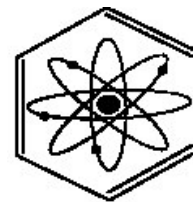




UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA



**“DISEÑO DE UN MÉTODO PARA LA EXTRACCIÓN Y
CUANTIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS (HAP) SOLUBULIZADOS EN AGUA MEDIANTE EL USO
DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADA EN QUÍMICA**

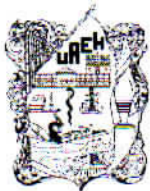
PRESENTA

JESSICA RAMÍREZ CARREÓN

ASESORES

DRA. GABRIELA A. VÁZQUEZ RODRÍGUEZ

DRA. ARACELI CASTAÑEDA OVANDO

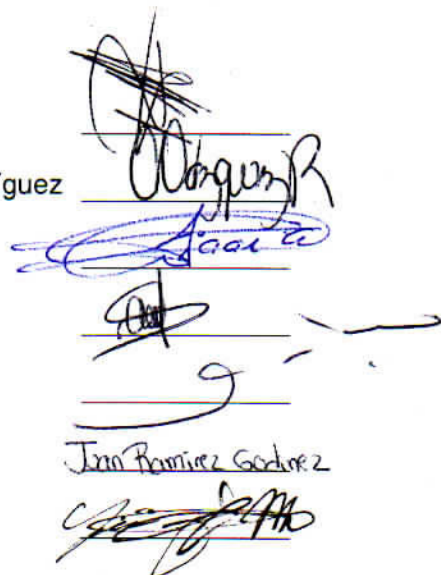


M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la pasante de Licenciatura en Química **Jessica Ramírez Carreón**, quien presenta el trabajo de titulación **"Diseño de un método para la extracción y cuantificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) solubilizados en agua"** después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

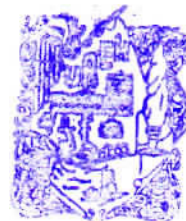
- PRESIDENTE: Dra. Rosa Icela Beltran Hernández
- PRIMER VOCAL: Dra. Gabriela Alejandra Vázquez Rodríguez
- SEGUNDO VOCAL: Dr. Gian Arturo Álvarez Romero
- TERCER VOCAL: Dra. Araceli Castañeda Ovando
- SECRETARIO: Dra. Elizabeth Contreras López
- PRIMER SUPLENTE: M.C. Juan Ramírez Godínez
- SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Simplicio González Montiel



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

ATENTAMENTE
"Amor, Orden y Progreso"
 Mineral de la Reforma, Hidalgo a 21 de septiembre de 2015.


 Dra. Susana Rojas Lima
 Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
 Área Académica de Química

Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts. 2200 y 2201, Fax 6502
 aaq_icbi@uaeh.edu.mx



Jessica Ramírez Carreón agradece al Concejo Nacional de la Ciencia y la Tecnología por el financiamiento otorgado para la realización de este proyecto.

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Fisicoquímica II de Química en Alimentos y en el Laboratorio 10 del Área Académica de Química de nuestra Universidad.

Durante el desarrollo del trabajo, este fue presentado en el XXXVI Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia de en Ingeniería Química (AMIDIQ)

“Extracción y cuantificación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAP) en agua mediante el uso de partículas magnéticas”
Cancún, Quintana Roo. Mayo 2015

DEDICATORIAS

“Un hombre del pueblo de Neguá, en la costa de Colombia, pudo subir al alto cielo. A la vuelta, contó. Dijo que había contemplado, desde allá arriba, la vida humana. Y dijo que somos un mar de fueguitos. El mundo es eso -reveló- un montón de gente, un mar de fueguitos. Cada persona brilla con luz propia entre todas las demás. No hay dos fuegos iguales. Hay fuegos grandes y fuegos chicos y fuegos de todos los colores. Hay gente de fuego sereno, que ni se entera del viento, y gente de fuego loco, que llena el aire de chispas. Algunos fuegos, fuegos bobos, no alumbran ni queman; pero otros arden la vida con tantas ganas que no se puede mirarlos sin parpadear, y quien se acerca, se enciende”.

Eduardo Galeano

A todos los fuegos inspiradores que a lo largo de este camino han encendido mi amor por la ciencia.

AGRADECIMIENTOS

A la UAEH, por la oportunidad de formarme en un programa educativo de calidad, con una plantilla docente inmejorable. Y por todo el apoyo y las oportunidades de crecimiento profesional y personal de las que tuve el privilegio de formar parte.

A todos los profesores que comparten sus conocimientos con pasión y compromiso, con los que tuve la fortuna de tomar clases.

A mis asesoras, Dra. Gaby y Dra. Araceli, gracias por todo el apoyo y la disposición que siempre mostraron en la elaboración de este proyecto. Por su tiempo y conocimientos.

A mis sinodales, por tomarse el tiempo de leer mi tesis y por sus enriquecedoras aportaciones.

A mi compañera de laboratorio, Joyce, por compartir su experiencia y conocimientos conmigo, y hacer amenas las tardes-noches en el laboratorio.

A todas las personas que, de alguna u otra forma, me apoyaron durante la realización de este trabajo.

A mis amigos, por siempre estar.

A mi mamá, gracias por tu incansable e incondicional confianza y apoyo en todo lo que se me ocurre hacer. Y a mi familia, por impulsarme y cuidar de mí siempre.

RESUMEN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son contaminantes prioritarios debido a su toxicidad y persistencia en el ambiente. Aunque poseen una baja solubilidad en agua (del orden de ng/L), son contaminantes encontrados comúnmente en el medio acuático, por lo que es necesario contar con técnicas de pre-concentración que permitan su determinación. En el presente trabajo se realizó una microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME, por sus siglas en inglés) acoplada a una microextracción en fase sólida (μ -SPE, por sus siglas en inglés) utilizando como soporte partículas magnéticas de hierro hidrófobas y realizando la cuantificación por cromatografía de gases acoplada a un detector de ionización de llama (GC-FID). Todas las pruebas se realizaron con al antraceno como HAP de referencia debido a que presenta mayor solubilidad en agua que los HAP con más anillos aromáticos en su estructura. El acoplamiento de las técnicas empleadas ofrece como ventajas el uso mínimo de disolventes orgánicos no halogenados, la utilización de un soporte de fácil obtención y bajo costo para la extracción en fase sólida, además de un tiempo de análisis corto. Los límites de detección y cuantificación obtenidos fueron de 0.43 y 0.51 mg/L, respectivamente. Se encontró linealidad entre los 0.51 y 5 mg/L, mientras que los porcentajes de recuperación de HAP obtenidos se encuentran entre el 60 y el 86%; los valores más altos están dentro del intervalo aceptado por la AOAC (Association of Official Analytical Chemists) para analitos que se encuentran en concentraciones de hasta 100 μ g/L (80-110%). Además, todos los porcentajes de recuperación están en el intervalo admitido para analitos en concentraciones inferiores a 10 μ g/L (60-115%; AOAC, 2012), lo que le da validez al método propuesto para la determinación de HAP en muestras de agua.

CONTENIDO

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	v
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	3
2.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)	3
2.2. Técnicas para la determinación de HAP	6
2.3. Nanopartículas de óxidos de hierro	9
2.3.1. Propiedades adsorbentes de los óxidos de hierro	11
2.3.2. Síntesis de óxidos de hierro	12
2.3.3. Caracterización de las nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro	14
2.3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)	14
2.3.3.2. Espectroscopia Raman	14
2.3.3.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	15
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	16
4. JUSTIFICACIÓN	16
5. OBJETIVOS	17
5.1. Objetivo general	17
5.2. Objetivos específicos	17
6. MATERIALES Y MÉTODOS	18
6.1. Síntesis y funcionalización de las ferritas	18
6.1.1. Síntesis	18
6.1.2. Funcionalización	18
6.2. Caracterización de las ferritas	20
6.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	20
6.2.2. Espectroscopia Raman	20
6.2.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	20
6.3. Pruebas de adsorción	21
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
7.1. Síntesis y funcionalización de las ferritas	23
7.2. Caracterización de las ferritas	25
7.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	25
7.2.2. Espectroscopia Raman	28
7.2.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	29
7.3. Pruebas de adsorción	32
7.3.1. Curva de calibración	32
7.3.2. Porcentajes de extracción	33
8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	39
9. REFERENCIAS	40

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AEU	Agua de esorrentía urbana
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
BghiPy	Benzo[g,h,i]perileno
cm⁻¹	Número de onda
CoKα1	Radiación de cobalto
DahA	Dibenzo(a,h)antraceno
%DER	Desviación estándar relativa
DLLME	<i>Dispersive liquid-liquid microextraction</i>
D μ-SPE	<i>Dispersive micro solid phase extraction</i>
DRX	Difracción de rayos X
EM	Espectrometría de masas
EDS	<i>Energy dispersive spectrometer</i>
emu/g	Unidades electromagnéticas por gramo
FID	<i>Flame ionization detector</i>
Fe₃O₄	Magnetita
γ-Fe₂O₃	Maghemita
GC	<i>Gas chromatography</i>
GC-FID	<i>Gas chromatography with flame ionization detector</i>
GC-MS	<i>Gas chromatography coupled with mass spectrometry</i>
HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
HPLC-FLD	<i>High performance liquid chromatography with fluorescence detector</i>
LLE	<i>Liquid-liquid extraction</i>
LOD	<i>Limit of detection</i>
LPME	<i>Liquid-phase microextraction</i>
MCM-41	Mobil crystalline material no. 41

MEB	Microscopia electrónica de barrido
MS	Mass Spectrometry
MWCNT	<i>Multi-walled carbon nanotubes</i>
Naft	Naftaleno
rad	Radianes
rpm	Revoluciones por minuto
SPE	<i>Solid phase extraction</i>
TEOS	<i>Tetraethylorthosilicate</i>
TEPO	<i>Triethylphosphine oxide</i>
UPLC-UV	<i>Ultra performance liquid chromatography</i>
USEPA	United States Protection Agency
UV	Radiación ultravioleta
Wt %	Porcentaje en peso

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Principales características de los métodos de síntesis de óxidos de hierro más empleados en fase líquida y gaseosa	14
Tabla 6.1 Condiciones de síntesis de las ferritas	20
Tabla 7.1 Estimación de los tamaños de partícula mediante la ecuación de Debye- Scherrer	28
Tabla 7.2 Principales bandas de vibración Raman de la magnetita y maghemita sintetizadas comparadas con las reportadas en la literatura	30
Tabla 7.3 Parámetros de regresión lineal de la curva de calibración	34
Tabla 7.4 Alturas del pico del antraceno obtenido por GC en cloroformo y acetonitrilo	35
Tabla 7.5 Porcentajes de extracción, desorción y %DER para 10 y 1 mg/L de antraceno	35
Tabla 7.6 Porcentajes de extracción y %DER en la prueba con agua sintética	37
Tabla 7.7 Porcentajes de extracción de las ferritas obtenidos en las pruebas de adsorción	37
Tabla 7.8 Comparación de % extracción, LOD y %DER para la extracción de antraceno en muestras acuosas por diferentes técnicas	38

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 2.1 Estructuras químicas de los 16 HAP considerados por la USEPA	6
Ilustración 2.2 Funcionalización de una partícula de óxido de hierro (N)	11
Ilustración 2.3 Representación esquemática para los sitios octaédricos y tetraédricos no equivalentes en la estructura de la maghemita	12
Ilustración 2.4 Fuerzas de cohesión en un sólido en un sólido y en un sólido con moléculas adsorbidas	12
Ilustración 6.1 Estructura química del 3-cloropropil-trietoxisilano	19

Ilustración 7.1 Difractogramas de las ferritas sintetizadas por coprecipitación (azul) comparadas con el patrón de difracción estándar de la maghemita y magnetita (rojo)	27
Ilustración 7.2 Composición elemental de las ferritas sintetizadas	31
Ilustración 7.3 Micrografía de las ferritas magnéticas	32

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son compuestos orgánicos formados por dos o más anillos aromáticos fusionados que contienen átomos de carbono e hidrógeno. Se liberan al medio ambiente principalmente por la combustión incompleta de materia orgánica, de manera que son contaminantes típicos de la superficie de carreteras y estacionamientos concurridos, por lo que afectan la calidad del agua de escorrentía urbana (AEU). Aunque existen más de 100 especies de HAP, sólo se consideran 16 en la lista de contaminantes prioritarios de la Ley de Agua Limpia de la Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE. UU. (USEPA, por sus siglas en inglés) debido a su baja biodegradabilidad y a que se les asocia una posible actividad cancerígena. Con el fin de evaluar la factibilidad del reúso del AEU, es necesario determinar los niveles de HAP que se encuentren en ella; no obstante, como estos compuestos presentan solubilidades en agua del orden de ng/L, se requieren técnicas analíticas que incluyan pasos de preconcentración y separación que garanticen la selectividad y sensibilidad apropiadas para su cuantificación.

