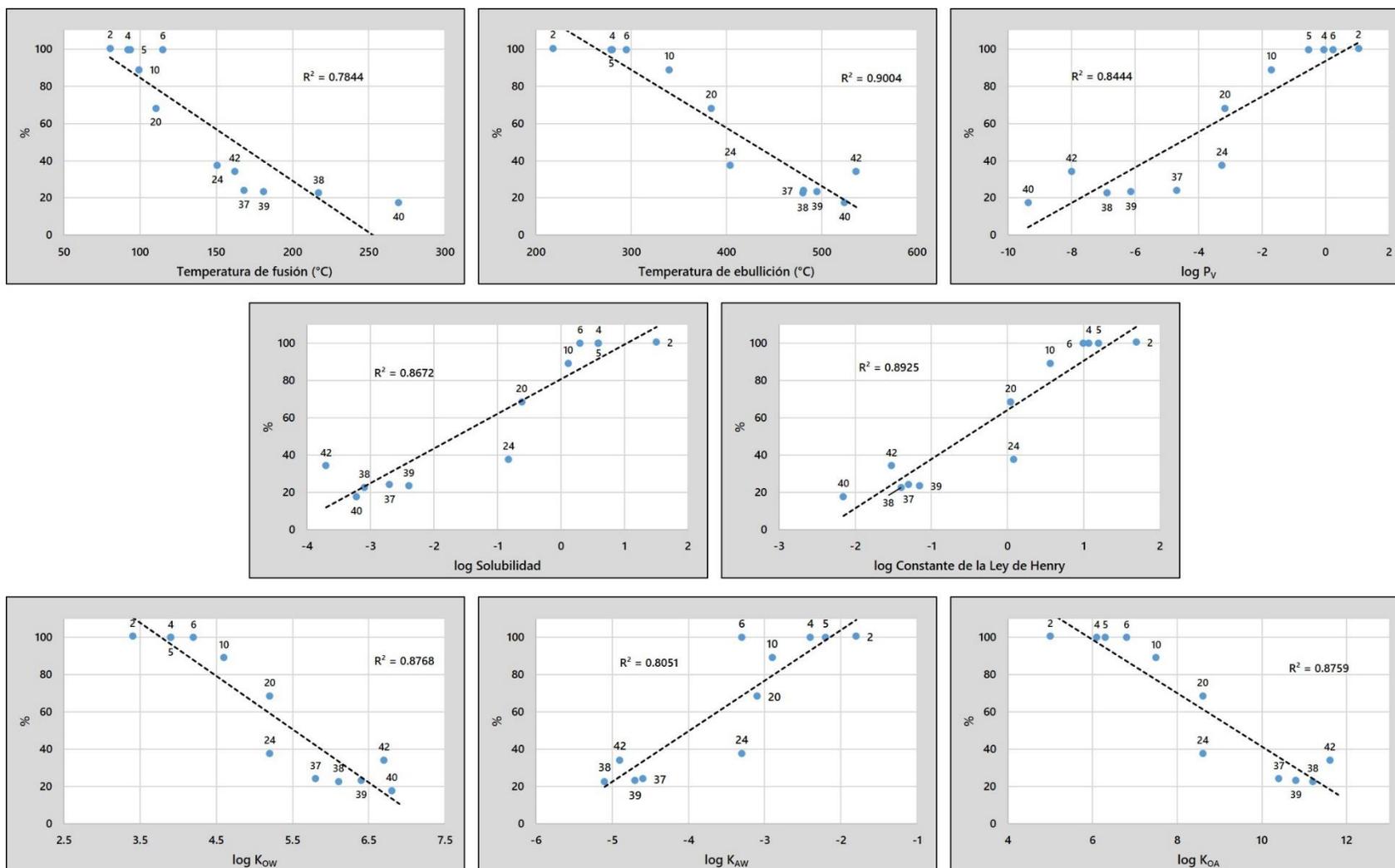
Sin embargo, para los POC, no se aprecia la misma dependencia con las propiedades de cambio de fase o equilibrio termodinámicos con excepción del reparto octanol-aire. La **Figura 29** ilustra la correlación inversa entre los porcentajes de recuperación de la extracción de cada analito en función del  $\log K_{OA}$ . Una correlación lineal se observa cuando los valores del  $\log K_{OA}$  se encuentran entre 7.5 y 10.5 ( $r^2 = 0.79$  para POC y  $r^2 = 0.73$  para HAP).

El coeficiente de partición octanol-aire ( $K_{OA}$ ) es un descriptor de la volatilidad de los compuestos orgánicos semivolátiles (COS) (Finizio *et al.* 1997; Harner y Bidleman, 1998; Pankow 1998), definida por la partición de los COS entre el octanol (matriz líquida orgánica) y el aire:

$$K_{OA_{COS}} = \frac{C_O}{C_A} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde  $C_O$  y  $C_A$  son las concentraciones de COS en octanol y en aire, respectivamente en  $\text{mol m}^{-3}$ . Mayores valores de  $K_{OA}$ , mayor afinidad de los COS por la fase orgánica o al sustrato afín a los COS.

Debido a que los porcentajes de recuperación de los POCs presentaron correlación lineal e inversa con el  $K_{OA}$ , sugerimos que la eficiencia para su recuperación será función no sólo de la temperatura y del flujo, sino también de la interacción con la EPU que actúa como sustrato de colecta del aerosol atmosférico. Por ello es importante considerar su estructura, la cual probablemente juegue un papel importante en la interacción con los analitos en estudio.



**Figura 28. Correlaciones entre la eficiencia de termodesorción ( $E_{TA}$ ) en función de distintas propiedades fisicoquímicas de HAP. CETAVR a 200 °C y 450 mL/min de nitrógeno por 30 min (N = 12). Cada marcador corresponde a un HAP identificado con el número indicado en la tabla VIII**

