



Optimización de una metodología analítica ambientalmente sostenible para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en material particulado PM_{10}



Irina Ramos Contreras

Qco, Estudiante de maestría en Ing. Ambiental



CONVOCATORIA 744- CIENCIA Y TECNOLOGÍA EN SALUD-2016

Carlos Ramos Contreras

Qco, Ms.Eng, PhD(c) Ing. Ambiental



Alcaldía de Medellín
Secretaría de Salud



Francisco Molina Pérez

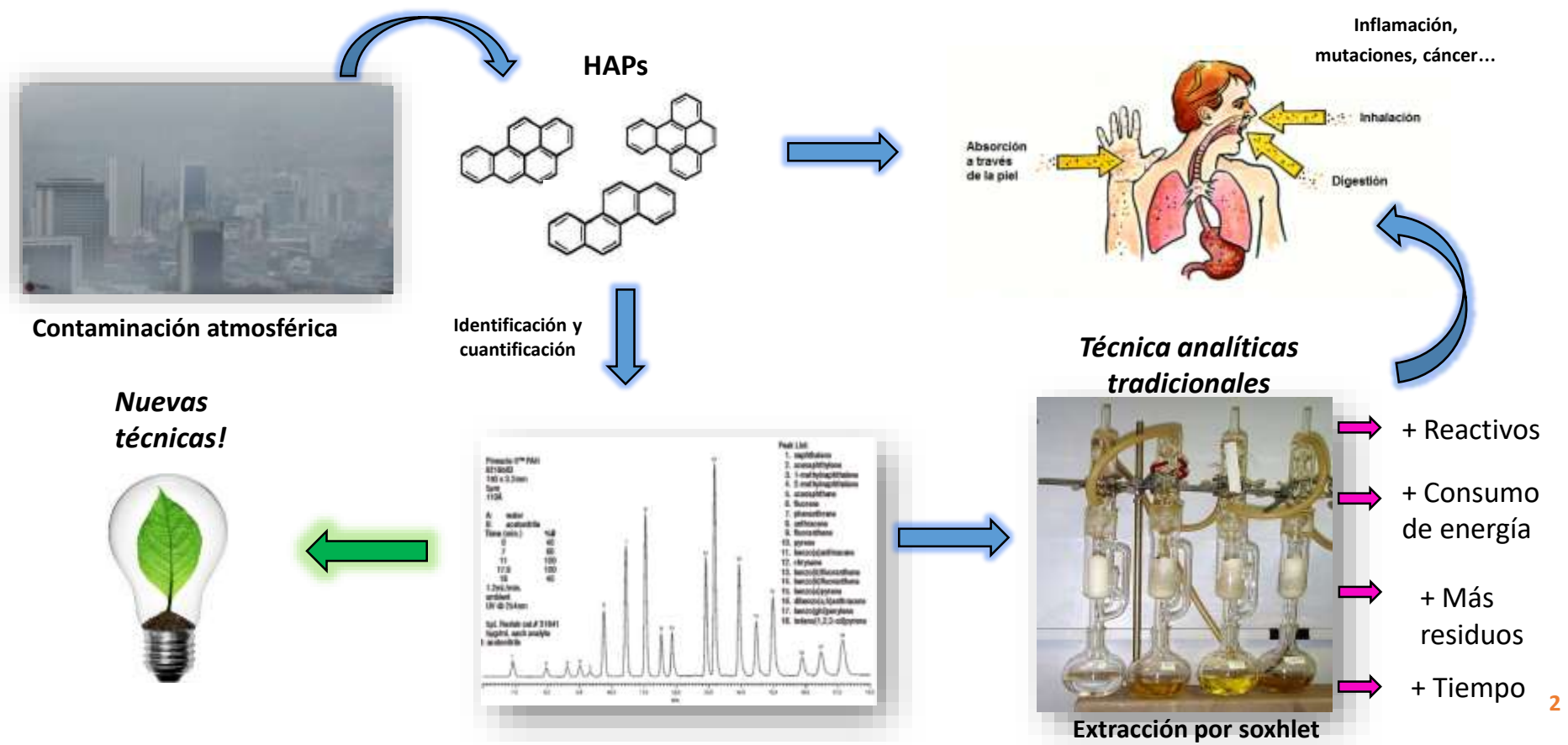
Ing. Sanitario, Ms.Eng, PhD Ing. Química.

