



Universidad de Chile

Facultad Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Química Inorgánica y Analítica

Laboratorio de Química Ambiental

**EXTRACCIÓN DE OCTILFENOLES DESDE
MATRICES ACUOSAS, UTILIZANDO UN
SISTEMA DE DISCO ROTATORIO CON FASE
SORBENTE DUAL PDMS-NANOTUBOS DE
CARBONO**

MEMORIA PARA OBTENER EL TITULO DE QUIMICO
CRISTIAN GERMAN GARRIDO DIAZ

PROFESOR PATROCINANTE
PABLO RICHTER DUK

DIRECTOR DE TESIS
PABLO RICHTER DUK

**Santiago – Chile
2010**

Afortunado el que haya sabiduría,
el que adquiere inteligencia; porque
ellas dan más ganancias que la plata
y rinden más beneficios que el oro.

Proverbios 3. 13-14

A MIS PADRES

MANUEL Y TERESA

Y EN ESPECIAL A ANDRES.

Agradecimientos

En primer lugar y en mi condición de cristiano, agradezco profundamente a Dios, que me ha bendecido día a día desde mi nacimiento, entregándome amor, mi familia, conocimiento y por sobre todo una gran sabiduría e inteligencia que me han guiado hasta aquí.

A mis padres Manuel Garrido y Teresa Díaz, por enseñarme el valor de ser ante todo un buen ser humano, por estar cada día conmigo, por darme lo mejor de sus vidas, por confiar en que soy capaz de lograr cualquier meta, y por alentarme en ese almuerzo familiar de día Domingo a estudiar esta carrera, para ustedes es este premio. A mi hermano Andrés Garrido, que me enseñó a ser valiente y levantarme cada vez que fuese necesario, a luchar por mis sueños para que se hagan realidad, porque los que se rinden son los cobardes.

A mi compañera y amiga Ximena Castro, ella fue mi apoyo, mi cable a tierra, la persona que trabajo codo a codo conmigo en el desarrollo de este trabajo, y que sabe mejor que nadie todo lo que costo, por su tranquilidad, sinceridad y disposición a cumplir todos los objetivos trazados.

A mis amigos Alan y Giovanni que cada vez que pudieron me escucharon y me dieron su apoyo, aquellos que son capaces de sacarme de la rutina y darme un respiro, un alivio y más de alguna alegría. A Verónica, por ser parte de mí, y estar siempre a mi lado, por ser todo lo que me complementa y que me hace feliz.

A Guillermo Alcántara y Luis Meneses, que me han hecho crecer y madurar como cristiano, por enseñarme y guiarme, por corregirme y mostrarme la importancia de Jesús en mi vida.

A Pablo Soto, Carlos Muñoz, Alejandro Cañas, Flavio Sanhueza, Claudio Leiva, Emilio Rojas, Christian Diaz, y Jhonny Miranda, por todos los buenos y malos momentos, por ser mis hermanos y amigos, por haberme recibido y alegrar mí camino, por acompañarme en estos años en todos los cursos y por la confianza y respeto que siempre me han demostrado. A Viviana Vásquez, Tatiana Martínez, Daniela Márquez, Carla Toledo, Karla Leiva y Karen Sánchez, que siempre están dispuestas a escuchar mis

raras y diversas conversaciones, por enseñarme cual es la mejor manera de comportarme, por confiar en mí y ofrecerme siempre su ayuda, comprensión y amistad.

A mis compañeros de laboratorio, Ady, Pamela, Patricia, Francia, Juan Pablo, Jorge, Mauricio y Luis Felipe (Fito), por enseñarme como trabajar y convivir de buena forma en un laboratorio.

A Luis Sáez y Mario Riquelme, por enseñarme que la humildad y el rol social te hacen una mejor persona. A Cristina Pedraza por tener una excelente disposición siempre, por su amabilidad, sencillez y por alegrarme siempre con sus conversaciones diarias. A los profesores Guillermo Larrazábal y José Parada, que fueron los primeros en darme la oportunidad de trabajar y desarrollarme en las actividades académicas como ayudante alumno, por su constante apoyo y sus consejos que sin duda me formaron en mi paso por la universidad.