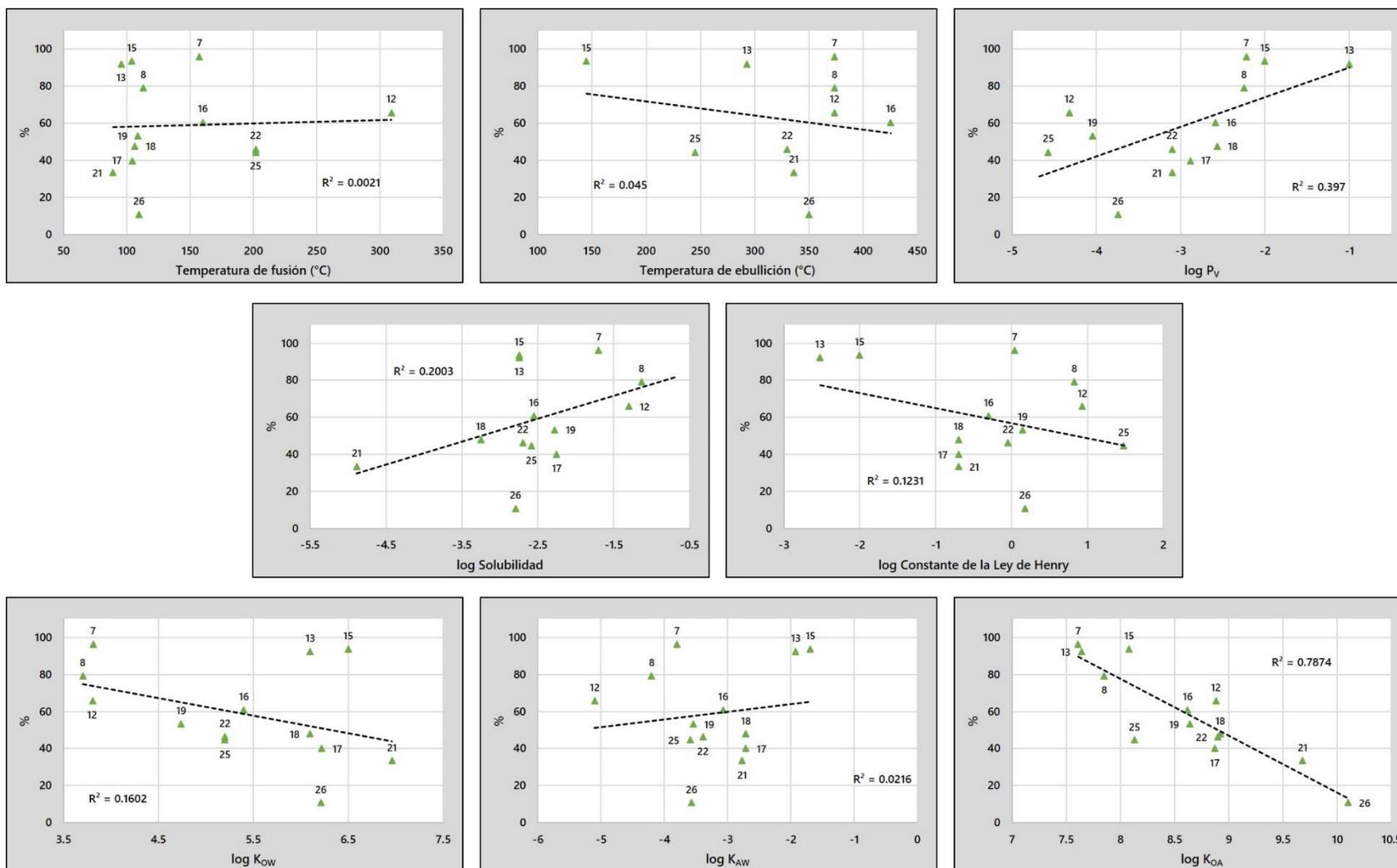


Figura 29. Correlaciones entre la eficiencia de termodesorción ( $E_{TA}$ ) en función distintas propiedades fisicoquímicas de POC. CETAVR a 200 °C y 450 mL/min de nitrógeno por 30 min (N = 12). Cada marcador corresponde a un POC identificado con el número indicado en la tabla VIII

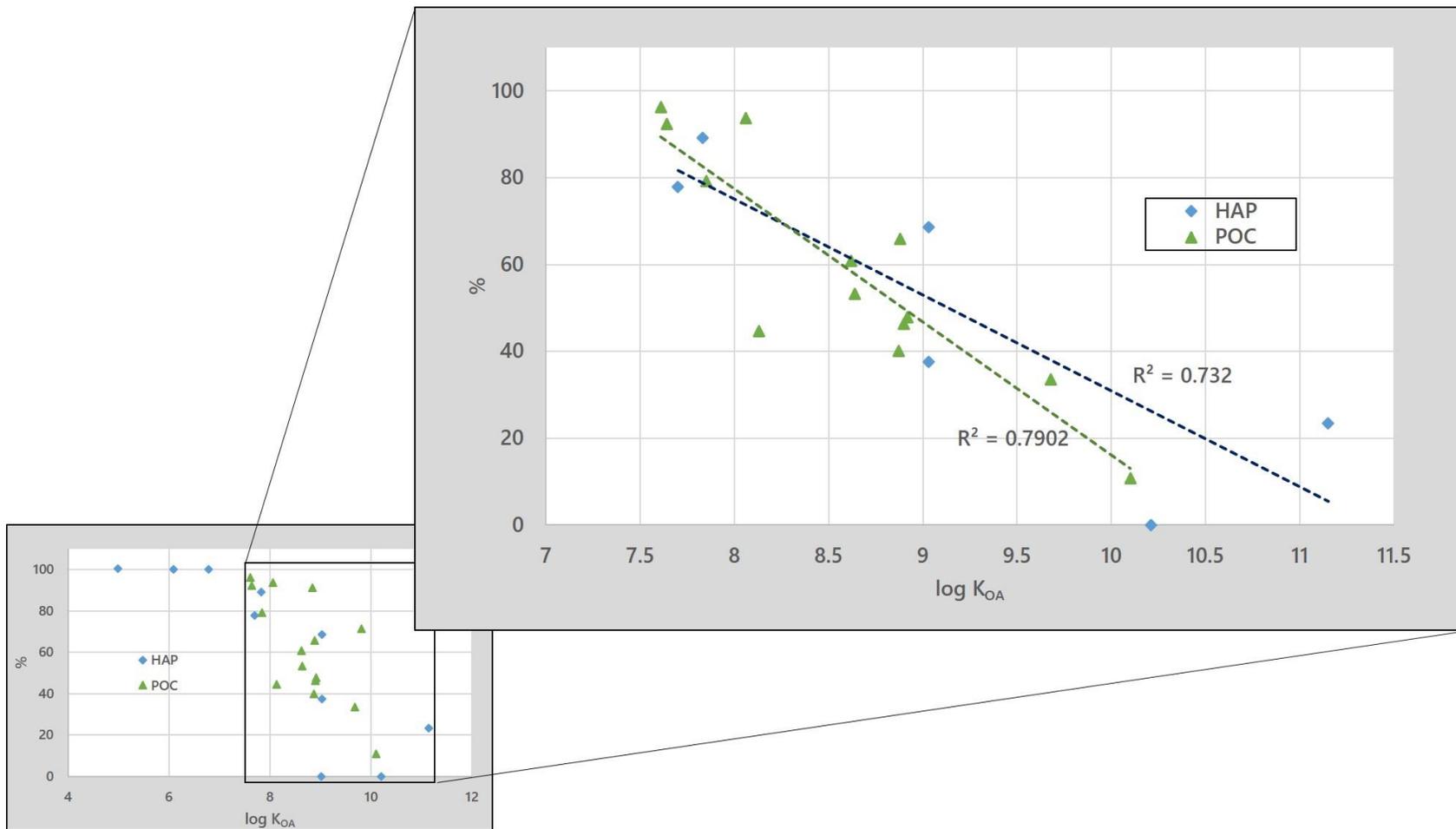
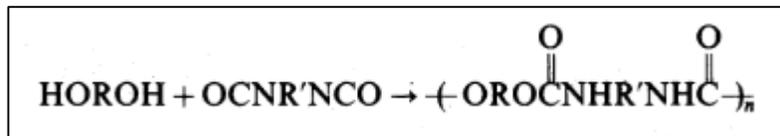


Figura 30. Eficiencia de termodesorción ( $E_{TA}$ ) en función del logaritmo del coeficiente de reparto octanol-aire ( $\log K_{OA}$ )

Los poliuretanos se forman a partir de la reacción de polioles e isocianatos polifuncionales formando el polímero de uretano como lo muestra la **Reacción 1**.



**Reacción 1. Reacción entre un poliol y un isocianato para formar poliuretano (Frisch y Klempler 1996)**

Dado que los poliuretanos se pueden funcionalizar con una diversidad de especies químicas, se pueden obtener varias formas. Nuestro interés es en aquel empleado para la fabricación de EPU, cuya flexibilidad se obtiene al agregar un exceso del grupo isocianato y agua durante su producción, lo que produce dióxido de carbono (que expande la espuma) y el grupo urea que funcionaliza al polímero resultando en poli(uretano-co-urea) (**Figura 31**) (Frisch y Klempler 1996).