Director

Estefanía Concha Graña

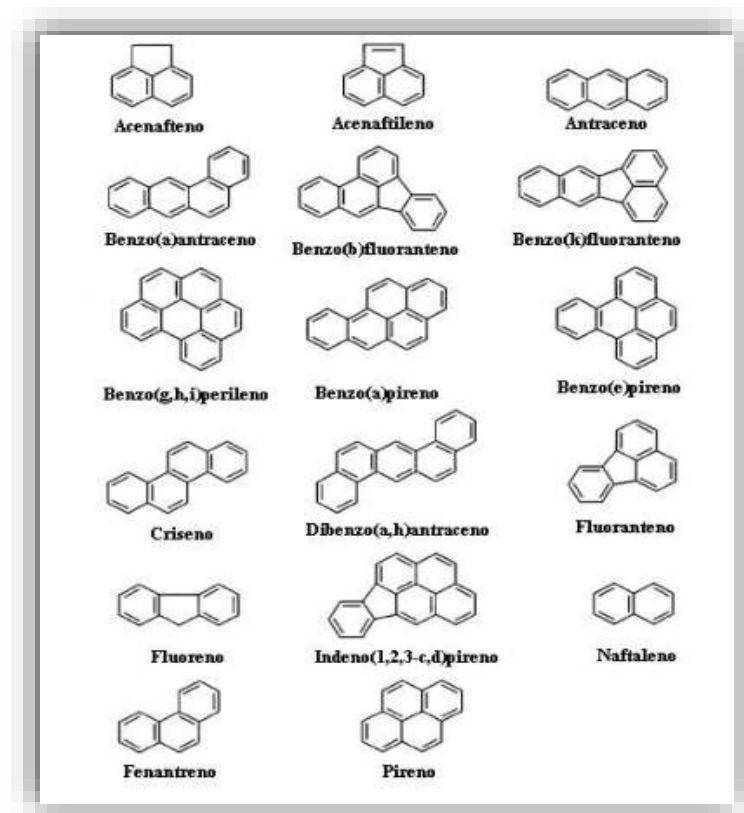
Qco, PhD Química.

Introducción



Hidrocarburos aromáticos policíclicos

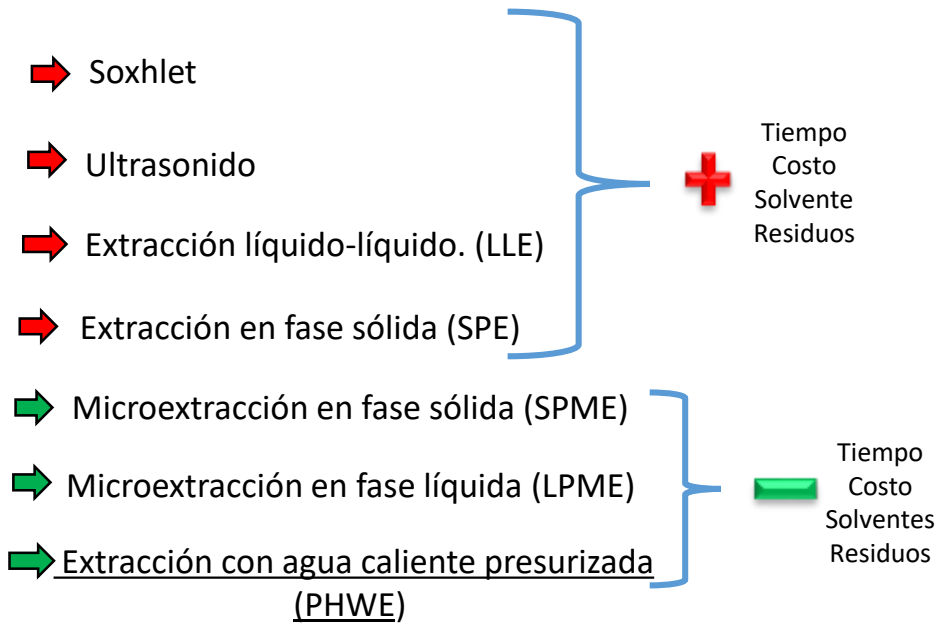
- Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son sustancias orgánicas formadas por átomos de carbono e hidrogeno agrupados en al menos dos anillos aromáticos fusionados. Se forman por pirólisis o combustión incompleta de materia orgánica.
- Debido a su baja presión de vapor, algunos HAPs están presentes en las fases tanto de gas como de partículas (adsorbidas en partículas) en el aire.
- 16 HAPs han sido denominados “contaminantes prioritarios” por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, debido a su amplia distribución en el ambiente y por sus propiedades mutagénicas, carcinogénicas y teratogénicas



Estructuras moleculares de los 16 HAPs prioritarios.

Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Extracción de los HAP



LPME

SPME

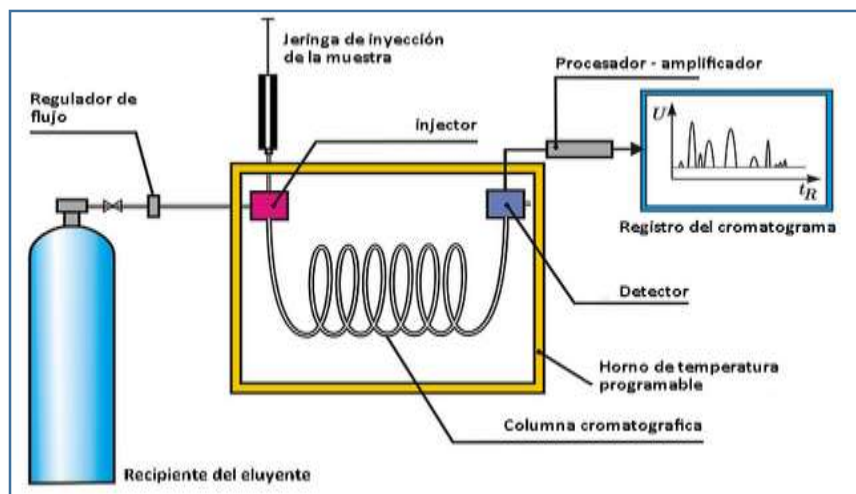
<https://www.intechopen.com/books/disinfection/new-trends-in-chemical-analysis-of-disinfection-by-products>

<https://lidiaconlaquimica.wordpress.com/2015/08/05/instrumentacion-en-la-cromatografia-gas-liquido/>

Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Cuantificación de los HAP

Cromatografía de gases



Equipo: Thermo Scientific Trace® Ultra + ISQ en modo SIM (selected ion monitoring)

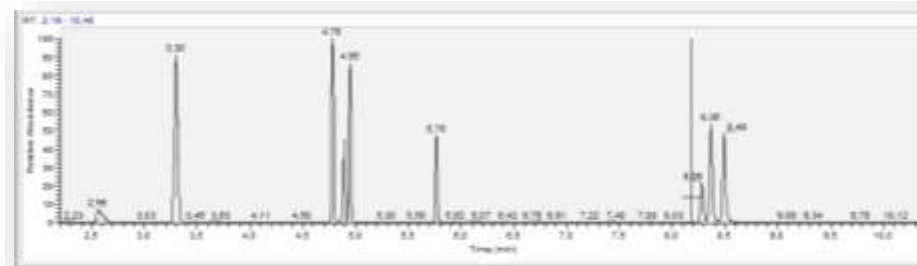
columna selectiva J&W Select PAH (30 m, 0.25 mm, 0.15 μm)

Bajo las siguientes condiciones:

Rampa de temperatura de 70°C durante 0.8 min, 60°Cmin⁻¹ hasta 180°C, 18°Cmin⁻¹ hasta 300°C, 1°Cmin⁻¹ hasta 320° mantenidos durante 2 min.

Las temperaturas de la línea de transferencia y de la fuente de iones fueron 300°C, y 275°C, respectivamente.

- Ionización por impacto electrónico a 70 eV.
- Inyector a una temperatura de 300°C en modo splitless.
- Helio como gas de arrastre a un flujo de 2 mLmin⁻¹.



Objetivo

Establecer las condiciones óptimas de experimentación de las técnicas de Microextracción líquido-líquido dispersiva asistida por vórtex (VA-DLLME) y la extracción con agua caliente presurizada (PHWE) para la cuantificación de los 16 HAP prioritarios.