Las técnicas empleadas comúnmente para la determinación de HAP son la extracción líquido-líquido, o bien, la extracción en fase sólida; sin embargo, en la primera se utilizan grandes volúmenes de disolventes halogenados y la segunda requiere el reemplazo continuo de los cartuchos de extracción. Además, ambas técnicas requieren un tiempo de análisis considerable. El acoplamiento de varias técnicas de extracción representa una solución para algunas de las desventajas de las técnicas mencionadas. Por ejemplo, el uso de partículas magnéticas hidrófobas como soporte en la extracción sólida permite su fácil manipulación a través del uso de un imán, lo que permite realizar la separación de fases utilizando solventes orgánicos no polares en la DLLME. En particular, las ferritas exhiben propiedades fisicoquímicas peculiares, tales como tamaño de partícula, morfología, baja toxicidad y una superficie específica de hasta 100 m²/g que las convierte en adsorbentes eficaces para una amplia gama de iones disueltos, moléculas y gases. Así mismo, su síntesis es sencilla y económica. Por tal

motivo, el objetivo de esta investigación fue sintetizar, funcionalizar y caracterizar partículas magnéticas de hierro, y evaluar su uso en la extracción y cuantificación de HAP en agua, para en una etapa futura de la investigación, aplicar el método en muestras reales de AEU.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los HAP son compuestos de carbono e hidrógeno formados por dos o más anillos aromáticos y/o anillos pentacíclicos fusionados en diferentes configuraciones. Constituyen un grupo de alrededor de 100 compuestos distintos y son conocidos por su toxicidad y persistencia en el ambiente (Rubio-Clemente *et al.*, 2014).

Las propiedades físicas y químicas de los HAP están determinadas por sus sistemas de electrones π conjugados, lo cual depende del número de anillos aromáticos y del peso molecular. Se pueden clasificar en HAP de bajo peso molecular (2-3 anillos aromáticos) y de alto peso molecular (4 o más anillos). Aunque su solubilidad en agua depende de la temperatura, el pH, la fuerza iónica y los componentes de la matriz acuosa, como por ejemplo la cantidad de carbono orgánico disuelto (Dabestani e Ivanov, 1999; Vela *et al.*, 2012), en general los HAP poseen una baja solubilidad en agua (de 31 mg/L para naftaleno (Naft) a 0.0026 mg/L para el benzo[ghi]perileno (BghiPy); Dabestani e Ivanov, 1999). No ocurre lo mismo en aceites y grasas, por lo que tienden a acumularse en los tejidos grasos de los organismos vivos. Sus presiones de vapor son variables (10.4 Pa para el Naft a 0.37 nPa para Dibenzo(a,h)antraceno (DahA); Dabestani e Ivanov, 1999); así, los HAP con presiones de vapor elevadas pueden encontrarse en estado gaseoso a temperatura ambiente, mientras que los de baja presión se asocian a las partículas sólidas. En general, su carácter hidrófobo aumenta con la cantidad de anillos y el peso molecular, lo cual disminuye su solubilidad en agua y volatilidad.

Los HAP están ampliamente distribuidos en el ambiente; se encuentran en el suelo, sedimentos, aire, agua, plantas y animales como resultado de su emisión por fuentes naturales y antropogénicas (Chen *et al.*, 2004; Guo *et al.*, 2007). Entre las fuentes naturales se pueden citar incendios forestales y erupciones volcánicas; sin embargo, son las actividades humanas, principalmente las que involucran procesos de combustión de materia orgánica, las que contribuyen a su producción en mayor medida (*i. e.*, generación de energía eléctrica, transporte terrestre, aéreo y marítimo,

calefacción doméstica, incineración de residuos, consumo de cigarrillos y alimentos ahumados; Ravindra *et al.*, 2008). Cabe resaltar que para que los HAP se emitan a la atmósfera la combustión debe ser incompleta, lo cual ocurre a una temperatura de 400 a 500°C cuando la materia orgánica se degrada en fragmentos más pequeños e inestables (radicales) que se vuelven a enlazar para estabilizarse formando moléculas más grandes (Sims y Overcash, 1993; Wild y Jones, 1995; Bakowski y Bodzek, 1998). Se ha encontrado que entre más negro es el humo de la combustión mayor cantidad de HAP se produce (Vives *et al.*, 2001).

Los HAP son liberados a la atmósfera principalmente por emisiones gaseosas, aunque también por descargas en el suelo y agua a través de la evaporación o resuspensión de partículas. Una vez en la atmósfera los HAP pueden ser transportados a corto o largo alcance, reincorporándose al suelo, agua y plantas por depositación húmeda y seca. Por otro lado, los HAP llegan al agua a través de filtraciones naturales de petróleo, por deposición atmosférica o por descargas accidentales o intencionales, principalmente de la extracción, transporte y refinación de petróleo. Los HAP en el agua pueden unirse a partículas o sedimentos en suspensión (si tienen más de 4 anillos), o bioacumularse en organismos acuáticos a través de la cadena alimentaria. Además, una pequeña parte de estas sustancias puede permanecer solubilizada (si tienen 2-3 anillos). En el suelo, los HAP se pueden volatilizar, solubilizar o adsorber sobre la materia orgánica o material particulado, lo que los convierte en parte de la fase gaseosa, líquida y sólida, respectivamente. En la fase líquida, los HAP pueden ingresar a las aguas subterráneas y ser transportados dentro de los mantos acuíferos (Zhang *et al.*, 2008; Birgül *et al.*, 2011; Vela *et al.*, 2012; Chizhova *et al.*, 2013). Una vez que los HAP se encuentran en el agua, el suelo o la atmósfera, se transfieren a los seres vivos, y se bioacumulan en plantas y animales a través de la cadena alimentaria. Cabe mencionar que la capacidad de metabolizar HAP está ampliamente distribuida en el reino animal, y es mayor en organismos superiores, por lo que estos compuestos no tienden a biomagnificarse (Vives *et al.*, 2001).

De los más de 100 compuestos pertenecientes al grupo de los HAP, la Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE.UU. (USEPA, por sus siglas en inglés) ha establecido a 16 de ellos (Ilustración 2.1) como contaminantes prioritarios en la Ley de Agua Limpia de dicho país (USEPA, 2003) como consecuencia de sus posibles efectos carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos en los organismos, incluidos los seres humanos. Su carácter cancerígeno genotóxico se relaciona con la formación de dioles y epóxidos, luego de sufrir una oxidación enzimática a cargo del sistema de oxidasas de función mixta presente en el hígado (Meehan y Bond, 1984; Straub *et al.*, 1977). Los dioles y epóxidos representan las formas genotóxicamente activas de los HAP, capaces de formar aductos covalentes con proteínas y ácidos nucleicos y de desencadenar mutaciones genéticas con potenciales consecuencias tumorígenas (Koss y Tesseraux, 1999).

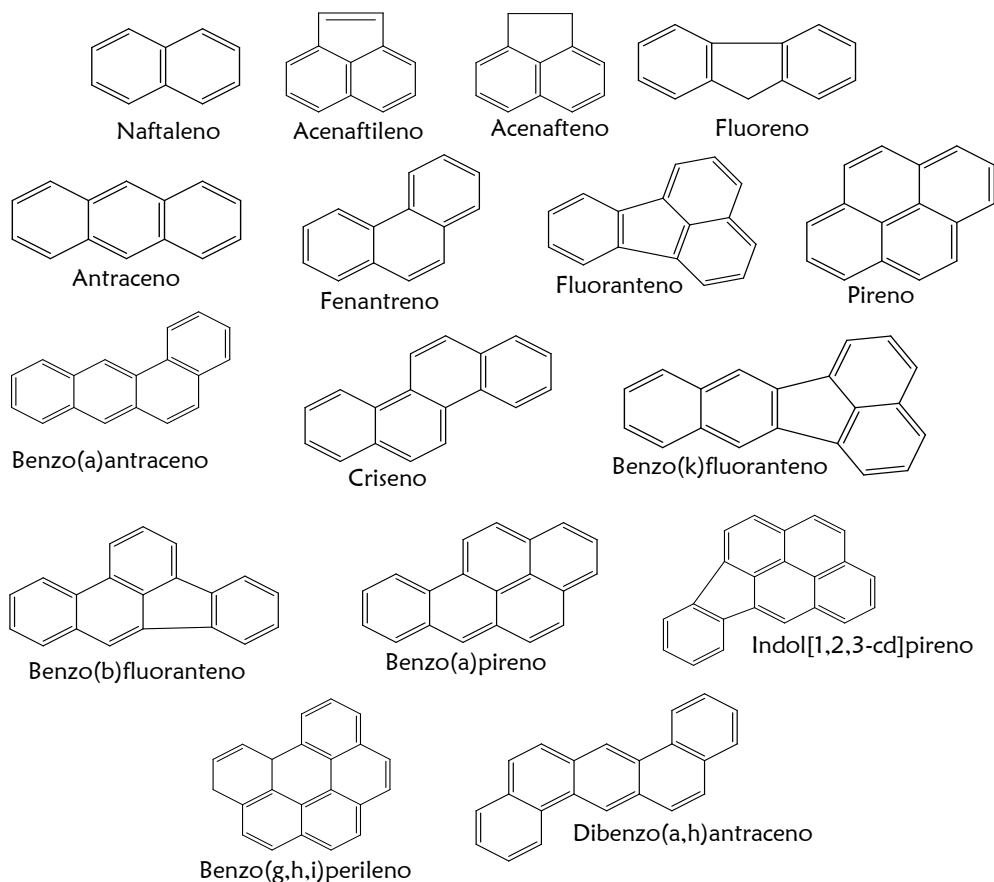


Ilustración 2.1. Estructuras químicas de los 16 HAP considerados por la USEPA (2003)

Numerosos estudios han identificado a los HAP como contaminantes presentes en aguas superficiales (0.1-830 ng/L), aguas subterráneas (1.0- 7.3 ng/L), agua de grifo (2.5-9.0 ng/L), agua de lluvia (2.7-7.3 ng/L; Menzie *et al.*, 1992) y aguas de escorrentía urbana (1.0-13.1 $\mu\text{g/L}$; Aryal *et al.*, 2005), razón que ha llevado a los organismos correspondientes de diferentes países a establecer un límite máximo permisible para que el agua se considere apta para consumo humano. Dicho límite corresponde a la cantidad máxima de Benzo[a]pireno por ser uno de los HAP de mayor factor de riesgo y la novena sustancia más tóxica para la salud humana, según la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades de Estados Unidos (ATSDR, 2003). Así, el límite fijado por la USEPA son 200 ng/L (USEPA, 2003), 10 ng/L para la Unión Europea (OJEC, 1998) y para México y la Organización Mundial de la Salud, 700 ng/L (NOM, 2001; WHO, 2006).

2.2 Técnicas para la determinación de HAP

La creciente urbanización, entendida como la expansión territorial de las ciudades, trae consigo, entre otras consecuencias, el aumento de las zonas impermeables que provoca que el agua no pueda infiltrarse a los mantos acuíferos. Así, el agua pluvial que llega a zonas residenciales, comerciales e industriales, parques, carreteras o autopistas, se convierte en veloces y cuantiosas escorrentías, que incorporan a su paso un sinnúmero de contaminantes. Diferentes factores, tales como el tipo de superficie o el mantenimiento que esta reciba, determinan los contaminantes presentes en el agua de escorrentía, que en todos los casos es una mezcla compleja de numerosas sustancias (sólidos suspendidos, nutrientes, metales e hidrocarburos), de manera que el AEU es considerada una de las principales fuentes difusas de contaminación (Aryal *et al.*, 2010). Para abordar el problema, recientemente se ha considerado a esta agua como una fuente potencial de abastecimiento urbano, pero primero, su calidad debe ser determinada. Entre las sustancias prioritarias a monitorear en el AEU se encuentran los 16 HAP de USEPA, por lo que debido a su baja solubilidad en agua y a la

complejidad que la matriz de la muestra pueda presentar, se requieren técnicas que incluyan pasos de preconcentración y separación que garanticen la selectividad y sensibilidad apropiada para su correcta cuantificación.

Las técnicas más utilizadas son la extracción líquido-líquido (LLE, por sus siglas en inglés) y la extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés). Sin embargo, ambas poseen notables desventajas, como por ejemplo: el uso de grandes cantidades de solventes orgánicos tóxicos que requiere la LLE; en el caso de la SPE, los cartuchos para la extracción son caros y deben ser reemplazados periódicamente, sin mencionar que ambos métodos requieren un largo periodo de tiempo para llevarse a cabo (Xinna *et al.*, 2009).

En busca de técnicas más sencillas que permitan realizar la extracción del analito en un corto periodo de tiempo y pasar a su análisis directo por algún método cromatográfico, se han sugerido nuevas técnicas para el análisis de compuestos orgánicos, entre ellos los HAP.

En 1996, Jeannot y Cantwell introdujeron por primera vez la microextracción en fase líquida (LPME, por sus siglas en inglés), marcando así el inicio del desarrollo de las técnicas de la microextracción, cuyo propósito es lograr la extracción de analitos presentes en concentraciones traza en diferentes tipos de matriz y utilizando cantidades mínimas de reactivos.