A las profesoras Inés Ahumada y Loreto Ascar, por haberme recibido en el laboratorio y enseñarme día a día, cuales son mis habilidades y potenciar mis cualidades que sin duda son un paso importante para ser más que un buen profesional una buena persona.

En especial a mi tutor y profesor Pablo Richter, por darme la oportunidad de trabajar en CEPEDQ, y de realizar mi memoria, por enseñarme que al sembrar esfuerzo y trabajo diario constante, la cosecha en una sola, el éxito. Por todos los conocimientos y visiones de cómo enfrentar los obstáculos, por su apoyo y confianza en mí, y por darme una formación integral como profesional.

A los recursos aportados por los proyectos FONDECYT 1070616 y 1100085, ya que sin su financiamiento, la realización del presente trabajo y la asistencia a congresos, no habría sido posible.

A todos los nombrados y los que confiaron en mí muchas gracias, este logro es por ustedes y para ustedes.

Resumen

Los octilfenoles son los precursores sintéticos de los octilfenoles etoxilados, compuestos comerciales que pueden tener desde 1 a 40 grupos etoxilatos y son utilizados en la preparación de diversos compuestos. Su principal uso sin duda alguna está en la fabricación de detergentes domésticos e industriales. Los octilfenoles etoxilados pueden encontrarse en aguas de desechos industriales, y llegar así a ríos y sedimentos, zonas en las cuales pueden sufrir degradación aeróbica y anaeróbica. Los octilfenoles son catalogados como disruptores endocrinos, esto puede conducir a alternaciones de la función hormonal normal en las personas y variar el estado fisiológico en la fauna. Por ejemplo, se puede generar complicaciones en el desarrollo testicular, una disminución de la producción de esperma, o generar cáncer de próstata, así como la feminización y hermafroditismo en la fauna. La técnica propuesta en este estudio consiste en la extracción de octilfenoles y sus etoxilados, usando un disco rotatorio de teflón cubierto con una fase de PDMS, en una de sus superficies el cual se compara con un disco rotatorio de teflón cubierto con una fase dual PDMS-nanotubos de carbono. Este procedimiento se conoce como extracción por sorción en disco rotatorio (RDSE). En primer lugar, en este estudio se implementó un método cromatográfico de determinación de los siguientes analitos octilfenol (OP), tert-octilfenol (t-OP) y octilfenol etoxilato (OP-Et) por GC-MS, el cual posee un límite de detección de 0,02 mg/L para OP, 0,57 mg/L para t-OP y 0,42 mg/L para OP-Et. En cuanto a la sensibilidad del método el t-OP es el analito que produce una señal menos sensible, seguido de OP-Et, siendo el OP el compuesto que origina mayor sensibilidad. La repetibilidad del método tiene un coeficiente de variación de aproximadamente un 17% en OP, 13% en t-OP, mientras que para OP-Et es de aproximadamente un 21%. Se estudiaron las siguientes variables, tiempo, cantidad de polidimetilsiloxano comercial y polidimetilsiloxano sintético, cantidad en masa de nanotubos de carbono cortos de diámetro externo 10-30 nm, temperatura y cantidad de metanol. Los resultados demuestran que la incorporación de nanotubos en la fase de PDMS no genera una mejora significativa a la extracción de los compuestos.

Summary

Octylphenols extraction from aqueous matrices using a rotatoring disk system with a dual phase containing carbon nanotubes and polydimethylsiloxane as sorbent phase.

