



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

TESIS

APLICACIÓN DE POLIESTIRENO RECICLADO EN  
METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA LA  
DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS  
AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS  
COMPLEJAS MEDIANTE HPLC-FLD

Para obtener el grado de  
Maestro en Química

PRESENTA

Q. JORGE LÓPEZ TÉLLEZ

DIRECTOR

Dr. Israel Samuel Ibarra Ortega

Mineral de la Reforma, Hgo., México, Agosto 2022



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 04 de agosto de 2022

Número de control: ICBI-D/1006/2022

Asunto: Autorización de impresión de tesis.

**M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO**  
**DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al Q. Jorge López Téllez, alumno de la Maestría en Química con número de cuenta 319035, autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "APLICACIÓN DE POLIESTIRENO RECICLADO EN METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS COMPLEJAS MEDIANTE HPLC-FLD", en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dra. María Elena Páez Hernández
SECRETARIO	Dr. José Antonio Rodríguez Ávila
VOCAL	Dr. Israel Samuel Ibarra Ortega
SUPLENTE	Dra. Irma Pérez Silva

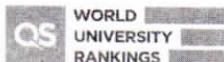
Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del ICBI



OAAS/BMM



Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia  
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,  
México. C.P. 42184  
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx

[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)



Este trabajo de investigación se realizó en el laboratorio 1 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo bajo la dirección del Dr. Israel Samuel Ibarra Ortega.

Parte de este trabajo ha sido presentado en el:

Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Hidalgo (2021), con el trabajo *"Evaluación de la afinidad de películas modificadas con fullerenos C<sub>60</sub> y C<sub>70</sub> hacia hidrocarburos aromáticos policíclicos en medio acuoso.*

Parte de este trabajo ha sido publicado:

Lopez-Tellez, J., Rodriguez, J. A., Miranda, J. M., Mondragon, A. C., Ibarra, I. S. (2022). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples using recycled polystyrene for pipette tip-solid phase extraction followed by HPLC-FLD. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. DOI: 10.1080/03067319.2022.2086051

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca No. **771126** otorgada.

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por permitirme culminar esta etapa más y lograr mis metas.

A mis padres Clara Téllez e Ignacio López por todo su apoyo, su amor, por sus sacrificios, empeño, su enorme paciencia y todos sus regaños que me permitieron culminar esta etapa.

Al Dr. Israel Samuel Ibarra por aceptarme y aceptar formar parte de este trabajo, por su tiempo, paciencia, su amistad y consejos.

Al Dr. José Antonio Rodríguez que ha apoyado este trabajo, por transmitirme sus conocimientos, sus enseñanzas, paciencia, su confianza y por su amistad que me ha brindado.

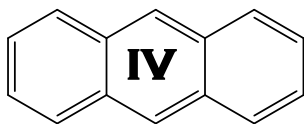
A Ariadna Lara por apoyarme, acompañarme, por hacerme una mejor persona, por su dedicación y tiempo.

A mis amigos y compañeros que me acompañaron durante esta etapa.

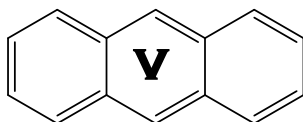
A la Dra. María Elena Páez y la Dra. Irma Pérez por sus consejos y su tiempo en la revisión de este trabajo.

## ÍNDICE GENERAL

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	III
<b>ÍNDICE GENERAL</b> .....	IV
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	VII
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	IX
<b>RESUMEN</b> .....	1
<b>1. ANTECEDENTES</b> .....	3
1.1 Hidrocarburos aromáticos policíclicos .....	3
1.1.1 Fuentes de hidrocarburos aromáticos policíclicos .....	4
1.1.2 Propiedades de los hidrocarburos aromáticos policíclicos .....	4
1.2 Métodos de determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	6
1.2.1 Métodos de inmunoensayos .....	7
1.2.2 Métodos espectroscópicos .....	8
1.2.3 Métodos cromatográficos.....	9
1.2.3.1 Cromatografía de gases .....	10
1.2.3.2 Cromatografía de líquidos .....	11
1.3 Aplicación de poliestireno como adsorbente.....	13
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	16
2.1. Objetivo general.....	16
2.2 Objetivos Específicos .....	16
<b>3. ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE</b> .....	18
3.1 Antecedentes .....	18
3.1.1 Extracción líquido-líquido (LLE).....	18
3.1.2 Extracción en fase sólida (SPE) .....	19
3.1.3 Extracción en fase sólida dispersiva (DSPE).....	20
3.1.4 Microextracción en fase sólida (SPME) .....	22

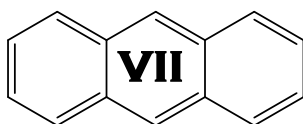


3.1.5 Extracción en fase sólida en punta de pipeta (PT-SPE) .....	23
<b>3.2 Metodología .....</b>	<b>26</b>
3.2.1 Reactivos.....	26
3.2.2 Condiciones cromatográficas de separación.....	26
3.2.3 Preparación y caracterización de la película de poliestireno.....	28
3.2.4 Optimización de las condiciones de extracción PS-PT-SPE-HPLC-FLD. ....	29
3.2.5 Análisis de muestras mediante PS-PT-SPE-HPLC-FLD .....	31
<b>3.3 Discusión de resultados.....</b>	<b>33</b>
3.3.1 Evaluación de las condiciones analíticas de separación.....	33
3.3.2 Caracterización de la película de poliestireno .....	36
3.3.3 Optimización del proceso PT-SPE.....	40
3.3.6 Validación del método.....	46
<b>4. ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE .....</b>	<b>52</b>
<b>4.1 Antecedentes.....</b>	<b>52</b>
4.1.1 PAHs en muestras de aire.....	52
4.1.2 Adsorbentes para muestreo de PAHs en aire .....	53
<b>4.2 Metodología .....</b>	<b>58</b>
4.2.1 Preparación de PUF-PS.....	58
4.2.2 Análisis de muestras .....	58
<b>4.3 Discusión de resultados.....</b>	<b>60</b>
4.3.1 Caracterización de cilindros PUF-PS .....	60
4.3.2 Análisis de muestras .....	63
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>70</b>
<b>6. REFERENCIAS.....</b>	<b>73</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Hidrocarburos aromáticos policíclicos catalogados de interés prioritario por la EPA.	5
<b>Figura 2</b>	Representación de la ELL.	19
<b>Figura 3</b>	Representación de la extracción SPE.	20
<b>Figura 4</b>	Representación de la DSPE.	21
<b>Figura 5</b>	Representación de la MSPE.	21
<b>Figura 6</b>	Representación de la SPME.	22
<b>Figura 7</b>	Representación de la PT-SPE.	23
<b>Figura 8</b>	Cromatogramas y gradientes obtenidos mediante HPLC-DAD con las cuatro columnas analíticas evaluadas con detección a 260 nm empleando un estándar de PAHs de 10 mg L <sup>-1</sup> .	35
<b>Figura 9</b>	Cromatograma de doce PAHs con detección de fluorescencia 1: Fluoreno, 2: Fenantreno, 3: Antraceno, 4: Pireno, 5: Benzo(a)antraceno, 6: Criseno, 7: Benzo(b)fluoranteno, 8: Benzo(k)fluoranteno, 9: Benzo(a)pireno, 10: Dibenz(a,h)antraceno, 11: Benzo(g,h,i)perileno, 12: Indeno(1,2,3-cd)pireno todos en concentración de 50 ng mL <sup>-1</sup>	36
<b>Figura 10</b>	Isotermas de adsorción obtenidas en el intervalo de 50-250 ng mL <sup>-1</sup> de cada PAH.	37
<b>Figura 11</b>	A) Espectro IR B) Microscopia electrónica de barrido de la película de PS.	40
<b>Figura 12</b>	Gráfico de Pareto del diseño factorial fraccionado 2 <sup>7-4</sup> para la película de poliestireno valor de $t_{crit(0.05)} = 2.31$	42
<b>Figura 13</b>	Gráfico de medias del diseño factorial fraccionado 2 <sup>7-4</sup> a partir de la sumatoria de áreas de los 12 analitos en una concentración de 50 ng mL <sup>-1</sup> .	43
<b>Figura 14</b>	Gráficos de superficie de las variables críticas.	45
<b>Figura 15</b>	Cromatograma de los 12 PAHs con detección de fluorescencia 1: Fluoreno, 2: Fenantreno, 3: Antraceno, 4: Pireno, 5: Benzo(a)antraceno, 6: Criseno, 7: Benzo(b)fluoranteno, 8: Benzo(k)fluoranteno, 9: Benzo(a)pireno, 10: Dibenz(a,h)antraceno, 11: Benzo(g,h,i)perileno, 12: Indeno(1,2,3-cd)pireno, A) muestra blanco; B) estándar de agua potable dopada con 1 ng mL <sup>-1</sup> , C) muestra de agua potable.	48
<b>Figura 16</b>	Espectros FTIR de (A) cilindros de PUF no modificados y (B) de PUF-EPS.	60



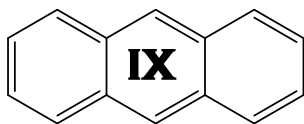
<b>Figura 17</b>	Micrografías de la superficie de los cilindros (A) PUF sin modifica, (B) PUF-PS modificado y (C) PUF-PS después del análisis de una muestra de aire.	61
<b>Figura 18</b>	Cromatogramas de 12 PAH obtenidos con detección de fluorescencia- 1: Fluoreno, 2: Fenantreno, 3: Antraceno, 4: Pireno, 5: Benzo(a)antraceno, 6: Criseno, 7: Benzo(b)fluoranteno, 8: Benzo(k)fluoranteno, 9: Benzo(a)pireno, 10: Dibenzo(a,h)antraceno, 11: Benzo(g,h,i)perileno, 12: Indeno(1,2,3-cd)pireno, (A) muestra dopada con 4 ng m <sup>-3</sup> de cada PAH; (B) muestra de aire urbano.	62
<b>Figura 19</b>	Gráfico en un plano las cargas de los dos principales componentes para las variables y puntuaciones de los dos nuevos componentes en el plano bidimensional.	67
<b>Figura 20</b>	Variaciones de las concentraciones y temperaturas de los PAHs en fase gaseosa durante octubre de 2021 a enero de 2022.	68





## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b>	Datos de los 16 PAHs clasificados como prioritarios por la EPA.	6
<b>Tabla 2</b>	Comparación de metodología de extracción aplicadas a la determinación de PAHs en diferentes muestras	25
<b>Tabla 3</b>	Programa del gradiente de la fase móvil.	27
<b>Tabla 4</b>	Programa de fluorescencia	27
<b>Tabla 5</b>	Matriz del diseño factorial fraccionado $2^{7-4}$ para la selección de variables de la extracción de 12 PAHs.	30
<b>Tabla 6</b>	Matriz del diseño Box Behnken para la extracción de PAHs mediante PT-SPE-HPLC-FLD.	31
<b>Tabla 7</b>	Constantes de disociación ( $K_d$ ) obtenidas mediante análisis Scatchard, y propiedades electrónicas calculadas de los PAHs.	39
<b>Tabla 8</b>	Resultados de la matriz del diseño factorial fraccionado $2^{7-4}$ para la selección de variables de la extracción de 12 PAHs mediante PT-SPE.	41
<b>Tabla 9</b>	Matriz de diseño Box Behnken de la optimización de las variables críticas para la película de poliestireno.	44
<b>Tabla 10</b>	Parámetros de regresión de las curvas de calibrado de los 12 PAHs.	47
<b>Tabla 11</b>	Resultados del análisis de 13 muestras de agua potable para la determinación de PAHs.	49
<b>Tabla 12</b>	Adsorbentes aplicados en el muestro de PAHs en aire.	54
<b>Tabla 13</b>	Valores promedio de los parámetros meteorológicos y concentraciones de PAHs determinados en muestras de aire.	63
<b>Tabla 14</b>	Comparación de la concentración de PAHs totales en Pachuca con otros estudios.	64
<b>Tabla 15</b>	Parámetros meteorológicos y concentraciones de los PAHs ( $\text{ng m}^{-3}$ ) obtenidas de 18 muestras colectadas de Octubre 2021 a Enero 2022.	65



## RESUMEN

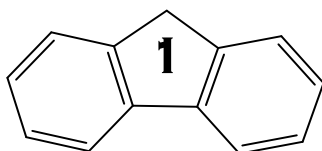
---

### RESUMEN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs por sus siglas en inglés) son un grupo de contaminantes resultado de procesos industriales, combustión de productos derivados del petróleo e incineración de desechos. Los PAHs presentan diferentes riesgos a la salud de los humanos debido a su capacidad mutagénica, genotóxica y cancerígena. Por lo anterior la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer los ha catalogado como agentes carcinógenos, y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos los ha clasificado como contaminantes de interés prioritario. Debido a los efectos adversos es importante contar con metodologías analíticas que permitan los límites de detección y cuantificación requeridos por entidades reguladoras. Las técnicas más empleadas en la determinación de PAHs son las cromatográficas (gas y líquido) acoplados con diferentes detectores. Las principales ventajas son su versatilidad, permiten el análisis multianalito y alcanzan límites de detección adecuados.

El paso más importante en las metodologías para la determinación de PAHs es el tratamiento de la muestra, debido a que se encuentran en bajas concentraciones y en matrices complejas, por lo que es necesario aplicar protocolos de preparación de muestra para limpiar y/o concentrar a los analitos de interés. Dentro de las metodologías para la determinación de PAHs las técnicas más empleadas para la limpieza y concentración son las basadas en extracción en fase sólida.

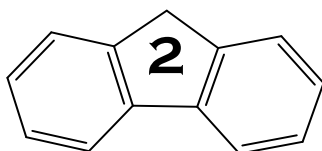
Los materiales poliméricos han demostrado ser adsorbentes adecuados en las técnicas de extracción en fase sólida. El poliestireno (PS) es uno de los materiales más producidos y utilizados, que puede ser empleado como adsorbente ya que presenta estabilidad en medio acuoso y capacidad de



## RESUMEN

---

adsorción mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$ . El presente trabajo propone la determinación de 12 PAHs en muestras complejas mediante extracción en fase sólida empleando películas de PS reciclado seguida de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés) con detector de fluorescencia (FLD por sus siglas en inglés).



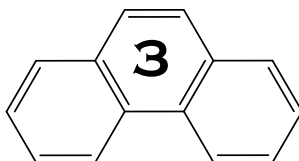
# **Antecedentes**

### 1. ANTECEDENTES

#### 1.1 Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son un grupo de compuestos que contienen dos o más anillos aromáticos fusionados, los cuales difieren en el número y posición de los anillos (Barro et al., 2009; Danyi et al., 2009). Los PAHs tienen propiedades no polares y estabilidad molecular que les permite estar presentes en diferentes matrices (Ishizaki et al., 2010; Pogorzelec y Piekarska, 2018; Soceanu et al., 2016). Los PAHs que contienen hasta cuatro anillos se denominan PAHs ligeros y los que contienen más de cuatro anillos se denominan PAHs pesados. Mientras más alto sea el peso molecular, son más estables, perjudiciales y tóxicos para el medio ambiente y salud humana (Kuppusamy et al., 2016; Lawal, 2017).

Diversas organizaciones han descrito diferentes afecciones a la salud debido a que los PAHs poseen propiedades mutagénicas, genotóxicas y cancerígenas (Ramesh et al., 2004; Zelinkova y Wenzl, 2015). La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC por sus siglas en inglés) ha catalogado 17 PAHs como agentes carcinógenos entre el grupo 1 (carcinogénico), grupo 2A (probables) y grupo 2B (posibles) (IARC, 2010). La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) ha considerado que son contaminantes de interés prioritario, y ha establecido 16 PAHs que se encuentran con frecuencia en muestras de monitoreo ambiental (EPA, 2020; Zelinkova y Wenzl, 2015). Debido a las propiedades dañinas que poseen se debe conocer las fuentes de exposición, además, de tener técnicas que permitan la cuantificación de los PAHs. Los seres humanos están expuestos a los PAHs a través del aire, agua y alimentos contaminados provenientes de diversas fuentes.



## ANTECEDENTES

---

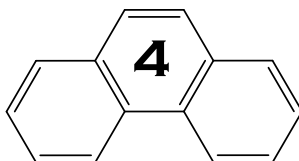
### 1.1.1 Fuentes de hidrocarburos aromáticos policíclicos

La formación de los PAHs sucede cuando se expone la materia orgánica a temperaturas elevadas de combustión, por lo cual la formación de los PAHs puede ser atribuida a la combustión incompleta de diferentes materiales (Mojiri et al., 2019). Pueden permanecer en el ambiente durante tiempos prolongados sin perder sus propiedades tóxicas (Kalantari et al., 2019; Kim et al., 2014) debido a sus propiedades lipofílicas y baja presión de vapor (Biswas y Ghosh 2014). Las fuentes de PAHs en combinación con los fenómenos de transporte contribuyen a su distribución mundial, por lo que pueden originarse de dos formas, de manera natural a partir de filtraciones de petróleo crudo, incendios forestales y actividad volcánica (Adeniji et al., 2018; Lopez-Avila et al., 1995), y de manera antropogénica por fuentes pirolíticas y petrogénicas. Las fuentes pirolíticas incluyen procesos de combustión, generación de energía eléctrica, incineración de desechos, calefacción doméstica y emisiones industriales, mientras que las fuentes petrogénicas están relacionadas con las emisiones de productos derivados del petróleo como: materiales de construcción de carreteras y asfalto (Adeniji et al., 2018; Santos y Galceran, 2002).

Los PAHs tienden a absorberse en partículas en suspensión y finalmente, ingresan a los ambientes terrestres y acuáticos debido a sus propiedades físicas y químicas (Pogorzelec y Piekarska, 2018; Soceanu et al., 2016).

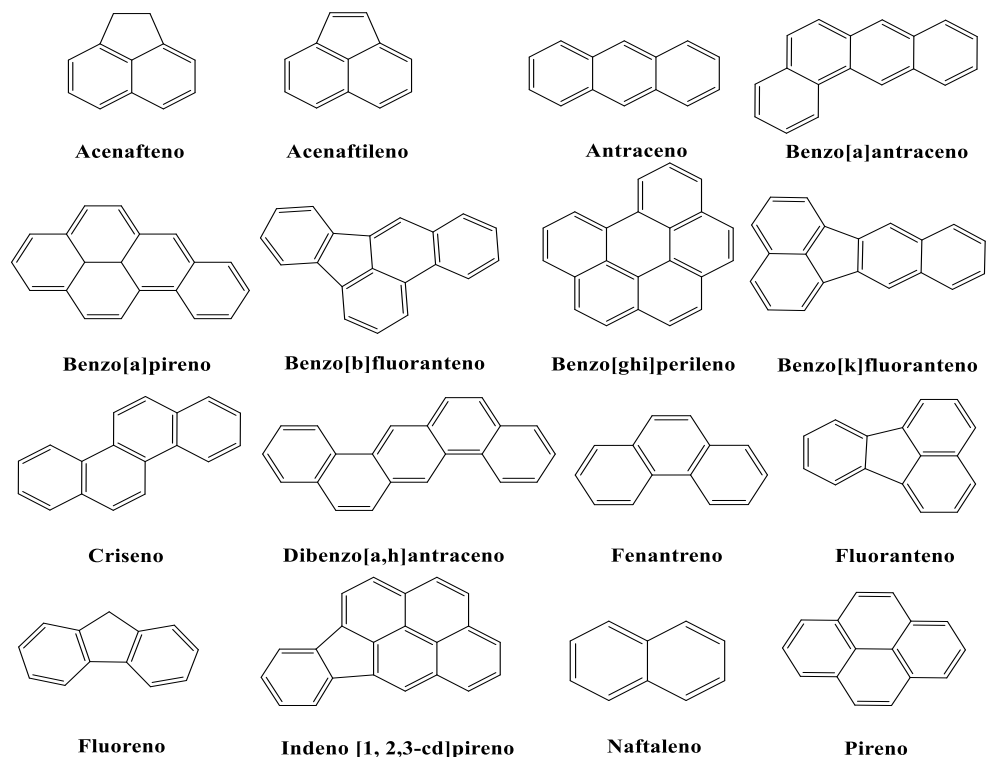
### 1.1.2 Propiedades de los hidrocarburos aromáticos policíclicos

La EPA ha catalogado 16 PAHs como contaminantes de interés prioritario basados en su exposición, toxicidad, e información disponible. Los PAHs son: el acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[g,h,i]perileno,



## ANTECEDENTES

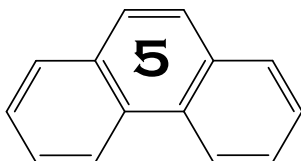
benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, naftaleno y pireno, estos se muestran en la Figura 1 (Bojes y Pope, 2007; EPA, 2020).



**Figura 1.** Hidrocarburos aromáticos policíclicos catalogados de interés prioritario por la EPA.

Los PAHs están asociados a diferentes procesos industriales como: elaboración de tintes, farmacéuticos, plásticos, fungicidas e insecticidas (Mallick, 2019). Son utilizados en procesos de síntesis orgánica como la producción de pigmentos, polímeros y colorantes (He y Liu, 2007; Sharma y Lee, 2015).

La Tabla 1 muestra los datos relacionados a 16 PAHs prioritarios de la EPA. La Secretaría de Salud de México (SSA) y la EPA han regulado el nivel máximo permisible en agua (IARC, 2010; Lawal, 2017; Mojiri et al., 2019). En México



## ANTECEDENTES

está normado el límite máximo de benzo(a)pireno en agua en 0.70 ng mL<sup>-1</sup> (SSA, 2019), mientras que la EPA ha regulado benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-c,d)pireno en concentraciones de 0.10-0.40 ng mL<sup>-1</sup> (Gehle, 2009).

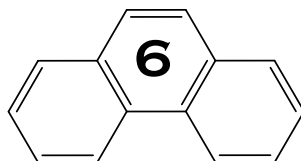
**Tabla 1.** Datos de los 16 PAHs clasificados como prioritarios por la EPA.

PAH	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	log K <sub>ow</sub>	Solubilidad en agua (ng mL <sup>-1</sup> )	Presión de Vapor (Pa)	Clasificación IARC
Acenafteno	154.2	3.92	3.9x10 <sup>3</sup>	3.07	-
Acenaftileno	152.1	4.07	3.5x10 <sup>3</sup>	3.87	-
Antraceno	178.2	4.50	73.0	8.06x10 <sup>-4</sup>	3
Benzo(a)antraceno	228.3	5.61	14.0	5.43x10 <sup>-4</sup>	2A
Benzo(a)pireno	252.3	6.50	3.8	6.00x10 <sup>-8</sup>	1
Benzo(b)fluoranteno	252.3	6.12	1.20	5.00x10 <sup>-7</sup>	2B
Benzo(g,h,i)perileno	276.3	6.50	0.30	1.38x10 <sup>-8</sup>	3
Benzo(k)fluoranteno	252.3	6.84	0.76	5.20x10 <sup>-8</sup>	2B
Criseno	228.2	5.91	2.00	4.00x10 <sup>-6</sup>	3
Dibenzo(a,h)antraceno	278.3	6.50	0.50	1.33x10 <sup>-8</sup>	2 <sup>a</sup>
Fenantreno	174.2	4.60	1300	1.06x10 <sup>-1</sup>	3
Fluoranteno	202.2	5.22	260.0	8.61x10 <sup>-4</sup>	3
Fluoreno	166.2	4.18	1980	1.66	3
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	276.3	6.58	62.0	1.27x10 <sup>-7</sup>	2B
Naftaleno	128.1	3.35	31.7x10 <sup>3</sup>	11.14	2B
Pireno	202.2	5.18	135.0	5.00x10 <sup>-5</sup>	3

1: Carcinogénico para humanos, 2A: Probablemente carcinogénico para humanos, 2B: Posiblemente carcinogénico para humanos, 3: No clasificable como carcinogénico.