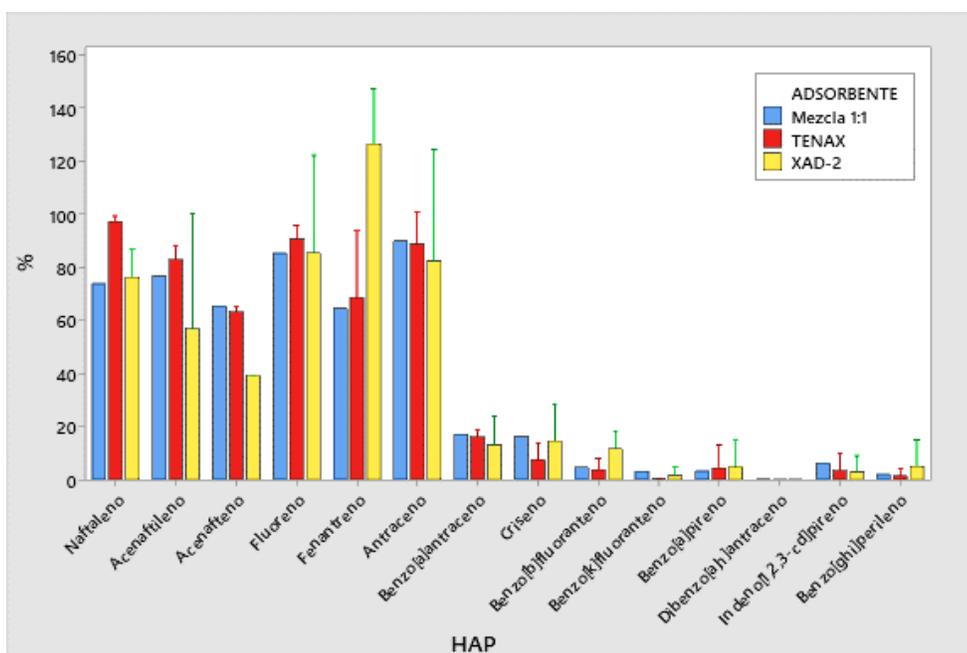
**Figura 31. Poli(uretano-co-urea), componente principal de las EPU flexibles (Frisch y Klempler 1996)**

El abundante grupo funcional carbonilo en la espuma, le confiere capacidad para aceptar electrones en el carbono debido a la formación de cargas parciales por la distribución electrónica otorgados por los compuestos organoclorados. Es probable que el grupo amino terminal (donador de electrones) de los uretanos y de las ureas en la espuma, interactúe con la región del POC deficiente de electrones (conocida como  $\sigma$ -hole) formando interacciones intermoleculares que no se alcanzan a romper durante el proceso de termodesorción. Por lo mismo y debido a su carácter electrodonador, los HAP podrían interactuar con los POC si ambos están presentes en la EPU (Mu *et al.* 2014). La afinidad EPU-aerosol remanente-POC dependerá de su estructura y de la cantidad de aerosol aún retenido en la EPU, lo que en el caso

de los HAP probablemente no sea tan importante para su recuperación que dependerá en mayor grado de la temperatura de desorción.

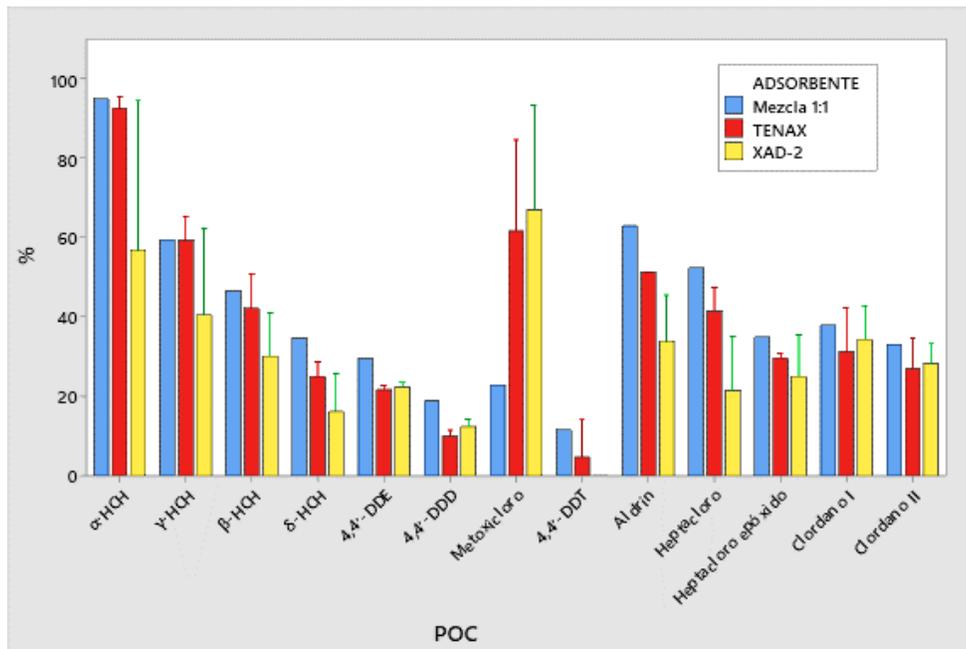
### 7.3. Resorción de HAP y POC en el dispositivo CETAVR

Se realizaron pruebas de resorción en tubos empacados con Tenax®, XAD-2® y una mezcla de ambos. Estos absorbentes son los recomendados por los métodos de referencia TO-10 (1999) y TO-13 (1999) de la Agencia de Protección Ambiental para colectar HAP y POC en aire.



**Figura 32. Porcentaje de resorción de HAP (N =2)**

En el caso de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (**Figura 32**), los diferentes absorbentes y su mezcla lograron resorber cantidades superiores al 60 % para HAP con  $PM \leq 178$  g/mol y menores al 20 % para el resto. Fenantreno mostró coelución con algún interferente al recuperar ~120 % con XAD-2®. Mayores variaciones se observaron al usar XAD-2®, principalmente para acenaftileno, antraceno, fluoreno y fenantreno. Con TENAX®, se obtuvieron variaciones de resorción menores al 26 % en aquellos en los que se resorbió un porcentaje mayor al 60 %. En cuanto a los POC, solo se observó resorción de 13 de los 20 POC analizados (**Figura 33**).



**Figura 33. Porcentaje de resorción de POC (N = 2)**

La **Figura 34** compara los porcentajes de termodesorción de ambas familias con los porcentajes de resorción en Tenax® que fue el adsorbente con los mejores porcentajes de resorción de los compuestos.

Los porcentajes de extracción por termodesorción fueron superiores a los porcentajes de resorción, lo que sugiere consistencia en los resultados. Para 16 de los 36 analitos, la diferencia entre los porcentajes termodesorbidos con los resorbidos oscilaron entre 1 % y 24 % ( $15 \pm 7$  %), para el resto, la diferencia fue en promedio  $50 \pm 13$  %.

La diferencia entre los porcentajes de termodesorción y de resorción puede deberse a diferentes factores, entre ellos la falta de retención de los adsorbentes, que el volumen de retención se haya excedido (volumen de rompimiento), o bien, a la degradación de algunos compuestos, especialmente de los plaguicidas como endrin aldehído, endrin cetona y endosulfanes, quienes presentaron mayor diferencia entre lo termodesorbido y lo recapturado en los tubos.