Así, se logró el desarrollo de técnicas que incluyen la microextracción en fase líquida por inmersión directa o estática, por flujo continuo o la extracción punto nube, por mencionar algunas. En 2006, Assadi y colaboradores implementaron la microextracción en fase líquida dispersiva (DLLME, por sus siglas en inglés), la cual consiste en el uso de una mezcla de dos solventes en la que uno actúa como agente dispersante y el otro como extractante. Para la extracción de compuestos orgánicos de muestras de agua, el primero debe ser un solvente polar miscible en agua (acetona,

metanol, acetonitrilo), y el segundo un solvente de alta densidad como el clorobenceno, el tetracloruro de carbono o el tetracloroetileno.

La mezcla de disolventes se inyecta en la muestra que contiene los analitos y provoca la dispersión del solvente que funciona como extractante en finas gotas, que forman una solución turbia. Ya que existe una considerable área de contacto entre el extractante y la muestra, el equilibrio se logra rápido, lo que constituye una de las principales ventajas de la DLLME. Además, no requiere grandes cantidades de solventes, tienen un bajo costo y se acopla a diversos métodos de análisis.

Sin embargo, aunque no se requieran cantidades más allá de los microlitros de los solventes, estos siguen siendo tóxicos, ya que esta técnica requiere el uso de solventes orgánicos más densos que el agua (en su mayoría halogenados) para facilitar la extracción de la gota que se condensa en la parte inferior del tubo una vez que se centrifuga.

Para resolver esta limitante de la DLLME, han surgido varias alternativas en las que se acopla esta técnica con otros procedimientos con el fin de realizar la extracción de la manera más sencilla, rápida y económica, favorecer la preconcentración del analito y anular efectos de la matriz. Por ejemplo, Liu *et al.* (2009) proponen utilizar líquidos iónicos compatibles con el analito en lugar de solventes halogenados, o bien, el uso de solventes orgánicos de baja densidad. Sin embargo, este hecho involucra una serie de pasos extra a la técnica para poder separar las fases, tales como la refrigeración de la muestra para congelar la fase orgánica (Xu *et al.*, 2009). Una propuesta interesante es la realizada por Shi y Lee (2010), en la que plantean el acoplamiento de la DLLME a una microextracción en fase sólida utilizando nanopartículas magnéticas hidrófobas para la separación de la fase orgánica, la cual se desorbe posteriormente para su análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

En cuanto a los métodos instrumentales para la determinación de los HAP, los más empleados son la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) acoplada a detectores de fluorescencia (FLD) y UV, y cromatografía de gases

(GC, por sus siglas en inglés) acoplada a espectrometría de masas (MS, por sus siglas en inglés) o a un detector de ionización de llama (FID, por sus siglas en inglés; López, 1998). En general, con la HPLC-FLD se obtienen límites de detección y cuantificación (LOD y LOQ, respectivamente, por sus siglas en inglés) mucho menores que con la cromatografía de gases (Díaz-Moroles *et al.*, 2007), sin embargo, requiere mucho más tiempo y los picos tienden a presentar menor resolución que con la GC (Dong, 2013). Aunque la GC-MS permite la detección exacta de las moléculas presentes en la muestra a través del escaneo específico de las masas de interés, es un equipo muy sensible y delicado, sobre todo cuando se trabaja con muestras de agua; en cambio, el FID también detecta niveles muy bajos del analito y ofrece un gran rango de linealidad, no detecta el agua y es fácil de operar (Skoog y Leary, 1993).

2.3 Nanopartículas de óxido de hierro

Las nanopartículas de óxidos de hierro han ganado interés en el campo de las nanociencias y nanotecnología debido a sus peculiares propiedades fisicoquímicas como tamaño de partícula, morfología y baja toxicidad. Además, su síntesis es sencilla y económica.

Los óxidos de hierro comúnmente forman cristales muy pequeños que pueden presentar zonas de alta superficie específica (superiores a los 100 m²/g), lo que los convierte en adsorbentes eficaces para muchos iones disueltos, moléculas y gases (Cornell y Schwertmann, 1996). Así mismo, el fuerte ferromagnetismo que presentan permite su fácil manipulación a través de un imán; estas características y el hecho de que su superficie puede modificarse con una gran variedad de compuestos (Ilustración 2.2) sin alterar sus propiedades magnéticas y tamaño, posicionan a las nanopartículas de hierro como el soporte ideal para realizar extracciones en fase sólida con el fin de aislar o preconcentrar analitos en cantidades traza (Liu *et al.*, 2008; Beveridge *et al.*, 2011; Tang y Lu, 2013).

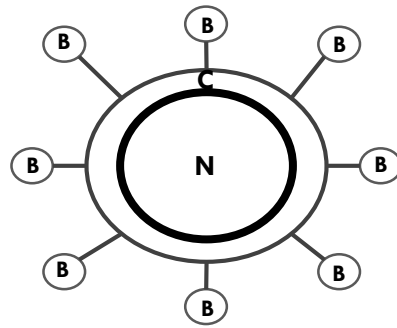


Ilustración 2.2. Funcionalización de una partícula de óxido de hierro (N). La superficie de la partícula se recubre con sustancias químicas (C) que sirven tanto como protección y estabilizante, como para enlazarse a otras moléculas (B). Modelo núcleo-coraza (Liu et al., 2008)

Entre los óxidos más estudiados se encuentra la maghemita (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4 o $\text{FeO} \bullet \text{Fe}_2\text{O}_3$), ambos con propiedades magnéticas y una estructura de espinela inversa, que a simple vista se distinguen por el color (negro para la magnetita y rojizo-marrón para la maghemita). De estas dos fases, la maghemita es la más utilizada en diversas aplicaciones (almacenamiento de información, catálisis, sensores, fluidos magnéticos, pinturas anticorrosivas, estudios de entulamiento cuántico) debido a su estabilidad química en medios alcalinos y ácidos (Layek *et al.*, 2010).

Como se mencionó anteriormente, la maghemita se describe como una estructura de espinela inversa con una celda unitaria en la cual los átomos de Fe(III) están distribuidos sobre los sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B) (Nasrazadani y Raman 1993) (Ilustración 2.3). Su ferrimagnetismo es ocasionado por la fuerte interacción de los momentos magnéticos A y B, provocados por los cinco electrones desapareados que el Fe^{3+} tiene en su orbital 3d; dicha interacción tiene lugar a través de los orbitales d del oxígeno (Tronc *et al.*, 2000).

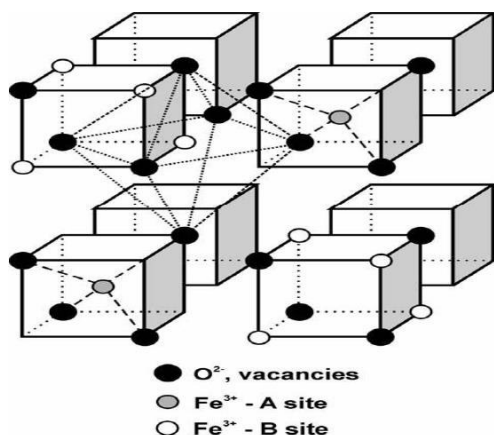


Ilustración 2.3. Representación esquemática para los sitios octaédricos y tetraédricos no-equivalentes en la estructura de la magnetita (Jasper- Nijdman et al., 2009)

2.3.1 Propiedades adsorbentes de los óxidos de hierro

La adsorción es el proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material y que resulta en la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido (USEPA, 2009). El origen de este fenómeno es la descompensación de fuerzas en los átomos de la superficie externa de las partículas. Por definición, en el interior de un sólido todos los enlaces químicos se encuentran satisfechos, mientras que en la parte exterior existen enlaces incompletos que logran neutralizarse “atrapando” a las partículas adyacentes (Ilustración 2.4). Por ello, la adsorción es un proceso exotérmico que ocurre de manera espontánea.

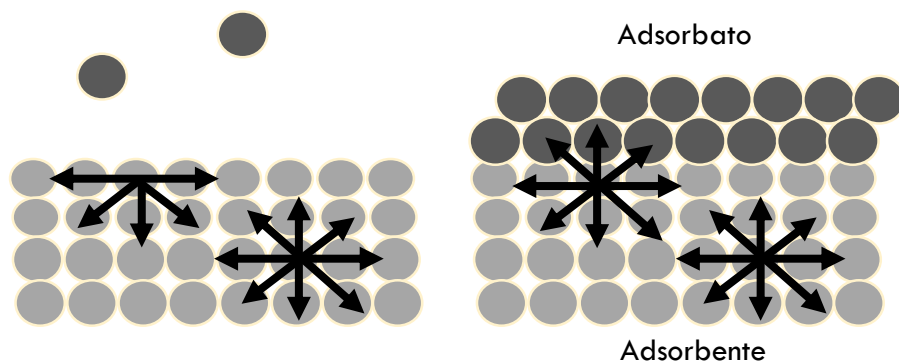


Ilustración 2.4. Fuerzas de cohesión de un sólido y un sólido con moléculas adsorbidas.

Ya que las moléculas del adsorbato permanecen unidas al adsorbente por fuerzas de Van der Waals (interacciones débiles), es posible llevar a cabo el proceso inverso, es decir, la desorción, que en la mayoría de los casos se logra bajo las mismas condiciones en las que se realizó la adsorción. Lo anteriormente descrito recibe el nombre de fisisorción, que se diferencia de la adsorción química (quimisorción) en el tipo de interacciones entre las moléculas; en este caso, la unión a través de enlaces químicos hace que el proceso sea irreversible (Ferrari *et al.*, 2010).

La capacidad de adsorción de un material esta ligada, entre otras cosas, a su tamaño de partícula, ya que entre menor sea éste, mayor es el área de contacto o de sitios activos disponibles para unirse con otras moléculas.

2.3.2 Síntesis de óxidos de hierro

Utilizar nanocristales de óxidos de hierro crea una ventaja sobre los óxidos de hierro a granel debido a que tienen una mayor área superficial, lo que permite una mayor adsorción. En general, al variar las condiciones de síntesis es posible obtener diferentes tamaños, formas, composiciones y grados de agregación, lo que conduce a partículas con diferentes propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas.

Las rutas de síntesis pueden clasificarse en condensación de vapor, métodos sólidos y síntesis química. En el primer caso, se produce la evaporación de un metal sólido en una atmósfera de gas inerte o de oxígeno, seguida por su rápida condensación para formar agregados nanométricos que se depositan en forma de polvo; el tamaño de partícula se controla con la temperatura, el tipo de gas empleado y la velocidad de evaporación. La principal ventaja de esta técnica es la baja contaminación que produce (Holister *et al.*, 2003).

Por su parte, los métodos en fase sólida consisten en la molienda de materiales para obtener partículas de tamaño nanométrico; en este caso, el tiempo de molienda y la

atmósfera del medio son los factores que influyen en el tamaño de la partícula (Holister *et al.*, 2003).

Las técnicas de síntesis química son las más utilizadas y esencialmente consisten en el crecimiento de nanopartículas en un medio líquido compuesto por varios reactivos. En general, estas técnicas son mejores para controlar el tamaño de partícula, si se eligen los reactivos adecuados que formen partículas estables y que detengan el crecimiento a un determinado tamaño. Las mejoras de estas técnicas usualmente están enfocadas en reducir su costo y la cantidad de reactivos, ya que la síntesis química al igual que los métodos sólidos genera una cantidad de desechos considerable (Holister *et al.*, 2003). En la Tabla 2.1 se comparan las rutas más empleadas para la síntesis de partículas de hierro.

Tabla 2.1. Principales características de los métodos de síntesis de óxidos de hierro más empleados en fase líquida y gaseosa, (Gómez, 2009)

Método	Coprecipitación	Precipitación	Descomposición en medio orgánico	Spray-pirólisis	Pirólisis láser
Tamaño (nm)	2-15	20-200	4-30	6-60	2-9
Reactivos	-Sales de Fe (II) y Fe(III) (sulfatos, cloruros, nitratos) -Base (NaOH, KOH, NH ₄ OH)	-Sal de Fe (II) (FeSO ₄) -Base (NaOH, KOH, NH ₄ OH) -Oxidante suave (NaNO ₃ , H ₂ O ₂) -Etanol	-Precursor orgánico de Fe (cuprato, acetilacetato, carboxilato, Fe(CO) ₅) -Reductor (diol) -Disolvente orgánico (fenil/bencil/octil éter) -Surfactante (ácido oleico, oleilamina, TEPO)	-Sal de Fe (acetilacetato, nitrato, cloruro) -TEOS	-Precursor de Fe volátil (Fe(CO) ₅ , ferroceno) -Gas adsorbente (etileno, NH ₃ , Ar) -TEOS
Variables	-Temperatura, pH, fuerza iónica, sal de Fe (tipo, concentración y proporción)	-Sal de Fe (tipo y concentración), pH, relación agua/etanol	-Disolvente (punto de ebullición), precursor de Fe (concentración, temperatura de descomposición), relación Fe/surfactante	-Sal de Fe, Temperatura de termólisis, velocidad de flujo	-Presión y potencia del láser, concentración de Fe(CO) ₅

De los métodos anteriormente descritos, la coprecipitación es el más empleado debido a su simplicidad y bajo costo, ya que solo consiste en la adición de una solución acuosa de Fe(II) y otra de Fe(III) en un medio básico en exceso (pH 11-12).