### 1.2 Métodos de determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los PAHs se han determinado en diferentes muestras como alimentos, ambientales y biológicas utilizando métodos analíticos avalados por organizaciones internacionales como la EPA o la IARC. Los métodos para la determinación de PAHs se agrupan en tres grupos: métodos de



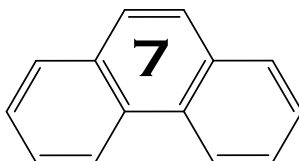


inmunoensayo, espectroscópicos y cromatográficos (Adeniji et al., 2018, Pavlova y Ivanova, 2003).

### 1.2.1 Métodos de inmunoensayos

Los principales métodos de inmunoensayo que existen utilizan diferentes técnicas de detección inmunoquímica como pruebas de Ensayo Inmunoabsorbente Ligado a Enzimas, el radioinmunoensayo, y electroquímico (Del Carlo et al., 2008, Fähnrich et al., 2002). Los métodos se basan en reacciones de los PAHs con biopolímeros como el ADN, formando complejos PAH-ADN (Van Emon y Gerlach, 1998). Estos compuestos son detectados fácilmente mediante anticuerpos o enzimas generados de forma específica para cada PAH. El ejemplo más estudiado es un ensayo basado en anticuerpos generados contra el benzo(a)pireno-ADN (Fähnrich et al., 2002). También los PAHs al ser moléculas pequeñas en comparación con compuestos biorgánicos y no poseer capacidad para desencadenar una respuesta inmunitaria, se pueden acoplar a una proteína transportadora (Hemocianina de lapa californiana o albúmina de suero bovino), y una molécula espaciadora. Por ello los anticuerpos no solo se generan contra el PAH, sino también contra la molécula espaciadora y la proteína transportadora (Fähnrich et al., 2002).

Dentro de los métodos inmunoquímicos existen una serie de desventajas debido a que el desarrollo de inmunoensayos para PAHs requiere de tiempos elevados, ya que los anticuerpos deben prepararse, caracterizarse y deben optimizarse las condiciones de obtención<sup>7</sup>. Además, la reproducibilidad no es adecuada y los anticuerpos y enzimas implicados suelen tener una estabilidad limitada. El uso de métodos inmunoquímicos se restringe a soluciones acuosas o soluciones que contienen solo pequeñas cantidades de solventes orgánicos (Adeniji et al., 2018). Los anticuerpos no



## ANTECEDENTES

---

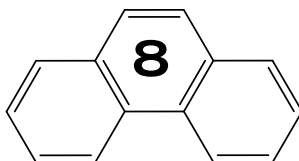
son muy específicos para un solo PAH. Debido a la similitud estructural, la falta de grupos funcionales, la densidad electrónica y el peso molecular similar hacen que sea muy difícil para los anticuerpos distinguir entre los compuestos individuales. Hasta el momento, no se ha desarrollado ningún anticuerpo que pueda detectar un solo PAH o detectar todos los PAHs de mayor importancia (Fährlich et al., 2002). Las metodologías descritas son útiles en análisis de familias que suelen ser agrupadas por el número de anillos o similitud en el peso molecular.

Actualmente existen diversos kits disponibles comercialmente, sin embargo, su baja selectividad, precisión, exactitud y afinidad hacia compuestos aromáticos es significativamente menor que la que se podría obtener con otros métodos de análisis, lo que limita su aplicación (Adeniji et al., 2018).

### 1.2.2 Métodos espectroscópicos

Existen descritas técnicas de análisis espectroscópico que involucran desde la resonancia magnética nuclear (RMN) hasta infrarrojo (IR), sin embargo, los métodos más empleados son los basados en espectroscopía ultravioleta (UV) e IR (Adeniji et al., 2018).

El método IR aprovecha los espectros de vibración de estiramiento y flexión asociados con una molécula. Sin embargo, la falta de especificidad de los métodos IR limita su uso en la determinación de PAHs debido a que presentan interferencias, además de ser poco selectivos (Pavlova y Ivanova, 2003). Las muestras con PAHs se extraen primero con un solvente y esta solución se pone en contacto con gel de sílice para eliminar los componentes polares para posteriormente analizarse mediante IR. La espectroscopia IR se ha utilizado para determinar la concentración de compuestos orgánicos volátiles y PAHs en agua (Kumar et al., 2017), debido



## ANTECEDENTES

---

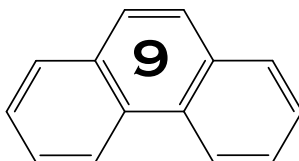
a la ventaja de ser una técnica rápida y económica. A pesar de la baja sensibilidad, ser susceptibles a presentar interferencias y falta de especificidad se han aplicado al análisis de muestras de suelo (Okparanma y Mouazen, 2013).

Los métodos basados en espectroscopia UV-Vis miden la absorción de los analitos al aplicar un haz de luz a una longitud de onda. Los compuestos orgánicos tienen una absorción en la región ultravioleta o visible debido a la presencia de la estructura cromófora. La cantidad de luz absorbida por un compuesto en solución depende de la concentración de la sustancia. Los métodos UV son considerados sensibles y selectivos a compuestos aromáticos, pero se ven afectados con mayor frecuencia por la interferencia debida a la presencia de otros compuestos en la muestra. Como alternativa se han planteado el uso de métodos fluorimétricos ya que al igual que los espectros de absorción los PAHs tienen espectros de emisión característicos en intervalos de longitud de onda 280-550 nm (Christensen et al., 2005).

La principal dificultad relacionada a la determinación de PAHs es la complejidad de la muestra. Sin embargo, la combinación de diferentes métodos espectroscópicos con calibración multivariante ha permitido la determinación de PAHs (Mas et al., 2010). Aunque se han desarrollado metodologías para la determinación se han preferido el uso de técnicas cromatográficas debido a que permite la separación y cuantificación simultánea de un mayor número de PAHs.

### 1.2.3 Métodos cromatográficos

Los métodos cromatográficos están basados en la separación de los componentes contenidos en una matriz mediante un sistema que consiste



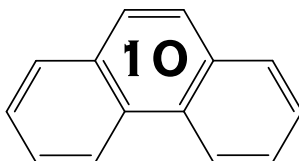
## ANTECEDENTES

---

de una fase móvil y una estacionaria. La fase móvil es un líquido o un gas, mientras que la fase estacionaria es un líquido enlazado químicamente a las paredes interiores de un tubo capilar o partículas sólidas empaquetadas dentro de una columna (Skoog et al., 2020). Los métodos cromatográficos han sido utilizados para identificar, analizar o separar algún analito presente en una matriz. Debido a su versatilidad, análisis multianalito y su sensibilidad analítica. Las técnicas cromatográficas son las más utilizadas en las determinaciones de PAHs de la EPA ya que se aplican al análisis en diversas matrices (agua, suelos, residuos sólidos, aire y alimentos, además instancias internacionales estipulan el uso de cromatografía de gases de alta resolución o cromatografía de gases (GC por sus siglas en inglés) en la determinación de PAHs (Poster et al., 2006).

### 1.2.3.1 Cromatografía de gases

Los PAHs se han analizado tradicionalmente mediante GC con una exactitud, precisión y especificidad aceptables debido a que permite la separación y detección de compuestos volátiles, y semivolátiles térmicamente estables (Adeniji et al., 2018, Cheng et al., 2012). El análisis mediante GC se realiza vaporizando una muestra donde los componentes se separan entre la fase móvil que es un gas y la fase estacionaria líquida o sólida retenida en una columna. La elución ocurre por el transporte de los analitos mediante la fase móvil inerte que no interactúa con los componentes de la muestra (Skoog et al., 2020). La GC se clasifica en cromatografía gas-sólido y cromatografía gas-líquido dependiendo de si la fase estacionaria es un adsorbente sólido o una película que recubre la pared interna de la columna. Las fases estacionarias más utilizadas para la separación son: columnas con polisiloxanos con metilo y fenilo, y polietilenglicol (Zhang et al., 2020). Se han desarrollado nuevas fases estacionarias con la finalidad de



## ANTECEDENTES

---

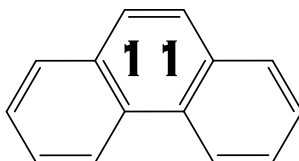
analizar un mayor número de PAHs y mejorar la separación, por lo que se han utilizado para la separación estructuras metalorgánicas (Nolvachai et al., 2017) y compuestos con base en carbono (Fan et al., 2015).

Debido a que los PAHs son compuestos orgánicos volátiles, el detector que es utilizado con mayor frecuencia es el detector de ionización de llama (FID) (Li et al., 2012). GC-FID se ha empleado en la determinación de PAHs en diferentes matrices. Con la finalidad de desarrollar metodologías analíticas con límites de detección (LOD por sus siglas en inglés) y cuantificación (LOQ por sus siglas en inglés) bajos, se han acoplado a espectrometría de masas, regularmente con modalidad de ionización de impacto electrónico (Poster et al., 2006). Se determinaron benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(123-c,d)pireno y benzo(g,h,i)perileno mediante GC-FID en humo de carnes a la parrilla y hervidas, donde se obtuvieron LODs para esta metodología en un intervalo de 0.1-1.5  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Olatunji et al., 2014). Se determinaron 16 PAHs de la lista de contaminantes prioritarios de la EPA en muestras de sedimento mediante GC acoplada a espectrometría de masas (Dong et al., 2012), los LODs que se obtuvieron fue en el intervalo de 0.6-5.4  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

### 1.2.3.2 Cromatografía de líquidos

HPLC es técnica cromatográfica más versátil y utilizada debido a la facilidad para determinar compuestos térmicamente lábiles, semivolátiles, o no volátiles. Es una técnica sensible, específica, reproducible y posee la capacidad de análisis multianalito (Adeniji et al., 2018, Kumar et al., 2014).

HPLC se diferencia de GC en que la fase móvil que utiliza es un solvente líquido que contiene a la muestra y fluye a través de la columna a altas presiones. HPLC suele clasificarse con base en el mecanismo de separación



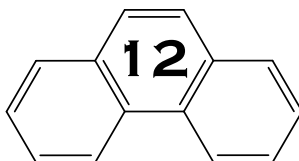
## ANTECEDENTES

---

y el tipo de fase estacionaria (reparto, adsorción, intercambio iónico, exclusión molecular, afinidad y quiral) (Skoog et al., 2020). Siendo la cromatografía de reparto de fase reversa la modalidad aplicada en la determinación de PAHs.

La HPLC de reparto presenta eficiencia y sensibilidad adecuada para un amplio grupo de compuestos incluyendo los PAHs (Huang et al., 2013b; Adisa et al., 2015). Las fases estacionarias de HPLC están contenidas en columnas empacadas con partículas de tamaños de 3 a 10  $\mu\text{m}$ . Las fases estacionarias que han sido empleadas para la separación de PAHs son  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_8$  y una columna específica para PAH (contiene  $\text{C}_{18}$  modificado), estas columnas son hidrófoba y permiten separar a los PAHs eficientemente. (Kwietniewski, L. 2010), aunque también se ha evaluado fases estacionarias como ciano, fenilo y amino ( $\text{NH}_2$ ) (Stevenson et al, 2007). Actualmente se han desarrollado columnas para mejorar la separación y resolución de las señales evaluando materiales a base de nanotubos de carbono (Yuan et al., 2006), líquidos iónicos (Li y Ho Row, 2018) y estructuras metal-orgánicas (Zhao et al., 2017). Se han utilizado detectores UV, matriz de fotodiodos, fluorescencia y espectrometría de masas (Zhang et al., 2020) para la determinación de los PAHs mediante HPLC.

Se han desarrollado diversas metodologías empleando HPLC en múltiples matrices. 15 PAHs prioritarios de la Unión Europea en complementos alimenticios se determinaron empleando un detector de FLD y UV con LODs en el intervalo de 0.1-0.4  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (FLD) y 29.4  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (UV para ciclopenta(cd)pireno; Danyi et al., 2009). Una metodología para la determinación de 15 PAHs en té negro utilizando FLD, permitió alcanzar límites de cuantificación de 0.21-3.08  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Ishizaki et al., 2010). Los LODs descritos en las diferentes metodologías son competitivos, sin embargo,

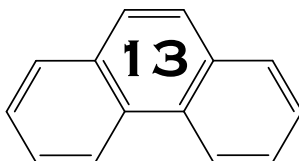


debe resaltarse que en todos los casos se emplea una técnica de pre-concentración y limpieza de la muestra.

### 1.3 Aplicación de poliestireno como adsorbente

Los PAHs se encuentran en bajas concentraciones en matrices complejas, por lo tanto, es necesario aplicar protocolos de preparación de muestra antes del análisis. Las técnicas de preparación más utilizadas emplean diferentes adsorbentes que se basan en compuestos a base de carbono, sílice, líquidos iónicos materiales poliméricos, estructuras metal-orgánicas y zeolíticas, (Sajid et al., 2020; Seidi et al., 2019). Se han desarrollado adsorbentes que han sido aplicados en las diferentes técnicas de extracción, que tienen como objetivo lograr mejorar la selectividad, y especificidad hacia los compuestos de interés, así como mejorar la capacidad de adsorción, sensibilidad y límites de detección.

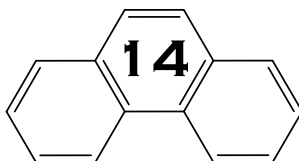
Los materiales poliméricos han demostrado ser adsorbentes adecuados y estables; uno de los polímeros más producidos y utilizados es el poliestireno conocido comúnmente como unicel (Yang et al., 2019). Este polímero es estable en medio acuoso y presenta anillos aromáticos que favorecen las interacciones  $\pi$ - $\pi$  facilitando la retención de analitos que contienen anillos aromáticos (Velzeboer et al., 2014; Wang et al., 2019). Su solubilidad alta en diversos solventes orgánicos permite integrar diferentes compuestos que permitan mejorar la interacción, selectividad y especificidad (Zeinali et al., 2019). Recientemente se han desarrollado metodologías basadas en poliestireno como adsorbente, se desarrollaron membranas soportadas en papel para la extracción de metadona en orina (Ríos-Gómez et al., 2017), además, se ha evaluado como microplástico para la adsorción de fenantreno y nitrobenceno observándose una fuerte capacidad de adsorción (Wang et al., 2019).



## ANTECEDENTES

---

El presente trabajo propone el uso de poliestireno reciclado como fase adsorbente en la preparación de muestras ambientales seguida de la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante HPLC-FLD.





# **OBJETIVOS**

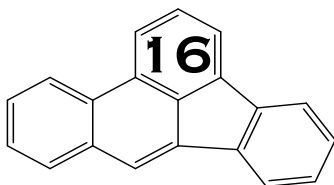
## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo general

Desarrollar metodologías de extracción en fase sólida basadas en el uso de poliestireno reciclado para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras ambientales mediante HPLC-FLD.

### 2.2 Objetivos Específicos

- I. Optimizar las condiciones cromatográficas por HPLC-FLD para la separación y análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en el material de referencia certificado EPA 525 PAH Mix B.
- II. Diseñar y validar una metodología de extracción en fase sólida en punta de pipeta con base en películas de poliestireno reciclado capaz de extraer hidrocarburos aromáticos policíclicos para su determinación mediante HPLC-FLD en agua potable.
- III. Diseñar y optimizar una metodología de muestreo de aire con base en poliuretano recubierto con poliestireno reciclado capaz de retener hidrocarburos aromáticos policíclicos para su determinación mediante HPLC-FLD.



# **Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de agua potable**

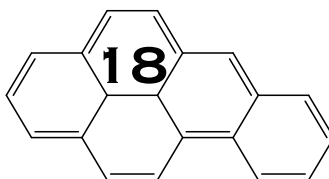
## 3. ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

### 3.1 Antecedentes

Los PAHs se encuentran en bajas concentraciones en diversas matrices analíticas, por lo que es complicado detectar dichos niveles directamente mediante técnicas instrumentales. Con la finalidad de adecuar las muestras para su análisis, se requieren técnicas de pretratamiento de la muestra a fin de mejorar la sensibilidad y selectividad del método propuesto. Dentro de las técnicas de extracción destacan la extracción líquido-líquido (LLE por sus siglas en inglés), extracción en fase sólida (SPE por sus siglas en inglés), microextracción en fase sólida (SPME por sus siglas en inglés) y la extracción en fase sólida dispersiva (DSPE por sus siglas en inglés) (Sun et al., 2021).

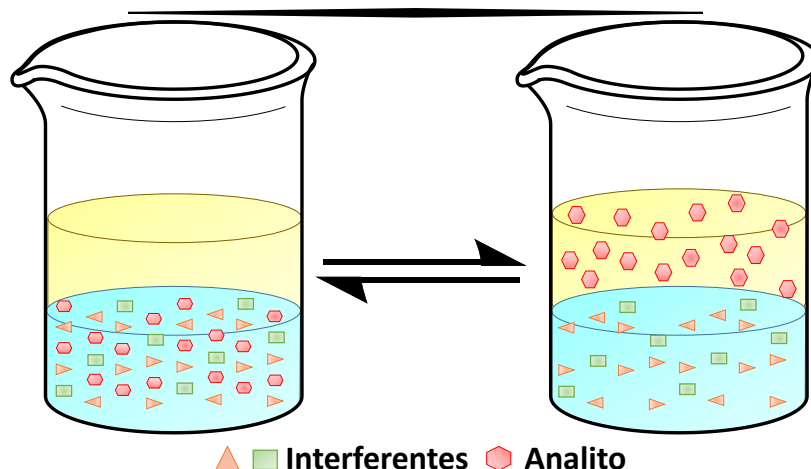
#### 3.1.1 Extracción líquido-líquido (LLE)

La LLE se basa en la transferencia de un analito contenido una fase líquida a otra fase líquida inmiscible (reparto). Una de las fases líquidas normalmente es un sistema acuoso mientras que la otra un solvente orgánico. El esquema de extracción se representa en la Figura 2. La fuerza impulsora de la transferencia es la diferencia en la solubilidad de los compuestos objetivo en cada fase del sistema bifásico (Poole 2019). La LLE es una técnica empleada para la concentración de PAHs, pero presenta desventajas debido a que es una técnica laboriosa, incrementa el tiempo de análisis y el alto consumo de solventes (Krüger et al., 2011). En aguas potables se ha propuesto el uso de cloruro de metileno como extractante en la preparación de la muestra (Titato y Lanças, 2005).



## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

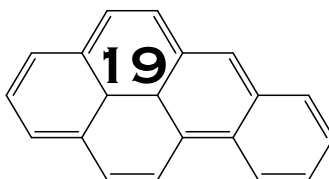
---



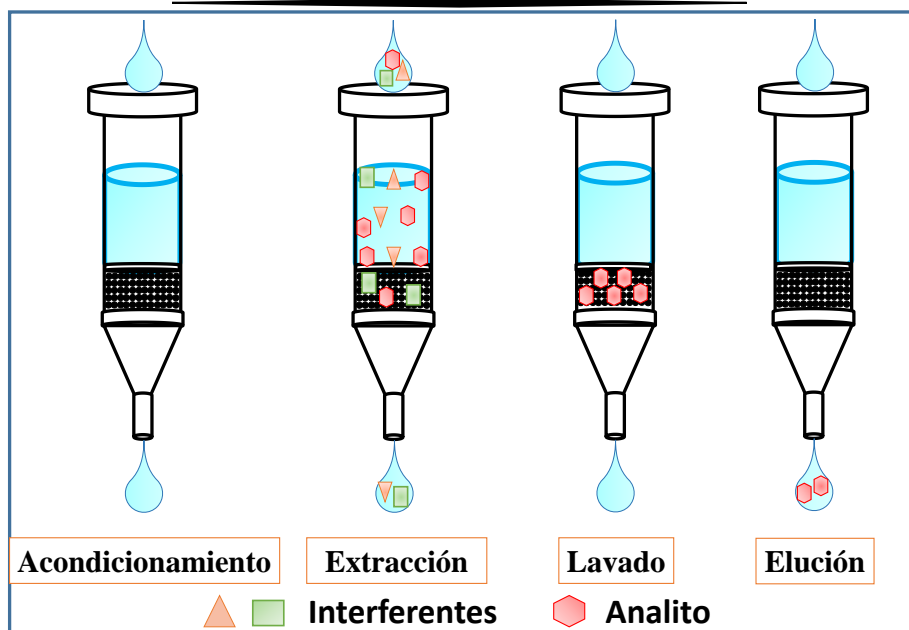
**Figura 2.** Representación de la ELL.

### 3.1.2 Extracción en fase sólida (SPE)

El desarrollo de la SPE surge debido a la necesidad de disminuir el uso de solventes organoclorados utilizados por metodologías de LLE. La SPE permite limpiar y preconcentrar la muestra para determinar los analitos en niveles traza y se basa en la retención de los analitos de interés en una fase sólida o una fase líquida inmovilizada sobre un adsorbente sólido, para su posterior elución empleando un solvente adecuado. El proceso de preconcentración de los analitos mediante SPE consta de cuatro etapas básicas: acondicionamiento, extracción, lavado y elución (Figura 3). Dentro de las principales ventajas de la SPE están su rapidez, eficiencia y versatilidad (Simpson, 2000). La SPE ha permitido extraer y preconcentrar PAHs empleando principalmente cartuchos C<sub>18</sub>, los cuales retienen compuestos no polares mediante la interacción hidrofóbica y permite la elución mediante solventes orgánicos, aunque durante los últimos años se han diseñado metodologías dispersivas y/o miniaturizadas (Stuppner et al., 2020).



## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

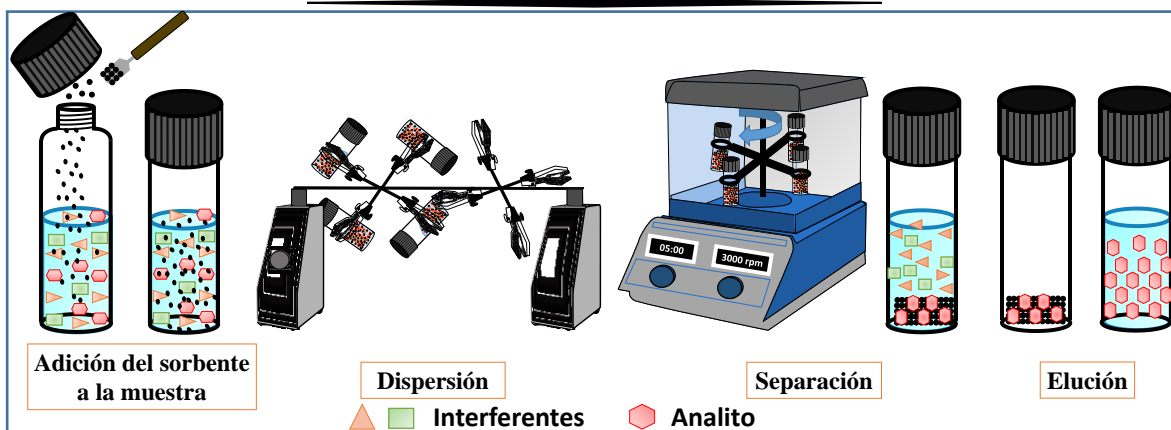


**Figura 3.** Representación de la extracción SPE.

### 3.1.3 Extracción en fase sólida dispersiva (DSPE)

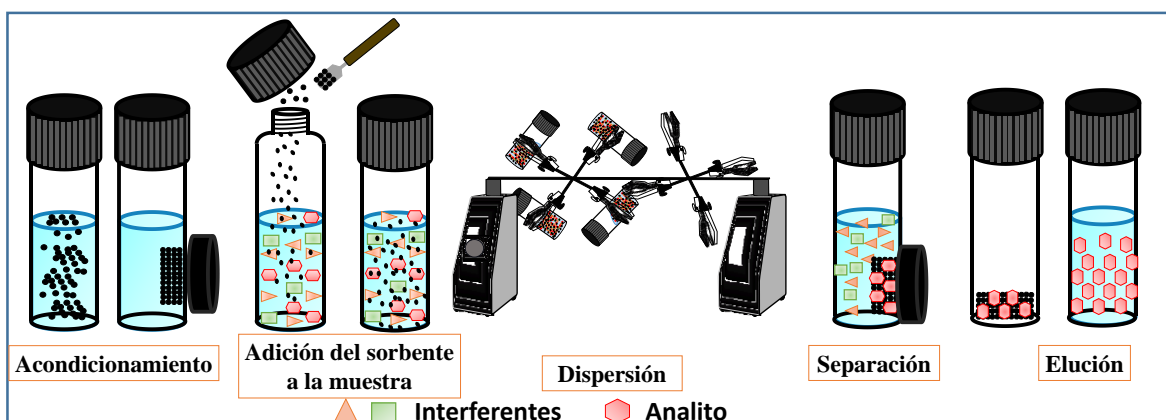
La DSPE se basa en la dispersión del adsorbente en la solución que contiene a los analitos y dispersarlo mediante agitación, lo que favorece la interacción sólido-analito. Los analitos retenidos son eluidos de la fase sólida empleando un solvente, sin embargo, se requiere de procedimientos adicionales como filtración o centrifugación (Figura 4). La DSPE ha sido empleada en la determinación de PAHs en muestras de agua residual, usando una fase sólida compuesta por grafeno/sepiolita. El uso de DSPE posee la ventaja de ser un método de extracción a microescala que permite disminuir los LODs (Mateos et al., 2019).

## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE



**Figura 4.** Representación de la DSPE.

Una variante de la DSPE es la extracción en fase sólida magnética (MSPE por sus siglas en inglés), que combina la DSPE y la separación magnética. Esta técnica utiliza partículas magnéticas que poseen la capacidad de concentrar a los analitos presentes en grandes volúmenes de muestra y puede separarse de la solución mediante un campo magnético externo sin la necesidad de centrifugación o filtración (Zhou et al., 2018). El esquema de extracción se observa en la Figura 5. MSPE es una técnica que actualmente comienza a utilizarse en la determinación de PAHs de muestras de agua utilizando un nanocompuesto de grafeno magnético.



**Figura 5.** Representación de la MSPE.

# ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

## 3.1.4 Microextracción en fase sólida (SPME)

La SPME consiste en el contacto de una pequeña porción de la fase adsorbente regularmente asociado a una fibra recubierta, el adsorbente retiene al analito contenido en muestra líquida o gaseosa, la desorción puede ser térmica cuando se utiliza como técnica de análisis GC o en solvente cuando se utiliza HPLC, el esquema de extracción se representa en la Figura 6. La SPME es una técnica rápida, sensible y simple en comparación a otras técnicas de extracción en fase sólida (De Perre et al., 2014) que han sido utilizadas para la determinación de PAHs en muestras ambientales y biológicas (Jalili et al., 2020), a pesar de ser una técnica de preparación de muestra simple y rápida presenta desventajas como la fragilidad y elevados costos de la fibra. (De Perre et al., 2014; Ishizaki et al., 2010).

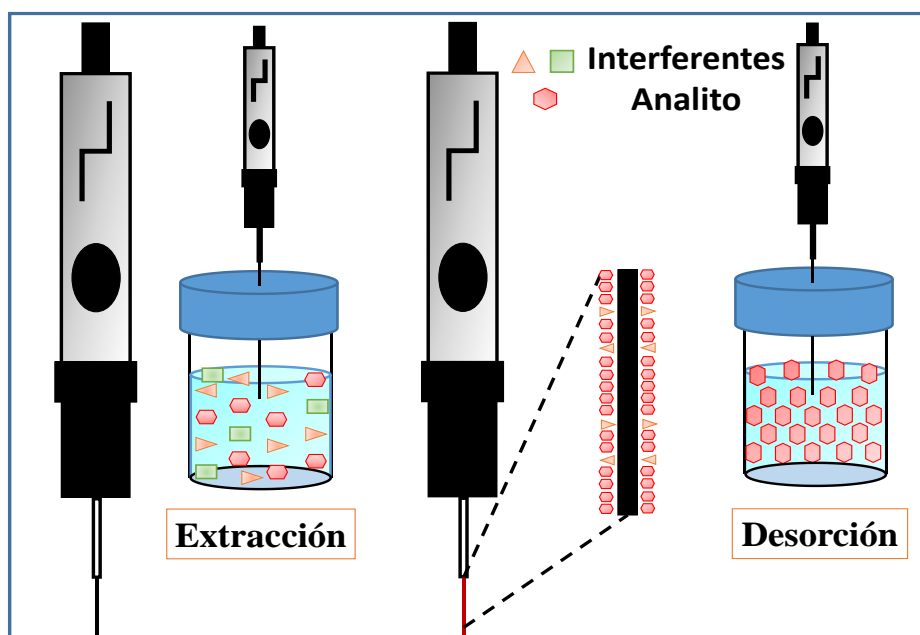
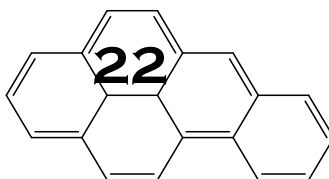


Figura 6. Representación de la SPME.

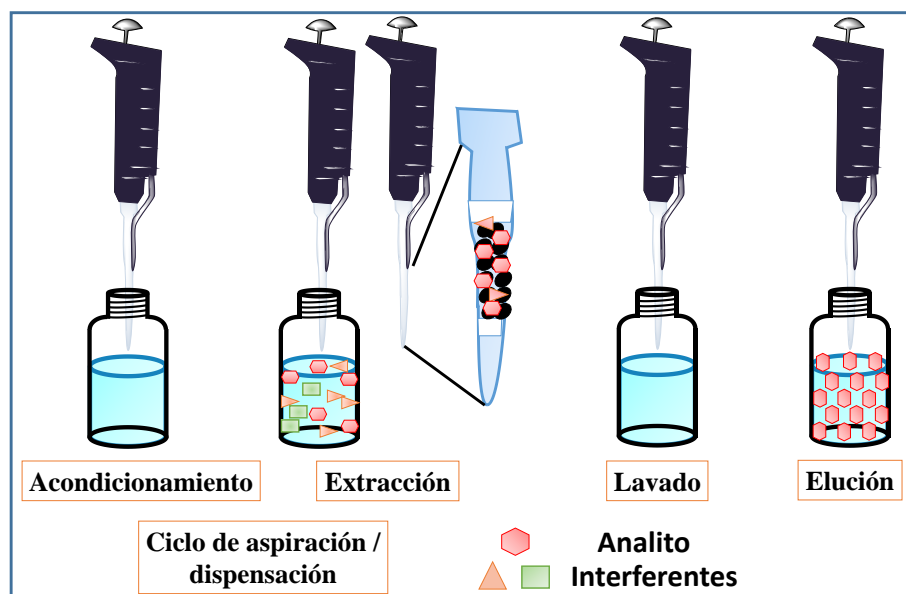




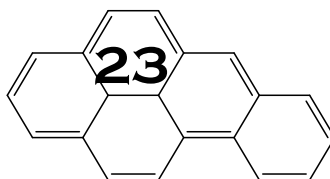
## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

### 3.1.5 Extracción en fase sólida en punta de pipeta (PT-SPE)

Con el fin de desarrollar metodologías amigables con el medioambiente, se ha propuesto la versión miniaturizada de SPE denominada extracción en fase sólida en punta de pipeta (PT-SPE, por sus siglas en inglés). La PT-SPE se basa en colocar una cantidad de adsorbente en la punta de pipeta. El proceso de extracción consiste en realizar ciclos de aspirar-dispensar la solución de la muestra en la punta de pipeta (que contiene la fase sólida), promoviendo la interacción analito-adsorbente. Los analitos adsorbidos se eluyen usando un solvente apropiado mediante varios ciclos para lograr la desorción cuantitativa (Figura 7). Esta metodología presenta las ventajas de la SPE, además, de minimizar el tiempo de preparación, el paso de la muestra y solventes resulta menos laborioso, es factible para su automatización y muestreo *in situ*, disminuye la manipulación de la muestra y uso de solventes orgánicos (Manousi y Zachariadis, 2020; Seidi et al., 2019).



**Figura 7.** Representación de la PT-SPE.

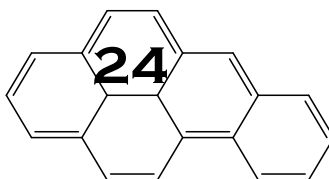


## **ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE**

---

La metodología oficial de análisis en agua potable emplea cartuchos C<sub>18</sub>, para el tratamiento de muestras de los PAHs (Hodgeson et al., 1990). Recientemente como un nuevo enfoque al desarrollo de métodos más simples y rápidos para el tratamiento de muestra sin un elevado consumo de reactivos, se han diseñado métodos empleando diferentes adsorbentes (Jalili et al., 2020; Sajid et al., 2020).

En la Tabla 2 se comparan métodos de extracción empleando diferentes técnicas para su determinación. Los métodos contemplan diversos materiales adsorbentes para separar a los PAHs. Se puede observar que la técnica PT-SPE obtiene LODs competitivos con otras metodologías de extracción.

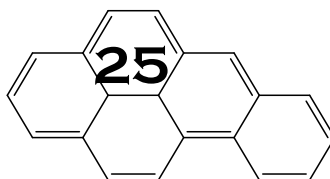


## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

**Tabla 2.** Comparación de metodología de extracción aplicadas a la determinación de PAHs en diferentes muestras

Método de tratamiento de muestra	Extractante/Adsorbente	Matriz	LODs ng mL <sup>-1</sup>	Técnica de análisis	REF
LLE	Hexano, diclorometano, acetato de etilo	Agua superficial	0.100-1.500	HPLC-DAD	Shabeer et al. (2013)
LLE	Diclorometano	Agua	0.800-30.000	HPLC-DAD	Titato y Lanças (2006)
SPE	Grafeno funcionalizado con (3-aminopropil) trietoxisilano	Agua	0.029-0.100	HPLC-UV	Huang et al. (2013a)
SPE	Sílice	Aceite de oliva	0.003-18.900 <sup>a</sup>	HPLC-FLD	Purcaro et al. (2008)
SPME	Fibra de nanoesferas de carbono	Agua y suelo	0.120-0.450	GC-FID	Chang et al. (2020)
SPME	Polidimetilsiloxano	Agua de río	0.300-0.500	GC-FID	Beiranvand y Ghiasvand (2020)
DSPE	Mezcla de grafeno/sepiolita	Agua residual	0.096-0.220	HPLC-FLD	Mateos et al. (2019)
MSPE	C <sub>18</sub> microesferas	Agua de llave	0.800-36.000	GC-MS	Shahriman et al. (2018)
PT-SPE	Silice/ amina primaria secundaria	Cigarro	0.010-0.040 <sup>b</sup>	GC-MS	Luo et al. (2016)
PT-SPE	Óxido de grafeno funcionalizado con un líquido iónico	Sangre humana	0.002-0.004	GC-MS	Zhang et al. (2018)

<sup>a</sup> ng kg<sup>-1</sup>, <sup>b</sup> ng cigarro<sup>-1</sup>



# ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

---

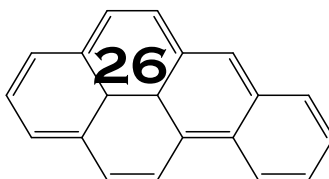
## 3.2 Metodología

### 3.2.1 Reactivos

Todas las soluciones fueron preparadas en agua desionizada con una resistividad de 18 MΩ cm, purificada mediante un sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Se utilizó un estándar EPA 525 PAH Mix B (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, Cat. 48249) que contiene antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoreno, fenantreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, y pireno en concentración de 500 mg L<sup>-1</sup>. El PS utilizado se obtuvo de envases comerciales. El acetonitrilo y ácido acético se obtuvieron por J.T. Baker (Phillipsburg, Nueva Jersey, USA), mientras que el tetrahidrofurano era marca Sigma-Aldrich.

### 3.2.2 Condiciones cromatográficas de separación.

En una primera etapa se evaluaron diferentes columnas analíticas para la separación. Se utilizó un equipo HPLC Agilent 1260 Infinity (Agilent, DE, Alemania), acoplado a un detector arreglo de diodos (DAD). Para ello se evaluaron las siguientes columnas analíticas: Zorbax ODS (250mm x 4.6, 5 μm), Zorbax NH<sub>2</sub> (150 x 4.6mm, 5 μm), Zorbax Eclipse XDB-C<sub>8</sub> (150 x 4.6mm, 5 μm) y Supelcosil LC-PAH (150 x 4.6mm, 5 μm). La detección se realizó a 260 nm con un estándar de 10 mg L<sup>-1</sup> de cada PAHs. La fase móvil empleada constaba de una solución acuosa de ácido acético al 1% (v/v: AcOH, A): acetonitrilo (ACN, B), evaluando diferentes proporciones. Las fases móviles se filtraron utilizando una membrana de 0.45 μm antes de su uso. El flujo de trabajo se mantuvo constante en 1.8 mL min<sup>-1</sup>.



## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

La cuantificación de los PAHs se realizó utilizando un HPLC Agilent 1260 Infinity acoplado a un detector de fluorescencia. La fase móvil es ácido acético (AcOH) 1% (v/v): acetonitrilo, utilizando el programa de elución en gradiente que se indica en la Tabla 3, el flujo empleado se mantiene constante en 1.8 mL min<sup>-1</sup>. El volumen de inyección de la muestra es de 20 µL mediante un bucle de inyección.

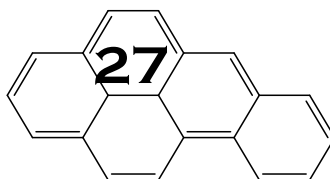
**Tabla 3.** Programa del gradiente de la fase móvil.

Tiempo (min)	AcOH 1% (%)	ACN (%)
0.0	30	70
4.0	30	70
11.0	0	100
17.0	0	100
20.0	30	70
22.0	30	70

Se utilizó un detector de fluorescencia a las longitudes de onda de excitación y emisión específicas de cada PAH, el cual se programó como se indica en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Programa de fluorescencia

Tiempo(min)	$\lambda_{Ex}(nm)$	$\lambda_{Em}(nm)$	PAH determinado
0-3.5	250	320	Fluoreno
3.5-4.3	250	370	Fenantreno
4.3-5.5	250	400	Antraceno
5.5-10.5	270	390	Pireno, Benzo(a) antraceno, Criseno
10.5-13.5	250	420	Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno
13.5-16.1	290	410	Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(g,h,i)perileno
16.1-18.0	300	500	Indeno(1,2,3-cd)pireno
18.0-20.0	250	320	



# ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

---

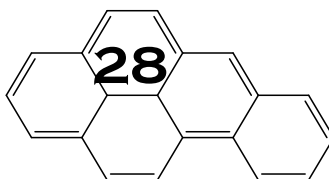
## 3.2.3 Preparación y caracterización de la película de poliestireno

El poliestireno utilizado se obtuvo de envases comerciales de uniceL. En una primera etapa se disminuyó el tamaño cortando trozos pequeños que se lavaron con agua y metanol, se secaron a temperatura ambiente y almacenaron hasta su uso (Ríos-Gómez et al., 2017). Una masa de 0.45 g de poliestireno se disolvió en 3.0 mL de tetrahidrofurano, la mezcla se colocó en un baño de ultrasonido, una vez disuelto, la solución se vertió sobre un cristal y se razó a un espesor de 10 milipulgadas. El solvente se evaporó a temperatura ambiente y la película se almacenó hasta su uso.

La película de poliestireno se caracterizó mediante espectroscopia de infrarrojo; los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin Elmer modelo GX en un rango de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . La evaluación de la morfología de la superficie se realizó mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo EVO-50.

La determinación de la afinidad entre los analitos y la película de poliestireno se llevó a cabo agregando una película de 3.0  $\text{cm}^2$  (6 mg) en un recipiente de vidrio con un 1.0 mL de solución estándar de PAHs en intervalos de concentración de 50-250  $\text{ng mL}^{-1}$ . La mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. Posteriormente el sobrenadante se separó y se analizó mediante HPLC-FLD.

Los cálculos de las propiedades electrónicas de los PAHs partieron de la optimización total de los PAHs, esta se realizó con intercambio y correlación funcional B3LYP con orbital base 6-311++G\*\*. El cálculo de la frecuencia de vibración armónica se realizó utilizando el programa Gaussian 09. El análisis de las propiedades electrónicas se realizó con el software MultiWFN.



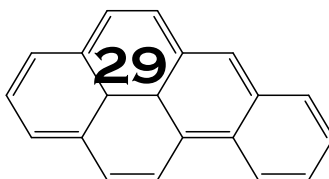
# ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

---

## 3.2.4 Optimización de las condiciones de extracción PS-PT-SPE-HPLC-FLD.

Se realizó un diseño de experimentos factorial fraccionado  $2^{7-4}$  para seleccionar las variables críticas y discriminar las variables que no influyen de manera significativa en el proceso de extracción en fase sólida en punta de pipeta. Las variables que se evaluaron en el proceso fueron: área de la película (AP), volumen de la muestra ( $V_{mtra}$ ) pH de la muestra ( $pH_{mtra}$ ), fuerza iónica (% NaCl p/v), solvente eluyente ( $D_{eluy}$ ), volumen de elución ( $V_{elU}$ ) y los ciclos de aspirar/dispensar (ciclos), la Tabla 5 muestra la matriz de diseño empleada en el análisis.

La extracción se llevó a cabo colocando la película en una punta de pipeta de 200  $\mu$ L. La fase sólida se activó con 100  $\mu$ L de metanol seguido de 100  $\mu$ L de agua desionizada; este proceso se repitió tres veces. Posteriormente la punta se colocó en un sistema adaptado con una jeringa de 20 mL para el proceso de extracción, se hizo pasar la solución de PAHs (ajustando el valor de pH y %NaCl) durante el número de ciclos a evaluar. Se retiró la punta, se colocó en una micropipeta de 100  $\mu$ L y se lava con 100  $\mu$ L de agua desionizada. Los analitos adsorbidos en la película de PS se eluyeron en el volumen y solvente a evaluar posteriormente se evaporó el solvente y se reconstituyó en 1 mL de ACN.



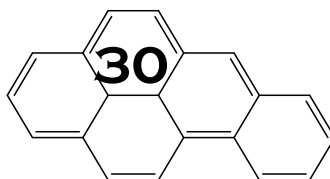
## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

**Tabla 5.** Matriz del diseño factorial fraccionado  $2^{7-4}$  para la selección de variables para la extracción de 12 PAHs.

Exp	AP (cm <sup>2</sup> )	V <sub>mtra</sub> (mL)	pH <sub>mtra</sub>	%NaCl	D <sub>eluy</sub>	V <sub>elu</sub> (μL)	Ciclos
1	3.0 (-1)	5.0 (-1)	2.0 (-1)	15.0 (+1)	Hexano (+1)	1000 (+1)	2 (-1)
2	3.0 (-1)	20.0 (+1)	2.0 (-1)	0.0 (-1)	Hexano (+1)	200 (-1)	10 (+1)
3	3.0 (-1)	5.0 (-1)	6.0 (+1)	15.0 (+1)	ACN (-1)	200 (-1)	10 (+1)
4	9.0 (+1)	5.0 (-1)	2.0 (-1)	0.0 (-1)	ACN (-1)	1000 (+1)	10 (+1)
5	3.0 (-1)	20.0 (+1)	6.0 (+1)	0.0 (-1)	ACN (-1)	1000 (+1)	2 (-1)
6	9.0 (+1)	5.0 (-1)	6.0 (+1)	0.0 (-1)	Hexano (+1)	200 (-1)	2 (-1)
7	9.0 (+1)	20.0 (+1)	2.0 (-1)	15.0 (+1)	ACN (-1)	200 (-1)	2 (11)
8	9.0 (+1)	20.0 (+1)	6.0 (+1)	15.0 (+1)	Hexano (+1)	1000 (+1)	10 (+1)

Seleccionadas las variables críticas del sistema, se realizó un diseño Box Behnken el cual se basa en el análisis de la superficie de respuesta para obtener los valores óptimos. Las variables críticas para el proceso de extracción PT-SPE son: AP, V<sub>mtra</sub> y V<sub>elu</sub>. Las variables pH<sub>mtra</sub>, %NaCl, D<sub>eluy</sub> y ciclos se mantuvieron constantes a los valores óptimos encontrados en el diseño factorial fraccionado  $2^{7-4}$ . La Tabla 6 muestra la matriz de diseño empleada para el análisis.

La extracción se llevó a cabo colocando la película en una punta de pipeta de 200 μL, se activó y posteriormente la punta se colocó en un sistema adaptado con una jeringa de 20 mL para el proceso de extracción. Se hizo pasar la solución de PAHs (a pH=6) mediante 10 ciclos de aspiración/dispensación. Se retiró la punta, se colocó en una micropipeta de 100 μL y se lava con 100 μL de agua desionizada. Los analitos adsorbidos en la película de PS se eluyeron en el volumen de acetonitrilo a evaluar mediante 10 ciclos de aspiración/dispensación, finalmente se aforó a 1 mL de ACN.





## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

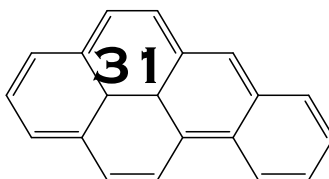
**Tabla 6.** Matriz del diseño Box Behnken para la extracción de PAHs mediante PT-SPE-HPLC-FLD.

Exp	AP (cm <sup>2</sup> )	V <sub>mtra</sub> (mL)	V <sub>elu</sub> (μL)
1	1.0 (-1)	2.0 (-1)	200 (0)
2	5.0 (+1)	2.0 (-1)	200 (0)
3	1.0 (-1)	8.0 (+1)	200 (0)
4	5.0 (+1)	8.0 (+1)	200 (0)
5	1.0 (-1)	5.0 (0)	50 (-1)
6	5.0 (+1)	5.0 (0)	50 (-1)
7	1.0 (-1)	5.0 (0)	350 (+1)
8	5.0 (+1)	5.0 (0)	350 (+1)
9	3.0 (0)	2.0 (-1)	50 (-1)
10	3.0 (0)	8.0 (+1)	50 (-1)
11	3.0 (0)	2.0 (-1)	350 (+1)
12	3.0 (0)	8.0 (+1)	350 (+1)
13	3.0 (0)	5.0 (0)	200 (0)
14	3.0 (0)	5.0 (0)	200 (0)
15	3.0 (0)	5.0 (0)	200 (0)

### 3.2.5 Análisis de muestras mediante PS-PT-SPE-HPLC-FLD

Bajo las condiciones óptimas se evaluaron los parámetros analíticos, empleando curvas de calibrado en intervalos de 0.5-16.0 ng mL<sup>-1</sup> en soluciones estándar preparadas en agua desionizada y agua potable dopada. Se determinaron de manera adicional los parámetros de precisión (repetitividad y reproducibilidad), y la exactitud mediante la comparación con la metodología oficial de análisis (EPA-method-550.1; Hodgeson et al., 1990).