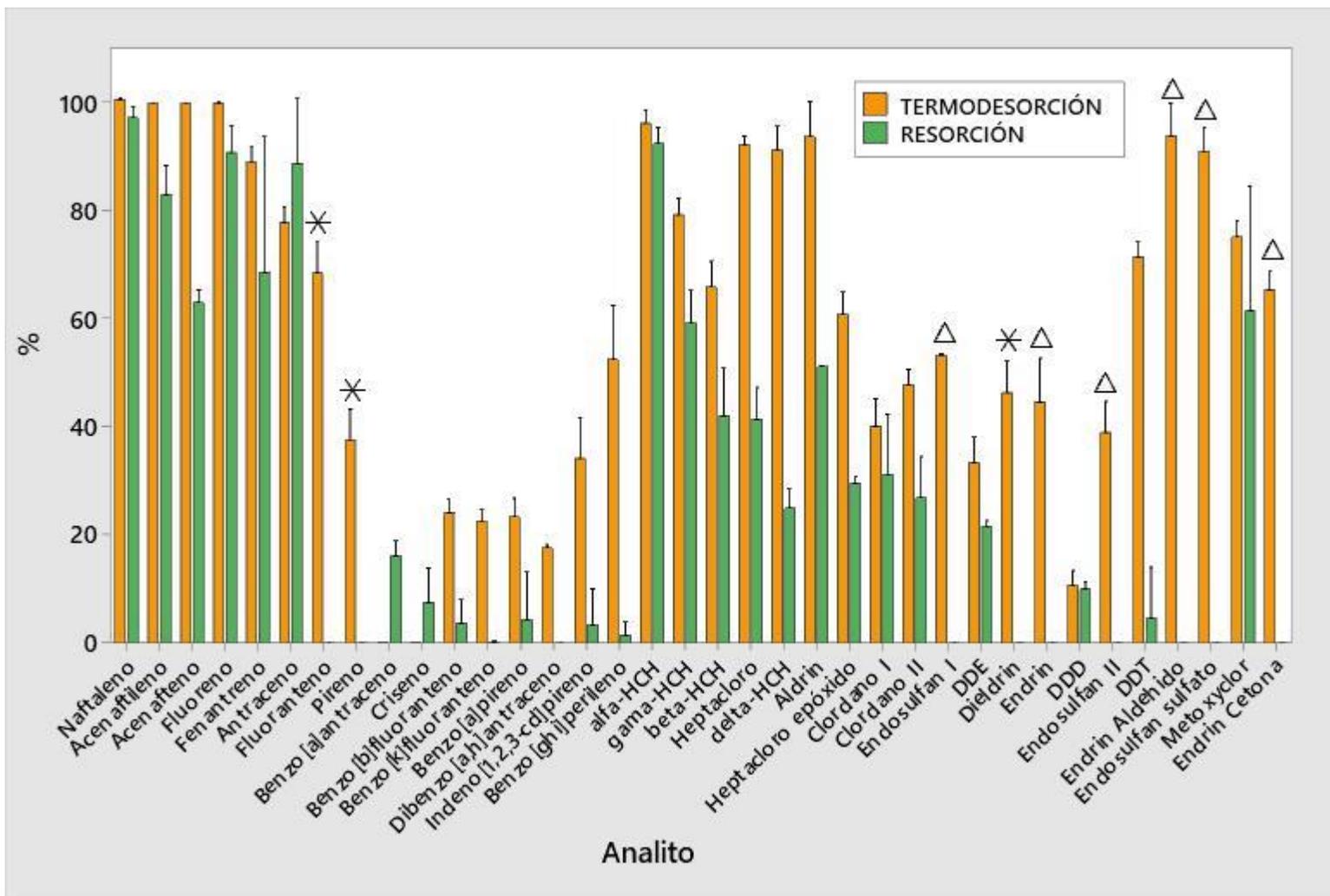


Figura 34. Porcentajes de termodesorción por CETAVR y resorción en TENAX® de los contaminantes orgánicos persistentes estudiados

La **Figura 34** también muestra que el porcentaje de resorción para el antraceno fue mayor que el de termodesorción, sugiriendo coelusión con otro hidrocarburo. Tres compuestos fueron marcados con un asterisco en esta gráfica: fluoranteno, dieldrin y pireno; estos compuestos presentaron sobreestimación >100 % de resorción, indicando que hubo captura de compuestos interferentes generados en el proceso de termodesorción.

Cabe mencionar que el punto de ebullición de diversos analitos no ha sido aún determinado debido a que degradan al incrementar la temperatura (**Tabla III**). En la gráfica, se marcan con un “Δ” los compuestos que al no observarse ninguna señal de resorción es posible que se hayan degradado durante el proceso de termodesorción.

#### 7.4. Evaluación de interferentes en las EPU y en los absorbentes

La selectividad es uno de los parámetros analíticos fundamentales que impactan tanto el análisis cualitativo como el cuantitativo. La **Figura 35** muestra el cromatograma obtenido de un extracto de EPU (en azul) sin fortificar y del extracto de un tubo de termodesorción (en rojo) posterior a termodesorber una EPU utilizando CETAVR. Pocos compuestos orgánicos se aprecian antes del minuto 40 y después del minuto 45. Sin embargo, entre el minuto 40 y 45 se observa el mayor número de hidrocarburos provenientes de los sustratos de colecta y de resorción. En este tiempo eluyen aldrin, endrin cetona, endosulfán I, endosulfán II, fluoranteno y pireno, quienes podrían ser sobreestimados en su masa si es que comparten los mismos iones y tiempos de retención. Aunque los POC son generalmente analizados en ionización química negativa (IQN) (el CG-EM también tiene este modo), en este estudio se hizo por ionización electrónica por las cantidades que se utilizaron, sin embargo, en IQN, la selectividad se incrementa. Estas consideraciones también se tomarán en cuenta para los experimentos futuros. Existen también compuestos interferentes en los análisis provenientes de la elución del tubo de termodesorción.

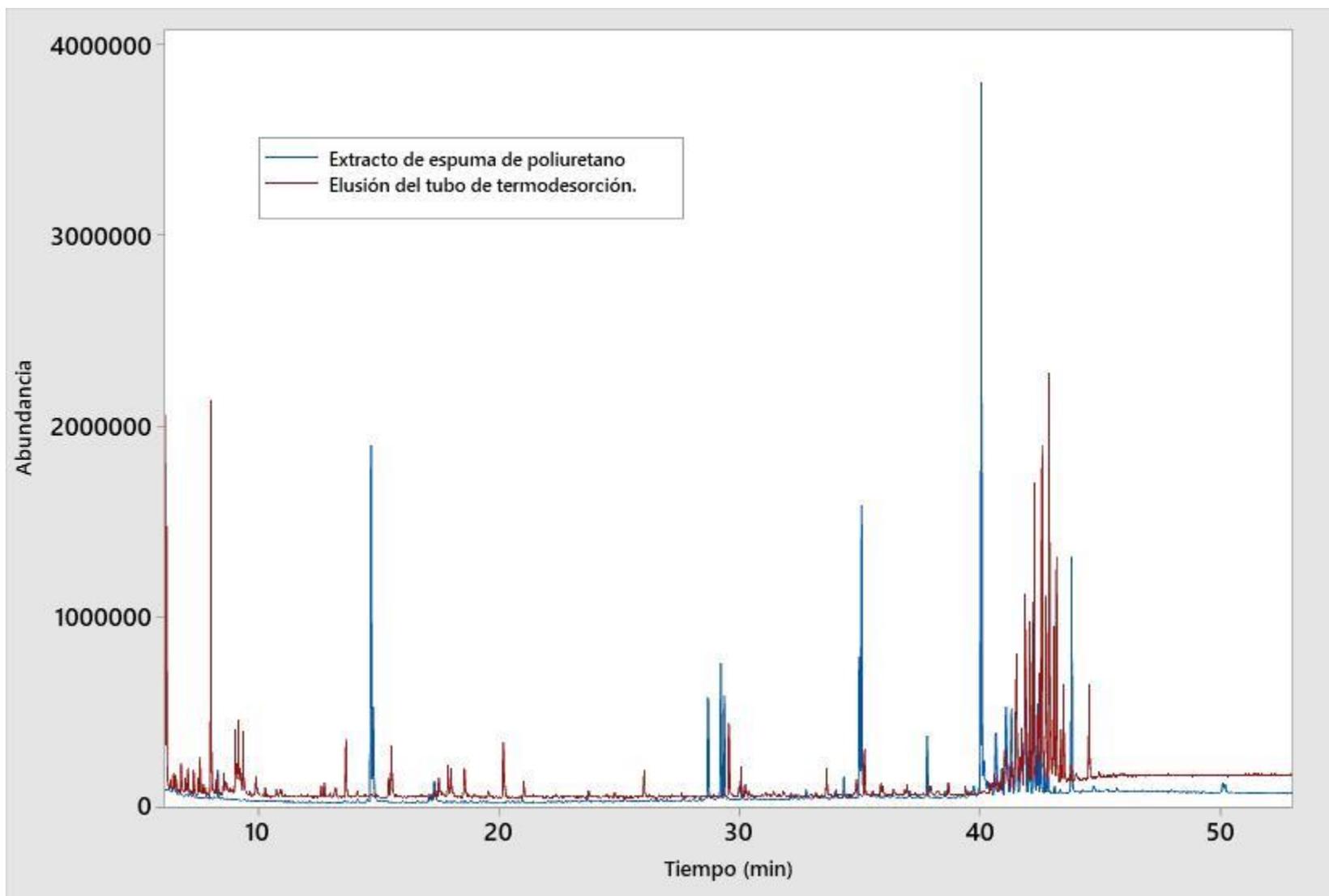


Figura 35. Cromatogramas (TIC) en modo SCAN de los extractos de EPU y del tubo de termodesorción