2.3.3 Caracterización de los óxidos de hierro

Para conocer a detalle las características de forma y tamaño de los óxidos de hierro, así como su composición específica y sus propiedades magnéticas, existe una amplia gama de herramientas de análisis que brindan esta información, a mencionar la difracción de rayos X, la espectroscopia Raman y la microscopía electrónica de barrido.

2.3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de luz de rayos X incide en un sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones, a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en la trayectoria, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción. Este fenómeno tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y se cumplen las condiciones de la Ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado (Segrè, 1977). Ya que cada especie posee un patrón de difracción único e irrepetible, la aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina mediante la comparación de los picos obtenidos con los de la base de datos PDF (*Powder Diffraction File*).

2.3.3.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica basada en la dispersión inelástica de luz monocromática, por lo general emitida a partir de un láser. La dispersión inelástica se da cuando los fotones de la luz láser son absorbidos por la muestra y luego reemitidos, lo que provoca que se desplacen hacia arriba o hacia abajo en comparación con la frecuencia monocromática original; a esto se le llama efecto Raman. Este cambio proporciona información acerca de las transiciones de baja frecuencia de vibración, rotación y otros tipos en las moléculas. Al graficar la intensidad de estos desplazamientos contra la frecuencia se obtiene el espectro Raman de la muestra, en donde las posiciones de las bandas se encuentran en las frecuencias que corresponden a los niveles de energía de vibración de diferentes grupos funcionales. De este modo, un espectro Raman se puede interpretar de forma similar a un espectro de absorción infrarroja (Princeton Instruments, 2015).

2.3.3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido funciona como un microscopio óptico que utiliza un haz de electrones en vez de un haz de luz para formar la imagen. Cuando el haz de electrones interactúa con los átomos de la muestra, se generan diferentes señales que pueden ser detectadas y que generan información sobre la topografía de la superficie de la muestra y su composición. El MEB posee, entre otros, un detector de electrones secundarios, uno para los electrones retro-dispersados y un detector de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés). Con el primero es capaz de generar imágenes de alta resolución, mientras que con los electrones retrodispersados se forman imágenes de menor resolución pero con mayor contraste para obtener la topografía de la superficie. Por su parte, el EDS detecta los rayos X generados procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de rayos X es característica de cada elemento, se puede obtener información analítica cualitativa y semicuantitativa sobre un determinado punto de la superficie (Purdue University, 2014).

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La baja concentración a la que los HAP se encuentran en cuerpos de agua (niveles de ng/L) hace necesario recurrir a técnicas de preparación de muestra que permitan una detección confiable.

Las técnicas tradicionales para su separación incluyen extracciones líquido-líquido que requieren el uso de grandes cantidades de solventes orgánicos tóxicos o extracciones en fase sólida a través de cartuchos desechables de elevado costo, sin mencionar que en ambos casos el procedimiento es tardado. Este hecho hace necesario el desarrollo de metodologías *verdes* que permitan la separación y posterior detección de estos compuestos a niveles traza en muestras de agua de manera sencilla y en un corto tiempo.

4. JUSTIFICACIÓN

Las actividades de transporte se han identificado como la principal fuente de emisión de HAP al ambiente y debido al incremento de las zonas urbanas e industriales, estos compuestos se han convertido en contaminantes omnipresentes en los diferentes cuerpos de agua, tanto naturales como los que se generan por actividades humanas. Las propiedades de los HAP en cuanto a reactividad, toxicidad y su peligrosidad asociada a la dosis letal media que tienen (del orden de mg/kg) y al efecto cancerígeno que se les atribuye a mediano y largo plazo, los convierten en analitos de interés, no solo porque su cuantificación representa un reto que permite el desarrollo de nuevos procedimientos de análisis, sino también para evaluar el riesgo que representan para la salud humana y los organismos vivos en general.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Diseñar un método de separación a partir del acoplamiento entre la extracción líquido-líquido dispersiva y la microextracción en fase sólida que permita cuantificar hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en muestras de agua sintética mediante el empleo de partículas magnéticas de hierro.

5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar partículas magnéticas de hierro de diferente composición (MFe_2O_4 ; $M=Fe, Co, Ni, Cu$) mediante un método de coprecipitación con la finalidad de obtener soportes para la extracción en fase sólida dispersa.
- Caracterizar las partículas magnéticas de hierro utilizando diferentes técnicas analíticas (difracción de rayos X de polvos, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía Raman) para conocer su composición y algunas propiedades fisicoquímicas.
- Evaluar las partículas magnéticas de hierro como soportes en la extracción en fase sólida dispersa de HAP mediante procesos de adsorción y desorción.
- Diseñar metodologías de preparación de muestras utilizando las partículas magnéticas obtenidas como soportes en la extracción en fase sólida dispersa acoplada a la microextracción dispersiva líquido-líquido para el análisis de HAP a niveles traza.

6 MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Síntesis y funcionalización de las ferritas

6.1.1 Síntesis

La síntesis de las partículas magnéticas de hierro se llevó a cabo a partir del método de coprecipitación desarrollado por Rohilla *et al.* (2011).

Se prepararon soluciones en agua desionizada de Fe^{3+} 0.7 mol/L y Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} 0.6 mol/L en HCl 0.1 mol/L (Tabla 6.1). La mezcla individual de alícuotas de 25 mL de cada solución de metales divalentes con 25 mL de la solución de Fe^{3+} se agitó a 800 rpm durante 2 h a una temperatura de 50°C; el pH se mantuvo en un intervalo de 11-12 mediante la adición de NaOH 6 mol/L. El sólido formado se filtró con vacío, se lavó dos de veces con agua desionizada y después con metanol. Finalmente, las ferritas se calcinaron a 330°C durante 3 h.

El procedimiento anteriormente descrito se realizó siete veces, en cada una de las cuales se hizo variar alguna de las condiciones de reacción. Los detalles se muestran en la Tabla 6.1.

6.1.2 Funcionalización

Cada una de las ferritas obtenidas se funcionalizó con 3-cloropropil-trietoxisilano (Ilustración 6.1), según el procedimiento utilizado por Shi y Lee (2010).

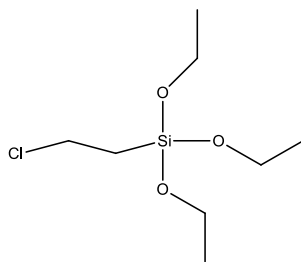


Ilustración 6.1. Estructura química del 3-cloropropil-trietoxisilano.

Se mezclaron 0.2 g de las ferritas obtenidas con 2.5 mL de 3-cloropropil-trietoxisilano (Sigma-Aldrich, EE. UU.) en 10 mL de tolueno y se colocaron en reflujo para llevar a cabo la reacción durante 10 h a 120°C. El producto se filtró a vacío, se lavó un par de veces con metanol y se secó a 60°C durante 1 h.

Tabla 6.1. Condiciones de síntesis de las ferritas

Ferrita	Condiciones
I	25 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.7 mol/L, 25 mL de $\text{Fe}(\text{NH}_2)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.6 mol/L. pH 11-12, 2 h de tiempo de reacción a 50°C y 800 rpm. Sistema cerrado. Calcinación 330°C/3 h.
II	25 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.7 mol/L, 25 mL de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.6 mol/L, 5 g metasilicato de sodio. pH 11-12, 2 h de tiempo de reacción a 50°C y 800 rpm. Sistema cerrado. Una mitad se secó a 60°C y la otra se calcinó a 330°C/3 h.
III	25 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.7 mol/L, 25 mL $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.6 mol/L. pH 11-12, 2 h de tiempo de reacción a 50°C y 800 rpm. Sistema abierto. Calcinación a 330°C/3 h.
IV	25 mL $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.7 mol/L, 25 mL $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.6 mol/L. pH 11-12, 2 h de tiempo de reacción a 50°C y 800 rpm. Sistema con aireación. Calcinación a 330°C/3 h.
V	25 mL $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.7 mol/L, 25 mL $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.6 mol/L. pH 11-12, 2 h de tiempo de reacción a 50°C y 800 rpm. Sistema abierto. Calcinación a 330°C/3 h.
VI	25 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.7 mol/L, 25 mL de $\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.6 mol/L. pH 11-12, 2 h de tiempo de reacción a 50°C y 800 rpm. Sistema abierto. Calcinación a 330°C/3 h.
VII	25 mL $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.7 mol/L, 25 mL $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.6 mol/L. pH 11-12, 2 h de tiempo de reacción a 50°C y 800 rpm. Sistema abierto. Calcinación a 330°C/3 h.

6.2 Caracterización de las ferritas

Diversos análisis se llevaron a cabo con el fin de conocer la composición y algunas de las propiedades fisicoquímicas de las ferritas obtenidas; estos se detallan a continuación.

6.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La fase obtenida se identificó mediante el análisis de la muestra (previamente pulverizada en un mortero con pistilo y colocada de manera uniforme en el portamuestras) en un difractómetro modelo Equinox 2000 (Inel®, EE. UU.). El análisis se efectuó durante cinco minutos utilizando radiación de cobalto ($k\alpha_1=1.789010 \text{ \AA}$) a 30 kV y 20 mA.

6.2.2 Espectroscopia Raman

La identificación espectral de la fase obtenida se realizó mediante espectroscopia Raman por medio de un equipo Spectrum GX (Perkin Elmer®, EE. UU.) provisto de un láser de longitud de onda $\lambda=1064 \text{ nm}$, una potencia de 400 mW y resolución de 4 cm^{-1} . Para realizar el análisis, una pequeña cantidad de cada ferrita se colocó en un tubo de resonancia magnética nuclear.

6.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La composición elemental de las ferritas, así como el tamaño y la forma de las partículas, se determinó en un equipo de microscopia electrónica de barrido modelo JSM- 6300 (JEOL®, Japón), con análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).

Antes de analizar las muestras, estas se dispersaron con ondas ultrasónicas utilizando acetonitrilo como disolvente, con el fin de reducir la aglomeración provocada por la fuerte interacción magnética que hay entre las partículas.

6.3 Pruebas de adsorción

Para comprobar la funcionalidad de las ferritas, se realizaron pruebas de adsorción utilizando antraceno como HAP de referencia debido a que, al tener 3 anillos aromáticos, su solubilidad en agua es mayor ($62 \mu\text{g L}^{-1}$) (Lumboska *et al.*, 2005). Las pruebas se realizaron con las ferritas I, III, IV y VII (el número denota el orden en que fueron sintetizadas, Tabla 6.1, sección 6.1.2) funcionalizadas con el 3-cloropropil-trietoxisilano, ya que estas fueron las que presentaron magnetismo al aplicar un campo magnético externo mediante un imán.

Etapa 1: análisis del antraceno residual

Para determinar la capacidad de adsorción de las cuatro ferritas magnéticas, se colocaron 5 mg de estas en 5 mL de soluciones con concentraciones de 10 y 1 mg/L de antraceno en CHCl_3 y se agitó en vórtex durante 3 minutos. Con ayuda de un imán, las ferritas se separaron para analizar 1 μL de la solución por GC utilizando una columna capilar SLB- 5ms Supelco® de 30 m x 0.32 mm x 0.25 μm . El tiempo total del análisis fue de 13 min, partiendo de una temperatura inicial de 70°C que se mantuvo durante 2 min; después aumentó 20°C/min hasta 190°C manteniéndose por 1 min. Posteriormente, la temperatura aumentó 35°C/min hasta llegar a los 260°C, y finalmente a razón de 25°C/min se alcanzaron los 285°C mismos que se mantuvieron durante 1 min.

Etapa 2: análisis del antraceno desorbido

Después de analizar el residuo de antraceno que quedaba en la solución clorofórmica, se procedió a desorber el antraceno de las ferritas. Para ello se utilizaron 1 y 0.5 mL de acetonitrilo para concentraciones de 10 y 1 mg/L de antraceno, respectivamente. Después de agitar con ultrasonido durante 4 minutos, 1 μ L de la solución se inyectó en el cromatógrafo de gases para analizarlo bajo las condiciones de presión, temperatura y tiempo descritas en la Etapa 1.

Etapa 3: prueba en agua sintética

En esta etapa, 100 mL de agua desionizada se saturaron con 5 mg de antraceno. Se tomaron 3 alícuotas de 20 mL y a cada una se le adicionaron 20 μ L de hexano; luego, las mezclas se agitaron en vórtex durante 2 min. Posteriormente, se adicionaron 10 mg de ferritas a cada alícuota para agitar por un minuto más.

Las ferritas se decantaron con ayuda de un imán y se lavaron con 0.5 mL de agua; después se agregaron 100 μ L de acetonitrilo y se agitó durante 4 min por sonicación. El sobrenadante se analizó por GC y por el mismo método descrito en la Etapa 1.