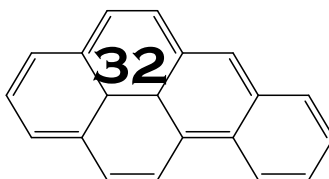
Una vez optimizada y validada la metodología de análisis, se determina la concentración de los PAHs en las muestras mediante la siguiente metodología: se coloca dentro de la punta de pipeta de 200 μL 1 cm<sup>2</sup> de la película de poliestireno, la película se activa con 100 μL de metanol seguido



## **ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE**

---

de 100  $\mu\text{L}$  de agua desionizada; este proceso se repitió tres veces. Posteriormente, la punta de pipeta se colocó en un sistema adaptado con una jeringa de 20 mL para el proceso de extracción, donde se aspiran/dispensan 8 mL de muestra agua en 10 ciclos. La punta de pipeta con los analitos retenidos se colocó en una micropipeta de 100  $\mu\text{L}$  y se lava con 100  $\mu\text{L}$  de agua desionizada. Los analitos adsorbidos se eluyeron mediante 10 ciclos de aspiración/dispensación en 300  $\mu\text{L}$  de acetonitrilo, aforando a 1 mL con ACN. La muestra tratada se reserva para su análisis mediante HPLC-FLD.



# ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

---

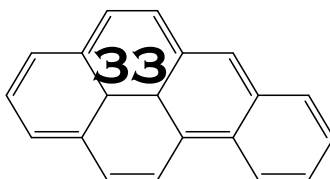
## 3.3 Discusión de resultados

### 3.3.1 Evaluación de las condiciones analíticas de separación

Se evaluaron cuatro columnas analíticas con la finalidad de encontrar las mejores condiciones de separación y resolución entre los 12 PAHs analizados. Los espectros UV de los PAHs, se utilizaron para la identificación de las señales de manera cualitativa (Huang et al., 2013b).

En una primera etapa se realizó una evaluación isocrática en diferentes proporciones con todas las columnas. La columna C<sub>18</sub> se evaluó con proporciones mayores a 80 % de ACN encontrando que la condición optima fue empleando 95% ACN, que permite la separación de todos los analitos presentando una resolución óptima entre las señales. Sin embargo, las condiciones de análisis no son viables debido al elevado tiempo de análisis y al consumo de solvente orgánico.

Se evaluó la columna NH<sub>2</sub> en condiciones isocráticas en proporciones menores a 50% de ACN, ya que a porcentajes mayores de ACN los analitos no interaccionan con la columna y eluyen con el tiempo muerto. La baja resolución en condiciones isocráticas no es adecuada por lo que se propusieron diferentes gradientes, permitiendo la separación de 10 señales en las mejores condiciones. Sin embargo, analitos con valores de coeficientes de repartos similares como el antraceno y fenantreno presentan tiempos de elución que hace que los picos se traslapen complicándose la identificación de los analitos. No obstante, esta columna tiene como ventaja que las condiciones de separación encontradas disminuyen el consumo de solvente orgánico en comparación con las otras columnas evaluadas, por lo que puede ser empleada en el análisis de muestras que contengan un menor número de PAHs.

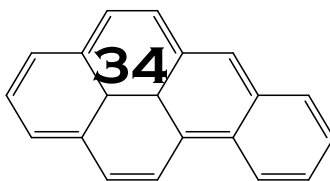


## **ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE**

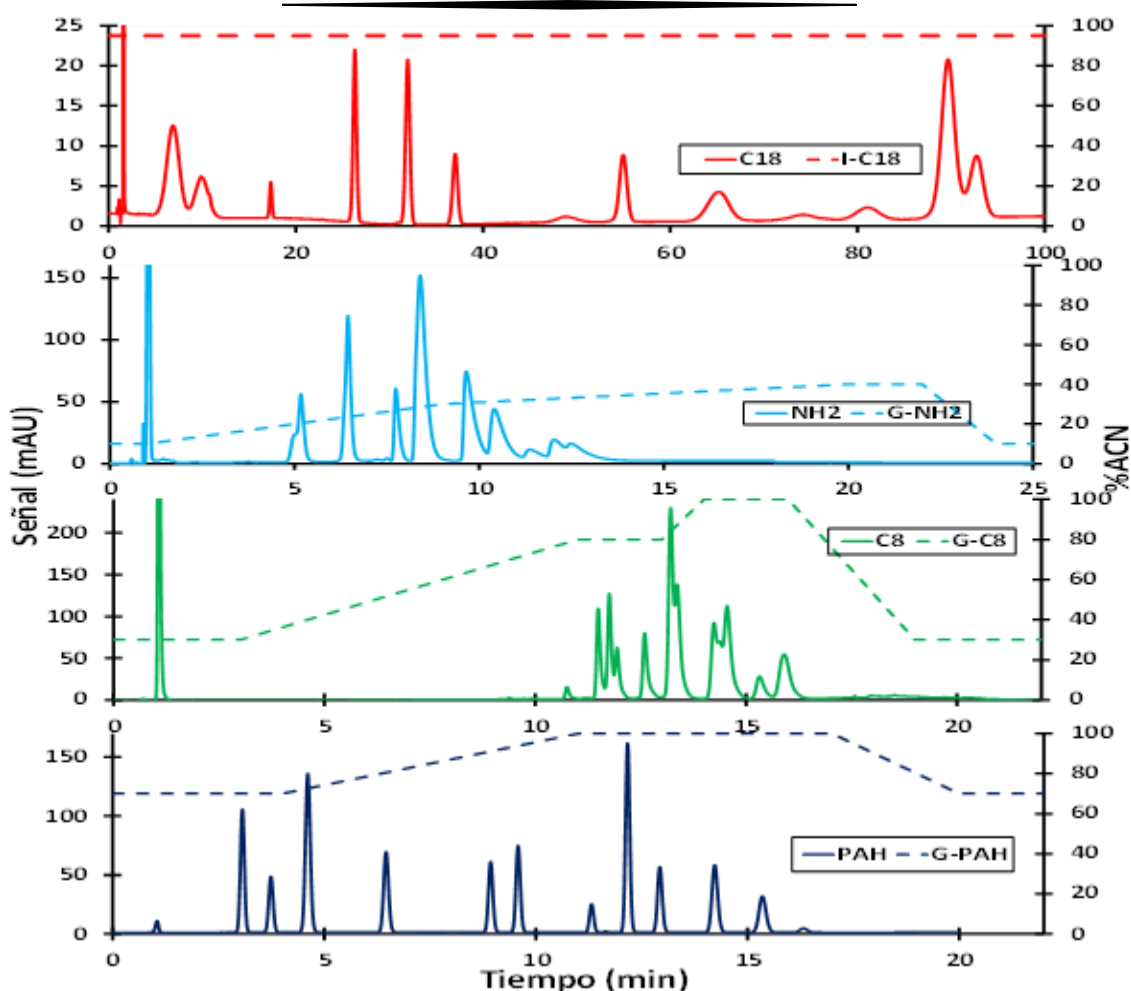
---

Respecto a la columna C<sub>8</sub>, la evaluación en condiciones isocráticas se realizó en proporciones mayores a 60% ACN debido a que en porcentajes menores los tiempos de retención de los analitos aumentaba y disminuía el número de platos teóricos. En condiciones isocráticas la separación no es adecuada, por lo cual se propusieron gradientes donde en las condiciones óptimas es posible la identificación de todos los analitos; sin embargo, se observan señales traslapadas que necesitarían el uso de métodos multivariantes para fines cuantitativos. Adicionalmente, la baja resolución de las señales obliga a realizar dos inyecciones mediante HPLC-FLD con la finalidad de registrar las señales a sus longitudes de excitación y emisión de cada PAH.

Finalmente, la columna PAH (constituida por una fase C<sub>18</sub>) se evaluó del mismo modo que las otras columnas; los analitos se separan en proporciones mayores de 60% ACN, los PAHs de 3 y 4 anillos se separa de mejor manera en proporciones de 70-80% de ACN mientras que los PAHs de 5 y 6 anillos presentan una mejor solución en proporciones de 80-100% de ACN. A partir de la separación en condiciones isocráticas se evaluaron gradientes: en las mejores condiciones permite la separación de los doce PAHs presentando una buena resolución de los picos cromatográficos en 20 minutos por lo que se seleccionó esta columna como la adecuada para realizar la separación. En la Figura 8 se muestran los cromatogramas obtenidos con en las mejores condiciones de cada columna con detección a 260 nm.

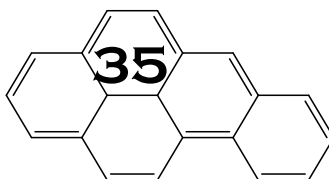


## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

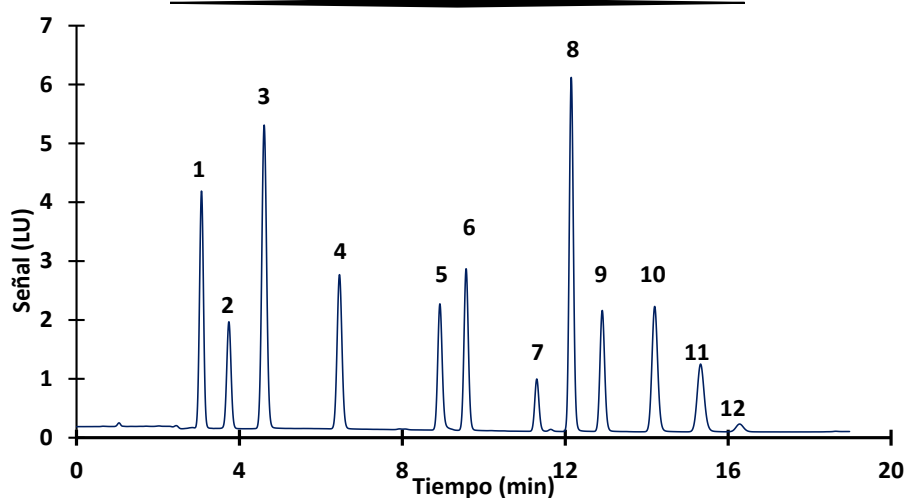


**Figura 8.** Cromatogramas y gradientes obtenidos mediante HPLC-DAD con las cuatro columnas analíticas evaluadas con detección a 260 nm empleando un estándar de PAHs de 10 mg L<sup>-1</sup>.

En las condiciones óptimas de separación obtenidas con la columna PAH se ajustaron las condiciones de detección mediante FLD a la longitud de onda de excitación y emisión respectivo de cada PAH, obteniéndose el cromatograma que se observa en la Figura 9 para los doce PAHs analizados en una concentración de 50 ng mL<sup>-1</sup>.



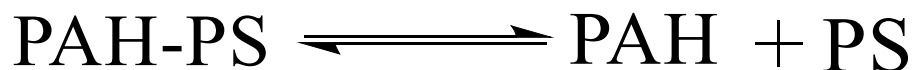
## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE



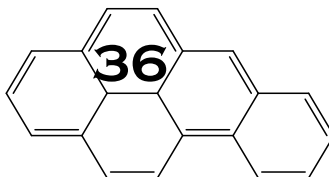
**Figura 9.** Cromatograma de doce PAHs con detección de fluorescencia 1: Fluoreno, 2: Fenantreno, 3: Antraceno, 4: Pireno, 5: Benzo(a)antraceno, 6: Criseno, 7: Benzo(b)fluoranteno, 8: Benzo(k)fluoranteno, 9: Benzo(a)pireno, 10: Dibenz(a,h)antraceno, 11: Benzo(g,h,i)perileno, 12: Indeno(1,2,3-cd)pireno en concentración de 50 ng mL<sup>-1</sup>.

### 3.3.2 Caracterización de la película de poliestireno

La afinidad de las películas modificadas y sin modificar hacia los PAHs se determinó mediante isotermas de adsorción y el análisis Scatchard correspondiente (Davenport 2005) para cada PAHs analizado. El análisis Scatchard permite realizar la determinación de la afinidad siguiendo la reacción de disociación siguiente:



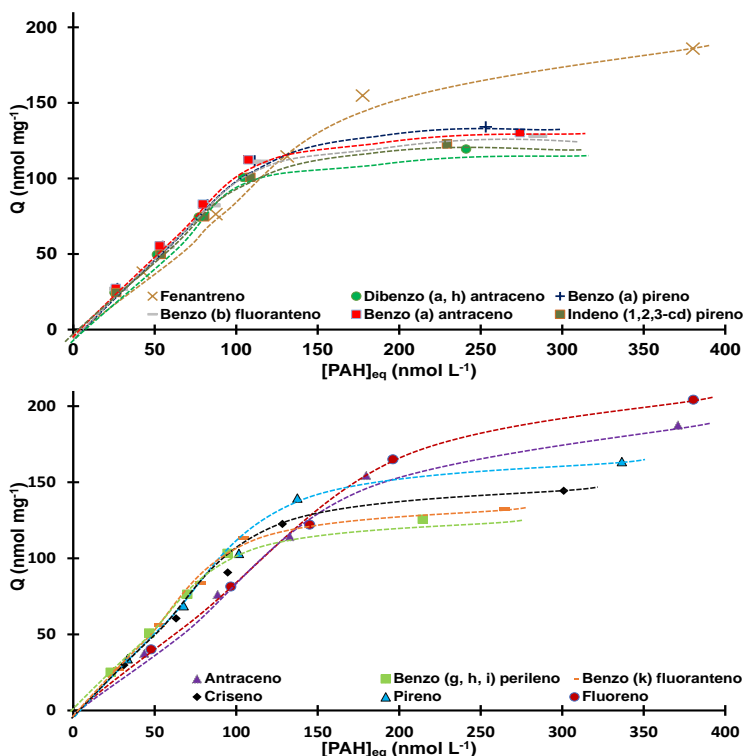
Donde el PAH unido al PS se disocia en PAH y PS, a partir de la reacción se deduce la siguiente ecuación:



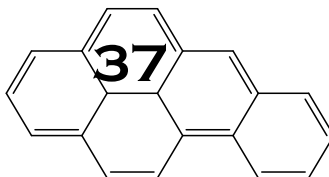
## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

$$\frac{Q}{[\text{PAH}]_{\text{eq}}} = \frac{Q_{\text{max}}}{K_d} - \frac{1}{K_d} Q$$

Donde,  $Q$  ( $\text{mol Kg}^{-1}$ ) son las moles de cada PAHs que se unen a la película en el equilibrio;  $Q_{\text{max}}$  ( $\text{mol Kg}^{-1}$ ) es moles máximos que se unen a la película;  $[\text{PAH}]_{\text{eq}}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) es la concentración en el equilibrio en solución de cada PAH;  $K_d$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) es la constante de disociación y representa la afinidad de cada PAHs hacia la película, se estima del inverso de la pendiente del grafico lineal de  $Q$  vs  $Q/[\text{PAH}]_{\text{eq}}$  (Davenport, 2005; Ibarra et al., 2011; Chen et al., 2009). Las moles de PAHs en la película al equilibrio se obtienen mediante la diferencia de las moles libres en la solución final de la solución inicial. Las isothermas obtenidas se observan en la Figura 10.



**Figura 10.** Isothermas de adsorción obtenidas en el intervalo de 50-250  $\text{ng mL}^{-1}$  de cada PAH.

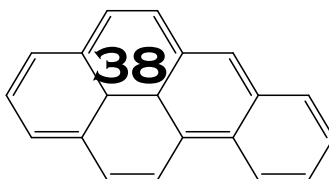


## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

---

Los valores obtenidos de la interacción entre los PAHs y la película de poliestireno se expresan como constante de disociación ( $K_d$ ). El valor de  $K_d$  representa de forma inversa la afinidad debido a que a menor sea el valor de  $K_d$  mayor será la afinidad de los PAHs hacia la película de PS. Con la finalidad de entender el mecanismo de interacción de mejor forma, se relacionan los valores de  $K_d$  con la hidrofobicidad ( $\log P$ ) y algunas propiedades electrónicas (Tabla 7). Los PAHs que presentaron mayor afinidad (una menor disociación) hacia la película fueron el benzo(a)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno mientras fluoreno es el menos afín. Esto podría relacionarse con que es el único PAHs de los analizados con un átomo de carbono con hibridación  $sp^3$  afectando la interacción con la película. Cuando se relacionan los valores de  $K_d$  y  $\log P$  se forman dos grupos, uno que contiene los PAHs con 3-4 anillos y el otro que contiene los analitos con 5-6 anillos, presentando una mayor afinidad para el segundo grupo. Esta relación es característica en adsorbentes donde el mecanismo de retención se basa en interacciones  $\pi$ - $\pi$  (Esfandiar et al., 2021).

Las propiedades electrónicas han sido utilizadas para describir las interacciones en los procesos de unión de ligandos como catálisis, diseño de fármacos y función de proteínas (Parr et al., 1999). Por lo que se realizó el cálculo de las propiedades electrónicas de los 12 PAHs, se observa que existe una relación inversa entre la afinidad electrónica (AE), blandura, y electrofilicidad con los valores de  $K_d$  (Tabla 7). A mayor afinidad de los PAHs menores serán los valores de las propiedades electrónicas, siendo el fluoreno el de menor afinidad a la película de PS y con menores valores de AE, blandura, y electrofilicidad. Los PAHs de mayor afinidad (5-6 anillos) presentan valores de AE, blandura, y electrofilicidad mayores. Además, se





## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

podría describir el comportamiento de las afinidades hacia el PS a partir de las propiedades electrónicas de otros PAHs.

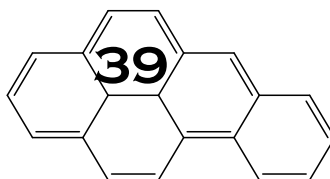
**Tabla 7.** Constantes de disociación ( $K_d$ ) obtenidas mediante análisis Scatchard, y propiedades electrónicas calculadas de los PAHs.

PAH*	$K_d \times 10^{-6}$ (mol L <sup>-1</sup> )	$Q_{max}$ (mol Kg <sup>-1</sup> )	log P	AE Vertical** (eV)	Blandura (eV)	Electrofilicidad (eV)
Flu	175.65±9.60	139.92±8.08	4.18	-0.37	91.00	0.84
Fen	44.60±1.67	40.46±3.62	4.60	-0.15	92.68	0.84
Ant	56.39±2.00	50.34±3.54	4.50	0.49	110.93	1.1
Pir	33.53±2.09	36.29±6.23	5.18	0.36	106.37	0.97
BaA	28.56±1.02	31.02±3.27	5.61	0.53	110.66	1.03
Cri	23.94±1.21	42.09±5.06	5.91	0.24	110.00	1.06
BbF	93.18±2.11	90.58±2.05	6.12	0.73	109.62	1.25
BkF	36.72±2.05	34.44±2.65	6.84	0.72	114.03	1.11
BaP	172.35±4.58	168.41±4.87	6.50	0.73	119.18	1.1
DahA	45.81±1.08	45.42±2.84	6.50	0.56	113.73	1.12
BghiP	50.74±3.76	55.44±4.10	6.86	0.71	117.34	1.09
IcdP	34.28±2.23	33.98±2.07	6.58	1.02	122.84	1.35

\* Fluoreno (Flu), Fenantreno (Fen), Antraceno (Ant), Pireno (Pir), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (Cri), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Benzo(a)pireno (BaP), Dibenzo(a,h)antraceno (DahA), Benzo(g,h,i)perileno (BghiP), Indeno(1,2,3-cd)pireno (IcdP).

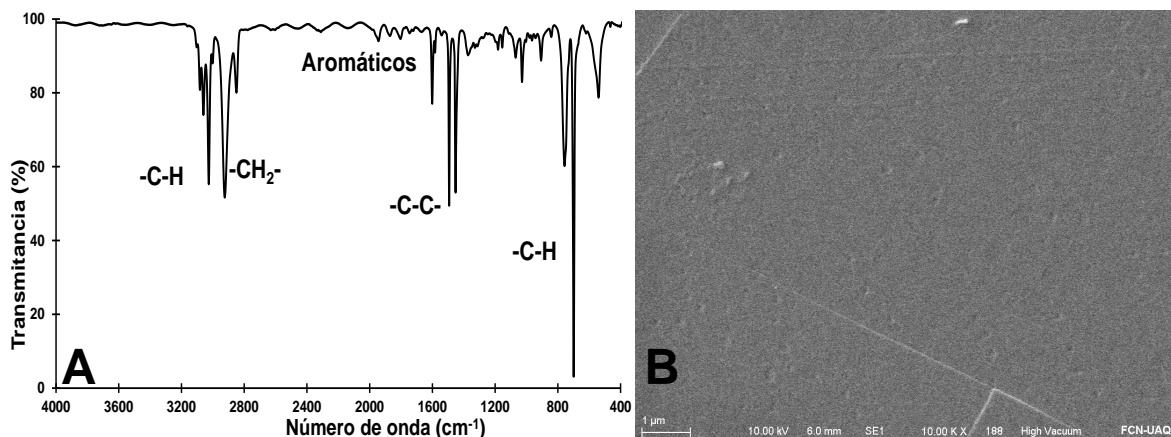
\*\*Afinidad electrónica vertical.

El espectro IR de las películas se muestra en la Figura 11A. Las bandas observadas en 3100-3000 cm<sup>-1</sup> están asociadas a la vibración de estiramiento aromático C-H, en 3000-2850 cm<sup>-1</sup> para vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del grupo metileno, en 1500-1400 cm<sup>-1</sup> para vibración de estiramiento del enlace C-C en el anillo aromático, y en 800-700 cm<sup>-1</sup> las bandas de flexión fuera del plano para el enlace C-H (Rios-Gomez et al., 2017). La Figura 11B muestra la micrografía de la superficie de la película de PS. Se observa una superficie homogénea, que es consistente



## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

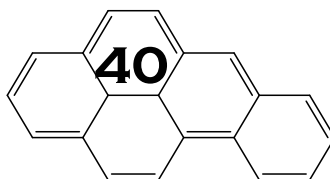
con la presencia de sitios homogéneos determinados mediante el análisis Scatchard (Ibarra et al., 2011).



**Figura 11.** A) Espectro IR B) Microscopia electrónica de barrido de la película de PS.

### 3.3.3 Optimización del proceso PT-SPE

Los procesos de extracción en fase sólida son técnicas usadas para el aislamiento o concentración de una serie de analitos de una mezcla compleja. Como resultado, se pueden eliminar compuestos interferentes contenidos en la matriz analítica, quedando en la fase sólida los analitos de interés, lo que da como resultado una mejora de los parámetros analíticos. Estos procesos de extracción en fase sólida conllevan una extracción y posterior elución, que se ven afectados por diversas variables como: pH, fuerza iónica, cantidad de adsorbente, volumen de muestra y elución. Para la evaluación de la película de poliestireno se aplicó un diseño factorial fraccionado 2<sup>7-4</sup> para identificar los factores críticos que afectan el proceso de extracción en PT-SPE. Los niveles de cada variable se seleccionaron considerando los valores óptimos descritos en métodos SPE y PT-SPE por diversos autores (Moradi et al., 2019; Ncube et al., 2017; Zhang et al., 2018).



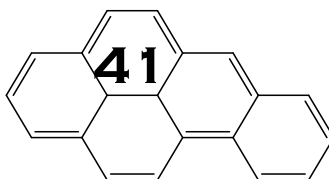
## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

Las variables evaluadas fueron AP,  $V_{mtra}$ ,  $pH_{mtra}$ , %NaCl,  $D_{eluy}$ ,  $V_{eluy}$  y ciclos. La matriz de diseño obtenida y la variable de salida (Sumatoria de áreas de pico) se presentan en la Tabla 8. Cada experimento se realizó por duplicado utilizando una muestra de agua potable dopada con  $50.0 \text{ ng mL}^{-1}$  de cada PAH.