## **8. CONCLUSIONES**

Las mejores condiciones de extracción de CEMAUF para determinar hidrocarburos aromáticos políclicos (HAP) de EPU con aerosol lavado fueron: 40 °C, 20 min y 40 % a 37 kHz, con recuperaciones entre  $95 \pm 2$  % y  $152 \pm 12$  %, 7 de los 16 HAP evaluados cumplieron los requerimientos de recuperaciones del método TO-13A de la USEPA (60 % a 120 %) pero todos cumplieron el criterio de coeficientes de variación menores al 30 % de este mismo método.

Se propusieron tres dispositivos para determinar HAP y plaguicidas organoclorados (POC) en el aerosol atmosférico colectado en EPU. La Celda de Extracción por Termodesorción – Arrastre de Vapor – Resorción (CETAVR) fue el dispositivo con las mayores recuperaciones y reproducibilidad. Siete de 16 HAP y once de 20 POC se extrajeron con recuperaciones entre 60 % y 120 % como límites sugeridos por la Agencia de Protección Ambiental de los EUA para que un método se considere adecuado para su determinación en aire. Las condiciones con la CETAVR fueron reproducibles para 7 HAP y para 18 POC con variaciones < 30 %. Las recuperaciones de los HAP fueron función de la temperatura y del flujo de desorción, mientras que las de los POC, aparentemente dependieron principalmente de la afinidad con el sustrato de colecta.

La resorción de la mayoría de los analitos concuerda con el porcentaje extraído en la espuma por el proceso desarrollado, sin embargo, hay sobreestimación en tres de ellos y no fueron detectados ciertos compuestos de la familia de los organoclorados. El proceso combinado termodesorción – arrastre de vapor – resorción mostró ser una alternativa verde para la extracción y análisis de HAP y POC presentes en el aerosol atmosférico colectado en espumas de poliuretano utilizados en muestreadores pasivos. Sin embargo, aún se debe mejorar.

## **9. RECOMENDACIONES**

El método para la extracción líquido-sólido de HAP en EPU debe ser optimizado con un diseño de experimentos y posteriormente validarse.

Para evitar las sobreestimaciones y ausencia de analitos tras la resorción se requiere un paso preliminar de purificación del extracto.

En cuanto a la termodesorción de HAP de 4 anillos o más, se recomienda evaluar rampas de calentamiento en las que se alcancen distintas condiciones de presión y temperatura. Esto ayudaría a verificar si se están presentando reacciones dentro de la celda, y, de existir, prevenirlas.

Para incrementar la termodesorción de POC, se recomienda utilizar sonicación o solvatación con nebulización de disolvente; ambas requieren modificaciones en la CETAVR (ver Anexo 3).

Los POC deben ser analizados con ionización química negativa, esto incrementará la selectividad de su análisis.

Se recomienda evaluar otros absorbentes (la propia EPU podría ser un buen adsorbente) y/o configuraciones en el proceso de recaptura de los analitos.

## 10. REFERENCIAS

- Abbas I., Badran G., Verdin A., Ledoux F., Roumié M., Courcot D., Garçon, G. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity. *Environmental Chemistry Letters*. 16, 439-475.
- Altschuh J., Brüggemann R., Santl H., Eichinger G., Piringer O. (1999). Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: experimental determination and comparison of estimation methods. *Chemosphere*. 39, 1871-1887.
- Alves G., Magalhães J., Salaün P., Berg C., Soares H. (2011). Simultaneous electrochemical determination of arsenic, copper, lead and mercury in unpolluted fresh waters using a vibrating gold microware electrode. *Analytica Chimica Acta*. 703, 1-7.
- Amador-Muñoz O., Villalobos-Pietrini R., Agapito-Nadales M., Munive-Colín Z., Hernández-Mena L., Sánchez-Sandoval M., Gómez-Arroyo S., Bravo-Cabrera J., Guzmán-Rincón J. (2010). Solvent extracted organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons distributed in size-segregated airborne particles in a zone of México City: Seasonal behavior and human exposure. *Atmospheric Environment*. 44, 122-130.

- Amador-Muñoz O., Villalobos-Pietrini R., Miranda J., Vera-Avila L. (2011). Organic compounds of PM<sub>2.5</sub> in Mexico Valley: Spatial and temporal patterns, behavior and sources. *Science of the Total Environment*. 409, 1453-1465.
- Amador-Muñoz O., Bazán-Torija S., Villa-Ferreira S., Villalobos-Pietrini R., Bravo-Cabrera J., Munive-Colín Z., Hernández-Mena L., Saldarriaga-Noreña H., Murillo-Tovar M. (2013). Opposing seasonal trends for polycyclic aromatic hydrocarbons and PM<sub>10</sub>: Health risk and sources in southwest Mexico City. *Atmospheric Research*. 122, 199-212.
- Amador-Muñoz, O. Santos-Medina G.L., Jazcilevich-Diamant A., Valle-Hernández B.L. (2014a). Celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujos, acoplada a un sistema de filtración. Título de patente No. 325624. IMPI. Clasificación: Int. Cl.8: B01D3/00; B01D33/00; G01N1/00. Vigencia 20 años, Titular: UNAM.
- Amador-Muñoz, O. Vázquez-Santiago J., Jazcilevich-Diamant A., Santos-Medina G.L., Valle-Hernández B.L. (2014b). Dispositivo integrado por múltiples deflexiones para la recuperación de compuestos orgánicos debido a la evaporación de disolventes orgánicos por arrastre de vapor. Título de patente No. 325625. IMPI. Clasificación: Int. Cl.8: B01D1/00; B01D1/14. Vigencia 20 años, Titular: UNAM.
- Amador-Muñoz O., Martínez-Domínguez Y., Gómez-Arroyo S., Peralta O. (2020). Current situation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in PM<sub>2.5</sub> in a receptor site in Mexico City and estimation of carcinogenic PAH by combining non-real-time and real-time measurement techniques. *Science of the Total Environment*. 703, 134526.
- Anastas P., Warner J. (2000). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press.
- Arias-Loaiza G., Beristain-Montiel E., Gómez-Arroyo S., Amador-Muñoz O. (2018). A thermo-cavitation method to determine organochlorine pesticides in gas and

particle phases collected in polyurethane foam used in passive air samplers. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229:282.