Metodología

METODOLOGIA PROPUESTA

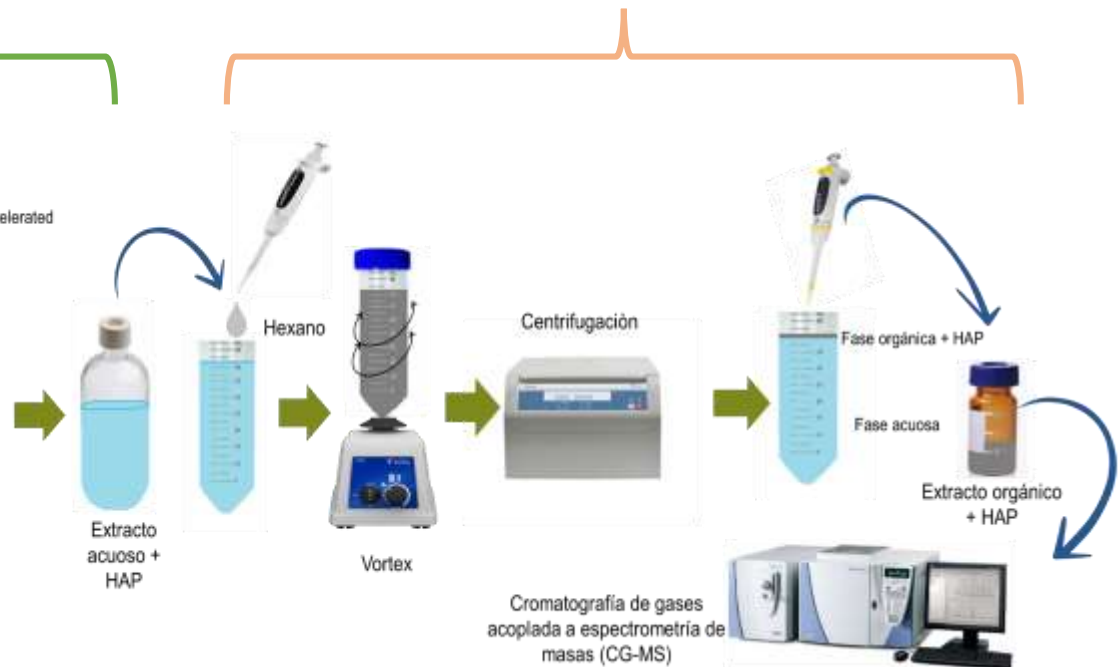
PHWE

Extracción con agua caliente presurizada



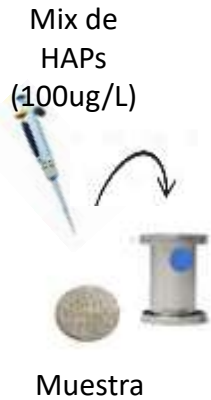
VA-DLLME

Microextracción líquido-líquido dispersiva acoplada a vórtice

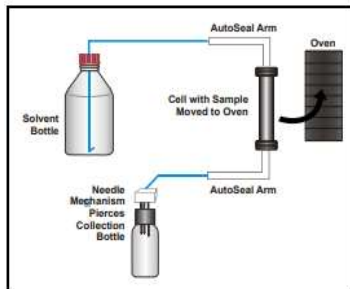


Metodología

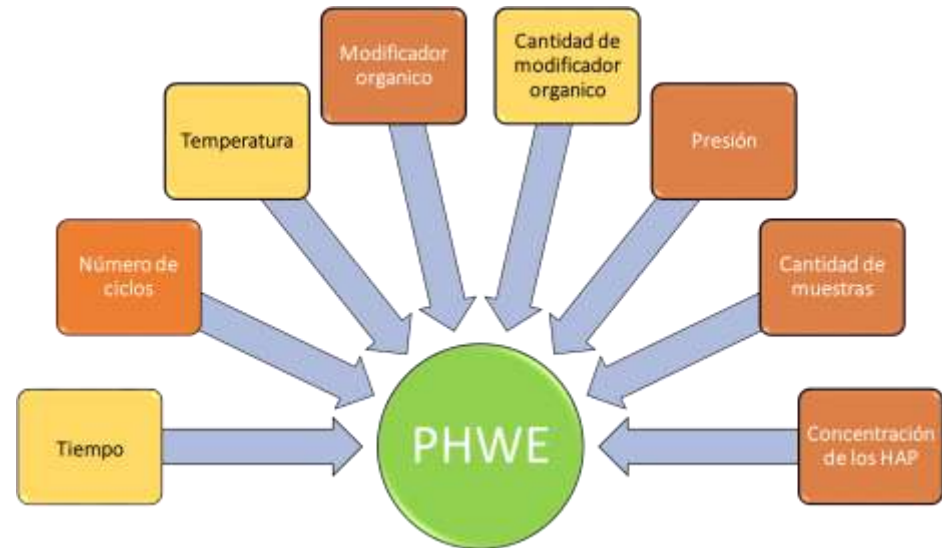
Técnica PHWE Extracción con agua caliente presurizada