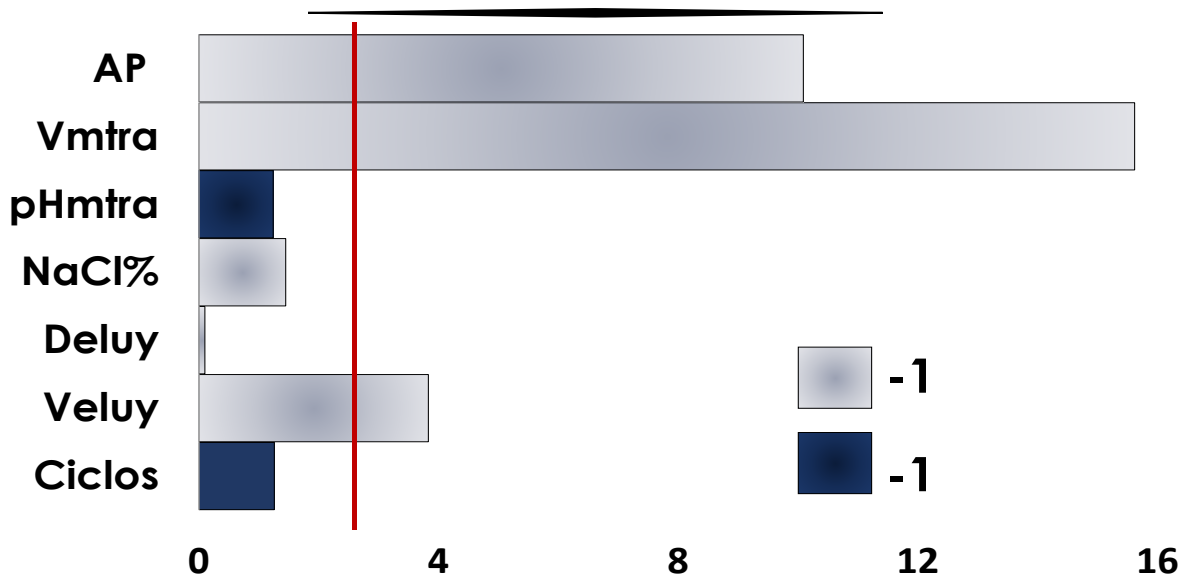
**Tabla 8.** Resultados de la matriz del diseño factorial fraccionado  $2^{7-4}$  para la selección de variables de la extracción de 12 PAHs mediante PT-SPE.

Exp	AP	$V_{mtra}$ (mL)	$pH_{mtra}$	%NaCl	$D_{eluy}$	$V_{eluy}$ ( $\mu\text{L}$ )	ciclos	( $\Sigma$ áreas de pico)
1	3	5	2	15	Hexano	1000	2	168.10
2	3	20	2	0	Hexano	200	10	134.65
3	3	5	6	15	ACN	200	10	191.90
4	9	5	2	0	ACN	1000	10	141.30
5	3	20	6	0	ACN	1000	2	120.85
6	9	5	6	0	Hexano	200	2	154.95
7	9	20	2	15	ACN	200	2	87.80
8	9	20	6	15	Hexano	1000	10	82.55

El diseño factorial fraccionado muestra que las variables críticas para la extracción en el sistema PT-SPE son: AP,  $V_{mtra}$  y  $V_{eluy}$  con valores de  $t > 2.31$  ( $t_{crit}$ ) (Figura 12), mientras que el pH y fuerza iónica no tienen influencia significativa sobre la extracción lo que es consistente con materiales para la retención de PAHs mediante interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$  (Esfandiar et al., 2021). La influencia del eluyente concuerda con los valores obtenidos de las constantes de afinidad, ya que al no tener una afinidad elevada permite la elución ya sea mediante acetonitrilo o hexano, además la etapa de evaporación de los PAHs perjudicial en el proceso debido a la pérdida de analitos con alta volatilidad, por lo cual se seleccionó ACN para la elución ya que permite evitar esta etapa.

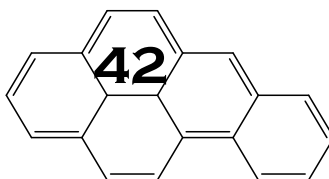


## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

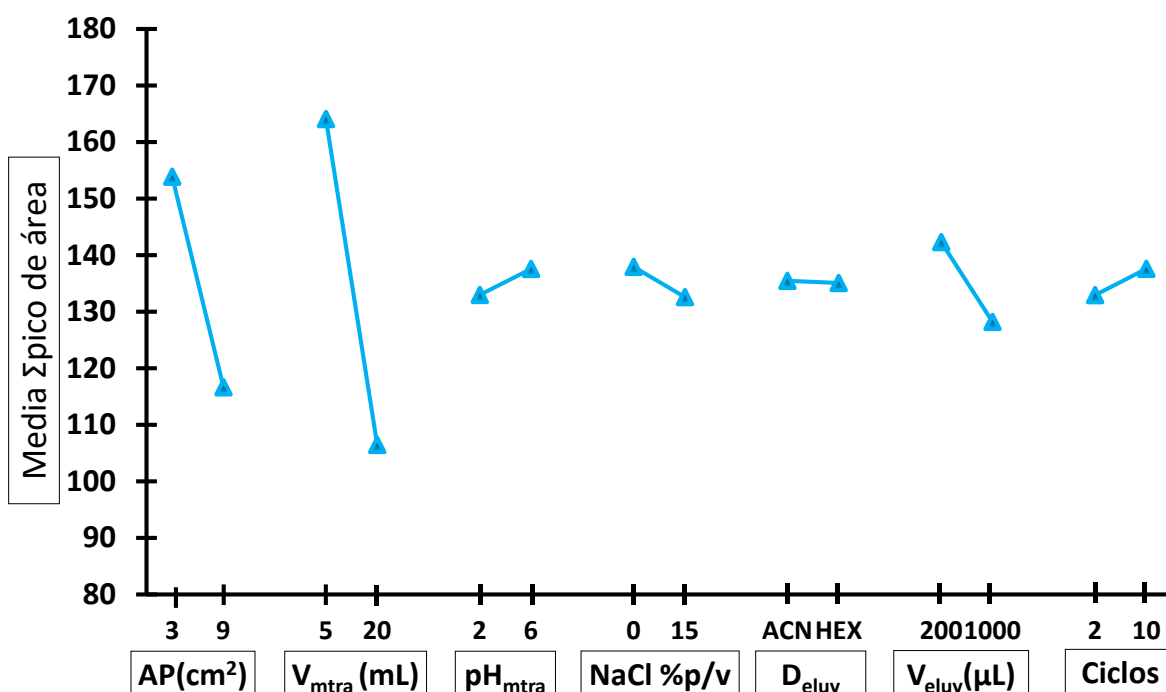


**Figura 12.** Gráfico de Pareto del diseño factorial fraccionado  $2^{7-4}$  para la película de poliestireno valor de  $t_{crit(0.05)} = 2.31$

La Figura 13 presenta el gráfico de medias, se observa que el método de extracción se ve afectado por 3 variables críticas en los niveles bajos evaluados. Las variables críticas identificadas AP,  $V_{mtra}$  y  $V_{elu}$  se optimizaron, mientras que las variables que no presentaron una influencia significativa se mantuvieron en los niveles óptimos encontrados mediante el diseño factorial. El pH y fuerza iónica al no tener influencia sobre la extracción no fueron modificadas, la elución se realizó con ACN y para la extracción y elución se llevó a cabo mediante 10 ciclos.

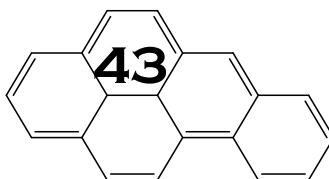


## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE



**Figura 13.** Gráfico de medias del diseño factorial fraccionado  $2^{7-4}$  a partir de la sumatoria de áreas de los 12 analitos en una concentración de  $50 \text{ ng mL}^{-1}$ .

Una vez identificadas las variables críticas, estas se optimizaron mediante un diseño Box Benhken. La matriz de diseño y la variable de salida (sumatoria de áreas del pico de los analitos) son presentados en la Tabla 9. Todos los experimentos se realizaron usando agua potable dopada con una concentración de  $50.0 \text{ ng mL}^{-1}$  de cada analito. El análisis de la matriz experimental se realizó en el programa estadístico Minitab 17. Las variables críticas (y niveles) fueron: AP (1-5 cm<sup>2</sup>), V<sub>mtra</sub> (2-8 mL) V<sub>elu</sub> (50-350 μL). En todos los casos se analizó una muestra de agua potable dopada.



## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

---

**Tabla 9.** Matriz de diseño Box Behnken de la optimización de las variables críticas para la película de poliestireno.

Exp	AP (cm <sup>2</sup> )	V <sub>mtra</sub> (mL)	V <sub>elu</sub> (μL)	Σ Áreas de pico
1	1	2	200	102.41
2	5	2	200	219.30
3	1	8	200	307.25
4	5	8	200	266.90
5	1	5	50	73.21
6	5	5	50	61.64
7	1	5	350	149.57
8	5	5	350	152.51
9	3	2	50	121.70
10	3	8	50	173.83
11	3	2	350	114.43
12	3	8	350	262.33
13	3	5	200	160.03
14	3	5	200	170.63
15	3	5	200	149.51

La Figura 14 muestra los gráficos de superficie obtenidos del diseño Box Behnken, los valores óptimos obtenidos: 1 cm<sup>2</sup> área de la película, 8 mL volumen de la muestra y 300 μL de volumen de elución. El sistema presenta un modelo cuadrático completo con un  $r^2 = 0.966$ ; bajo estas condiciones se obtuvo una respuesta de 346.71 ( $n=3$ , %RSD = 3.98) que es aproximado a valor del modelo matemático (323.71). La optimización de las variables críticas muestra una mayor contribución del volumen de la muestra seguido por el volumen de elución y la de menor contribución es el área de la película. La ecuación obtenida se ajusta al modelo cuadrático y se denota a partir de las variables codificadas. Se obtuvo la siguiente ecuación que describe al sistema de extracción.



## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

Sumatoria =  $160.1 + 8.49 \text{ Área película} - 56.56 \text{ Volumen de muestra} + 31.06 \text{ Volumen de elución} + 2.5 \text{ Área película}^2 + 61.4 \text{ Volumen de muestra}^2 - 53.4 \text{ Volumen de elución}^2 - 39.3 \text{ Área película} \times \text{Volumen de muestra} + 3.6 \text{ Área película} \times \text{Volumen de elución} + 23.9 \text{ Volumen de muestra} \times \text{Volumen de elución}$

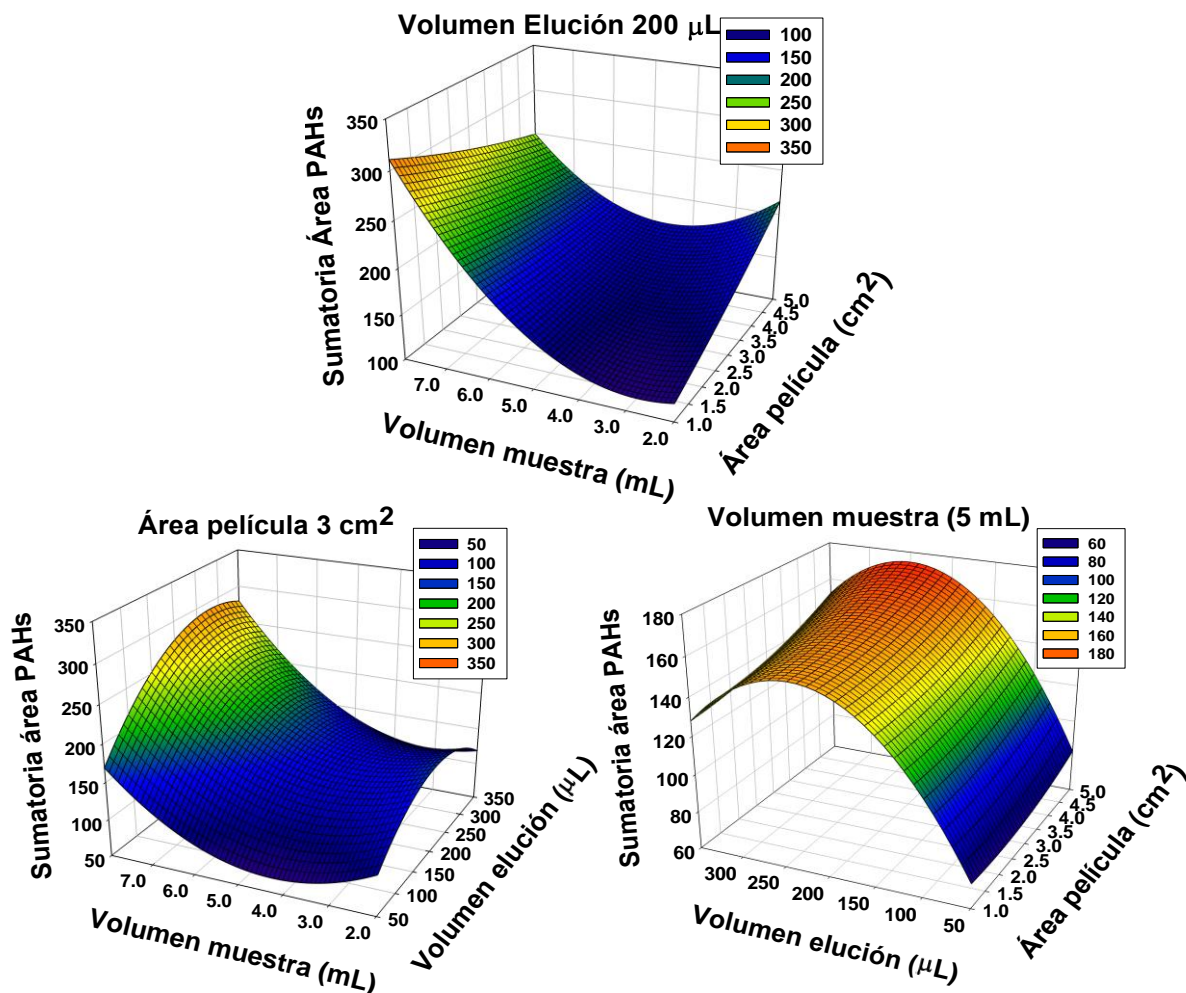
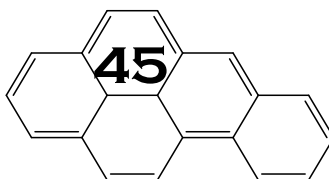


Figura 14. Gráficos de superficie de las variables críticas.



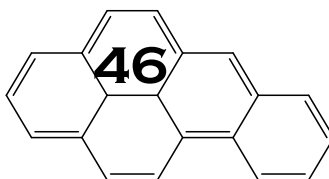
# ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

---

## 3.3.6 Validación del método

Los parámetros analíticos fueron obtenidos usando curvas de calibrado con muestras de agua potable dopadas. El área de pico de los analitos fue medida por triplicado. Se obtuvieron sensibilidades analíticas de  $0.0845 \pm 0.0033$  a  $1.2625 \pm 0.0027$  LU  $\cdot$  s  $\cdot$  mL  $\text{ng}^{-1}$ ; se observa que el benzo(k)fluoranteno tiene la mayor sensibilidad analítica. Por otro lado, los valores de las intersecciones incluyen cero en todos los casos, lo cual es requerido en metodologías selectivas. Los valores de los LODs obtenidos para los 12 PAHs están en el intervalo de 0.05-0.14  $\text{ng mL}^{-1}$ . Se observa que los LODs disminuyen con los valores de  $K_d$ , los analitos con mayor afinidad por la PS se retienen más en la película. Los LODs obtenidos son útiles para evaluar PAHs en los límites máximos permisibles (LMPs), la regulación mexicana requiere el análisis de benzo(a)pireno ( $0.7 \text{ ng mL}^{-1}$ ) (SSA, 2019) y la EPA establece LMPs en el intervalo de concentración de 0.1-0.4  $\text{ng mL}^{-1}$  (Gehle, 2009).

La precisión de la metodología fue estimada como repetitividad y reproducibilidad en términos de desviación estándar relativa (%RSD  $n=3$ ) en tres niveles de concentración (3, 5, y 7  $\text{ng mL}^{-1}$ ). Los resultados en todos los casos fueron menores al 10% RSD para la repetitividad y reproducibilidad, indicando una adecuada precisión de los resultados (Tabla 10). Además, se observan intervalos de confianza bajos, lo que se asocia con una precisión adecuada del análisis de agua potable dopada.





## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

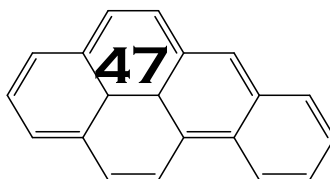
**Tabla 10.** Parámetros de regresión de las curvas de calibrado de los 12 PAHs.

PAH	r <sup>2</sup>	b <sub>1</sub> ± δb <sub>1</sub>	b <sub>0</sub> ± δb <sub>0</sub>	LOD LOQ	
				(ng mL <sup>-1</sup> )	
Fluoreno	0.9998	0.6467±0.0070	-0.0230±0.0482	0.13	0.40
Fenantreno	0.9996	0.3398±0.0055	-0.0087±0.0378	0.10	0.31
Antraceno	0.9999	1.1562±0.0075	-0.0271±0.0514	0.14	0.42
Pireno	0.9999	0.6154±0.0048	0.0325±0.0332	0.09	0.27
Benzo(a)antraceno	0.9996	0.4553±0.0072	0.0524±0.0691	0.13	0.41
Criseno	0.9999	0.6970±0.0037	0.0141±0.0253	0.06	0.21
Benzo(b)fluoranteno	0.9982	0.1556±0.0058	0.0306±0.0398	0.10	0.33
Benzo(k)fluoranteno	0.9999	1.2625±0.0027	0.0150±0.0187	0.05	0.15
Benzo(a)pireno	0.9987	0.5153±0.0051	0.0317±0.0349	0.09	0.29
Dibenzo(a,h)antraceno	0.9999	0.6358±0.0040	0.0262±0.0273	0.07	0.22
Benzo(g,h,i)perileno	0.9994	0.3569±0.0073	0.0597±0.0604	0.13	0.42
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.9980	0.0845±0.0033	0.0146±0.0228	0.07	0.24

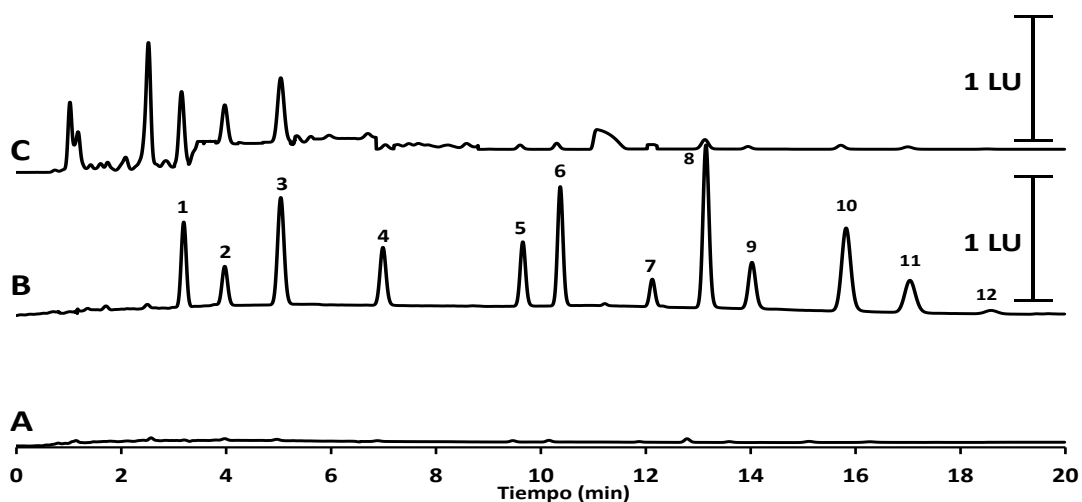
PAH	Precisión					
	repetitividad (%RSD, n=3)			reproducibilidad (%RSD, n=3)		
	3*	5*	7*	3*	5*	7*
Fluoreno	9.03	6.17	6.14	9.55	6.42	7.04
Fenantreno	8.38	6.76	5.89	8.92	6.93	5.96
Antraceno	7.46	5.43	5.56	8.22	7.22	6.29
Pireno	7.72	5.67	4.73	7.98	5.99	6.80
Benzo(a)antraceno	8.37	6.18	5.14	8.57	7.09	5.93
Criseno	9.15	6.27	6.38	9.94	7.02	6.57
Benzo(b)fluoranteno	6.89	5.89	4.96	7.75	6.74	5.95
Benzo(k)fluoranteno	7.08	7.26	5.36	8.83	7.33	6.67
Benzo(a)pireno	7.32	4.88	4.17	7.94	5.94	5.25
Dibenzo(a,h)antraceno	6.59	6.19	5.66	8.9	6.84	6.01
Benzo(g,h,i)perileno	8.06	7.63	5.54	9.47	7.66	5.88
Indeno(1,2,3-cd)pireno	7.57	7.76	6.06	8.79	7.95	6.45

\*Concentración PAHs en ng mL<sup>-1</sup>

La Figura 15 muestra los cromatogramas obtenidos bajo las condiciones óptimas de extracción, la Figura 15A corresponde a una muestra blanco de agua potable, la Figura 15B una muestra dopada con una concentración de 1 ng mL<sup>-1</sup> de PAHs y la Figura 15C muestra el cromatograma obtenido de una muestra de agua potable analizada.

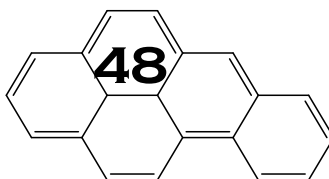


## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE



**Figura 15.** Cromatograma de los 12 PAHs con detección de fluorescencia 1: Fluoreno, 2: Fenantreno, 3: Antraceno, 4: Pireno, 5: Benzo(a)antraceno, 6: Criseno, 7: Benzo(b)fluoranteno, 8: Benzo(k)fluoranteno, 9: Benzo(a)pireno, 10: Dibenzo(a,h)antraceno, 11: Benzo(g,h,i)perileno, 12: Indeno(1,2,3-cd)pireno, A) muestra blanco; B) estándar de agua potable dopada con 1 ng mL<sup>-1</sup>, C) muestra de agua potable.

El método propuesto fue aplicado en el análisis de 13 muestras de agua potable, 9 muestras contenían al menos un PAH, 6 muestras fueron positivas a fluoreno (0.49-0.89 ng mL<sup>-1</sup>), 8 para fenantreno (0.60-0.94 ng mL<sup>-1</sup>) y 6 para antraceno (0.60-0.87 ng mL<sup>-1</sup>). De forma paralela se analizan las muestras positivas empleando la metodología oficial de análisis (Hodgeson et al., 1990). Los resultados del análisis de las muestras por ambas metodologías se muestran en la Tabla 11. Los métodos fueron comparados usando la prueba *t*-Student de pares de valores, encontrándose que no existe diferencia estadísticamente significativa ( $p > 0.05$ ), por lo que puede deducirse que la exactitud del método propuesto es adecuada para la determinación de PAHs en muestras de agua potable.



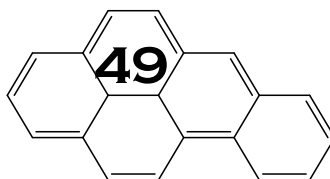
## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE

**Tabla 11.** Resultados del análisis de 13 muestras de agua potable para la determinación de PAHs.

Muestra	Oficial			PT-SPE (Propuesto)		
	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno
1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2	0.95	0.71	0.78	0.78	0.75	0.87
3	<LOD	0.60	0.67	<LOD	0.64	0.72
4	0.58	0.59	<LOD	0.50	0.76	<LOD
5	<LOD	0.92	0.58	<LOD	0.84	0.60
6	0.57	0.78	0.52	0.51	0.89	0.65
7	<LOD	0.84	0.76	<LOD	0.94	0.71
8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
9	0.85	0.51	<LOD	0.89	0.60	<LOD
10	0.55	0.75	<LOD	0.47	0.74	<LOD
11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
12	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
13	0.80	0.99	0.50	0.73	0.94	0.61

Comparando la metodología propuesta de análisis con otras metodologías que se encuentran en la literatura que se presenta en la Tabla 2. Los límites de detección obtenidos fueron competitivos con otras metodologías basadas en extracción en fase sólida. Adicionalmente, el adsorbente usado presenta ventajas sobre las otras metodologías debido a que no requiere métodos de síntesis complejos, además las películas de poliestireno son obtenidas a partir de material reciclado.