Etapa 4: curva de calibración

Las concentraciones se determinaron a partir de una curva de 0.5 a 5 mg/L de antraceno en CHCl_3 realizada bajo el mismo método cromatográfico descrito en la Etapa 1. Es importante resaltar que la curva de calibración no fue preparada con las técnicas de preconcentración utilizadas para el análisis del agua sintética.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

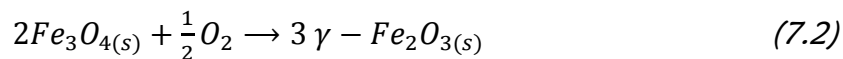
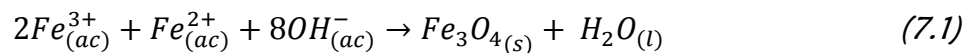
7.1 Síntesis y funcionalización de las ferritas

Se consiguió sintetizar siete ferritas diferentes a partir del método de coprecipitación utilizando como sales precursoras al $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y NaOH para mantener el pH básico. Como se explicó en la sección 6.1.1, diferentes condiciones se modificaron en cada caso con el fin de optimizar el proceso y obtener un material con las mejores características adsorbentes: menor tamaño de partícula (mayor área superficial) y con propiedades magnéticas.

Al llevar a cabo la síntesis de óxidos de hierro por el método de coprecipitación, es importante controlar el pH y la temperatura, ya que una mínima variación en estos puede resultar en la obtención de una fase errónea; en este caso, es posible obtener hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) o magnetita (Fe_3O_4). La hematita es reconocible por su color rojizo y la ausencia de propiedades magnéticas, mientras que la magnetita es de color negro y presenta un fuerte ferromagnetismo.

La fase intermedia entre la magnetita y la hematita es la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), un polvo café-rojizo con un ferromagnetismo más débil que el de la magnetita (90 emu/g para la magnetita y 83.5 emu/g para la maghemita; Lee *et al.*, 2004) pero más estable que esta. De hecho esta propiedad se aprovecha en el método de síntesis utilizado, ya que primero se llega a la fase magnetita, según la reacción (7.1), que posteriormente se oxida a maghemita mediante el proceso de calcinación que se muestra en la reacción (7.2), obteniéndose así la fase más estable (Lee *et al.*, 2004).

La maghemita es la fase más utilizada, ya que cuenta con un amplio rango de aplicaciones en la nanotecnología atribuidas a sus propiedades magnéticas y a su estabilidad química y física en medios alcalinos o ácidos (Layek *et al.*, 2010). Dicha estabilidad resulta favorable por las características tan variables que puede presentar una muestra ambiental de interés como el AEU.



De acuerdo con lo anterior, se realizó la identificación de las fases obtenidas por simple inspección de su actividad magnética mediante la aplicación de un campo magnético externo a través de un imán. Se observó que solo las ferritas I, III, IV y VII presentaron magnetismo.

La funcionalización y caracterización por métodos instrumentales solo se realizó con las partículas magnéticas. Sin embargo, los estudios realizados por Rani y Varma (2015) sobre la síntesis de magnetita por el método de coprecipitación a diferentes valores de pH, establecen que a un pH inferior de 11, la fase que se obtiene es la hematita, de manera que se puede concluir que esta fue la fase resultante en los casos II, V, y VI, en los que seguramente el control del pH no fue el adecuado y por lo que no fueron magnéticas.

Aunque la calcinación de la magnetita para su oxidación a maghemita se realizó a una temperatura de 330°C, cabe mencionar que esta no debe superar los 550°C, temperatura a la cual la transformación de la maghemita a hematita es completa (Babay *et al.*, 2015).

Después de la funcionalización de las ferritas con 3-cloropropil-trietoxisilano no se observaron cambios en las propiedades físicas de color, tamaño y forma de acuerdo con las micrografías obtenidas en el MEB (§7.2.3); de igual forma, las partículas siguieron presentando magnetismo al estar bajo la influencia de un imán.

7.2 Caracterización de las ferritas

7.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se utilizó el programa Match! 2 (Crystal Impact, Alemania) para visualizar el patrón de difracción obtenido para cada una de las ferritas y asignar, mediante la comparación con el difractograma estándar la maghemita (JCPDS 39-1346) y de la magnetita (JCPDS 19-629), los índices de Miller a los picos principales, con el fin de identificar la fase presente en la muestra. Los índices de Miller son un juego de tres números que describe las intersecciones de un plano cristalográfico en los ejes x, y, z y que por tanto permiten su identificación inequívoca.

La comparación reveló que en las tres primeras muestras (ferritas I, III y IV) la fase correspondía a la maghemita, mientras que en la última (ferrita VII) se encontró una fase de magnetita. Como puede observarse, ambas fases poseen picos en 17.5° (110), 37° (220), 42° (311), 50° (400), 63° (422), 68° (511) y 75° (440) (Ilustración 7.1), lo que hace difícil la distinción entre una y otra. Sin embargo, el patrón de la maghemita posee dos picos de baja intensidad en 27° (210) y 30° (211) y la magnetita no. Si bien este detalle es suficiente para diferenciar las fases, existen técnicas con las que es posible hacer una identificación más exacta, como por ejemplo, la espectroscopia Mössbauer, con la cual es posible conocer el grado de oxidación de las especies (Sarkar *et al.*, 2008), en este caso discernir entre Fe(II) y Fe(III) (recordando que la magnetita está formada tanto por iones férricos como ferrosos $[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4]$, mientras que la maghemita solo posee iones férricos $[\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}]$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

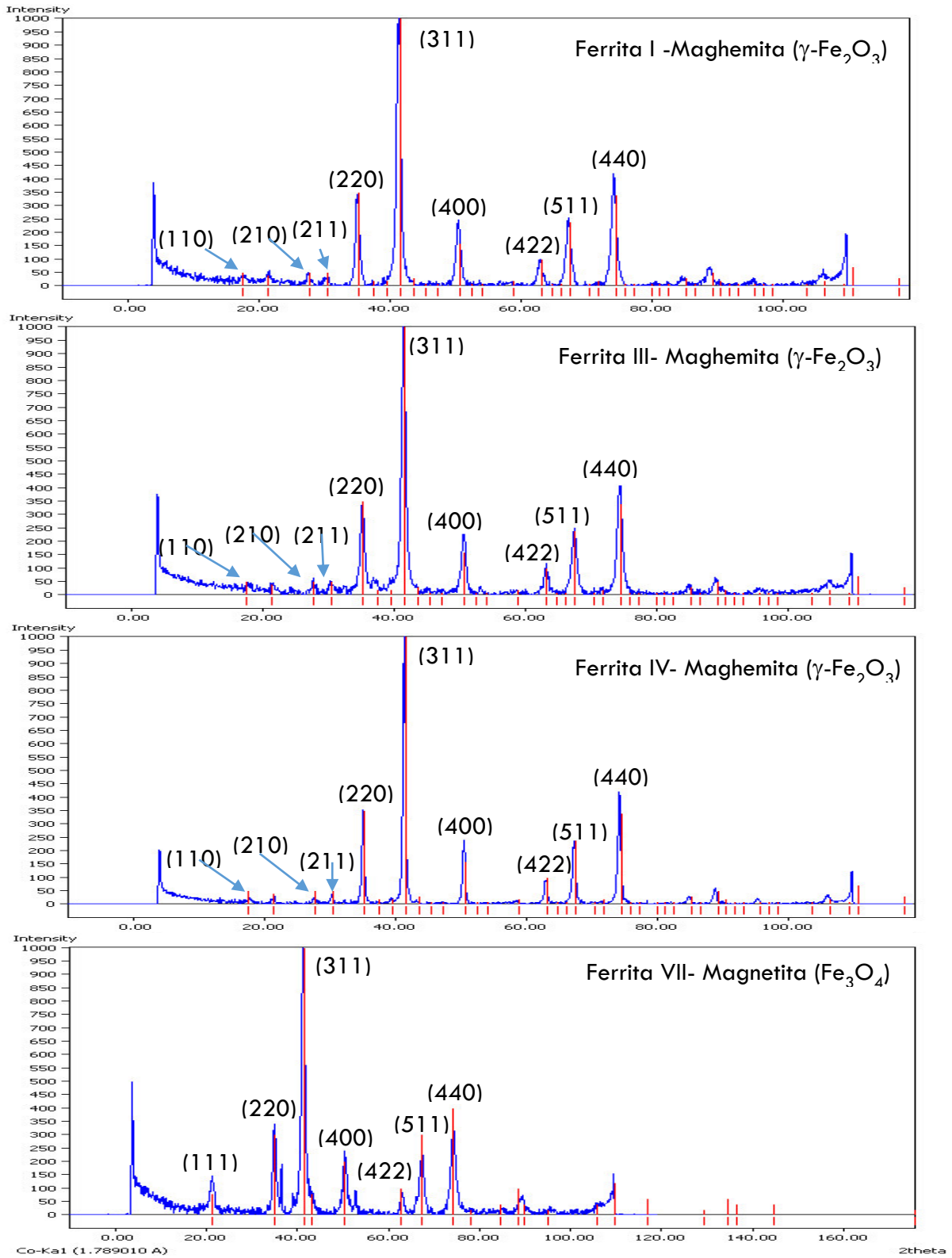


Ilustración 7.1. Difractogramas de las ferritas sintetizadas por coprecipitación (azul) comparadas con el patrón de difracción estándar de la maghemita y magnetita (rojo).

Analizando las condiciones de síntesis de las ferritas I, III, IV, y VII (§ 6.1.1), esta última fue preparada a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con el fin de mejorar el magnetismo (Houshiar *et al.*, 2014). Partiendo de la estructura de espinela inversa que poseen estos óxidos de hierro, en este caso, el Co(II) ocupa los sitios octaédricos mientras que el Fe(III) los tetraédricos, obteniendo así un arreglo estructural semejante al de la magnetita pero con mejores propiedades magnéticas.

Se puede concluir que los patrones de difracción mostraron la presencia de una sola fase con picos anchos que indican un sistema con amplia distribución de tamaños de partícula, mismos que pueden ser estimados mediante el uso de la aproximación de Debye- Scherrer (ecuación 7.3) (Ali *et al.*, 2015) y el pico de mayor intensidad, en este caso el que está a 42° .

$$\tau = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad (7.3)$$

Considerando que la partícula es esférica, k corresponde al diámetro (0.9 para la maghemita y magnetita); λ indica la longitud de onda de la radiación del análisis (Co $K\alpha_1 = 0.178 \text{ nm}$); B es el ancho medio del pico considerado para el cálculo en radianes y θ es el ángulo al que se encuentra dicho pico. El resultado de los cálculos se muestra en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Estimación de los tamaños de partícula mediante la ecuación de Debye- Scherrer

	Ferrita I	Ferrita III	Ferrita IV	Ferrita VII
θ ($^\circ$)	41.44	41.47	41.39	41.1
B ($^\circ$)	0.7589	0.6956	0.4427	0.3163
B (rad)	0.0132	0.0121	0.0077	0.0055
k	0.9	0.9	0.9	0.9
Co $K\alpha_1$ (nm)	0.1789	0.1789	0.1789	0.1789
τ (nm)	14.64	16.32	24.30	30.03

Los distintos tamaños de partículas entre los materiales obtenidos por el método de coprecipitación se deben a las diferencias en el proceso de nucleación y crecimiento del grano durante la síntesis (Sacchi-Peternele *et al.*, 2014), el cual puede verse

influenciado por un sinnúmero de factores, a resaltar en este caso, el tipo de sal precursora de Fe(II) y la velocidad de adición de la solución de NaOH. Para la síntesis de la ferrita I se utilizó $\text{Fe}(\text{NH}_2)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para las ferritas III y IV $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y para la VII, $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La explicación del menor tamaño de partícula de la ferrita I pudo estar relacionada con el pH, ya que aunque este se trató de mantener entre 11-12 en todos los casos, la presencia de la especie NH_2 pudo haber contribuido a incrementar la basicidad del ambiente de reacción y de acuerdo con Rani y Varma (2015), el aumento de pH favorece la obtención de granos más pequeños. Por otra parte, al tratarse de la primera síntesis, la adición de la solución de NaOH se realizó con un mayor control (gota a gota) con el fin conocer la cantidad necesaria de NaOH para conseguir el valor de pH deseado, mientras que en las síntesis subsecuentes se optó por agregar dicha cantidad en una sola adición.

7.2.2 Espectroscopia Raman

Si bien la magnetita y la maghemita tienen poca actividad en la espectroscopia Raman, es posible apreciar bandas de vibración que permiten identificar y diferenciar a estos compuestos (Cornell y Schwertmann, 1996; Lübbe *et al.*, 2010). En la Tabla 7.2 se muestran los números de onda de las bandas características, así como los movimientos vibracionales que las originan, considerando que estos óxidos de hierro cristalizan dentro de un sistema cúbico isométrico con una estructura de espinela inversa, cuyo grupo espacial corresponde al $\text{Fd}\bar{3}m$ (O_h) (Mindat, 2015); además, se comparan con las obtenidas en las ferritas sintetizadas. Como puede observarse, las ferritas I, III y IV presentan las bandas características de la maghemita y la ferrita VII las de la magnetita, resultados que coinciden con lo obtenido por DRX.