The Octylphenols are synthetic precursors of ethoxylated octylphenols commercial compounds that can have from 1 to 40 ethoxylate groups and are used in the preparation of various compounds. Their main use is undoubtedly the manufacture of domestic and industrial detergents. The ethoxylated octylphenols can be found in industrial waste waters, and thus reach rivers and sediments in areas which are subjected to aerobic and anaerobic degradation. Octylphenols are classified as endocrine disruptors, this can lead to alterations of normal hormone function in humans and the physiological change in the fauna. For example, these compounds can cause complications in testicular development, decreased sperm production, prostate cancer, and the feminization and hermaphroditism in wildlife. The technique proposed in this study is the extraction of octylphenols and their ethoxylates, using a rotating disk of teflon coated with a PDMS phase, on one surface which is compared with a rotating disk of teflon coated with a dual phase PDMS carbon-nanotubes. This procedure is known as rotating disk sorption extraction (RDSE). Firstly, this study implemented a chromatographic method for determining octylphenol (OP), tert-octylphenol (t-OP) and octylphenol ethoxylates (OP-Et) by GC-MS, which has a limit detection of 0,02 mg/L for OP, 0,57 mg/L for t-OP and 0,42 mg/L for OP-Et. Regarding to the sensitivity of the method, the signal for t-OP shown the lowest sensitivity, followed by OP-Et, being the signal for OP the most sensitive. The repeatability of the method shown variation coefficients of approximately 17% for OP, 13% for t-OP, while for OP-Et was approximately 21%. The studied variables were: extraction time, amount of commercial and synthetic polydimethylsiloxane, mass of carbon nanotubes 10-30 nm outer diameter, temperature and amount of methanol. The results show that the incorporation of nanotubes does not generate a significant improvement in the extraction of compounds.

INDICE

Página

1. Introducción	1
2. Objetivos	10
2.1 Objetivo General	10
2.2 Objetivos Específicos	10
3. Materiales y Métodos	11
3.1 Materiales	11
3.2 Reactivos	11
3.3 Equipos	12
3.4 Ensayos Preliminares	12
3.4.1 Preparación y fijación en el disco de las diversas fases utilizadas	12
3.4.1.1 Fase de nanotubos de carbono	12
3.4.1.2 Fase mixta de PDMS comercial y nanotubos de carbono	12
3.4.1.3 Fase mixta de PDMS sintético y nanotubos de carbono	12
3.5 Métodos	16
3.5.1 Método de extracción de octilfenoles mediante el uso del disco rotatorio, usando una matriz acuosa	16
3.5.2 Cuantificación de los Octilfenoles, utilizando cromatografía gaseosa acoplada de un detector de masas	17
4. Resultados y Discusión	18
4.1 Determinación cromatográfica de los analitos por GC-MS	18

4.2 Parámetros analíticos	20
4.3. Estudios preliminares de adsorción de los analitos en una superficie de nanotubos de carbono	22
4.4 Fase mixta de PDMS comercial y nanotubos de carbono	24
4.5 Extracción de oligómeros desde PDMS	25
4.6 Fase mixta de PDMS sintético y nanotubos de carbono	26
4.6.1 Dependencia del tiempo de extracción	27
4.6.2 Estudio de repetibilidad en el disco	28
5. Conclusiones	30
6. Referencias	32
7. Anexos	35
A. Efecto de la temperatura sobre la etapa de extracción	35
B. Efecto de la temperatura y metanol sobre la etapa de extracción	36

INDICE TABLAS	Página
Tabla 1. Propiedades de Octilfenol, tert-Octilfenol y Octilfenol Etoxilato	2
Tabla 2. Nombre, función y estructura química de compuestos utilizados en la preparación de PDMS	13
Tabla 3. Condiciones seleccionadas para el estudio de sorción de los octilfenoles en la fase, PDMS-nanotubos de carbono	16
Tabla 4. Tiempos de retención y monitoreo de iones (m/z) usado en modo SIR	18
Tabla 5. Curvas de calibración alquifenoles y alquifenoles etoxilados	20
Tabla 6. Sensibilidad analítica y límite de detección instrumental de alquifenoles y alquifenoles etoxilados	21
Tabla 7. Repetibilidad del método cromatográfico	21
Tabla 8. Señal analítica obtenida con nanotubos de carbono inmovilizados en disco rotatorio de 15 y 30 mm de diámetro	23
Tabla 9. Resultados del proceso de extracción de oligómeros	26
Tabla 10. Estudio de repetibilidad en discos utilizados	28