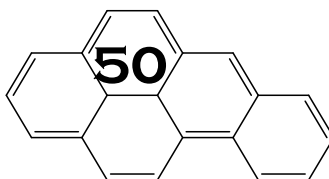
Comparando la metodología propuesta con la metodología oficial de análisis 550.1 para determinación de PAHs en muestras de agua potable desarrollado por la EPA, la cual consiste en extraer a los analitos de un litro de muestra que se hace pasar a través de un cartucho que contiene 1 g de fase sólida orgánica C<sub>18</sub>.



## **ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE**

---

La metodología propuesta es más simple y rápida, el consumo de solvente orgánico disminuye a un gasto aproximado total de 2 mL de ACN, mientras que la oficial que presenta un gasto aproximado de 100 mL de solvente orgánico (diclorometano, metanol y ACN) por muestra. Además, el paso de un litro de muestra resulta laborioso y tardado, comparado con el método propuesto que permite el análisis partiendo de un volumen de 8 mL.



# **Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de aire**

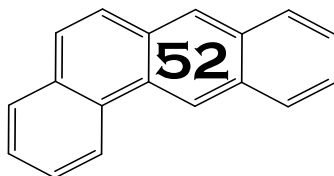
## 4. ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE

### 4.1 Antecedentes

#### 4.1.1 PAHs en muestras de aire

Los PAHs en el aire existen en fase vapor o adsorbidos en material particulado dependiendo de las condiciones atmosféricas como: temperatura, presión y humedad relativa. Además, dependen de las propiedades fisicoquímicas de cada PAHs (Lawal, 2017). La distribución y el destino de los PAHs en la atmósfera se ha investigado en diversos estudios, la mayoría de los programas de monitoreo y estudios de contaminación se han centrado principalmente en los PAHs de 2 a 6 anillos aromáticos.

Los niveles de concentración de los 16 PAHs de la EPA (suma de la fase gaseosa y material particulado) encontrados en el aire se han descrito que están en el intervalo de 1-400 ng m<sup>-3</sup> en zonas urbanas (Harrison et al., 1996; Lawal, 2017; Tsapakis y Stephanou, 2005) y de 0.1-3 ng m<sup>-3</sup> en ambientes continentales remotos (Keyte et al., 2013; Zhou et al., 2005). Se ha establecido el monitoreo de los PAHs en aire para comprender el alcance de la exposición humana. Los PAHs que tienen de dos a cuatro anillos, conocidos por ser menos tóxicos, están presentes principalmente en fase vapor, donde pueden interactuar con otros compuestos (O<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub>) y formar otros contaminantes. La recolección de PAHs unidos a material particulado es importante ya que los PAHs con un mayor número de anillos se encuentran principalmente en esta fase, por ejemplo, el benzo(a)pireno y el dibenzo(a)antraceno (Park et al., 2001; Pozzoli et al., 2004). Las estimaciones detalladas de las emisiones de PAHs en Reino Unido muestran que en 2010



## **ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE**

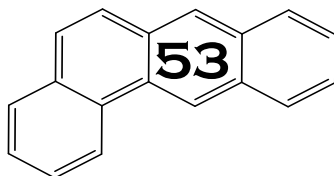
---

las emisiones antropogénicas anuales totales de los 16 PAHs prioritarios de la EPA fueron 621 toneladas (Kim et al., 2013). El transporte, la deposición y la transformación química de los PAHs están ampliamente controlados por su partición en fase gas/partícula. Debido a la importancia de las fases gaseosa y de partículas, la concentración en ambas fases debe determinarse en cualquier estudio completo de PAHs en la atmósfera (Pozzoli et al., 2004).

### **4.1.2 Adsorbentes para muestreo de PAHs en aire**

Los PAHs en fase de vapor y en partículas se requiere del muestreo de grandes volúmenes de aire para concentrarlos en el material absorbente (fase de vapor) o en un material de filtro adecuado (materia particulada). El adsorbente más común utilizado para el enriquecimiento en fase gaseosa es la espuma de poliuretano (PUF) (Kavouras et al., 2015; Pandey et al., 2011). Sin embargo, se han desarrollado novedosos materiales para el muestreo como carburo de silicio, nanotubos de carbono y filtros de grafito (Al-Alam et al., 2020). Sin embargo, la recolección de muestras es un paso crítico para el monitoreo del aire, y la retención de PAHs. Los adsorbentes que han sido utilizados son partículas porosas de poli(estireno-divinilbenceno) (Liu et al., 2014), polidimetilsiloxano (Lazarov et al., 2013), fibras de cuarzo (Wauters et al., 2008) y fibras de vidrio (Paolini et al., 2016) En la Tabla 12 se muestran algunos adsorbentes que se han empleado en muestreo en diferentes regiones.

Diversos estudios para el monitoreo de PAHs en el aire han intentado medir los PAHs en fase gaseosa y de partículas de manera individual y/o simultánea. La distribución de PAHs en el aire se produce tanto en la fase de



## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE

gas como en la de partículas, por lo que se buscan metodologías que permitan su determinación en ambas fases.

**Tabla. 12.** Adsorbentes aplicados en el muestro de PAHs en aire.

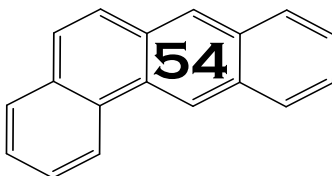
Adsorbente	Región	País	Fase en el aire	Técnica de análisis	REF
Estireno-divinilbenceno	Chicago, Cleveland, Michigan, Nueva York	Estados unidos	Gas	GC-MS	Liu et al. (2014)
Óxido de 2,6-difenileno/ polidimetilsiloxano	Amberes	Bélgica	Gas	GC-MS	Lazarov et al. (2013)
Fibra de vidrio	NR	NR	PM*	GC-MS	Krupadam et al. (2010)
Óxido de 2,6-difenileno	NR	NR	Gas	GC-MS	Liu et al. (2001)
Fibra de cuarzo/Espuma de poliuretano	Gante	Bélgica	PM	GC-MS	Wauters et al. (2008)
Microfibras de vidrio	Monterotondo	Italia	PM	GC-MS	Paolini et al. (2016)
Poliuretano	Madrid	España	Gas	HPLC-FLD	Barrado et al. (2013)

\*Material particulado.

Al finalizar el muestreo de aire, estos adsorbentes se tratan con solventes orgánicos como diclorometano, tolueno y/o hexano, ya sea individualmente o en combinación. La extracción se puede realizar mediante método Soxhlet o extracción acelerada con solventes.

PUF es el adsorbente más frecuentemente aplicado para el análisis de PAHs volátiles en muestras de aire debido a su estabilidad, capacidad de retención relativamente alta y bajo costo (Kavouras et al., 2015).

La reacción para la formación de PUF generalmente comienza con isocianato y un polidiol. El isocianato puede incluir diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4-metilendifenilo, 1,6-hexametileno y sustituyentes





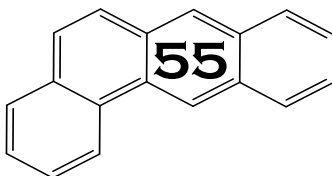
## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE

---

con cadenas alquílicas ramificadas. Por lo general, el polidíol más empleado es el polietilenglicol, aunque también pueden utilizarse poliéteres, poliésteres funcionalizados con grupos aromáticos o alquilos (Hatchett et al., 2005). Los diferentes grupos polares y no polares contenidos en la estructura PUF permiten la adsorción de diferentes compuestos (Chatzimitakos y Stalikas, 2020). PUF se ha aplicado con fines de extracción debido a su bajo costo, facilidad de manejo, capacidad adsorbente y su estabilidad en solventes orgánicos. PUF se ha empleado como muestreador pasivo para la recolección de compuestos volátiles (Estellano et al., 2012; Strandberg et al., 2018) y para la preconcentración de iones metálicos (de Almeida et al., 2007). Sin embargo, el PUF no modificado carece de selectividad al presentar diferentes grupos funcionales, por lo cual requiere modificar y adicionar grupos funcionales específicos que permita la retención de los analitos de manera más selectiva.

Dado que los PAHs se encuentran tanto en la fase gaseosa como en partículas, es necesario monitorear la calidad del aire para reducir la exposición humana a los contaminantes tóxicos. Metodologías como factorización de matriz positiva (PMF por sus siglas en inglés), y análisis de componentes principales (PCA por sus siglas en inglés) han sido empleadas para identificar relaciones entre PAHs y estimar las contribuciones de una fuente específica.

La factorización de matriz positiva es un modelo multivariante desarrollado recientemente, con el fin de desarrollar un nuevo método para el análisis de datos multivariados. Inicialmente, el PMF se ha utilizado en estudios de contaminación del aire y distribución de fuentes (Polissar et al., 1999). Se ha aplicado en análisis de variables relacionadas a lagos (Bzdusek et al., 2006),



## **ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE**

---

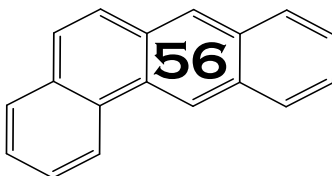
agua residual (Singh et al., 2006; Soonthornnonda y Christensen, 2008) y suelo (Vacarro et al., 2007).

La factorización de matriz positiva toma en cuenta las desviaciones estándar de los valores de datos observados e introduce la restricción de no negatividad (por lo cual el término positivo). Los datos de entrada son un conjunto de datos multivariante que contiene los datos medidos y la matriz de datos de incertidumbres correspondiente. Además del uso de datos no representativos como valores por debajo del límite de detección, datos faltantes y valores atípicos. Esta es una propiedad importante ya que evita el rechazo de dichos valores y, por lo tanto, la reducción del conjunto de datos inicial.

El PCA es un modelo confiable que se ha utilizado ampliamente para identificar las principales fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos (Li et al., 2006) y su asociación con variables meteorológicas y propiedades fisicoquímicas (Barrado et al., 2013).

El método PCA busca reducir un conjunto de variables correlacionadas en un nuevo conjunto de variables no correlacionadas. Esta reducción se consigue mediante la transformación a un nuevo conjunto de variables, los componentes principales, son ordenados de tal manera que los primeros contengan la mayor variación presente en todas las variables originales. El cálculo de componentes principales se reduce a la solución de un valor propio (eigen value) y un vector propio (eigen vector). El PCA contempla:

- No todos los objetos contienen información relevante sobre las muestras.

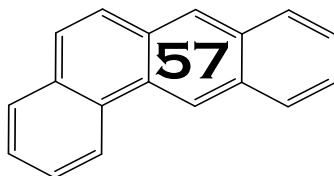


## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE

---

- Algunas variables están correlacionadas entre sí por lo que la reducción en su número no implica una pérdida significativa de información.

Por lo tanto, se deben establecer metodologías de muestreo confiable para monitorear la concentración de PAHs en el aire, además de buscar la relación que pueda existir entre diferentes variables. Debido a la adecuada capacidad de retención del PS hace los PAHs observada en sección anterior, se plantea el uso de PS reciclado para modificar PUFs con la finalidad de cuantificar la concentración de los PAHs en muestras de aire y su posterior evaluación de la relación que existe con variables meteorológicas empleando estadística multivariante.



# ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE

---

## 4.2 Metodología

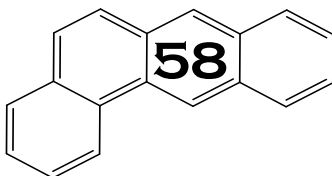
### 4.2.1 Preparación de PUF-PS

Los materiales de partida PUF y PS se obtuvieron de espuma comercial y vasos desechables, respectivamente. Inicialmente se lavaron con agua y metanol y, posteriormente, se secaron y cortaron en trozos pequeños (Rios-Gomez et al., 2017). Se mezcló una cantidad de 0.45 g de PS con 3.0 mL de tetrahidrofurano y se sumergieron cilindros de PUF (2.0x0.5 diámetro externo cm) en la solución de PS durante 30 segundos. Posteriormente, se retiraron las espumas y se evaporó el solvente a temperatura ambiente. Las espumas se almacenaron hasta su uso.

Los cilindros de PUF modificados con PS se caracterizaron por espectroscopia infrarrojo utilizando un espectrómetro Perkin Elmer modelo GX (Waltham, MA, EUA), y microscopía electrónica de barrido (SEM; Carl Zeiss, Oberkochen, Alemania).

### 4.2.2 Análisis de muestras

Los cilindros de PUF-PS se activaron con 1.0 mL de metanol seguido de 1.0 mL de agua desionizada (estos pasos se repitieron tres veces). Los cilindros se adaptaron a una bomba de aire a un caudal de 27 L h<sup>-1</sup> y se aspiró aire del ambiente a través de la espuma durante 24 h. La retención de PAHs se realizó colocando la solución de PAHs en un matraz de dos bocas y sometiéndola a evaporación por flujo de aire durante 24 h. Los PAHs retenidos en PUF-PS se eluyeron colocando los cilindros en 1.0 mL de ACN, seguido de inmersión en un baño de ultrasonido durante 5 min. La fase sólida se eliminó y la fase líquida se filtró y analizó por HPLC-FLD en las condiciones mencionadas en el apartado 3.2.2 (Condiciones cromatográficas de separación). Las concentraciones de PAHs en las muestras se calcularon por

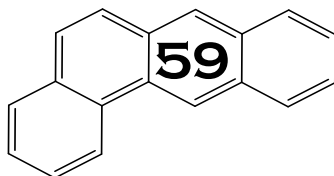


## **ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE**

---

interpolación en la curva de calibración obtenida para las soluciones estándar.

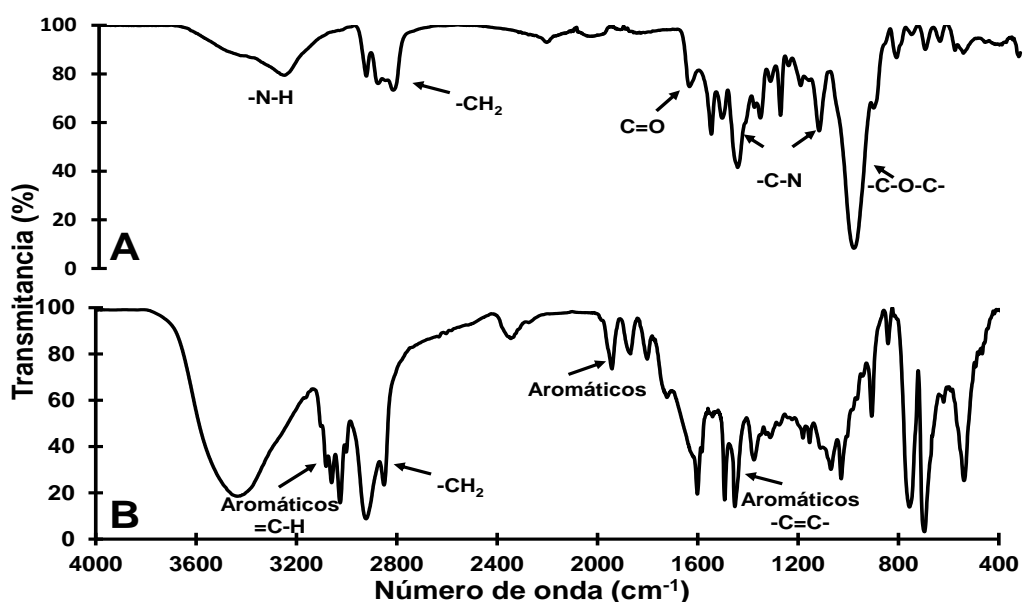
Las mediciones de los contaminantes atmosféricos CO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO, PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> y los parámetros meteorológicos (temperatura y presión) se obtuvieron de la base de datos del INECC disponible en línea (Rosas et al., 2008). Las concentraciones de PAHs y los parámetros atmosféricos se analizaron utilizando el programa estadístico Minitab 17



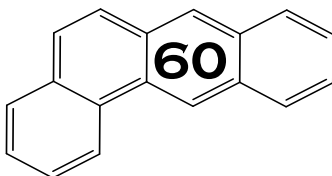
## 4.3 Discusión de resultados

### 4.3.1 Caracterización de cilindros PUF-PS

El espectro FTIR para PUF (Figura 16A) mostró las bandas en 3400-3300  $\text{cm}^{-1}$  para la banda de estiramiento N-H, a 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$  las bandas de estiramiento asimétricas y simétricas de los grupos metileno, a 1750-1700  $\text{cm}^{-1}$  banda para C=O, las bandas 1550-1500  $\text{cm}^{-1}$  y 1250-1200  $\text{cm}^{-1}$  C-N, y la banda C-O-C en 1150-1100  $\text{cm}^{-1}$  (Li et al., 2015). El espectro PUF-PS FTIR (Figura 16B) presentó las bandas de vibración del PUF mencionado anteriormente, y se observan las bandas en 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  para vibraciones de estiramiento de aromáticos C-H, y a 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$  para vibraciones de estiramiento C-C en el anillo aromático (Rios-Gomez et al., 2017). Además, se observó que la presencia de grupos aromáticos que es atribuido por la adición del PS ya que el PUF por sí solo no mostraba esas bandas.



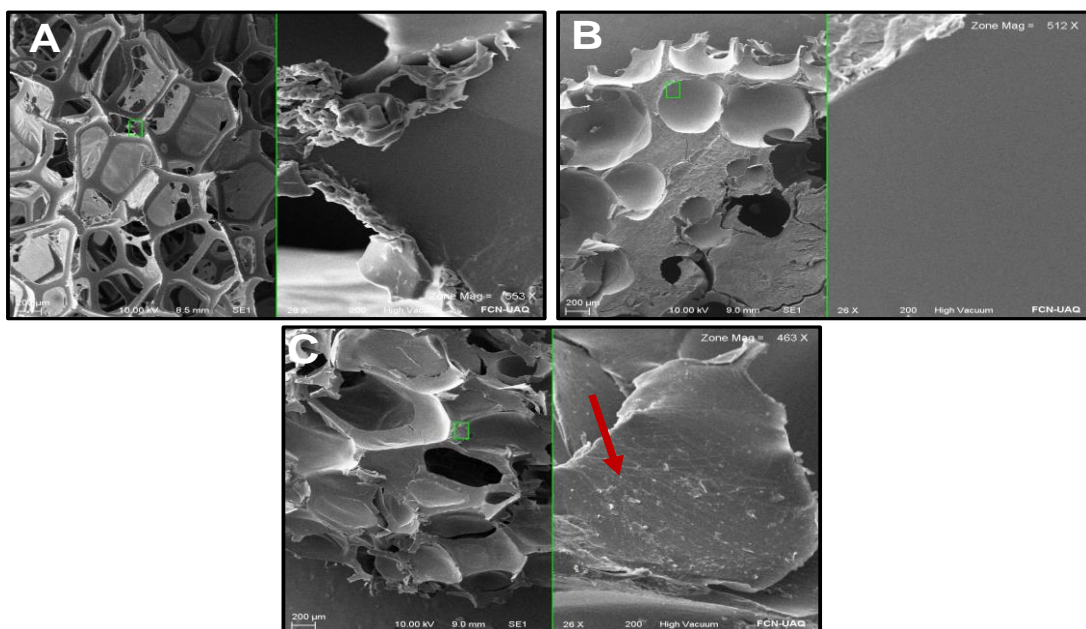
**Figura 16.** Espectros FTIR de (A) cilindros de PUF no modificados y (B) de PUF-EPS.



## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE

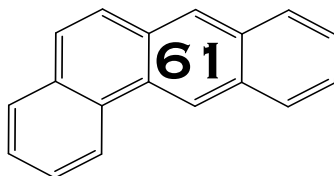
---

La Figura 17A muestra la micrografía obtenida para PUF. Se demostró que la superficie porosa característica de este material se cubre con una capa delgada de PS (Figura 17B) después de la modificación, lo que promueve un área de contacto adecuada. La superficie PUF-PS después del análisis del aire se puede observar en la Figura 17C. Las partículas pequeñas en la superficie indican que PAHs y partículas  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$  también estaban presentes en la superficie PUF-PS.



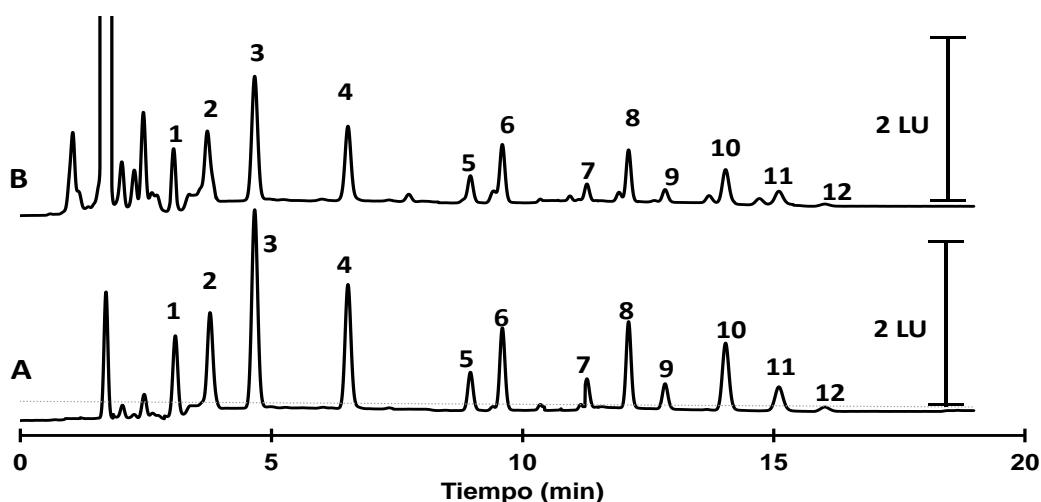
**Figura 17.** Micrografías de la superficie de los cilindros (A) PUF sin modificar, (B) PUF-PS modificado y (C) PUF-PS después del análisis de una muestra de aire.

Los cromatogramas obtenidos en condiciones óptimas de HPLC se muestran en la Figura 18. El cromatograma de una muestra de aire dopada con  $4 \text{ ng m}^{-3}$  de 12 PAHs se presenta en la Figura 18A, mientras que el cromatograma obtenido en el análisis de una muestra real de aire urbano se observa en la Figura 18B. Los cromatogramas muestran que el PUF-PS permitió la retención

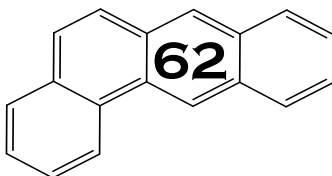


## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE

de PAHs, lo que confirma que la adición de PS aumentó la selectividad debido a sus características como la hidrofobicidad y la formación de interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$ . La sensibilidad aumenta en comparación con el cilindro de PUF sin modificar debido a que se obtienen picos de área mayores, lo que permite el uso de un menor volumen de muestreo para el análisis. La metodología propuesta es rápida, fácil y no requiere grandes volúmenes de solventes orgánicos (Moradi et al., 2019). Además, se observó que los cilindros de PUF-PS tienen una adecuada estabilidad para el muestreo de aire, además permite la desorción fácilmente sin requerir pasos laboriosos como la extracción Soxhlet y el uso de solventes organoclorados (Parnis et al., 2016; Strandberg et al., 2020).