Equipo : Dionex™
ASE™ 350
Accelerated
Solvent Extractor

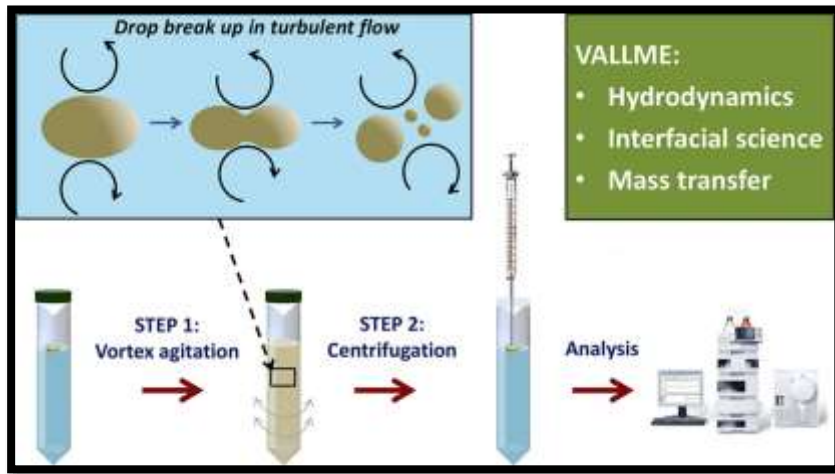


Factores que intervienen en el método



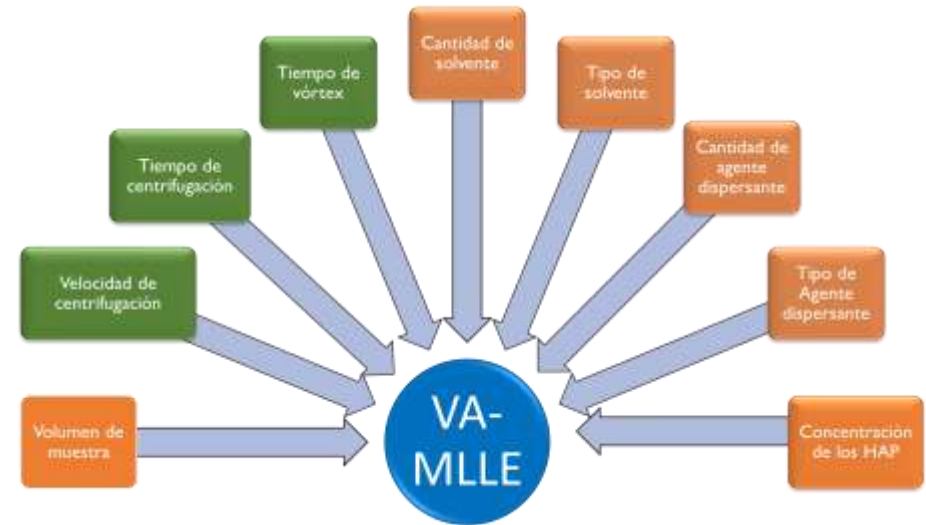
Metodología

Técnica VA-DLLME Microextracción liquido-liquido dispersiva acoplada a vórtice



✓ Agente dispersivo.

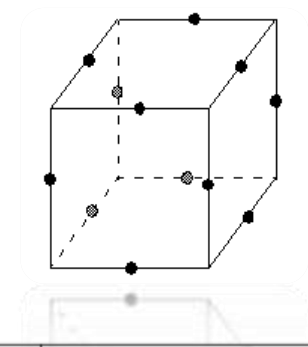
Factores que intervienen en el método



Metodología

Diseño de experimentos

Diseños de superficie de respuesta: Diseños de Box-Behnken.