INDICE FIGURAS	Página
Figura 1. Degradación de alquilfenoles etoxilados	2
Figura 2. Diagrama extracción por sorción en disco rotatorio (RDSE)	7
Figura 3. Fases y discos utilizados en el estudio ^(a, b, c)	7
Figura 4. Reacción de hidrólisis del metiltrimetoxisilano (MTMOS)	14
Figura 5. Reacción de poli condensación de los productos hidrolizados del metiltrimetoxisilano (MTMOS)	14
Figura 6. Reacción de poli condensación cruzada entre el Polidimetilsiloxanohidroxi-terminado (PDMS-OH), y los compuestos obtenidos de la poli condensación de los productos hidrolizados del metiltrimetoxisilano (MTMOS)	14
Figura 7. Reacción de desactivación	15
Figura 8. Representación de la red polimérica de PDMS sintetizado en laboratorio	15
Figura 9. Cromatograma GC-MS de un multi-estándar de 2,5 mg/L de alquilfenoles y alquilfenoles etoxilatos	19
Figura 10. Estudio de recuperación de analitos, usando diferentes fases mixtas PDMS comercial -nanotubos de carbono, sobre un disco rotatorio de 30 mm de diámetro	24
Figura 11. Dependencia del tiempo de extracción de de tert-Octilfenol y Octilfenol usando una fase mixta de PDMS sintético con 20 mg de nanotubos 10-30, de 2 mm de profundidad, sobre un disco rotatorio de 15 mm de diámetro	27
Figura 12. Dependencia del tiempo de extracción de tert-Octilfenol y Octilfenol usando una fase de PDMS sintético, de 2 mm de profundidad, sobre un disco rotatorio de 15 mm de diámetro	27

Introducción

Los octilfenoles son los precursores de los octilfenoles etoxilados, compuestos comerciales que pueden tener desde 1 a 40 grupos etoxilatos y son utilizados en la preparación de diversos compuestos. Para la fabricación de detergentes se utilizan octilfenoles con cadenas que poseen entre 8 y 12 grupos etoxilatos, aquellos que poseen menos de 5 grupos etoxilatos se utilizan como agentes antiespumantes y tensoactivos liposolubles. Con una cantidad de entre 6 a 8 grupos etoxilatos, son excelentes tensoactivos, con más de 10 grupos se usan como agentes humectantes, detergentes o dispersantes liposolubles. Si poseen más de 20 grupos ya son buenos detergentes a altas temperaturas y en presencia de electrolitos, y se usan como dispersantes de jabones de calcio.

Su principal uso sin duda alguna está en la fabricación de detergentes, domésticos e industriales. Para la preparación de detergentes líquidos se usa un 20% de alquilfenoles etoxilados, también conocidos como surfactantes no iónicos.

Otros usos se enmarcan en los productos de limpieza de pisos, detergentes industriales para metales (se usan en medio ácido), emulsiones herbicidas y pesticidas, en los procesos de polimerización en emulsión de acetato de vinilo y acrilatos y en emulsiones de cera. ⁽¹⁾

Los octilfenoles etoxilados pueden encontrarse en aguas de desechos domésticos e industriales, y llegar así a ríos y sedimentos. Zonas en las cuales pueden sufrir degradación aeróbica y anaeróbica. El proceso de degradación anaeróbica comienza con la formación de los ácidos alquilfenoxicarboxílicos (AP1EC, AP2EC), y alquilfenoles etoxilatos (AP1EO, AP2EO) con menos unidades de grupos etoxilatos, degradándose finalmente a su precursor original, que puede ser octilfenol o tert-octilfenol (AP). El proceso de degradación aeróbica comienza con la generación de alquilfenoles (AP) que pueden ser octilfenol o tert-octilfenol y alquilfenoles etoxilatos (AP1EO, AP2EO) con menos unidades de grupos etoxilatos, los que finalmente se degradan en su precursor original, que puede ser octilfenol o tert-octilfenol (AP) (ver figura 1). Los octilfenoles son más persistentes en el medio

ambiente que los octilfenoles etoxilados, por lo que se bioacumulan y generan una toxicidad al medio en que se encuentran, los alquilfenoles son catalogados como disruptores endocrinos, esto puede conducir a alternaciones de la función hormonal normal en las personas y variar el estado fisiológico en la fauna. Por ejemplo, se puede generar complicaciones en el desarrollo testicular, una disminución de la producción de espermatozoides, o generar cáncer de próstata. Así como la feminización y hermafroditismo en la fauna. (2,3, 4)