**Figura 18.** Cromatogramas de 12 PAH obtenidos con detección de fluorescencia- 1: Fluoreno, 2: Fenantreno, 3: Antraceno, 4: Pireno, 5: Benzo(a)antraceno, 6: Criseno, 7: Benzo(b)fluoranteno, 8: Benzo(k)fluoranteno, 9: Benzo(a)pireno, 10: Dibenzo(a,h)antraceno, 11: Benzo(g,h,i)perileno, 12: Indeno(1,2,3-cd)pireno, (A) muestra dopada con 4 ng m<sup>-3</sup> de cada PAH; (B) muestra de aire urbano.





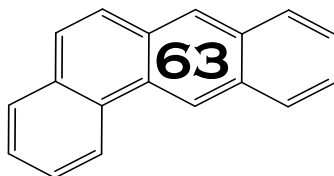
# ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE

## 4.3.2 Análisis de muestras

La Tabla 13 muestra las concentraciones máximas, media y mínima ( $\text{ng m}^{-3}$ ) de los 12 PAHs determinados a partir de 18 muestras recolectadas semanalmente desde octubre de 2021 hasta enero de 2022. Se encontraron PAHs en concentraciones  $>0.34 \text{ ng m}^{-3}$ , y PAHs con 3 y 4 anillos aromáticos mostraron los niveles de concentración más altos ( $>2.73 \text{ ng m}^{-3}$ ), mientras que los PAHs con 5 y 6 anillos mostraron los niveles de concentración más bajos ( $<3.65 \text{ ng m}^{-3}$ ).

**Tabla 13.** Valores promedio de los parámetros meteorológicos y concentraciones de PAHs determinados en muestras de aire.

Parámetros meteorológicos	Mínimo	Máximo	Promedio	
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	12.00	24.00	18.44	
Presión (mbar)	1009.1	1028.10	1015.47	
PM <sub>10</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	6.00	48.00	28.83	
PM <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	2.00	17.00	10.05	
SO <sub>2</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	2.68	24.34	9.53	
O <sub>3</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	31.81	83.25	54.08	
NO ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	10.12	169.76	76.39	
CO ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	234.92	981.38	493.37	
PAHs ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Mínimo	Máximo	Promedio	SD
Fluoreno	1.04	18.11	7.88	5.93
Fenantreno	0.83	17.10	6.13	4.17
Antraceno	0.19	10.90	5.33	3.17
Pireno	0.62	5.08	2.40	1.73
Benzo(a)antraceno	0.70	2.80	1.19	1.04
Criseno	0.48	4.95	2.15	1.15
Benzo(b)fluoranteno	0.90	2.87	1.63	0.72
Benzo(k)fluoranteno	0.81	2.88	1.15	0.82
Benzo(a)pireno	0.75	4.22	1.17	1.06
Dibenzo(a,h)antraceno	0.86	3.55	1.26	0.92
Benzo(g,h,i)perileno	0.39	2.23	0.78	0.69
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.34	2.21	0.87	0.50



## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE

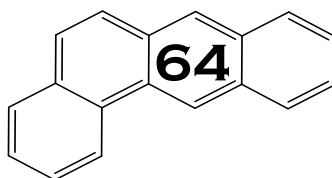
---

En la Tabla 14 se comparan las concentraciones medias de  $\Sigma$ PAHs de Pachuca, Hidalgo (México) con los resultados descritos para otras áreas geográficas. En México se han realizado diferentes estudios en los que las concentraciones medias obtenidas en la fase gaseosa son inferiores a las descritas en este trabajo, lo que se puede atribuir a diferencias en el número de poblaciones, movilidad vehicular y zonas industriales, que son las principales fuentes de PAHs en áreas urbanas (Saldarriaga-Noreña et al., 2015). En comparación con otros países, las concentraciones encontradas se encuentran en un intervalo similar en algunas áreas mientras que, en un caso, las concentraciones son más bajas.

**Tabla 14.** Comparación de la concentración de PAHs totales en Pachuca con otros estudios.

Región	País	[ $\Sigma$ PAHs] ng m <sup>-3</sup>	Fases	REF
Guadalajara	México	137.00/ 8.34	Gas/PM	Ojeda-Castillo et al. (2018)
Cuernavaca	México	24.00	PM <sub>2.5</sub>	Saldarriaga-Noreña et al. (2015)
Tabasco	México	210.16	Gas	Gamboa et al. (2008)
Chengdu	China	322.76/136.29	Gas/PM	Yang et al. (2018)
Madrid	España	13.83	Gas	Barrado et al. (2013)
Harbin	China	100.00/85.7	Gas/PM	Ma et al., (2010)
Pachuca	México	31.41	Gas/PM	Este trabajo

Los datos de los parámetros meteorológicos de las 16 semanas muestreadas y las concentraciones encontradas de cada PAHs, se analizaron mediante PCA los datos se muestra en la Tabla 15.



## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE

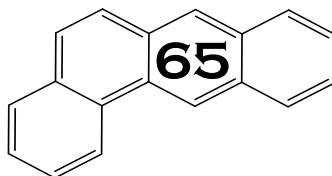
**Tabla 15.** Parámetros meteorológicos y concentraciones de los PAHs (ng m<sup>-3</sup>) obtenidas de 18 muestras colectadas de Octubre 2021 a Enero 2022.

Muestra	Temperatura °C	Presión (mbar)	PM <sub>10</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	PM <sub>2.5</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	SO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	NO (µg m <sup>-3</sup> )	CO (µg m <sup>-3</sup> )
S1	18	1013.2	35	11	5.36	56.14	70.36	691.92
S2	24	1012.5	24	10	7.87	83.25	59.05	321.51
S3	19	1009.1	48	11	15.96	41.90	72.33	512.16
S4	21	1009.5	31	11	10.57	31.81	169.76	578.27
S5	18	1015.6	25	5	5.37	42.31	54.15	317.39
S6	19	1016.6	25	9	8.04	50.25	69.10	363.52
S7	16	1028.1	18	5	8.21	65.10	61.62	263.61
S8	16	1013.2	11	6	2.69	56.68	10.12	295.21
S9	19	1014.2	30	13	5.34	56.15	60.16	561.54
S10	21	1010.5	45	17	10.58	79.59	97.99	625.15
S11	19	1016.6	18	6	8.04	44.22	115.59	469.06
S12	17	1015.9	48	17	16.18	54.88	53.09	460.17
S13	22	1011.2	48	15	13.19	55.41	137.31	981.38
S14	19	1018.3	8	5	2.68	52.16	16.36	234.92
S15	12	1019.6	6	2	5.50	65.86	38.73	445.84
S16	17	1021.0	35	15	8.13	54.26	82.58	486.19
S17	17	1018.8	29	11	24.34	38.54	44.37	603.48
S18	18	1014.6	25	7	13.42	44.87	162.31	669.39

Muestra	Flu	Fen	Ant	Pir	BaA	Cri	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP
S1	11.49	7.16	9.63	5.51	<LOD	0.87	<LOD	1.38	2.56	1.85	1.54	0.79
S2	18.11	12.29	8.22	5.03	2.26	4.95	1.32	2.88	1.51	1.62	0.81	1.12
S3	10.72	2.53	6.20	1.91	2.02	1.71	2.07	1.55	1.44	1.87	1.09	0.94
S4	17.95	9.52	10.90	4.26	0.83	2.78	0.90	0.82	<LOD	<LOD	0.39	1.31
S5	3.32	4.91	6.48	0.93	0.70	0.65	1.84	1.03	1.05	<LOD	0.42	0.73
S6	8.12	6.79	3.82	1.16	<LOD	2.19	0.93	2.01	<LOD	0.86	<LOD	0.65
S7	2.48	0.98	2.23	1.40	1.06	1.79	0.98	<LOD	0.89	0.98	<LOD	0.34
S8	2.14	4.90	3.88	0.76	<LOD	0.48	0.99	0.81	<LOD	<LOD	0.72	<LOD
S9	3.77	5.69	6.45	1.09	<LOD	2.01	1.28	<LOD	0.94	<LOD	<LOD	0.59
S10	15.13	7.64	10.06	4.51	2.36	2.20	2.47	1.84	0.82	1.65	0.92	2.21
S11	13.73	10.5	5.32	5.08	2.73	4.21	2.87	1.24	0.75	2.06	1.31	1.23
S12	3.09	0.83	1.65	2.90	2.80	2.69	2.48	1.65	1.30	3.55	2.08	1.27
S13	14.36	17.10	6.62	3.27	2.09	1.78	1.90	1.06	2.47	1.98	0.64	0.93
S14	7.40	3.28	6.45	0.98	2.01	2.18	1.12	1.01	0.96	1.24	<LOD	0.79
S15	1.04	2.01	2.81	0.62	<LOD	2.15	<LOD	<LOD	<LOD	0.87	<LOD	<LOD
S16	2.42	4.68	0.41	1.09	1.45	2.65	1.20	1.18	1.38	1.19	2.23	0.95
S17	2.76	5.85	4.67	1.40	1.08	0.64	2.87	<LOD	4.22	1.22	0.74	1.03
S18	3.75	3.68	0.19	1.25	<LOD	2.79	0.92	2.28	0.78	1.71	1.16	0.77

Fluoreno (Flu), Fenantreno (Fen), Antraceno (Ant), Pireno (Pyr), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (Cri), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Benzo(a)pireno (BaP), Dibenzo(a,h)antraceno (DahA), Benzo(g,h,i)perileno (BghiP), Indeno(1,2,3-cd)pirene (IcdP).

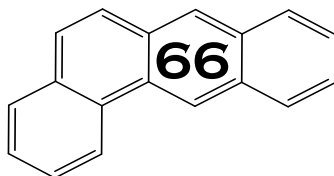


## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE

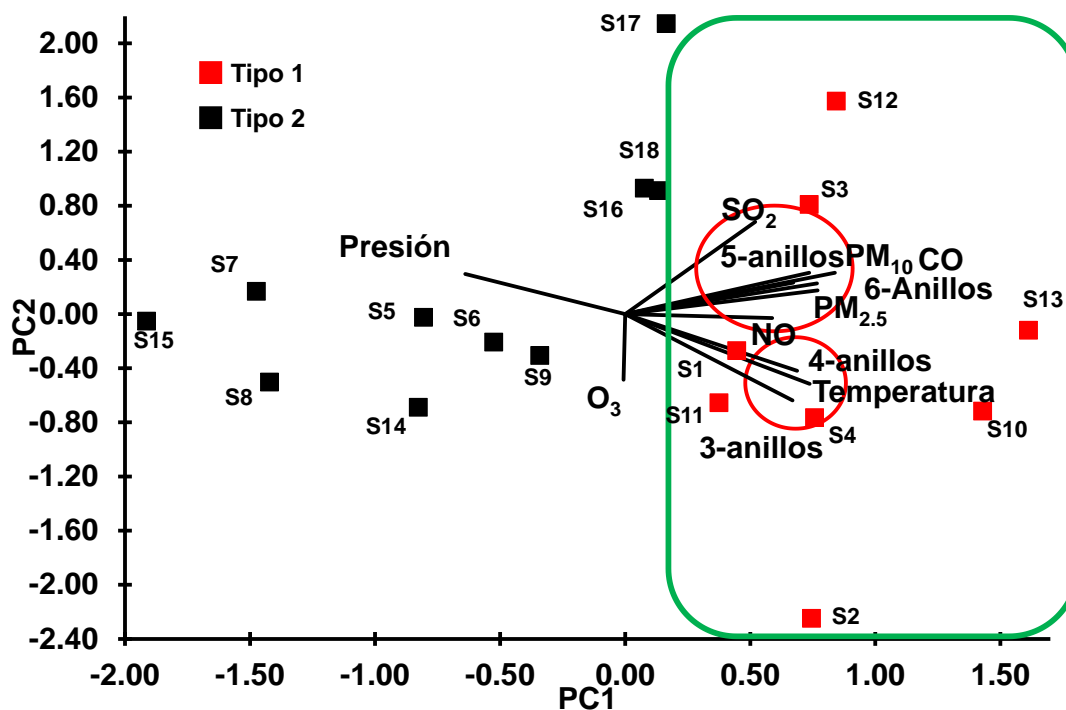
---

El análisis de datos se realizó mediante un análisis factorial y PCA. Los PAHs se agruparon por el número de anillos en su estructura. PC1 y PC2 tienen una contribución del 62.7%. La Figura 19 muestra las contribuciones y distribuciones de los dos componentes principales. Los PAHs de 3 y 4 anillos presentaron relación con la temperatura, ya que su concentración en la fase gaseosa aumentó con la temperatura (Li et al., 2006). En cuanto a los PAHs de 5 y 6 anillos, se observó una asociación con  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ , que ya ha sido descrita por otros análisis (Franco et al., 2015; Yang et al., 2018). Los contaminantes del aire NO, CO y  $SO_2$ , presentaron relación con el material particulado. Los PAHs pueden distribuirse en fase gaseosa o retenerse en partículas (Ojeda-Castillo et al., 2018).

Por otro lado, el análisis de muestras por PCA mostró la formación de dos grupos (Figura 19): el primero (Tipo 1) contenía las muestras que presentaron parámetros medios en niveles altos, con temperaturas de  $20.12^{\circ}C$ ,  $PM_{2.5}$  de  $12.25 \text{ ng m}^{-3}$ ,  $PM_{10}$  de  $37.12 \text{ ng m}^{-3}$  y  $\Sigma PAHs$  medios de  $46.28 \text{ ng m}^{-3}$ . Las muestras tipo 2 presentaron concentraciones medias de  $\Sigma PAHs$  de  $20.20 \text{ ng m}^{-3}$  y los demás parámetros en niveles bajos. Además, las muestras del grupo tipo 1 se recolectaron en los meses de octubre y diciembre, mientras que las muestras del grupo tipo 2 se recolectaron en noviembre y enero.

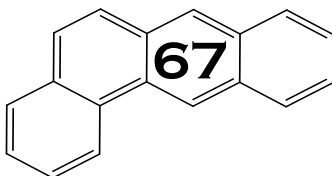


## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE



**Figura 19.** Gráfico en un plano las cargas de los dos principales componentes para las variables y puntuaciones de los dos nuevos componentes en el plano bidimensional.

La Figura 20 muestra las variaciones de las concentraciones y temperaturas de los PAHs en fase gaseosa durante el período de muestreo. Hay una tendencia a que las concentraciones de PAHs en fase gaseosa aumenten con la temperatura. Esta relación ya se ha descrito para el análisis del aire (Li et al., 2006).



## ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE

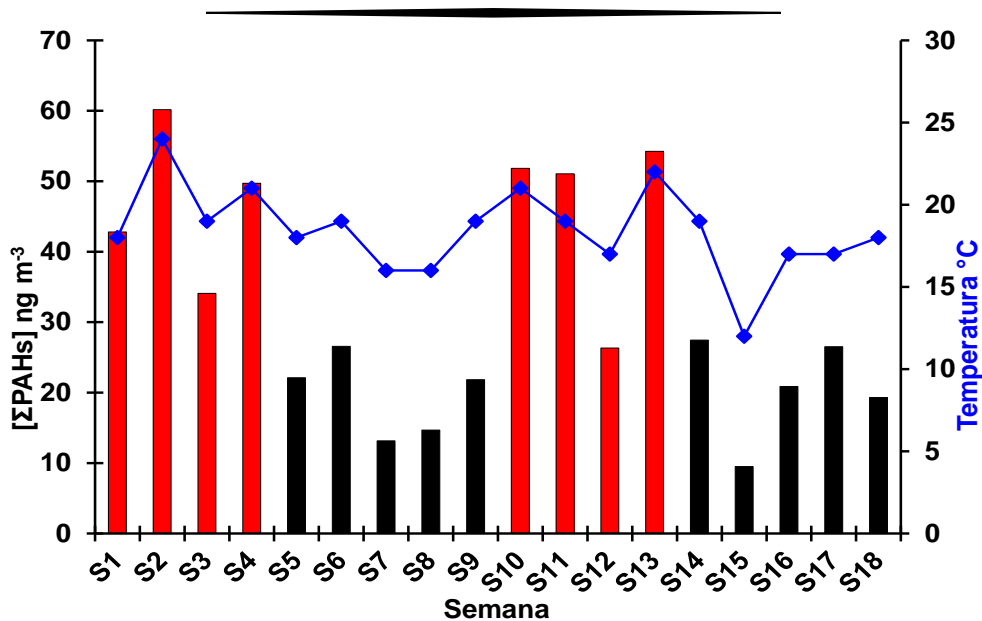
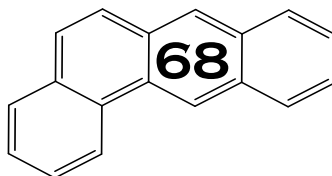


Figura 20. Variaciones de las concentraciones y temperaturas de los PAHs en fase gaseosa durante octubre de 2021 a enero de 2022.



# Conclusiones

## CONCLUSIONES

---

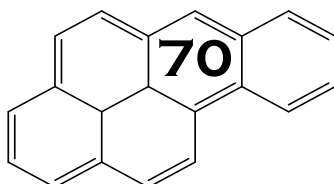
### 5. CONCLUSIONES

Se logró la optimización de las condiciones cromatográficas para la separación de los 12 PAHs contenidos en el material de referencia certificado EPA 525 PAH Mix B. La separación se realizó con la columna PAH, presentando buena resolución de las señales cromatográficas con un tiempo de análisis de 20 minutos. Las columnas C8 y amino al igual serían viables para la separación de PAHs, pero con un número menor de PAHs.

Se diseñó una metodología PT-SPE para la extracción de 12 PAHs utilizando como adsorbentes películas de poliestireno reciclado. Las películas se prepararon usando una metodología simple y rápida que contribuye al uso de material reciclado y de bajo costo. Las películas de poliestireno mostraron ser un adsorbente eficiente que permite su integración a un proceso de retención-elución de PAHs en agua. La metodología propuesta PT-SPE-HPLC-FLD permite la cuantificación de los PAHs en muestras de agua potable obteniendo LODs, precisión y exactitud adecuadas.

La metodología PT-SPE-HPLC-FLD es competitiva comparada con las metodologías oficiales emitidas por entidades reguladoras nacionales e internacionales. La metodología propuesta es robusta, eficiente y rápida que permite reducir el consumo de solvente y muestras.

Las espumas PUF-PS mostraron una capacidad eficiente para retener PAHs en muestras de aire, y permiten la retención-elución de PAHs lo que permite el desarrollo de una metodología HPLC-FLD útil para el análisis cuantitativo de PAHs en muestras de aire. Los resultados obtenidos del análisis de muestras de aire fueron evaluados por PCA y comparados con parámetros meteorológicos, encontrándose relación entre los PAHs de 3 y 4 anillos con



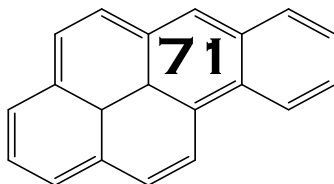


## CONCLUSIONES

---

la temperatura, mientras que los PAHs de 5 y 6 anillos se asociaron con PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub>. La metodología propuesta para el análisis de muestras de eficiente con un consumo reducido de solventes orgánicos.

El poliestireno reciclado es un material robusto que puede ser transformado en diversas morfologías para su integración en la preparación de la muestra en la retención de PAHs.



# REFERENCIAS

### 6. REFERENCIAS

**Adeniji, A. O.**, Okoh, O. O., y Okoh, A. I. (2018). Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons and their global trend of distribution in water and sediment: a review. In *Recent Insights in Petroleum Science and Engineering*, 393-428. Londres Reino Unido. InTech

**Adisa, A.**, Jimenez, A., Woodham, C., Anthony, K., Nguyen, T., y Saleh, M. A. (2015). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in dry tea. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 50(8), 552-559.

**Al-Alam, J.**, Lévy, M., Ba, H., Pham-Huu, C., y Millet, M. (2020). Passive air samplers based on ceramic adsorbent for monitoring of organochlorine pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in outdoor air. *Environmental Technology and Innovation*, 20, 101094.

**Barrado, A. I.**, García, S., Sevillano, M. L., Rodríguez, J. A., y Barrado, E. (2013). Vapor-phase concentrations of PAHs and their derivatives determined in a large city: Correlations with their atmospheric aerosol concentrations. *Chemosphere*, 93(9), 1678-1684.

**Barro, R.**, Regueiro, J., Llompart, M., y Garcia-Jares, C. (2009). Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Journal of Chromatography A*, 1216(3), 540-566.

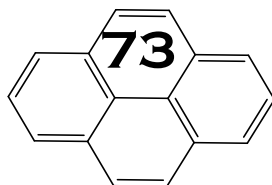
**Beiranvand, M.**, y Ghiasvand, A. (2020). Design and optimization of the VA-TV-SPME method for ultrasensitive determination of the PAHs in polluted water. *Talanta*, 212, 120809.

**Biswas, S.**, y Ghosh, B. (2014). Chrysene. In *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*. Elsevier, 959-962.

**Bojes, H. K.**, y Pope, P. G. (2007). Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 47, 288-295.

**Bzdusek, P. A.**, Christensen, E. R., Lee, C. M., Pakdeesusuk, U., y Freedman, D. L. (2006). PCB congeners and dechlorination in sediments of Lake Hartwell, South Carolina, determined from cores collected in 1987 and 1998. *Environmental Science & Technology*, 40(1), 109-119.

**Chang, Q.**, Wang, M., Zhang, G., Zang, X., Li, H., Zhang, S., y Wang, Z. (2020). Carbon nanospheres as solid-phase microextraction coating for the



## REFERENCIAS

---

extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water and soil samples. *Journal of Separation Science*, 43(13), 2594-2601.

**Chatzimitakos, T. G.**, y Stalikas, C. D. (2020). Sponges and sponge-like materials in sample preparation: a journey from past to present and into the future. *Molecules*, 25(16), 3673.

**Chen, L.**, Liu, J., Zeng, Q., Wang, H., Yu, A., Zhang, H., y Ding, L. (2009). Preparation of magnetic molecularly imprinted polymer for the separation of tetracycline antibiotics from egg and tissue samples. *Journal of Chromatography A*, 1216(18), 3710-3719.

**Cheng, C. N.**, Lai, J. H., Huang, M. Z., Oung, J. N., y Shiea, J. (2012). Analysis of polar components in crude oil by ambient mass spectrometry. *Crude Oil Emulsions, Composition Stability and Characterization*, 107-120. Londres. Reino Unido. InTech

**Christensen, J. H.**, Hansen, A. B., Mortensen, J., y Andersen, O. (2005). Characterization and matching of oil samples using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. *Analytical Chemistry*, 77(7), 2210-2217.

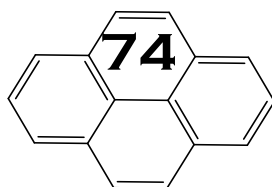
**Danyi, S.**, Brose, F., Brasseur, C., Schneider, Y. J., Larondelle, Y., Pussemier, L., y Scippo, M. L. (2009). Analysis of EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons in food supplements using high performance liquid chromatography coupled to an ultraviolet, diode array or fluorescence detector. *Analytica Chimica Acta*, 633(2), 293-299.

**Davenport, A. P.** (Ed.). (2005). Receptor binding techniques (Vol. 306). Springer Science & Business Media.

**de Almeida, G. N.**, de Sousa, L. M., Netto, A. D. P., y Cassella, R. J. (2007). Characterization of solid-phase extraction of Fe (III) by unloaded polyurethane foam as thiocyanate complex. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315(1), 63-69.

**De Perre, C.**, Le Ménach, K., Ibalot, F., Parlanti, E., y Budzinski, H. (2014). Development of solid-phase microextraction to study dissolved organic matter-Polycyclic aromatic hydrocarbon interactions in aquatic environment. *Analytica Chimica Acta*, 807, 51-60.