- Bano M., Bhatt D. (2010). Ameliorative effect of a combination of vitamin-E, vitamin-C, alpha-lipoic acid and stilbene resveratrol on lindane induced toxicity in mice olfactory lobe and cerebrum. *Indian Journal of Experimental Biology*. 8, 48-150.
- Beristain-Montiel E., Villalobos-Pietrini R., Arias-Loaiza G., Gómez-Arroyo S., Amador-Muñoz O. (2016). An innovative ultrasound assisted extraction micro-scale cell combined with gas chromatography/mass spectrometry in negative chemical ionization to determine persistent organic pollutants in air particulate matter. *Journal of Chromatography A*. 1477, 100-107.
- Beyer A., Wania F., Gouin T., Mackay D., Matthies M. (2002). Selecting internally consistent physicochemical properties of organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 21, 941-953.
- Canales-Martínez M., Hernández-Delgado C., Meraz-Martínez J, Peñalosa-Castro I. (1999). Termodinámica. En: *Fisicoquímica, Volumen I: Teoría*. (Ávila-Valdivieso, J., Ed). UNAM Iztacala, pp. 183-210.
- Castro-Gálvez Z., Garrido-Armas M., Palacios-Arreola M., Torres-Flores U., Rivera-Torruco G., Valle-Rios R., Amador-Muñoz O., Hernández-Hernández A., Arenas-Huertero F. (2019). Cytotoxic and genotoxic effects of Benzo[*gh*]perylene on the human bronchial cell line NL-20. *Toxicology in Vitro*. 61, 104645.
- Chen C., Desmet T., Van de Borght J., Lin S., Soetaert W. (2012). Adsorption-desorption of trehalose analogues from a bioconversion mixture using activated carbon. *Separation and Purification Technology*. 96, 161-167.
- Cheng Z., Luo L., Wang S., Wang Y., Sharma S., Shimadera H., Wang X., Bressi M., de Miranda R., Jiang J., Zhou W., Fajardo O., Yan N., Hao J. (2016). Status and characteristics of ambient PM<sub>2.5</sub> pollution in global megacities. *Environmental International*. 89-90, 212-221.

- Cropper P., Overson D., Cary R., Eatough D., Chow J., Hansen J. (2017). Development of the GC-MS organic aerosol monitor (GC-MS OAM) for in-field detection of particulate organic compounds. *Atmospheric Environment*. 169, 258-266.
- Ditto J., Barnes E., Khare P., Takeuchi M., Joo T., Bui A., Lee-Taylor J., Eris G., Chen Y., Aumont B., Jimenez J., Ng N., Griffin R., Gentner D. (2018). An omnipresent diversity and variability in the chemical composition of atmospheric functionalized organic aerosol. *Communications Chemistry*. 1, 75.
- Estellano V., Pozo K., Harner T., Corsolini S., Focardi S. (2012). Using PUF disk passive samplers to simultaneously measure air concentrations of persistent organic pollutants (POPs) across the Tuscany Region, Italy. *Atmospheric Pollution Research*. 3, 88-94.
- FAO. (2003). *International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides*. Rome.
- Finizio A., Mackay D., Bidleman T., Harner T. (1997). Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment*. 31, 2289-2296.
- Francisco A., Harner T., Eng A. (2017). Measurement of polyurethane foam – air partition coefficients for semivolatile organic compounds as a function of temperature: Application to passive air sampler monitoring. *Chemosphere*. 174, 638-642.
- Freixo J., Dores E., Villa R. (2015). Sampling and analysis of pesticides in the gas phase of air: method validation using a volatilization chamber. *Analytical Methods*. 7, 8255-8261.
- Frisch K., Klempner D. (1996). Polyurethanes. En: *Advances in urethane: Science and Technology Volumen 13*. (Frisch K., Klempner D. Eds.). CRC Press, pp. 413-426.

- Gałuszka A., Migaszewski Z., Namieśnik J. (2013). The 12 principles of green analytical chemistry and the significance mnemonic of green analytical practices. *Trends in Analytical chemistry*. 50, 78-84.
- Hamdaoui O., Naffrechoux E., Suptil J., Fachinger C. (2005). Ultrasonic desorption of *p*-chlorophenol from granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 106, 153-161.
- Harner T., Bidleman T. (1998). Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science & Technology*. 32, 1494-1502.
- Hawthorne S., Krieger M., Miller D. (1989). Supercritical carbon dioxide extraction of polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, heteroatom-containing polycyclic aromatic hydrocarbons, and n-alkanes from polyurethane foam sorbents. *Analytical Chemistry*. 61, 736-740.
- He J., Balasubramanian R. (2009). Determination of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons using accelerated solvent extraction. *Analytical Letters*. 42, 1603-1619.
- He J., Balasubramanian R. (2012). Passive sampling of gaseous persistent organic pollutants in the atmosphere. *Energy Procedia*. 16, 494-500.
- Hinds W. (1999). *Aerosol technology, properties, behavior, and measurements of airborne particles*. Wiley Interscience, Nueva York.
- IARC (1983). International Agency for Research on Cancer. Polynuclear aromatic compounds, Part 1, chemical, environmental and experimental data. *IARC Monogr. Eval. Carcinog Risk Chem. Hum.* 32, 1-453.
- IARC (1985). International Agency for Research on Cancer. Polynuclear aromatic compounds, Part 4, bitumens, coal-tars and derived products, shale-oils and tars. *IARC Monogr. Eval. Carcinog Risk Chem. Hum.* 35, 1-247.

- IARC (2010). International Agency for Research on Cancer. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures, *Monogr Eval Carcinog Risk Hum.* 92, 765-771.
- IARC (2012). International Agency for Research on Cancer. Chemical Agents and RElated Occupations – Volumen 100 F- A Review of Human Carcinogens. En: International Agency for Research on Cancer (IARC). *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 100F.
- Inomata Y., Kajino M., Sato., Ohara T., Kurokawa J., Ueda H., Tang N., Hayakawa K., Ohizumi T., Akimoto H. (2012). Emission and atmospheric transport of particulate PAHs in Northeast Asia. *Environmental Science & Technology.* 46, 4941-4949.
- Jacob D. (1999). Measures of atmospheric composition. En: *Introduction to atmospheric chemistry.* (Jacob D., Ed). Princeton University Press, pp. 1-11.
- Jayaraj R., Megha P., Sreedev P. (2016). Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary Toxicology.* 9, 90-100.
- Keay R., McNeil C. (1998). Separation-free electrochemical immunosensor for rapid determination of atrazine. *Biosensors & Bioelectronics.* 13, 963-970.
- Kim Y., Jung H., Matsuura T., Lee H., Kawai T., Gu M. (2007). Electrochemical detection of 17 $\beta$ -estradiol using DNA aptamer immobilized gold electrode chip. *Biosensors & Bioelectronics.* 22, 2525-2531.
- Klaassen C. (1996). Absorption, distribution and excretion of toxicants. En: *Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons* (Klaassen, C., Amdur M. y Doull J, Eds.). McGraw-Hill, pp. 91-112.
- Lacroix C., Le Cuff N., Receveur J., Moraga D., Auffret M., Guyomarch J. (2014). Development of an innovative and "green" stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-tandem mass spectrometry method for

- quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine biota. *Journal of Chromatography A*. 1349, 1-10.
- Lao R., Shu Y., Holmes J., Chiu C. (1996). Environmental sample cleaning and extraction procedures by microwave-assisted process (MAP) technology. *Microchemical Journal*. 53, 99-108.
- Lee S., Allen H. (2012). Analytical measurements of atmospheric urban aerosol. *Analytical Chemistry*. 84, 1196-1201.
- Lee Y., Maitlo H., Kim K., Kwon E., Lee M., Kim J., Song H., Szulejko E. (2019). Utilization of activated carbon as an effective replacement for a commercialized three-bed sorbent (Carbopack) to quantitate aromatic hydrocarbons in ambient air. *Environmental Research*. 179, 1-8
- LGEEPA. (2018). Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente. Diario Oficial de la Federación (DOF) del 28 de enero de 1988. Última reforma publicada en el DOF del 5 de junio del 2018.
- Li Y., Zheng C., Ma Q., Wu L., Hu C., Hou X. (2005). Sample matrix-assisted photo-induced chemical vapor generation: a reagent free green analytical method for ultrasensitive detection of mercury in wine or liquor samples. *Journal of analytical Atomic Spectrometry*. 21, 82-85.
- Lopez-Hilfiker F., Mohr C., Ehn M., Rubach F., Kleist E., Wildt J., Mentel T., Lutz A., Hallquist M., Worsnop D., Thornton J. (2014). A novel method for online analysis of gas and particle composition: description and evaluation of a Filter Inlet for Gases and AEROSols (FIGAERO). *Atmospheric Measurement Techniques*. 7, 983-1001.
- Macdonald R., Barrie L., Bidleman T., Diamond M., Gregor D., Semkin R., Strachan W., Li Y., Wania F., Alaee M., Alexeeva L., Backus S., Bailey R., Bewers J., Gobeil C., Halsall C., Harner T., Hoff J., Jantunen L., Lockhart W., Mackay D., Muir D., Pudykiewicz J., Reimer K., Smith J., Stern G., Shroeder W., Waemann R., Yunker M. (2000). Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress

in understanding sources, occurrence and pathways. *The Science of the Total Environment*. 254, 93-234.

Mackay D., Shiu W., Ma K. (1997). *Illustrated Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. CRC Press

Mackay D., Shiu W., Ma K., Lee S. (2006). *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. CRC Press.

Mancilla Y., Mendoza A., Fraser M., Herckes P. (2016). Organic composition and source apportionment of fine aerosol at Monterrey, Mexico, based on organic markers. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 16, 953-970.

Mannucci P., Franchini M. (2017). Health effects of ambient air pollution in developing countries. *Environmental Research and Public Health*. 14, 1-8.

Masár M., Bomastyk B., Bodor R., Horčíčiak M., Danč L., Troška P., Kuss H. (2012). Determination of chloride, sulfate and nitrate in drinking water by microchip electrophoresis. *Microchim Acta*. 177, 309-316.

Mattina M., Iannucci-Berger W., Dykas L., Pardus J. (1999). Impact of long-term weathering, mobility and land use on chlordane residues in soils. *Environmental Science and Technology*. 33, 2425-2431.

Miller N., Miller J. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*, 4a Ed. Perason Education, Madrid.

Mirmoghtadaie L., Ensafi A., Kadivar M., Norouzi P. (2013). Highly selective electrochemical biosensor for the determination of folic acid based on DNA modified-pencil graphite electrode using response surface methodology. *Materials Science and Engineering C*. 33, 1753-1758.

Mott R. (2006). El flujo de los fluidos y la ecuación de Bernoulli. En: *Mecánica de fluidos 6ª Edición*. (Yamell D., Ed). Pearson Education, pp. 153-196.

Mu X., Wang Q., Wang L., Fried S., Piquemal J., Dalby K., Ren P. (2014). Modeling organochlorine compounds and the  $\sigma$ -hole effect using a polarizable multipole force field. *The Journal of Physical Chemistry B*. 118, 6456-6465.

- Mugica-Alvarez V., Torres-Rodríguez M., Salinas E., Gutierrez M., García R. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere of Mexico City. En: Air Pollution. (Villanyi V., Ed). Intech Open, pp. 75-98.
- Murphy D., Cziczo D., Froyd K., Hudson P., Matthew B., Middlebrook A., Peltier R., Sullivan A., Thomson D., Weber R. (2006). Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles. Journal of Geophysical Research. III, D23S32.
- Ohara T., Akimoto H., Kurokawa J., Horii N., Yamaji K., Yan X., Hayasaka T. (2007). An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020. Atmospheric Chemistry and Physics. 7, 4419-4444.
- Pankow J. (1998). Further discussion of the octanol air partition coefficient  $K_{oa}$  as a correlating parameter for gas particle partitioning coefficients. Atmospheric Environment. 32, 1493-1497.
- Pozo K., Harner T., Lee S., Wania F., Muir D., Jones K. (2009). Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS study. Environmental Science & Technology. 43, 796-803.
- Primbs T., Genualdi S., Simonich S. (2008). Solvent selection for pressurized liquid extraction of polymeric sorbents used in air sampling. Environmental Toxicology and Chemistry. 27, 1267-1272.
- Raith A., Hutton R., Abell I. (1995). Non-destructive sampling method of metals and alloys for laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 10, 591-594.
- Rather J., De Wael K. (2013). Fullerene- $C_{60}$  sensor for ultra-high sensitive detection of bisphenol-A and its treatment by green technology. Sensors and Actuators B. 176, 110-117.
- Ravindra K., Bencs L., Wauters E., de-Hoog J., Deutsch F., Roekens E., Bleux N., Berghmans P., Van-Grieken R. (2006). Seasonal and site-specific variation in

vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*. 40, 771-785.

Resano M., García-Ruiz E., Aramendía M., Belarra M. (2005). Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for Hg monitoring in soils. Performance as a quantitative and as a screening method. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 20, 1374-1380.

Rohr A., Wyzga R. (2012). Attributing health effects to individual particulate matter constituents. *Atmospheric Environment*. 62, 130-152.

Romdhane M., Gourdon C. (2002). Investigation in solid-liquid extraction: influence of ultrasound. *Chemical Engineering Journal*. 87, 11-19.

Sahoo D., Roy A., Chainy G. (2008). Protective effect of vitamin E and curcumin on L-thyroxine-induced rat testicular oxidative stress. *Chemical and Biological Interactions*. 176, 121-128.

Saini A., Chinnadurai S., Schuster J., Harner T. (2019). GAPS Megacities First Results for Flame Retardants in urban Air across the Globe. Megacities GAPS Network. Environment and climate change Canada.

Salcido-Neyoy M. Sánchez-Pérez Y., Osornio-Vargas A., Gonsebatt M., Meléndez-Zajgla J., Morales-Bárcenas R., Pterosyan P., Molina-Servin E., Vega E., Manzano-León N., García-Cuellar C. (2015). Induction of c-Jun by air particulate matter (PM<sub>10</sub>) of Mexico city: Participation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Pollution*. 203, 175-182.

Saldarriaga-Noreña H., López-Márquez R., Murillo-Tovar M., Hernández-Mena L., Ospina-Noreña E., Sánchez-Salinas E., Waliszewski S., Montiel-Palma S. (2015). Analysis of PAHs associated with particulate matter PM<sub>2.5</sub> in two places at the city of Cuernavaca, Morelos, México. *Atmosphere*. 6, 1259-1270.

Saldarriaga-Noreña H., López-Márquez R., Murillo-Tovar M., Arias-Montoya I., Guerrero-Álvarez J., Vergara-Sánchez J. (2018). Recent advances for polycyclic aromatic analysis in airborne articulate matter. En: *Hydrocarbon*

pollution and its effect on the environment. (Ince M., Ince O. Edits.). Intech Open.

Salmeen I., Pero A., Zato R., Schuetzle D., Riley T. (1984). Ames assay chromatograms and the identification of mutagens in diesel particle extracts. *Environmental Science and Technology*. 18, 375-382.

Samburova V., Zielinska B., Khlystov A. (2017). Do 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons represent PAH air toxicity? *Toxics*. 5, 1-17.

Sander R. (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 15, 4399-4981.

Saoudi F., Hamdaoui O. (2011). Innovative technique for 4-chlorophenol desorption from granular activated carbon by low frequency ultrasound: Influence of operational parameters. *Microporous and Mesoporous Materials*. 141, 69-76.

Schuetzle D. (1983). Sampling of vehicle emissions for chemical analysis and biological testing. *Environmental Health Perspectives*. 47, 65-80.

Seinfeld J., Pandis S. (2006). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Nueva York.

Shen L., Wania F. (2005). Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 50, 742-768.