La principal diferencia entre los espectros de la maghemita y la magnetita es la presencia de una banda débil a 700 cm^{-1} ocasionada por los desplazamientos de los iones Fe^{3+} y O^{2-} y una banda fuerte a 670 cm^{-1} debida al desplazamiento del O^{2-} , respectivamente (Lübbe *et al.*, 2010).

Tabla 7.2. Principales bandas de vibración Raman de la magnetita y maghemita sintetizadas comparadas con las reportadas en la literatura (Sócrates, 2001; Shebanova y Lazor, 2003; Chamritski y Burns, 2005; Legodi, 2008; Lübke et al., 2010).

	núm. de onda teórico (cm ⁻¹)	Simetría	Vibraciones
Magnetita	193 md	T _{2g}	Flexión asimétrica del Fe y del O
	306 md	E _g	Flexión simétrica y asimétrica del O con respecto al Fe
	450- 490 d	T _{2g}	Movimiento trasnacional de FeO ₄
	540 d	T _{2g}	Flexión simétrica y asimétrica del O con respecto al Fe
	670 f	A _{1g}	Estiramiento simétrico del O a lo largo del enlace Fe-O
Maghemita	350 d	E _g	Estiramiento simétrico del enlace Fe-O
	390 d	T _{2g}	Flexión asimétrica del enlace Fe-O
	500 d	T _{2g}	Flexión asimétrica del enlace Fe-O
	665 d	A _{1g}	Estiramiento simétrico del enlace Fe-O
	700 d	A _{1g}	Estiramiento simétrico del enlace Fe-O
Ferrita I	348, 387, 501, 664, 694 cm ⁻¹		
Ferrita III	345, 391, 504, 368, 699 cm ⁻¹		
Ferrita IV	357, 393, 507, 661, 702 cm ⁻¹		
Ferrita VII	187, 298, 453, 535, 678 cm ⁻¹		

d: débil; md: muy débil; f: fuerte; A: Fe tetraédrico; B: Fe octaédrico O: oxígeno

7.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El análisis elemental por espectroscopia de rayos X de dispersión de energía se llevó a cabo con el fin de comprobar la funcionalización de las partículas con el 3-cloropropil-trietoxisilano. En la Ilustración 7.2, las barras etiquetadas con la letra A corresponden a las ferritas puras, mientras que las nombradas como B son las ferritas funcionalizadas.

Puede observarse como en todos los casos las ferritas funcionalizadas presentaron un mayor porcentaje de oxígeno, carbono, cloro y silicio debido a la contribución del 3-cloropropil trietoxisilano que se encontraba adherido a su superficie.

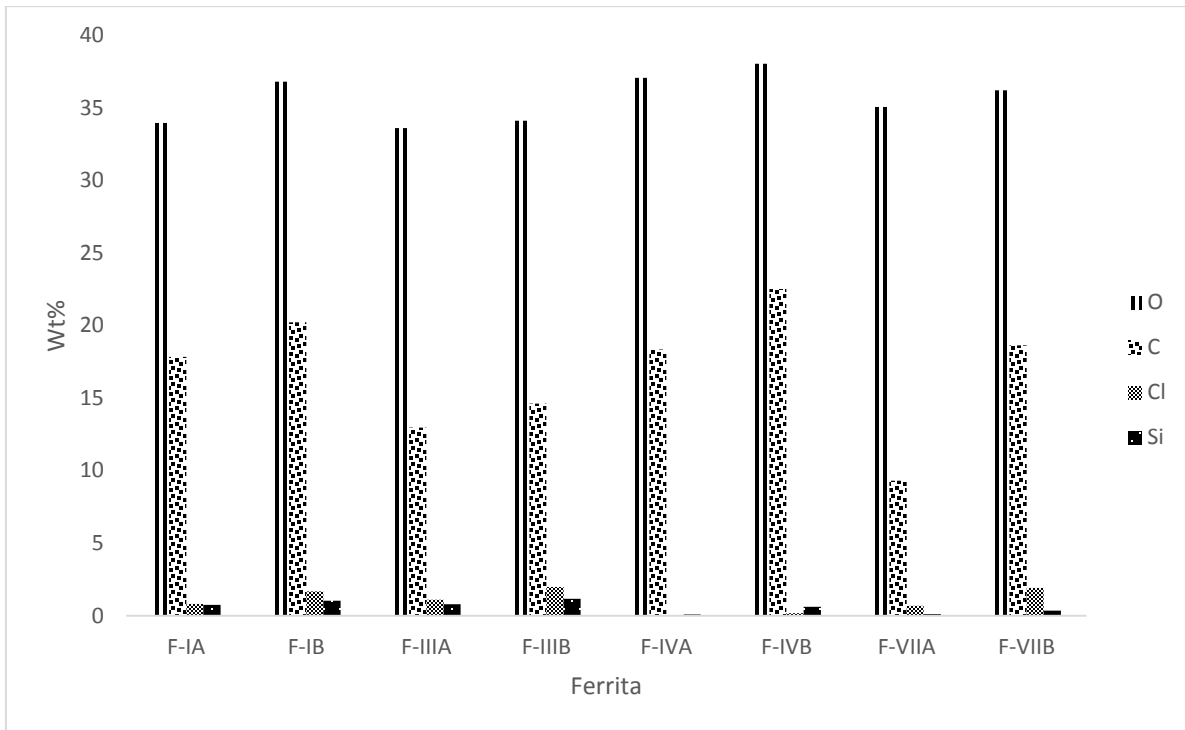


Ilustración 7.2. Composición elemental de las ferritas sinterizadas

Las imágenes obtenidas en el MEB (Ilustración 7.3) muestran que se obtuvieron partículas de morfología irregular y tamaños de partícula polidispersos que van de los 0.8 a los 16 μm . De acuerdo con la terminología de la USEPA, estas dimensiones las clasifican como partículas finas y súper gruesas; cabe mencionar que, para que una partícula pueda ser referida como ultrafina o nanopartícula, su tamaño no debe exceder los 0.1 μm (USEPA, 2014).

Si se comparan estos valores con los obtenidos con la ecuación de Debye-Scherrer (Tabla 7.1), existe una gran variación de tamaño. Es importante mencionar que el MEB permite estudiar la distribución de tamaño de una muestra hasta las micras, mientras que la DRX junto con la aplicación de la ecuación de Debye-Scherrer determina el diámetro promedio estructural de las partículas considerando estas como esferas (Hammond, 1997).

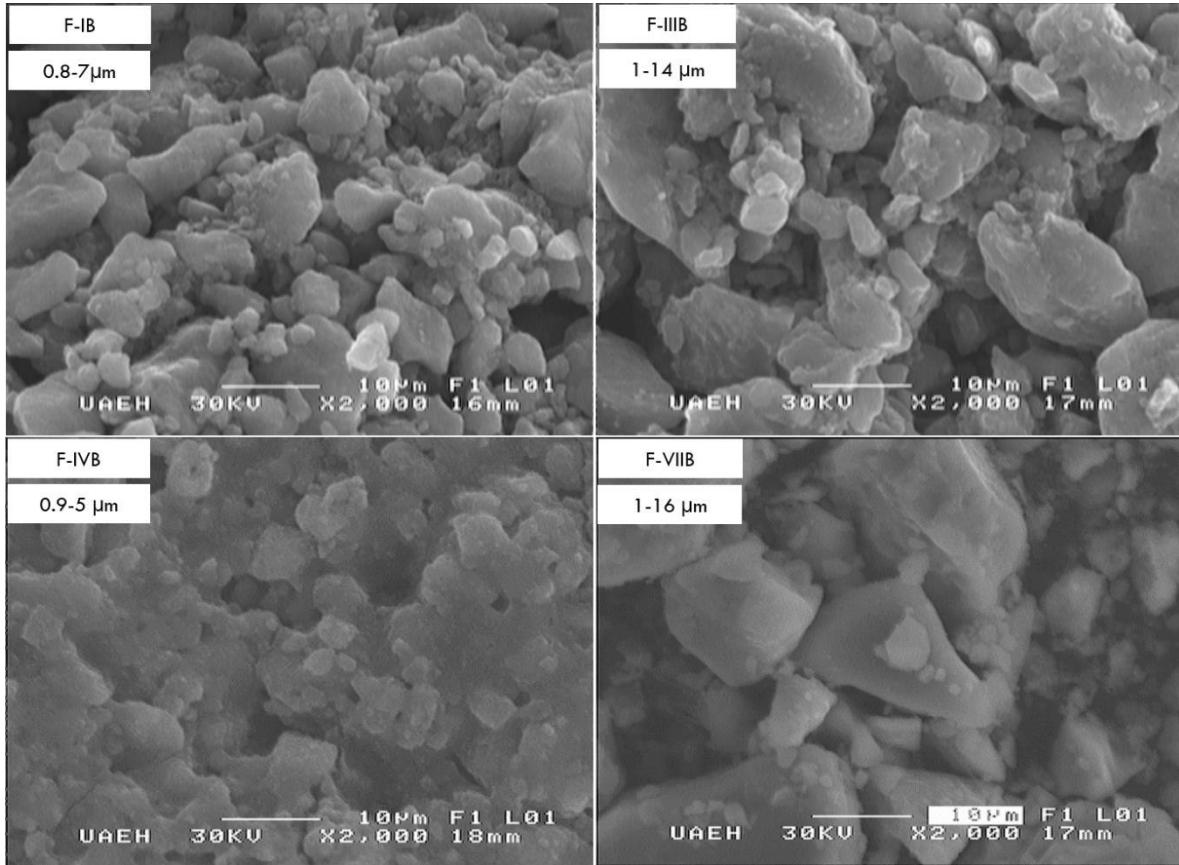


Ilustración 7.3. Micrografía de las ferritas magnéticas funcionalizadas con 3-clopropil trietoxisilano

El método de síntesis de óxidos de hierro por coprecipitación, si bien es uno de los más sencillos y económicos de llevar a cabo, tiene la desventaja de que, como en este caso, se obtienen partículas de tamaño disperso y forma variable debido a la gran cantidad de factores que se deben controlar, como por ejemplo, el tipo de sales precursoras, la relación molar de iones férricos y ferrosos, la temperatura de la reacción, el pH, la fuerza iónica del medio, la tasa de agitación y la velocidad de goteo de la solución de hidróxido de sodio. Sin embargo, los resultados conseguidos en las pruebas de adsorción, los cuales se detallan más adelante (§ 7.3), muestran porcentajes de extracción favorables pese al tamaño de partícula obtenido. Además, el magnetismo de los óxidos de hierro es directamente proporcional al tamaño de partícula, ya que cuando este es menor a los 15 nm (Ortega *et al.*, 2010) su

comportamiento cambia de ferromagnético a superparamagnético (interacción magnética débil), lo cual no es conveniente para los fines de esta investigación, en la que se aprovechan las propiedades magnéticas de las ferritas.

Como se mencionó anteriormente, uno de los factores que más influyen en el tamaño de partícula que se obtiene en el método de coprecipitación, es la velocidad de goteo de la solución alcalina a la mezcla de las sales de hierro. Bajo ninguna de las síntesis realizadas se tuvo un control adecuado de este factor, y es por ello que los tamaños de partícula logrados (0.7-16 μm) son mucho mayores a los obtenidos por otros autores (2-15 nm), quienes se valen del uso de inyectores piezoeléctricos para controlar el tamaño y la velocidad de la gota para obtener partículas más finas (Lee *et al.*, 2004; Rohilla *et al.*, 2011), o bien, añaden a la mezcla de reacción algún agente surfactante, en su mayoría compuestos orgánicos como alcoholes, polialcoholes, ácidos hidroxycarbonílicos, etc., que permiten una mayor hidrólisis de las sales precursoras posibilitando que el sólido se forme más rápido. Así mismo, evitan la aglomeración provocada por la interacción magnética de las partículas, y controlan así su forma y tamaño (Itoh y Sugimoto, 2003; Rohilla *et al.*, 2011).

7.3 Pruebas de adsorción

7.3.1 Curva de calibración

La curva de calibración se construyó graficando las alturas de los picos del antraceno contra la concentración de la muestras preparadas en la Etapa 4 de las pruebas de adsorción (§6.3). Los parámetros de regresión lineal se presentan en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Parámetros de regresión lineal de la curva de calibración

Parámetro	Valor
Desviación estándar residual (S_e)	2.1012
Número de estándares (n)	6
Coefficiente de correlación (r^2)	0.9938
Intersección $a \pm S_a$ (μV)	8.0312 ± 1.6355
Sensibilidad $b \pm S_b$ ($\mu V / mg L^{-1}$)	9.6518 ± 0.5390
Rango lineal (mg/L)	0.5-5
Límite de detección (mg/L)	0.4294
Reproducibilidad (%DER, n=3)	0.2776

El límite de detección que se presenta pertenece a la cantidad mínima de antraceno que genera una respuesta en el equipo y fue determinado sin procesos de preconcentración; sin embargo, si se considera el factor de concentración igual a 200 empleado en el análisis del agua sintética (resultado de concentrar 20 mL de muestra en 100 μL de acetonitrilo), el LOD de 430 $\mu g/L$ corresponde a 2.15 $\mu g/L$.