Diseño de experimentos			
Objetivo	Maximizar las respuesta (área relativa de los 16 HAPs)		
Factores- VA-DLLME	Tiempo de centrifugación	Velocidad de centrifugación	Tiempo de vórtice
	5 -10 -15 mint	1000 -2000- 3000 rpm	10 -20 -30 s
Factores- PHWE	Temperatura extracción	Tiempo extracción	Cantidad de modificador organico
	100 -150 - 200°C	10-15-20 mint.	5-10-15%
Variable respuesta	Área relativa de los 16 HAPs		
Software	STATGRAPHICS Centurion		

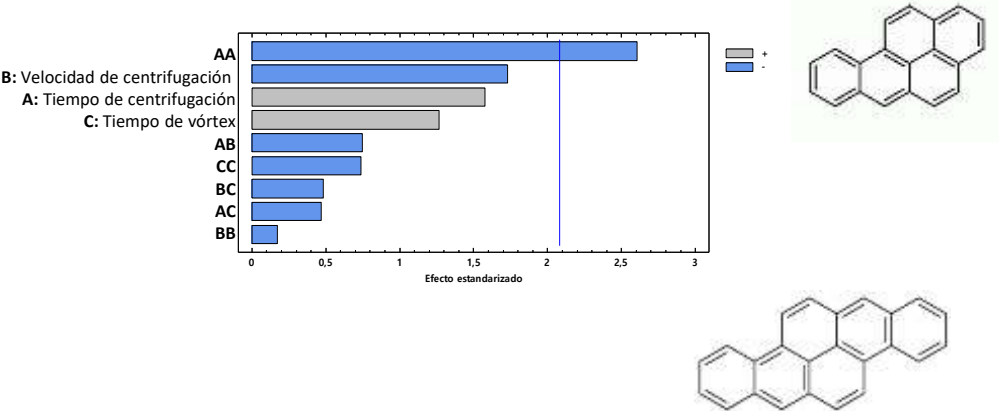
VA-DLLME				PHWE			
n	Tiempo de centrifugación	Velocidad de centrifugacion	Tiempo de vórtice	n	Temperatura extracción	Tiempo extracción	Modificador organico
	Min	RPM	Seg		°C	Min	%
1	5	2000	10	1	200	5	10
2	10	3000	30	2	100	15	10
3	15	3000	20	3	150	15	5
4	10	3000	10	4	200	15	10
5	10	1000	30	5	150	15	15
6	10	1000	10	6	100	5	10
7	5	3000	20	7	100	10	15
8	5	2000	30	8	100	10	5
9	5	1000	20	9	150	10	10
10	15	1000	20	10	200	10	5
11	10	2000	20	11	150	5	15
12	10	2000	20	12	150	10	10
13	10	2000	20	13	150	5	5
14	10	2000	20	14	200	10	15
15	15	2000	10	15	150	10	10
16	15	2000	30	16	150	10	10

Los tratamientos se ejecutaron por duplicado.

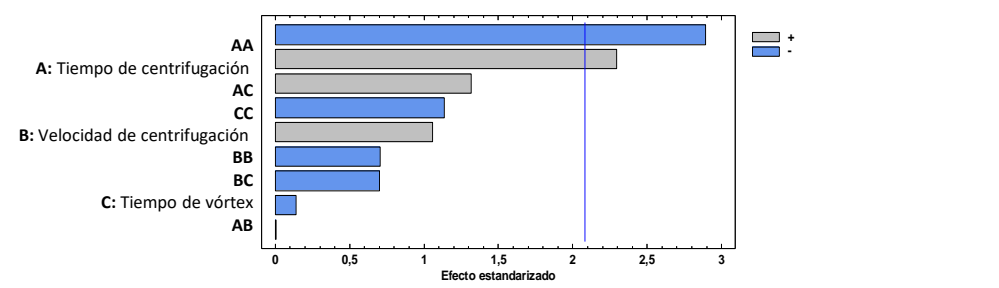
Resultados

OPTIMIZACIÓN -VA-DLLME

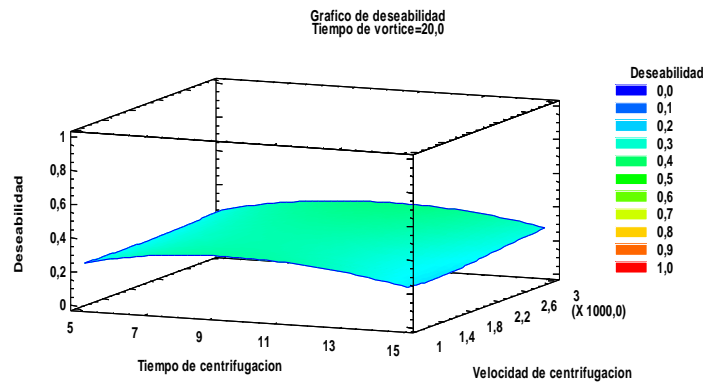
Diagramada de Pareto para Benzo(a)pireno