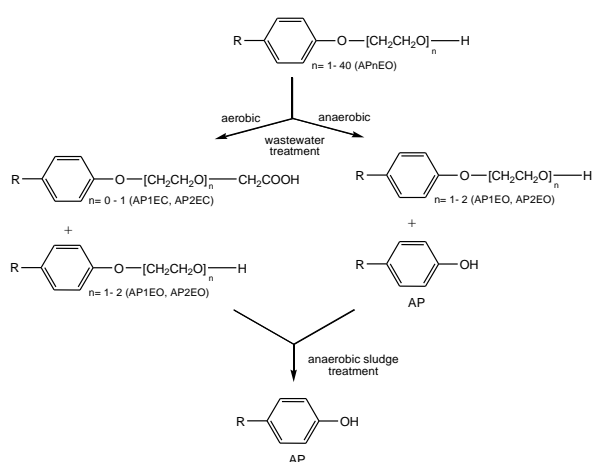
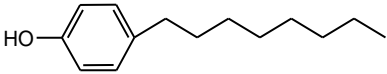
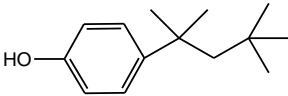
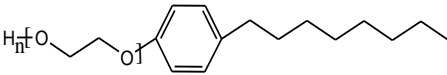


Figura 1. Degradación de alquilfenoles etoxilados ⁽³⁾

A través de lo expuesto anteriormente, queda de manifiesto la importancia del estudio y cuantificación de estos compuestos, se eligen para este propósito como analitos los compuestos 4-n-Octilfenol, 4-tert-Octilfenol y 4-Octilfenol Etoxilato. Son compuestos que poseen una baja solubilidad en agua y bastante apolares, propiedades que se representan en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de Octilfenol, tert-Octilfenol y Octilfenol Etoxilato

Compuesto	Estructura Química	Solubilidad		Peso Molecular
		en agua 20°C (mg/L) ⁽⁵⁾	log K _{OW}	
4-n-octilfenol		12,6 ± 0,5	4,12 ⁽⁵⁾	206
4-tert-octilfenol		13,2 ± 0,2	5,28 ⁽⁷⁾	206
4-octilfenol etoxilato		8,0 ± 0,2	4,10 ⁽⁵⁾	250

Para realizar el estudio de estos analitos, se propone un método de pre concentración de los mismos, que tiene como ventaja el uso de pequeñas cantidades de solventes orgánicos, o el no uso de solventes. Para ello, se pretende utilizar como sistema de pre concentración, un sistema dual que consiste en la combinación de 2 materiales que poseen efectos de concentración de los analitos, que son de distinta naturaleza, y poseen principios diferentes de concentración. Obteniéndose así un efecto sinérgico que ayude en una mayor concentración de los analitos de este trabajo.⁽⁸⁾

Los materiales elegidos, para crear esta fase dual son nanotubos de carbono y polidimetilsiloxano (PDMS), y la técnica a utilizar es la extracción por sorción con disco rotatorio (RDSE) (Figura 2).

Los nanotubos de carbono son materiales de carbono puro, y consisten en capas de átomos de carbono unidos covalentemente en arreglos hexagonales que están aparentemente enrollados en una forma similar a un cilindro hueco. Pueden ser divididos en nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs) y de multipared (MWNTs) de acuerdo a las capas de átomos de carbono en las paredes de los

mismos. Debido a sus variadas y únicas propiedades electrónicas, mecánicas y químicas, los nanotubos de carbono han atraído mucho la atención en los últimos años, debido a que poseen una gran área superficial pueden utilizarse en muchas áreas de aplicación incluyendo la de adsorbentes de sustancias químicas orgánicas e inorgánicas en el tratamiento de aguas y remediaciones ambientales. ^(9, 10, 11)

Según estudios anteriores ^(9, 10, 11) los compuestos aromáticos tienen una afinidad de adsorción a los nanotubos de carbono relativamente mayor que los no aromáticos, lo cual se explica como un proceso de interacción física y sin transferencia de carga entre los nanotubos de carbono y los compuestos retenidos. Los arreglos hexagonales de los átomos de carbono en las capas de la superficie de los nanotubos tienen una fuerte interacción electrónica del tipo π - π con los anillos bencénicos debido a la polarizabilidad electrónica de los anillos aromáticos. Los nanotubos de carbono también son adsorbentes muy fuertes para compuestos orgánicos hidrofóbicos, debido a que poseen una fuerte hidrofobicidad y alta área superficial. ^(9, 10, 11)