**Del Carlo, M.**, Di Marcello, M., Perugini, M., Ponzielli, V., Sergi, M., Mascini, M., y Compagnone, D. (2008). Electrochemical DNA biosensor for polycyclic aromatic hydrocarbon detection. *Microchimica Acta* 163, 163-169.



## REFERENCIAS

---

**Dong, C. D.**, Chen, C. F., y Chen, C. W. (2012). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial harbor sediments by GC-MS. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 9(6), 2175-2188.

**EPA. United States Environmental Protection Agency, (2020)** National Primary Drinking Water Regulations Ground Water and Drinking Water, <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations> (revisado Junio, 2022).

**Esfandiar, N.**, Suri, R., McKenzie y E.R., (2021). Simultaneous removal of multiple polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from urban stormwater using low-cost agricultural/industrial by products as sorbents. *Chemosphere* 274, 129812.

**Estellano, V. H.**, Pozo, K., Harner, T., Corsolini, S., y 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(1), 88-94.

**Fährnich, K. A.**, Pravda, M., y Guilbault, G. G. (2002). Immunochemical detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Analytical Letters*, 35(8), 1269-1300.

**Fan, J.**, Qi, M., Fu, R., y Qu, L. (2015). Performance of graphene sheets as stationary phase for capillary gas chromatographic separations. *Journal of Chromatography A*, 1399, 74-79.

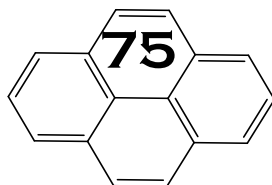
**Franco, C. F. J.**, de Mendonça Ochs, S., de Oliveira Grotz, L., de Almeida Furtado, L., y Netto, A. D. P. (2015). Simultaneous evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds in the atmosphere of Niterói City, RJ, Brazil. *Atmospheric Environment*, 106, 24-33.

**Gamboa, R. T.**, Gamboa, A. R., Bravo, A. H., y Ostrosky, W. P. (2008). Genotoxicity in child populations exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the air from Tabasco, Mexico. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 5(5), 349-355.

**Gehle K.**, (2009) Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) case studies in environmental medicine toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). 1-68.

**Harrison, R. M.**, Smith, D. J. T., y Luhana L. M. (1996) "Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK." *Environmental Science and Technology* 30: 825-832.

---



## REFERENCIAS

---

**Hatchett, D. W.**, Kodippili, G., Kinyanjui, J. M., Benincasa, F., y Sapochak, L. (2005). FTIR analysis of thermally processed PU foam. *Polymer Degradation and Stability*, 87(3), 555-561.

**He, F.**, y Liu, P. (2007). Solubility of acenaphthylene in different solvents between (278 and 323) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52(6), 2536-2537.

**Hodgeson, J. W.**, Bashe, W. J., y Baker, T. V. (1990). Method 550.1 Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water by liquid-solid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection. Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office Of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 45268, 1-22.

**Huang, K. J.**, Li, J., Liu, Y. M., y Wang, L. (2013a). Sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by HPLC coupled with SPE based on graphene functionalized with triethoxysilane. *Journal of Separation Science*, 36(4), 789-795.

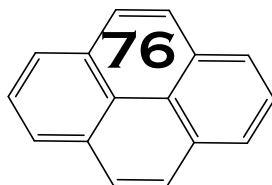
**Huang, Y.**, Wei, J., Song, J., Chen, M., y Luo, Y. (2013b). Determination of low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by high performance liquid chromatography with tandem fluorescence and diode-array detectors. *Chemosphere*, 92(8), 1010-1016.

**IARC, Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.** (2010). Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 92, 1.

**Ibarra, I. S.**, Rodriguez, J. A., Miranda, J. M., Vega, M., y Barrado, E. (2011). Magnetic solid phase extraction based on phenyl silica adsorbent for the determination of tetracyclines in milk samples by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 1218(16), 2196-2202.

**Ishizaki, A.**, Saito, K., Hanioka, N., Narimatsu, S., y Kataoka, H. (2010). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in food samples by automated on-line in-tube solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography-fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 1217(35), 5555-5563.

**Jalili, V.**, Barkhordari, A., y Ghiasvand, A. (2020). Solid-phase microextraction technique for sampling and preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons: A review. *Microchemical Journal*, 157, 104967.



## REFERENCIAS

---

**Kalantari, M.**, Zhang, J., Liu, Y., y Yu, C. (2019). Dendritic mesoporous carbon nanoparticles for ultrahigh and fast adsorption of anthracene. *Chemosphere*, 215, 716-724.

**Kavouras, I. G.**, DuBois, D. W., Nikolich, G., y Etyemezian, V. (2015). Monitoring, source identification and health risks of air toxics in Albuquerque, New Mexico, USA. *Aerosol and Air Quality Research*, 15(2), 556-571.

**Keyte, I. J.**, Harrison, R. M., y Lammel, G. (2013). Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-a review. *Chemical Society Reviews*, 42(24), 9333-9391.

**Kim, K. H.**, Jahan, S. A., Kabir, E., y Brown, R. J. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, 60, 71-80.

**Kim, W. K.**, Lee, S. K., Park, J. W., Choi, K., Cargo, J., Schlenk, D., y Jung, J. (2014). Integration of multi-level biomarker responses to cadmium and benzo[k]fluoranthene in the pale chub (*Zacco platypus*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 110, 121-128.

**Krüger, O.**, Christoph, G., Kalbe, U., y Berger, W. (2011). Comparison of stir bar sorptive extraction (SBSE) and liquid-liquid extraction (LLE) for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in complex aqueous matrices. *Talanta*, 85(3), 1428-1434.

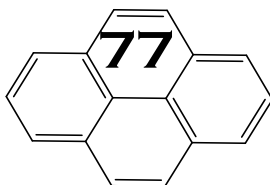
**Krupadam, R. J.**, Bhagat, B., y Khan, M. S. (2010). Highly sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air dust by gas chromatography-mass spectrometry after molecularly imprinted polymer extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(7), 3097-3106.

**Kumar, B.**, Verma, V. K., Gaur, R., Kumar, S., Sharma, C. S., y Akolkar, A. B. (2014). Validation of HPLC method for determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in waste water and sediments. *Advances in Applied Science Research*, 5, 201-209.

**Kumar, S.**, Negi, S., y Maiti, P. (2017). Biological and analytical techniques used for detection of polyaromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(33), 25810-25827.

**Kuppusamy, S.**, Thavamani, P., Megharaj, M., y Naidu, R. (2016). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by novel bacterial consortia tolerant to diverse physical settings - Assessments in liquid and slurry-phase systems. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 108, 149-157.

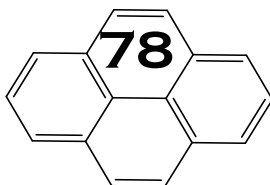
---



## REFERENCIAS

---

- Kwietniewski, L.** (2010). The effect of the chain length of bonded phase on retention of aromatic solutes in RP LC with pure water as mobile phase. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 33(20), 1854-1870.
- Lawal, A. T.** (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *Cogent Environmental Science*, 3(1), 1339841.
- Lazarov, B.**, Swinnen, R., Spruyt, M., Goelen, E., Stranger, M., Desmet, G., y Wauters, E. (2013). Optimisation steps of an innovative air sampling method for semi volatile organic compounds. *Atmospheric Environment*, 79, 780-786.
- Li, G.**, y Ho Row, K. (2018). Ionic liquid based on imidazolium cation to modify functional materials on separation of active compounds. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 41(15-16), 937-948.
- Li, J.**, Zhang, G., Li, X. D., Qi, S. H., Liu, G. Q., y Peng, X. Z. (2006). Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China. *Science of the Total Environment*, 355(1-3), 145-155.
- Li, M.**, Qiang, X., Xu, W., y Zhang, H. (2015). Synthesis, characterization and application of AFC-based waterborne polyurethane. *Progress in Organic Coatings*, 84, 35-41.
- Li, Y.**, Wang, Y., Zhang, J., y Sun, C. (2012). Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in water using fluorinated polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(7), 4345-4353.
- Liu, K.**, Han, W., Pan, W. P., y Riley, J. T. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from a coal-fired pilot FBC system. *Journal of Hazardous Materials*, 84(2-3), 175-188.
- Liu, L. Y.**, Kukučka, P., Venier, M., Salamova, A., Klánová, J., y Hites, R. A. (2014). Differences in spatiotemporal variations of atmospheric PAH levels between North America and Europe: Data from two air monitoring projects. *Environment International*, 64, 48-55.
- Lopez-Avila, V.**, Young, R., Benedicto, J., Ho, P., Kim, R., y Beckert, W. F. (1995). Extraction of organic pollutants from solid samples using microwave energy. *Analytical Chemistry*, 67(13), 2096-2102.
- Luo, Y. B.**, Chen, X. J., Zhang, H. F., Jiang, X. Y., Li, X., Li, X. Y., y Hou, H. W. (2016). Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and tobacco-specific N-nitrosamines in mainstream cigarette smoke using





## REFERENCIAS

---

in-pipette-tip solid-phase extraction and on-line gel permeation chromatography-gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1460, 16-23.

**Ma, W. L.**, Li, Y. F., Qi, H., Sun, D. Z., Liu, L. Y., y Wang, D. G. (2010). Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to a northeastern urban city, China. *Chemosphere*, 79(4), 441-447.

**Mallick, S.** (2019). Biodegradation of acenaphthene by *Sphingobacterium* sp. strain RTSB involving trans-3-carboxy-2-hydroxybenzylidenepyruvic acid as a metabolite. *Chemosphere*, 219, 748-755.

**Manousi, N.**, y Zachariadis, G. A. (2020). Recent advances in the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples. *Molecules*, 25(9), 2182.

**Mas, S.**, de Juan, A., Tauler, R., Olivieri, A. C., y Escandar, G. M. (2010). Application of chemometric methods to environmental analysis of organic pollutants: a review. *Talanta*, 80(3), 1052-1067.

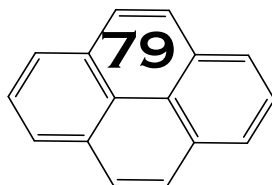
**Mateos, R.**, Vera-López, S., Saz, M., Díez-Pascual, A. M., y San Andrés, M. P. (2019). Graphene/sepiolite mixtures as dispersive solid-phase extraction sorbents for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater using surfactant aqueous solutions for desorption. *Journal of Chromatography A*, 1596, 30-40.

**Mojiri, A.**, Zhou, J. L., Ohashi, A., Ozaki, N., y Kindaichi, T. (2019). Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Science of the Total Environment*, 696, 133971.

**Moradi, E.**, Ebrahimzadeh, H., y Mehrani, Z., (2019). Electrospun acrylonitrile butadiene styrene nanofiber film as an efficient nanosorbent for head space thin film microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water and urine samples. *Talanta* 205, 120080.

**Ncube, S.**, Madikizela, L., Cukrowska, E., y Chimuka, L. (2018). Recent advances in the adsorbents for isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from environmental sample solutions. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 99, 101-116.

**Nolvachai, Y.**, Kulsing, C., Hawes, C. S., Batten, S. R., Turner, D. R., y Marriott, P. J. (2017). Selectivity differences of coordination compound stationary phases for polyaromatic hydrocarbons and polar analytes in gas and liquid phases. *Journal of Chromatography A*, 1500, 167-171.



## REFERENCIAS

---

**Ojeda-Castillo, V.**, López-López, A., Hernández-Mena, L., Murillo-Tovar, M. A., Díaz-Torres, J. D. J., Hernández-Paniagua, I. Y., y León-Becerril, E. (2018). Atmospheric distribution of PAHs and quinones in the gas and PM1 phases in the Guadalajara Metropolitan Area, Mexico: Sources and health risk. *Atmosphere*, 9(4), 137.

**Okparanma, R. N.**, y Mouazen, A. M. (2013). Determination of total petroleum hydrocarbon (TPH) and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in soils: a review of spectroscopic and nonspectroscopic techniques. *Applied Spectroscopy Reviews*, 48(6), 458-486.

**Olatunji, O. S.**, Fatoki, O. S., Opeolu, B. O., y Ximba, B. J. (2014). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons [PAHs] in processed meat products using gas chromatography-Flame ionization detector. *Food Chemistry*, 156, 296-300.

**Pandey, S. K.**, Kim, K. H., y Brown, R. J. (2011). A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(11), 1716-1739.

**Paolini, V.**, Guerriero, E., Bacaloni, A., Rotatori, M., Benedetti, P., y Mosca, S. (2016). Simultaneous sampling of vapor and particle-phase carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons on functionalized glass fiber filters. *Aerosol and Air Quality Research*, 16(1), 175-183.

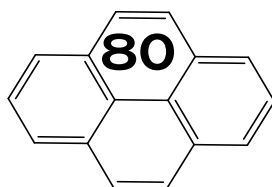
**Park, J. S.**, Wade, T. L., y Sweet, S. (2001). Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment*, 35(19), 3241-3249.

**Parnis, J. M.**, Eng, A., Mackay, D., y Harner, T. (2016). Characterizing PUF disk passive air samplers for alkyl-substituted PAHs: measured and modelled PUF-AIR partition coefficients with COSMO-RS. *Chemosphere*, 145, 360-364.

**Parr, R.G.**, Szentpály, L.V., y Liu, S., (1999). Electrophilicity index. *Journal of the American Chemical Society*, 121(9), 1922-1924.

**Pavlova, A.**, y Ivanova, R. (2003). Determination of petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge from wastewater treatment basins. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(2), 319-323.

**Pogorzelec, M.**, y Piekarska, K. (2018). Application of semipermeable membrane devices for long-term monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons at various stages of drinking water treatment. *Science of the Total Environment*, 631, 1431-1439.



## REFERENCIAS

---

**Polissar, A. V.**, Hopke, P. K., y Poirot, R. L. (2001). Atmospheric aerosol over Vermont: chemical composition and sources. *Environmental Science & Technology*, 35(23), 4604-4621.

**Poole, C. F.** (Ed.). (2019). *Liquid-Phase Extraction*. Massachusetts, Estados Unidos Elsevier.

**Poster, D. L.**, Schantz, M. M., Sander, L. C., y Wise, S. A. (2006). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(4), 859-881.

**Pozzoli, L.**, Gilardoni, S., Perrone, M. G., De Gennaro, G., De Rienzo, M., y Vione, D. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: Monitoring, sources, sinks and fate. I: Monitoring and sources. *Annali di Chimica: Journal of Analytical, Environmental and Cultural Heritage Chemistry*, 94(1-2), 17-33.

**Purcaro, G.**, Moret, S., y Conte, L. S. (2008). Rapid SPE-HPLC determination of the 16 European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in olive oils. *Journal of Separation Science*, 31(22), 3936-3944.

**Ramesh, A.**, Walker, S. A., Hood, D. B., Guillén, M. D., Schneider, K., y Weyand, E. H. (2004). Bioavailability and risk assessment of orally ingested polycyclic aromatic hydrocarbons. *International Journal of Toxicology*, 23, 301-333.

**Ríos-Gómez, J.**, Lucena, R., y Cárdenas, S. (2017). Paper supported polystyrene membranes for thin film microextraction. *Microchemical Journal*, 133, 90-95.

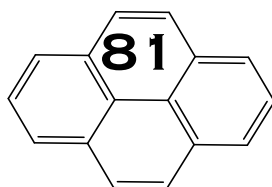
**Rosas, I.**, Carranza, G., Nava, Y., y Larqué, A., 2008. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. <http://sinaica.inecc.gob.mx/> (revisado 15 de febrero 2022)

**Sajid, M.**, Nazal, M. K., y Ihsanullah, I. (2021). Novel materials for dispersive (micro) solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1141, 246-262.

**Saldarriaga-Noreña, H.**, López-Márquez, R., Murillo-Tovar, M., Hernández-Mena, L., Ospina-Noreña, E., Sánchez-Salinas, E., y 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(9), 1259-1270.

**Santos, F. J.**, y Galceran, M. T. (2002). The application of gas chromatography to environmental analysis. *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, 21, 672-685.

---



## REFERENCIAS

---

**Seidi, S.**, Tajik, M., Baharfar, M., y Rezazadeh, M. (2019). Micro solid-phase extraction (pipette tip and spin column) and thin film solid-phase microextraction: Miniaturized concepts for chromatographic analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118, 810-827.

**Shabeer, T. P.**, Saha, A., Gajbhiye, V. T., y Gupta, S. (2013). Optimization and validation of LLE/HPLC-DAD method to determine the residues of selected PAHs in surface water. *International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology*, 6(2), 241-248.

**Shahriman, M. S.**, Ramachandran, M. R., Zain, N. N. M., Mohamad, S., Manan, N. S. A., y Yaman, S. M. (2018). Polyaniline-dicationic ionic liquid coated with magnetic nanoparticles composite for magnetic solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. *Talanta*, 178, 211-221.

**Sharma, A.**, y Lee, B. K. (2015). Adsorptive/photo-catalytic process for naphthalene removal from aqueous media using in-situ nickel doped titanium nanocomposite. *Journal of Environmental Management*, 155, 114-122.

**Simpson, N. J.** (2000). *Solid-phase extraction: principles, techniques, and applications*. Nueva York, Estados Unidos. CRC press.

**Singh, K. P.**, Malik, A., Singh, V. K., y Sinha, S. (2006). Multi-way data analysis of soils irrigated with wastewater-A case study. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 83(1), 1-12.

**Skoog, D. A.**, West, D. M., y Holler, J. (2020). *Fundamentos de química analítica*. Volumen 2. Reverté.

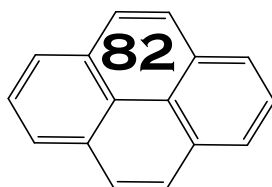
**Soceanu, A.**, Dobrinás, S., y Popescu, V. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons in romanian baby foods and fruits. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 36(4), 364-375.

**Soonthornnonda, P.**, y Christensen, E. R. (2008). Source apportionment of pollutants and flows of combined sewer wastewater. *Water Research*, 42(8-9), 1989-1998.

**SSA-Secretaría de Salud de México.** (2019) Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-127-SSA1-2017, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua.

**Stevenson, P. G.**, Kayillo, S., Dennis, G. R., y Shalliker, R. A. (2007). Effects of  $\pi$ - $\pi$  Interactions on the Separation of PAHs on Phenyl-Type Stationary Phases. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 31(3), 324-347.

---



## REFERENCIAS

---

**Strandberg, B.**, Julander, A., Sjöström, M., Lewné, M., Akdeva, H. K., y Bigert, C. (2018). Evaluation of polyurethane foam passive air sampler (PUF) as a tool for occupational PAH measurements. *Chemosphere*, 190, 35-42.

**Strandberg, B.**, Österman, C., Koca Akdeva, H., Moldanová, J., y Langer, S. (2020). The use of polyurethane foam (PUF) passive air samplers in exposure studies to PAHs in Swedish seafarers. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 42(2), 448-459.

**Stuppner, S.**, Hussain, S., Märk, B., Gjerde, D., Rainer, M., Jakschitz, T., y Bonn, G. K. (2020). An automated preloaded pipet tip SPE method for the accurate quantification of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons from tea. *Analytical Methods*, 12, 1827-1833.

**Sun, H.**, Feng, J., Han, S., Ji, X., Li, C., Feng, J., y Sun, M. (2021). Recent advances in micro-and nanomaterial-based adsorbents for pipette-tip solid-phase extraction. *Microchimica Acta*, 188(6), 1-24.

**Titato, G. M.**, y Lanças, F. M. (2005). Comparison between different extraction (LLE and SPE) and determination (HPLC and Capillary-LC) techniques in the analysis of selected PAHs in water samples. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 28(19), 3045-3056.

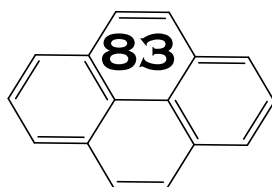
**Titato, G. M.**, y Lanças, F. M. (2006). Optimization and validation of HPLC-UV-DAD and HPLC-APCI-MS methodologies for the determination of selected PAHs in water samples. *Journal of Chromatographic Science*, 44(1), 35-40.

**Tsapakis, M.**, y Stephanou, E. G. (2005). Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environmental Pollution*, 133(1), 147-156.

**Vaccaro, S.**, Sobiecka, E., Contini, S., Locoro, G., Free, G., y Gawlik, B. M. (2007). The application of positive matrix factorization in the analysis, characterisation and detection of contaminated soils. *Chemosphere*, 69(7), 1055-1063.

**Van Emon, J. M.**, y Gerlach, C. L. (1998). Environmental monitoring and human exposure assessment using immunochemical techniques. *Journal of Microbiological Methods*, 32(2), 121-131.

**Velzeboer, I.**, Kwadijk, C. J. A. F., y Koelmans, A. A. (2014). Strong sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes. *Environmental Science & Technology*, 48(9), 4869-4876.



## REFERENCIAS

---

**Wang, J.**, Liu, X., Liu, G., Zhang, Z., Wu, H., Cui, B., y Zhang, W. (2019). Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 173, 331-338.

**Wauters, E.**, Van Caeter, P., Desmet, G., David, F., Devos, C., y Sandra, P. (2008). Improved accuracy in the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air using 24 h sampling on a mixed bed followed by thermal desorption capillary gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1190(1-2), 286-293.

**Yang, J.**, Xu, W., y Cheng, H. (2018). Seasonal variations and sources of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chengdu, China. *Atmosphere*, 9(2), 63.

**Yang, J.**, Li, S., Jiang, H., Su, C., Shao, Y., Gao, Y., y Li, J. (2019). Preparation of recycled graphite/expanded polystyrene by a facile solvent dissolution method. *Journal of Materials Science*, 54(2), 1197-1204.

**Yuan, L. M.**, Ren, C. X., Li, L., Ai, P., Yan, Z. H., Zi, M., y Li, Z. Y. (2006). Single-walled carbon nanotubes used as stationary phase in GC. *Analytical Chemistry*, 78(18), 6384-6390.

**Zeinali, M.**, Jaleh, B., Vaziri, M. R., y Omidvar, A. (2019). Study of nonlinear optical properties of TiO<sub>2</sub>-polystyrene nanocomposite films. *Quantum Electronics*, 49(10), 951.

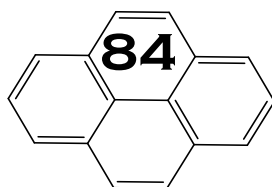
**Zelinkova, Z.**, y Wenzl, T. (2015). The occurrence of 16 EPA PAHs in food-a review. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35, 248-284.

**Zhang, Q.**, Liu, P., Li, S., Zhang, X., y Chen, M. (2020). Progress in the analytical research methods of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 43(13-14), 425-444.

**Zhang, Y.**, Zhao, Y. G., Chen, W. S., Cheng, H. L., Zeng, X. Q., y Zhu, Y. (2018). Three-dimensional ionic liquid-ferrite functionalized graphene oxide nanocomposite for pipette-tip solid phase extraction of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in human blood sample. *Journal of Chromatography A*, 1552, 1-9.

**Zhao, W.**, Zhang, C., Yan, Z., Zhou, Y., Li, J., Xie, Y. y Li, F. (2017). Preparation, characterization, and performance evaluation of UiO-66 analogues as stationary phase in HPLC for the separation of substituted benzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Plos One*, 12(6), 0178513.

**Zhou, D. B.**, Sheng, X., Han, F., Hu, Y. Y., Ding, L., L, Y. L., y Zheng, P. (2018). Magnetic solid-phase extraction based on [60] fullerene functionalization of



## REFERENCIAS

---

magnetic nanoparticles for the determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in tea samples. *Journal of Chromatography A*, 1578, 53-60.

**Zhou, J.**, Wang, T., Huang, Y., Mao, T., y Zhong, N. (2005). Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and suburban sites of Beijing, China. *Chemosphere*, 61 (6), 792-799.