7.3.2 Porcentajes de extracción

En la Tabla 7.4 se muestran las alturas obtenidos luego del análisis cromatográfico tanto del residuo de la extracción en cloroformo como de la desorción en acetonitrilo para 10 y 1 mg/L de antraceno, con tiempos de retención promedio de 8.18 ± 0.03 y 11.390 ± 0.005 minutos, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 7.4. Alturas del pico del antraceno obtenido por GC en cloroformo y acetonitrilo

	10 mg/L		1 mg/L	
	Residuo CHCl ₃	Desorción CH ₃ CN	Residuo CHCl ₃	Desorción CH ₃ CN
Ferrita	Altura (μV)	Altura (μV)	Altura (μV)	Altura (μV)
I	34.99	97.27	30.01	26.39
III	58.94	83.44	45.69	38.31
IV	76.19	60.24	52.84	41.87
VII	87.24	38.53	55.25	46.15

La determinación cromatográfica, tanto del residuo como de la fracción desorbida, se realizó bajo el mismo método (§ 6.2.3). No obstante, se observa un aumento en el tiempo de retención de 3.210 ± 0.040 minutos cuando el disolvente es acetonitrilo, lo que puede deberse a que el acetonitrilo tiene un punto de ebullición mayor que el cloroformo (81°C y 61°C, respectivamente). Este hecho hace que la muestra tarde más en pasar a la fase gas y por tanto el tiempo de retención aumente; por esta razón, disolventes con bajo punto de ebullición como el éter dietílico y el clorometano son muy usados en GC (UCLA, 2015).

Para realizar el cálculo de los porcentajes de extracción (Tabla 7.5), se realizó la cuantificación del antraceno (inicial y desorbido) tomando en cuenta los parámetros de regresión de la Tabla 7.3.

Tabla 7.5. Porcentajes de extracción y desorción y %DER para 10 y 1 mg/L de antraceno

	10 mg/L				1 mg/L			
	Blanco=9.18 ± 0.20 mg/L				Blanco= 0.89 ± 0.072 mg/L			
Ferrita	Residuo CHCl ₃		Desorción CH ₃ CN		Residuo CHCl ₃		Desorción CH ₃ CN	
	% Extracción	%DER	% Desorción	%DER	% Extracción	%DER	% Desorción	%DER
I	69.58	0.22	28.94	0.71	74.55	0.44	28.51	0.26
III	42.56	0.11	39.98	0.16	56.40	0.32	62.16	0.4
IV	23.10	0.01	51.01	0.018	48.12	0.081	81.42	0.57
VII	10.63	0.065	64.75	0.096	45.33	0.088	97.37	0.31

Como puede observarse, los porcentajes de extracción son mayores para la concentración de 1 mg/L de antraceno. Esto se debe a que cuando hay una alta concentración del adsorbato, el material adsorbente se satura y disminuye la extracción, es decir, se encuentra presente una cantidad de antraceno mucho mayor a la que la cantidad de ferritas agregadas puede adsorber.

Analizando los porcentajes de desorción calculados, se puede apreciar que estos aumentan conforme el porcentaje de extracción disminuye, es decir, cuando menor es la cantidad de antraceno adsorbida por el material. Lo anterior indica que posiblemente 4 minutos de sonicación no son suficientes para desorber todo el antraceno. Sin embargo, este es un factor del método que debe optimizarse una vez que se trabaje con los 16 HAP, ya que cada uno de estos compuestos presenta diferente afinidad con las ferritas y con el acetonitrilo (Shi y Lee, 2010).

Los bajos valores de %DER indican que la repetibilidad del método es buena; esta fue determinada realizando los análisis por triplicado y comparando las alturas obtenidas de los picos.

La prueba realizada en agua sintética reveló porcentajes de extracción mayores (Tabla 7.6) que las pruebas anteriores, debido a la baja concentración de antraceno presente y a la implementación de la DLLME utilizando hexano como disolvente, ya que este es capaz de dispersarse en pequeñas gotas mucho mejor que las ferritas. Con lo anterior se alcanza un mejor contacto con los analitos; además, la afinidad que presenta el hexano con los HAP es mayor que la que estos tienen con el sustituyente cloropropil de las ferritas funcionalizadas (Shi y Lee, 2010). En este caso, no es necesario añadir un solvente que funcione como dispersante, ya que la agitación con vórtex es suficiente para que el hexano se disperse en finas gotas.

Como se mencionó anteriormente, una de las ventajas de esta técnica es el uso de solventes orgánicos menos densos que el agua para realizar la DLLME. En este caso se eligió al hexano debido a la buena solubilidad que los HAP tienen en este. Por su parte, el acetonitrilo se ha reportado como el disolvente con mayor porcentaje de

recuperación al llevar a cabo un proceso de desorción aplicando ultrasonido (Shi y Lee, 2010).

Tabla 7.6. Porcentajes de extracción y %DER en la prueba con agua sintética

Ferrita	Blanco teórico= 0.062 mg/L	
	[Antraceno] _{desorbido} (mg/L)	% Extracción
I	0.054	86.95
III	0.041	66.19
IV	0.032	51.74
VII	0.031	50.73

En la Tabla 7.7 se resumen los porcentajes de extracción obtenidos con cada una de las ferritas. Se observa que los más altos corresponden a la número I: 69.58% para 10 mg/L, 74.55% para 1 mg/L y 86.95% para el agua sintética; el valor más alto está dentro del intervalo aceptado por AOAC (Association of Official Analytical Chemists) para analitos que se encuentran en concentraciones de hasta 100 µg/L (80-110%). Además, todos los porcentajes de recuperación están en el intervalo admitido para analitos en concentraciones inferiores a 10 µg/L (60-115%) (AOAC, 2012).

Tabla 7.7. Porcentajes de extracción de las ferritas obtenidos en las pruebas de adsorción

Ferrita	10 mg/L	1 mg/L	Agua sintética (0.062 mg/L)
I	69.58	74.55	86.95
III	42.56	56.40	66.19
IV	23.10	48.12	51.74
VII	10.63	45.33	50.73

Además de lo reportado por Shi y Lee (2010), existen varios trabajos en los que se utilizan procedimientos de extracción en fase sólida mediante el uso de adsorbentes con propiedades magnéticas, llámense óxidos de hierro, recubiertos con una amplia

variedad de compuestos orgánicos afines a los HAP (Ballesteros-Gómez y Rubio, 2009; Ding *et al.*, 2010; Bai *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2013). En la Tabla 7.8 se comparan los porcentajes de extracción, los límites de detección (LOD) y los %DER obtenidos en este trabajo con los resultados reportados por otros autores en la extracción de HAP de muestras de agua con partículas magnéticas.

Tabla 7.8. Comparación de % extracción, LOD y %DER obtenidos para la extracción de antraceno de muestras acuosas por diferentes técnicas

Técnica	Descripción	Método Analítico	% Extracción	LOD ($\mu\text{g/L}$)	% DER
DLLME- D- μ -SPE (Shi y Lee, 2010)	DLLME: 1- Octanol D- μ -SPE: Fe_3O_4 (~90nm), eluyente: CH_3CN	GC-MS	90	0.217	<11
D- μ -SPE- DLLME (Mehdinia <i>et al.</i> , 2014)	D- μ -SPE: Au- Fe_3O_4 - NH_2 - MCM-41 Eluyente: acetonitrilo DLLME: C_2Cl_4	GC-FID	97	0.004	~4.7
D- μ -SPE (Reyes-Gallardo <i>et al.</i> , 2014)	D- μ -SPE: nanocomposito de Fe_3O_4 -nylon 6 (~10 nm) eluyente: acetona	UPLC-UV	80	0.58	~3.4
DLLME- D- μ -SPE (método propuesto)	DLLME: Hexano D- μ -SPE: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (~7 μm) eluyente: CH_3CN	GC-FID	87	2.5	<1

Pese a que existen tres diferencias significativas entre el método de Shi y Lee (2010) y el aquí presentado, a notar, el solvente usado en la DLLME, la fase del óxido de hierro y el tamaño de partícula, los porcentajes de recuperación no difieren significativamente ni con esta ni con las otras técnicas mencionadas. Y aunque el LOD es superior, cabe recordar que el AEU presenta la mayor concentración de HAP hasta ahora encontrada en muestras ambientales de agua (0.1-13 $\mu\text{g/L}$; Aryal *et al.*, 2005).

De manera que, considerando la mínima cantidad reportada y el factor de concentración de la técnica, una concentración de $20 \mu\text{g/L}$ tendría que detectarse sin problema; además, el LOD está por encima de los $0.7 \mu\text{g/L}$ de Bezo(a)pireno que permite como máximo la Norma Oficial Mexicana 127-SAA1-1994 (NOM, 2001) y que corresponderían a $140 \mu\text{g/L}$ si se concentra 200 veces. Por último, los valores de %DER indican una buena repetibilidad en todos los métodos, en general.

Como puede observarse, los porcentajes de extracción son mayores cuando se llevan a cabo ambas técnicas y aunque esto implica una serie de pasos extra al procedimiento, el tiempo total para realizar la extracción ronda en los 10 minutos. Además, cabe mencionar, que la síntesis y funcionalización de las ferritas aquí sugerida es un proceso sencillo de pocos pasos, en comparación con los métodos propuestos por los autores de la Tabla 7.8, en donde las condiciones de reacción, así como el número de etapas, hacen que el procedimiento sea tardado y tedioso. Si bien la ruta de síntesis necesita mejoras para reducir el tamaño de partícula, y con ello aumentar los porcentajes de extracción, los resultados hasta ahora obtenidos son prometedores.

De acuerdo con los resultados del MEB, la ferrita I tiene un tamaño de partícula de 0.8 a $7 \mu\text{m}$ con una distribución de forma más regular y no está tan aglomerada como el resto de las ferritas, lo cual explica los mayores porcentajes de extracción, ya que la superficie específica aumenta al disminuir el tamaño de partícula y le aporta mejores propiedades de adsorción. Estos resultados permiten concluir que, de las ferritas magnéticas sintetizadas, la número I presenta las características más favorables para utilizarla en la determinación de los HAP en muestras de agua.

8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En el presente estudio, se logró sintetizar partículas de óxidos de hierro con diferentes composiciones y propiedades, cuya eficacia como adsorbentes fue evaluada. Se demostró que son aptas para utilizarlas como soporte en micro-extracciones en fase sólida.

La metodología de acoplamiento de las técnicas dispersivas de microextracción en fase líquida y sólida mostró resultados favorables en la recuperación de cantidades traza de antraceno en agua, lo cual puso en evidencia que el procedimiento puede ser usado en el análisis de HAP en muestras reales.

La separación magnética de las fases facilita el procedimiento, reduce el tiempo necesario para realizar la extracción y permite omitir el uso de solventes halogenados, lo que da como resultado final una técnica sencilla, rápida, efectiva y económica que es factible con una cantidad mínima de reactivos de baja toxicidad.

Sin embargo, es posible hacer mejoras que optimicen el proceso de extracción, como por ejemplo, perfeccionar la ruta de síntesis para obtener partículas de tamaño nanométrico y evaluar la adsorción con otras especies de HAP. Además, podrían realizarse otros estudios de caracterización (magnetometría, espectroscopia Mössbauer, área superficial BET) con el fin de conocer más sobre las propiedades de los óxidos de hierro y obtener el material adsorbente con las mejores características posibles. Por último, sería muy importante aplicar la técnica en el análisis de los 16 HAP de la USEPA en muestras ambientales de agua, particularmente de AEU.

9. REFERENCIAS

- Ali, K., Sarfraz, A. K., Mirza, I. M., Bahadur, A., Iqbal, S. y Haq, A. 2015 Preparation of superparamagnetic maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles by wet chemical route and investigation of their magnetic and dielectric properties, *Current Applied Physics* (15), 925-929.
- AOAC. Official methods of analysis. 2012 Appendix F: Guidelines for standard method performance requirements. AOAC International, F1-F17.
- Aryal, R. K., Forumai, H., Nakajima, F. y Boller, M. 2005 Dynamic behavior of fractional suspended solids and particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in highway runoff. *Water Research* (39), 5126–5134.
- Aryal, R., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. y Naidu, R. 2010 Urban stormwater quality and treatment. *Korean Journal of Chemical Engineering* 27 (5), 1343-1359.
- Assadi, Y., Rezaee, M., Milani- Hosseini, M. R., Aghee, E., Ahmadi, F. y Berijani, S. 2006 Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A* (1116), 1-9.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2003 Environmental Response, Compensation and Liability Act of Atlanta CA. [en línea]. <http://www.atsdr.cdc.gov/spl/>
- Babay, S., Mhiri, T. y Toumi, M. 2015 Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prepared by one-step coprecipitation route. *Journal of Molecular Structure*, 286-293.
- Bai, L., Mei, B., Guo, Q., Shi, Z. y Feng, Y. 2010 Magnetic solid-phase extraction of hydrophobic analytes in environmental samples by a surface hydrophilic carbon-ferromagnetic nanocomposite. *Journal of Chromatography A* (1217), 7331-7336.
- Bakowski, W. y Bodzek, D. 1998 WWA w naturalnym środowisku człowieka, pochodzenie, występowanie, toksyczność, oszacowania emisji w Polsce. *Archiwum Ochrony Środowiska* 197 (3-4), 157-215.
- Ballesteros-Gómez, A. y Rubio, S. 2009 Hemimicelles of alkyl carboxylates chemisorbed onto magnetic nanoparticles: study and application to the extraction of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. *Analytical Chemistry* (81), 9012-9020.
- Beveridge, J. S., Stephens, J. R. y Williams, M. E. 2011 The use of magnetic nanoparticles in analytical chemistry. *Annual Review of Analytical Chemistry* (4), 251-273.