Diagramada de Pareto para Dibenzo(a,h)antraceno



Superficie de respuesta método

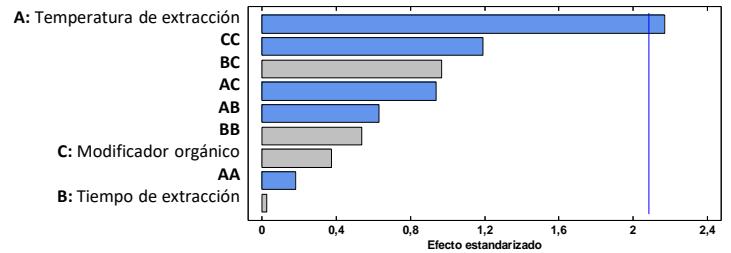
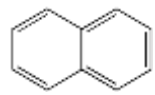


Condiciones óptimas:
 Tiempo de centrifugación: 10min
 Velocidad de centrifugación: 3000rpm
 Tiempo de vórtice: 20 s

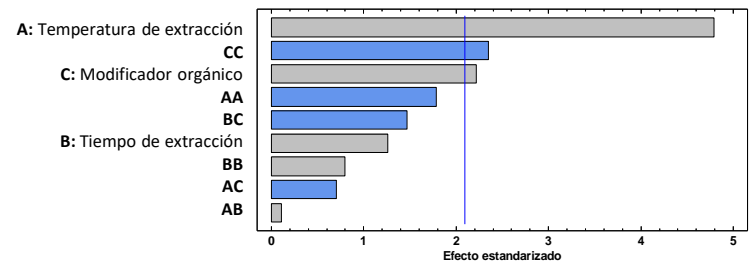
Resultados

OPTIMIZACIÓN -PHWE

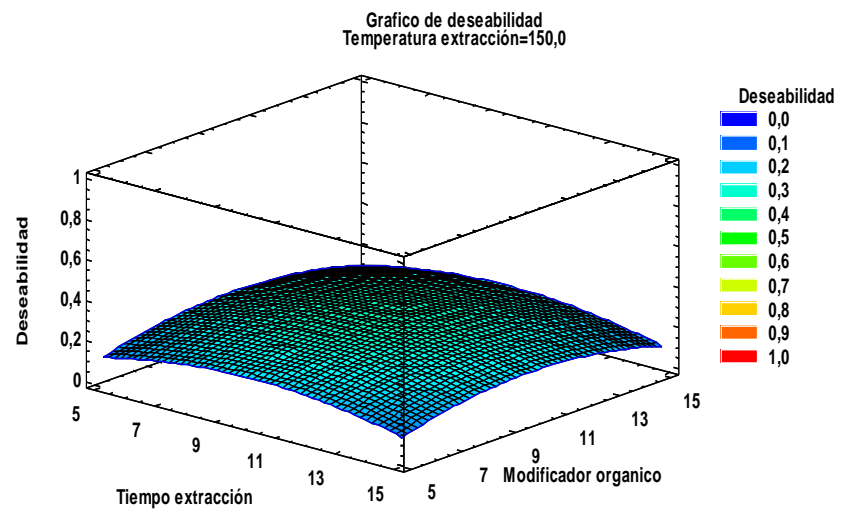
Diagramada de Pareto para Naftaleno



Diagramada de Pareto para Benzo (g,h,i) perileno



Superficie de respuesta método



Condiciones óptimas:
 Temperatura extracción : 150° C
 Tiempo extracción: 10min
 Modificador orgánico: 10%

Resultados

Parámetros de validación evaluados

❖ Linealidad

El rango de concentraciones evaluado fue de 5 - 300ug/L.
 Se analizaron 3 réplicas por cada estándar