Smith J., Moore K., McMurry P., Eisele F. (2004). Atmospheric measurements of sub-20 nm diameter particle chemical composition by thermal desorption chemical ionization mass spectrometry. *Aerosol Science and Technology*. 38, 100-110.

Soriano-Disla J., Janik L., Rossel R., Macdonald L., McLaughlin M. (2014). The performance of visible, near-, and mid-infrared reflectance spectroscopy for prediction of soil physical, chemical, and biological properties. *Applied Spectroscopy Reviews*. 49, 139-186.

- Staudinger J., Roberts P. (2001). A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions. *Chemosphere*. 44, 561-576.
- Szulejko J., Kim K., Brown R., Bae M. (2014). Review of progress in solvent-extraction techniques for the determination of polyaromatic hydrocarbons as airborne pollutants. *Trends in Analytical Chemistry*. 61, 40-48.
- USEPA. (1993). Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). U. S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Health and Environmental Assessment, Washington, DC, EPA/600/R-93/089 (NTIS PB94116571).
- USEPA. (1999a). Compendium Method TO-10A Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls in ambient air using low volume polyurethane foam (PUF) sampling followed by gas chromatographic/Multi-Detector Detection (GC/MD). Cincinnati.
- USEPA. (1999b). Compendium Method TO-13A Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Cincinnati.
- USEPA. (2003). EPA's Report on the environment. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.  
<https://cfpub.epa.gov/ncea/roe/recordisplay.cfm?deid=56830>
- UNEP. (2010). United Nations Environment Programme Year Book 2010. Nairobi.  
<http://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/7822>
- UNEP. (2017). Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPS). Texts and annexes. Châtelaine GE.  
<http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>
- Valavanidis A., Fiotakis K., Vlachogianni T. (2008). Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and

composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *Journal of Environmental Science and Health Part C Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*. 26, 339-362.

Vallack H., Bakker D., Brandt I., Broström-Lunden E., Brouwer A., Bull K., Gough C., Guardans R., Holoubek I., Jansson B., Koch R., Kuylenstierna J., Lecloux A., Mackay D., McCutcheon P., Mocarelli P., Taalman R. (1998). Controlling persistent organic pollutants - what next? *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 6, 143-175.

Vijaya-Padma V., Sowmya P., Arun F., Baskaran R., Poornima P. (2011). Protective effect of gallic acid against lindane induced toxicity in experimental rats. *Food and Chemical Toxicology*. 49, 991-998.

Wania F., Mackay D. (1996). Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology*. 30, 390–396.

WHO. (2016). World Health Organization. Ambient Air Pollution: A global assessment of exposure and burden of disease. Geneva. <https://www.who.int/phe/publications/air-pollution-global-assessment/en/>

Williams B., Goldstein A., Kreisberg N., Hering S. (2006). An In-situ instrument for speciated organic composition of atmospheric aerosols: Thermal Desorption Aerosol GC/MS-FID (TAG). *Aerosol Science and Technology*. 40, 627-638.

Wurl O., Obbard J. (2005). Organochlorine compounds in the marine atmosphere of Singapore. *Atmospheric Environment*. 39, 7207-7216.

Wyzga R., Rohr A. (2015). Long-term particulate matter exposure: Attributing health effects to individual PM components. *Air & Waste Management Association*. 65, 523–543.

Xia T., Shi S., Wan X. (2006). Impact of ultrasonic-assisted extraction on the chemical and sensory quality of tea infusion. *Journal of food engineering*. 74, 557-560.

- Xu W., Wang X., Cai Z. (2013). Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review. *Analytica Chimica Acta*. 790, 1-13.
- Yoo E., Lee S. (2010). Glucose biosensors: An overview of use in clinical practice. *Sensors*. 10, 4558-4576.
- Zacharia J. (2011). Identity, physical and chemical properties of pesticides, En: *Pesticides in the Modern World – Trends in Pesticides Analysis*. (Stoytcheva M., Ed). InTech.
- Zhang Q., Jimenez J., Canagaratna M., Allan J., Coe H., Ulbrich I., Alfarra M., Takami A., Middlebrook A., Sun Y., Dzepina K., Dunlea E., Docherty K., DeCarlo P., Salcedo D., Onasch T., Jayne J., Miyoshi T., Shimojo A., Hatakerama S., Takegawa N., Kondo Y., Schneider J., Drewnick F., Borrmann S., Weimer S., Demerjian K., Williams P., Bower K., Bahreini R., Cottrell L., Griffin R., Rautiainen J., Sun J., Zhang Y., Worsnop D. (2007). Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters*. 34, L13801.
- Zhou C., Zhu X., Wang Z., Ma X., Chen J., Ni Y., Wang W., Mu J., Li X. (2013). Gas-Particle partitioning of PAHs in the urban air of Dalian, China: Measurements and Assessments. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 33, 31-51.

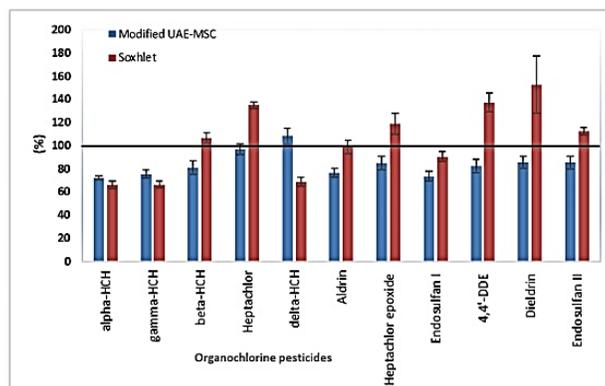
#### **PRODUCCIÓN CIENTÍFICA GENERADA DEL PROYECTO**

Núñez-Vilchis A., Amador-Muñoz O. Desarrollo de un método analítico ausente de disolventes orgánicos para la determinación de hidrocarburos en aerosoles atmosféricos. XXXII Congreso Nacional de Química Analítica. Junio 10-14, 2019. San Luis Potosí.

## ANEXOS

### ANEXO 1. Recobros del método de extracción de POC (50 ng) con Celda modificada de Extracción a Microescala asistida por Ultrasonido con reflujó (Arias-Loaiza *et al.* 2018)

Fig. 2 Comparison of organochlorine pesticide (OCP) recovery values between modified UAE-MS (50 °C, 20 min, 40% ultrasound potency, two extractions, 50 mL DCM each) and Soxhlet (300 mL, 24 h). Clean PUF spiked with 50 ng of OCPs ( $N=2$ )



### ANEXO 2. Parámetros de las curvas de calibración ponderadas para cada HAP deuterado.

Analito	$r^2$	Ordenada al origen	Pendiente ( $A_{rel} \cdot EPU/ng$ )	LD (ng)	LC (ng/EPU)
Naftaleno-d8	0.9958	981	87	29	71
Acenaftileno-d8	0.9801	-1058	98	37	148
Acenafteno-d10	1.0000	-359	57	12	54
Fluoreno-d10	0.9997	-227	57	4	23
Fenantreno-d10	0.9995	-126	86	16	56
Antraceno-d10	1.0000	110	79	22	69
Fluoranteno-d10	0.9912	425	82	61	190
Pireno-d10	0.8299	-1202	85	84	312
Benzo[a]antraceno-d12	0.9960	978	32	84	207
Criseno-d12	0.9999	1014	35	37	56
Benzo[b]fluoranteno-d12	0.9948	108	25	17	48
Benzo[k]fluoranteno-d12	1.0000	215	26	11	16
Benzo[a]pireno-d12	0.9979	79	19	24	72
Dibenzo[a,h]antraceno-d14	0.9985	-10	10	35	120
Indeno[1,2,3-cd]pireno-d12	0.9982	178	12	37	88
Benzo[ghi]perileno-d12	0.9658	161	11	37	89

**ANEXO 3. CETAVR acoplada a transductor de ultrasonido.**