- Birgül, A., Tasdemir, Y. y Cindoruk, S. S. 2011 Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research (101)*, 341–53.
- Chamritski, I. y Burns, G. 2005 Infrared and Raman active phonons of magnetite, maghemite and hematite: a computer simulation and spectroscopic study. *The Journal of Physical Chemistry B (109)*, 4965-4968.
- Chen, B., Xuan, X., Zhu, L., Wang, J., Gao, Y. y Yank K. 2004 Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China. *Water Research 38 (16)*, 3558-3568.
- Chizhova, T., Hayakawa, K., Tishchenko, P., Nakase, H. y Koudryashova, Y. 2013 Distribution of PAHs in the Northwestern part of the Japan Sea. *Deep Sea Research II: Topical Studies in Oceanography (86-87)*, 19–24.
- Cornell, R. M., y Schwertmann, U. 1996 The iron oxide: structure properties reactions, occurrence and uses. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 95-161.
- Dabestani, R. y Ivanov, I. N. 1999 A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Photochemistry and Photobiology (70)*, 10–34.
- Díaz-Morales, N. E., Garza-Ulloa, H. J., Castro-Ríos, R., Ramírez-Villareal, E. G, Barbarín-Castillo, J. M., Salazar-Cabazos, M. y Waksman-de Torres N. 2007 A comparison of the performance of two chromatographic and tree extraction techniques for the analysis of PAHs in sources of drinking water. *Journal of Chromatographic Science (45)*, 57-62.
- Ding, J., Gao, Q., Luo, D., Shi, Z. y Feng, Y. 2010 n-Octadecylphosphonic acid grafted mesoporous magnetic nanoparticle: preparation , characterization and application in magnetic solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A (1217)*,7351-7358.
- Dong, M. W. 2013 The essence of modern HPLC: ventajas, limitations, fundamentals and opportunities. *LCCG North America 31 (6)*, [en línea]. <http://www.chromatographyonline.com/essence-modern-hplc-advantages-limitations-fundamentals-and-opportunities?id=&pageID=1&sk=&date=>
- Ferrari, L., Kaufmann, J., Winnelfed, F. y Plank, J. 2010 Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential and adsorption measurements. *Journal of Colloid and Interface Science 347 (1)*, 15-24.

- Gómez, R. A. 2009 Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina. Tesis de doctorado. Instituto de Ciencias Materiales de Madrid, 1-284.
- Guo, W., He, M., Yang, Z., Lin, C., Quan, X. y Wang, H. 2007 Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water suspended particulate matter and sediment from Dalio River watershed, China. *Chemosphere* 68 (1), 93-104.
- Hammond, C. 1997 The Basics of cristallography and diffraction, Oxford University Press, New York, USA.
- Holister, P., Weener, J., Román-Vas, C. y Harper, T. 2003 Nanoparticles. *Technology White Papers N. 3 Científica*.
- Houshiar, M., Zebhi, F., Razi, Z. J., Alidoust, A. y Askari, A. 2014 Synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles using combustion, co-precipitation, and precipitation methods: A comparision study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (371), 43-48.
- Huang, Y., Wei, J., Song, J., Chen, M. y Luo, Y. 2013 Determination of low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by high performance liquid chromatography with tandem fluorescence and diode- array detectors. *Chemosphere* (92), 1010-1016.
- Jasper-Nijdman, A., Nicholson, T. R. y Shapiro, J. P. 2009 Nanoparticulate Iron Oxide Contrast Agents for Untargeted and Targeted Cardiovascular Magnetic Resonance Imaging. *Current Nanosciences* 5 (1), 88-102.
- Jeannot, M. A. y Cantwell, F. F. 1996. Solvent microextraction into a single drop. *Analytical Chemistry* 68 (13), 2236-2240.
- Itoh, H. y Sugimoto, T. 2003 Systematic control of size, shape, structure and magnetic properties of uniform magnetite and maghemite particles. *Journal of Colloid and Interface Science* (265), 283-295.
- Koss, G. y Tesseraux, I. 1999 Chapter 25: Hydrocarbons en "Toxicology" (Marquardt, H., Schäfer, S. G., McClellan, R. y Welsch, F. eds), Academy Press, San Diego, 603-644.
- Layek, S., Pandey, A., Pandey, A. y Verma, H. C. 2010 Synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles with crystallographic and magnetic texture. *International Journal of Engineering, Science and Technology* 2 (8), 33-39.
- Lee, S. J., Jeong, J. R., Shin S. C. H., Kim J. C., Kim y Mag, J. 2004 Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by

- coprecipitation technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (282), 147-150.
- Ledodi, M. A. 2008 Raman spectroscopy applied to iron oxide pigments from waste materials and earthenware archeological objects. Tesis de doctorado, Universidad de Pretoria, pp. 36.
- Liu, Y., Ercheng, Z., Zhu, W., Gao, H. y Zhou Z. 2009 Determination of four heterocyclic insecticides by ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction in water samples. *Journal of Chromatography A* (1216), 885-891.
- Liu, W., Zhong, W. y Du, Y. W. 2008 Magnetic nanoparticles with core/shell. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8(6), 2781-2792.
- López, C. E. 1998 Los hidrocarburos aromáticos policíclicos como contaminantes atmosféricos en “Información tecnológica 9 (5)” (Valderrama, J. O ed), CIT, La Serena, 11-18.
- Lübbe, M., Gigler, A. M., Stark, R. W. y Moritz, W. 2010 Identification of iron oxide phases in thin films grown on Al₂O₃ (0001) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Surface Science* (604), 679-685.
- Lumboska, M., Gieryez, P., y Rogalski, M. 2005 Enhancement of the anthracene aqueous solubility by a synergistic effect of alcohols and B-cyclodextrin. *Fluid Phase Equilibria*, 39-44.
- Meehan, T. y Bond, D. M. 1984 Hydrolysis of benzo[a]pyrene diol epoxide and its covalent binding to DNA proceed through similar rate-determining steps. *Proceedings of National Academy of Science of The U S A* (81), 2635–2639.
- Mehdinia, A., Khojasteh, E., Kayyal, T. B. y Jabbari A. 2014 Magnetic solid phase extraction using gold immobilized magnetic mesoporous silica nanoparticles coupled with dispersive liquid- liquid microextraction for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A* (1364), 20-27.
- Menzie, C. A., Potocki, B. B. y Santodonato, J. 1992 Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environmental Science and Technology* (26), 1278.
- Nasrazadani, S. y Raman, A. 1993 The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems. *Corrosion Science* 34(8), 1355-1365.
- NOM. Norma Oficial Mexicana. 2001 Modificación a la NOM-127-SAA1-1994. Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salud, México, D. F. [en línea] <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>

- Official Journal of the European Communities (OJEC). 1998 Directive 98/83/EC Relative to the quality of waters instead for human consumption.
- Ortega, D., Vélez-Fort, E., García, D.A., García R., Litron, R., Barrera-Solano, C., Ramírez-del Solar, M. y Domínguez, M. 2015 Size and surface effects in the magnetic properties of maghemite and magnetite coated nanoparticles. *Philosophical transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (368)*, 4407-4418.
- Princeton Instruments. 2015 Raman Spectroscopy Basics. [en línea]. www.princetoninstruments.com/spectroscopy/raman.aspx.
- Purdue University. 2014 Scanning Electron Microscope. *Radiological and Eviromental Management*. [en línea]. www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm.
- Rani, S. y Varma, G. D. 2015 Superparamagnetism and metamagnetic transition in Fe₃O₄ nanoparticles synthesized via co-precipitation method at different pH. *Physica B (472)*, 66-77.
- Ravindra, K., Sokhi, R. y Van Grieken, R. 2008 Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment (42)*, 2895–2921.
- Reyes-Gallardo, E. M., Lucena, R., Cárdenas, S. y Valcárcel, M. 2014 Magnetic nanoparticles-nylon 6 composite for the dispersive micro solid phase extraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples. *Journal of Chromatography A (1345)*, 43-49.
- Rohilla, S., Kumar, S., Aghamkar, P., Sunder, S. y Agarwal, A. 2011 Investigations on structural and magnetic properties of cobalt ferrite/silica nanocomposites prepared by the coprecipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials (323)*, 897-902.
- Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R. A. y Pañuela G. A. 2014 Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review. *Science of the Total Environment (478)*, 201-225.
- Sacchi-Peternele, W., Monge-Fuentes, V., Fascinelli, M. L., Rodríguez-de Silva, J., Carvalho-Silva, R., Madeira-Lucci, C. y Bentes-de Acevedo R. 2014 Experimental Investigation of the coprecipitation method: An approach to obtain magnetite and maghemita nanoparticles with improved properties. *Journal of Nanomaterials*, 1-10.
- Sarkar, A., Jacobs, G., Ji, Y., Hamdeh, H. H. y Davis, B. H. 2008 Fischer-Tropsch synthesis: characterization Rb promoted iron catalyst. *Catalysis Letters (121)*, 1-11.

- Segrè, E. 1977 Nuclei and particles, an introduction to nuclear and subnuclear physics, Second Edition, Chapter 3, The Benjamin/ Cummings Publishing Company, Inc., Massachusets, pp. 94.
- Sims, R. C. y Overcash, M. R. 1993 Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Residue Reviews (88)*, 1-66.
- Shebanova, O. N y Lazor, P. 2003 Raman spectroscopy study of magnetite (FeFeO₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry (174)*, 424-430.
- Shi, Z., y Lee, K. H. 2010 Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with dispersive micro solid extraction for the fast determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. *Analytical Chemistry*, 1540-1545.
- Skoog, D. A. y Leary J. J. 1993 Análisis Instrumental, fourth Edition, McGraw Hill, Madrid, pp. 704-745.
- Sócrates, G., 2001 Infrared and Raman characteristic group frequencies, third^o Edition, Wiley, West Sussex, pp. 324.
- Straub, K. M., Meehan, T., Burlingame, A. L. y Calvin, M. 1977 Identification of the major adducts formed by reaction of benzo(a)pyrene diol epoxide with DNA in vitro. *Proceedings of National Academy of Science of The U S A (74)*, 5285–5289.
- Tang, S. C. N. y Lu, I. M. C. 2013 Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications. *Water Research 47 (8)*, 2613-2632.
- Tronc, E., Ezzir, A., Cherkaoui, R., Chaneac, C., Noqués, M., Kachkachi, H., Foriani, D., Tesla, A. M., Greneche, J. M y Jolivet J. P. 2000 Surface-related properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials 221 (1-2)*, 63-79.
- UCLA. University of California. 2015 Gas Chromatography Theory, California, USA. [en línea]. <http://www.chem.ucla.edu/~bacher/General/30BL/gc/theory.html>.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. 2003 National Primary Drinking Water Standards. [en línea]. <http://www.epa.gov/safewater>.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. 2009 Glossary The brown fields and land revitalization technology support center. 12-21.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. 2014 BCES: Module 3- Characteristics of particles-particles size category. [en línea].

- <http://web.archive.org/web/20101203205130/http://www.epa.gov/apti/bces/module3/category/category.htm>
- Vela, N., Martínez-Menchón, M., Navarro, G., Pérez-Lucas, G. y Navarro, S. 2012 Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from groundwater by heterogeneous photocatalysis under natural sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* (232), 32–40.
- Vives, I., Grimalt, J. O. y Guitart, R. 2011 Los hidrocarburos aromáticos policíclicos y la salud humana. *Apuntes de Ciencia y Tecnología* (3), 45-51.
- WHO. World Health Organization. 2006 Guidelines for drinking water quality. First addendum to third edition, Geneva.
- Wild, S. R y Jones, K. C. 1995 Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution* 88 (1), 91-104.
- Xinna, Z., Lingyan, F., Jia, H., Jianwang, L., Huili, W., Huang, C., y Wang, X. 2009 Analysis of PAHs in water and fruit juice samples by DLLME combined with LC-Fluorescence detection. *Chromatographia* (69), 1385-1389.
- Xu, H., Ding, Z., Lv, L., Song, D. y Feng, Y. 2009 A novel dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples. *Analytica Chimica Acta* (636), 28-33.
- Zhang, S., Zhang, W., Shen, Y., Wang, K., Hu, L. y Wang, X. 2008 Dry deposition of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the southeast suburb of Beijing, China. *Atmospheric Research* (89), 138–48.