HAP	Intervalo de calibración (ug/L)	Ecuación	Linealidad (r ²)
NAP	5 - 300	y = 0,0008x + 0,0049	0,996
ACY	5 - 300	y = 0,001x + 0,0012	0,995
ACE	5 - 300	y = 0,0014x + 0,0049	0,997
FLE	5 - 300	y = 0,0009x + 0,0031	0,995
PHE	5 - 300	y = 0,0009x - 0,0034	0,991
ANT	5 - 300	y = 0,0007x - 0,0004	0,999
FLA	5 - 300	y = 0,0008x - 0,0018	0,991
PYR	5 - 300	y = 0,0016x + 0,0076	0,997
BaA	5 - 300	y = 0,0009x + 0,0015	0,998
CHR	5 - 300	y = 0,0009x + 0,0009	0,999
BbF	5 - 300	y = 0,0026x + 0,0034	0,993
BkF	5 - 300	y = 0,0027x + 0,0016	0,997
BaP	5 - 300	y = 0,0018x - 0,0029	0,996
DahA	5 - 300	y = 0,0004x - 0,0028	0,996
Icdp	5 - 300	y = 0,0007x - 0,008	0,996
BghiP	5 - 300	y = 0,0008x - 0,0016	0,999

❖ Veracidad

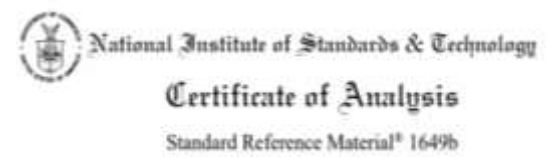


Table 1. Certified Mass Fraction Values (Dry-Mass Basis) for Selected PAHs in SRM 1649b

	Mass Fraction ¹⁾ (mg/kg)
4H-Cyclopenta[def]phenanthrene ²⁾³⁾⁴⁾	0.255 ± 0.025
Pyrene ²⁾³⁾⁴⁾	4.98 ± 0.14
1-Methylfluoranthene ²⁾³⁾⁴⁾	0.114 ± 0.015
3-Methylfluoranthene ²⁾³⁾⁴⁾	0.328 ± 0.051
1-Methylpyrene ²⁾³⁾⁴⁾	0.363 ± 0.005
Benzo[a]pyrene ²⁾³⁾⁴⁾	0.238 ± 0.011
Benzo[ghi]perylene ²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾	0.460 ± 0.013
Chrysene ²⁾³⁾⁴⁾	3.045 ± 0.028
Triphenylene ²⁾³⁾	1.324 ± 0.004
Benzo[ghi]perylene ²⁾³⁾⁴⁾	6.18 ± 0.18
Benzo[ghi]perylene ²⁾³⁾⁴⁾	1.725 ± 0.043
Benzo[ghi]perylene ²⁾³⁾⁴⁾	1.702 ± 0.049
Benzo[ghi]perylene ²⁾³⁾⁴⁾	2.974 ± 0.053
Perylene ²⁾³⁾⁴⁾	0.614 ± 0.011
Indeno[1,2,3-cd]pyrene ²⁾³⁾⁴⁾	2.89 ± 0.16
Dibenz[a,h]anthracene ²⁾³⁾⁴⁾	0.305 ± 0.027

$$\%ERROR = \left(\frac{X_{exp} - X_{real}}{X_{real}} \right) \times 100$$

% ERROR : Entre (-0,002) y (-18,553)

81,45 - 99,8%.

(Menezes, et al. 2011).

88-98%

Conclusiones

- ✓ Mediante este estudio se optimizó una metodología analítica que combinó dos técnicas PHWE y VA-DLLME, logrado identificar y cuantificar HAP en material particulado.
- ✓ La eficacia de la metodología optimizada se corrobora mediante resultados satisfactorios al evaluar la linealidad y la veracidad del método en material de referencia certificado.
- ✓ El método optimizado se puede emplear para la cuantificación de los 16 HAP prioritarios en la matriz material particulado con una exactitud confiable, además de ser un método amigable con el medio ambiente ya que en su desarrollo se emplean técnicas que minimizan el uso de solventes orgánicos.

Optimización de una metodología analítica ambientalmente sostenible para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en material particulado PM₁₀



GRACIAS

Contacto:



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

Irina Ramos Contreras

irina.ramos@udea.edu.co

Francisco Molina Pérez

francisco.molina@udea.edu.co