El uso de polidimetilsiloxano (PDMS) como un medio para la extracción de analitos de muestras líquidas y gaseosas se describe, en diferentes publicaciones. Debido a las características específicas del PDMS, este muestra un rendimiento superior en la recuperación de analitos por variadas razones. En primer lugar los analitos se dividen o absorben en la mayor parte de la fase de PDMS es decir son retenidos debido a un equilibrio de partición entre el PDMS y la matriz acuosa. Por lo tanto la degradación de analitos inestables es significativamente menor o está ausente en comparación con el uso de adsorbentes comunes. En segundo lugar, debido a la débil interacción con los analitos, los compuestos pueden ser desorbidos a temperaturas más bajas, reduciendo así al mínimo la pérdida de compuestos termolábiles. En tercer lugar, la capacidad de retención de PDMS para un determinado compuesto no está influenciada por la presencia de altas cantidades de analitos, agua u otros ya que todos los compuestos tienen un equilibrio de partición propio en la fase de PDMS y no se produce un desplazamiento de los compuestos. En cuarto lugar, la degradación de fragmentos del PDMS contiene fracciones de masa característica de silicona que pueden reconocerse fácilmente mediante el uso de un detector de masa selectivo. ⁽¹²⁾

Una de las primeras técnicas de extracción que emplean el PDMS, es la micro extracción en fase solida (SPME), descrita por Belardi y Pawliszyn⁽¹³⁾, técnica en la cual se utiliza como dispositivo, la aguja de una jeringa recubierta con PDMS. La aguja se puede insertar directamente en la muestra y en un instrumento de análisis térmico para desorción, tal como un inyector en cromatografía de gases GC. SPME es por naturaleza un equilibrio de extracción y se basa, en el equilibrio de partición de los analitos entre la muestra y la fase de PDMS. Se requiere que la muestra este en un espacio cerrado con un volumen preciso, debe ser agitada y calentada en algunos casos para obtener un equilibrio rápido. Aunque SPME es una técnica sencilla y rápida, se aplicabilidad se ve limitada por la pequeña cantidad de PDMS que recubre la aguja que normalmente es menos de 0,5 μl . Lo que se traduce en la baja eficiencia de extracción.⁽¹²⁾

Para mejorar las desventajas de la SPME, Sandra et al.⁽¹²⁾ describen la extracción por sorción con barra de agitación (SBSE), técnica que también se basa en el uso de PDMS. En este caso, barras magnéticas de agitación son introducidas en tubos de vidrio, los tubos son recubiertos con una capa de PDMS. La cantidad de PDMS puede variar con la longitud de la barra, por lo general 10 mm se recubren con 55 μL de PDMS llegado hasta los 40 mm que se recubren con 219 μL de PDMS. Las barras de agitación se introducen en muestras acuosas y la extracción se lleva a cabo durante la agitación, después de un cierto tiempo de agitación, la barra se extrae de la muestra de agua, introducida en el recipiente de extracción, y puede transferirse a un instrumento de desorción térmica, donde los analitos son térmicamente desorbidos y transportados a un instrumento de espectrometría de masas GC-MS.⁽¹²⁾

La teoría de la SBSE es bastante sencilla y similar a la de SPME. Se utiliza como aproximación que el coeficiente de reparto entre PDMS y agua $K_{\text{PDMS/W}}$ es proporcional al coeficiente de partición octanol-agua $K_{\text{O/W}}$, de acuerdo a la ecuación 1:

$$K_{\text{O/W}} \approx K_{\text{PDMS/W}} = \frac{C_{\text{SBSE}}}{C_{\text{W}}} = \frac{m_{\text{SBSE}} V_{\text{W}}}{m_{\text{W}} V_{\text{SBSE}}} \quad (1)$$

Donde C_{SBSE} y C_W son la concentración del analito en la fase de PDMS de la barra y agua, respectivamente, m_{SBSE} y m_W son la masa del analito en la SBSE y fase acuosa, respectivamente, y V_{SBSE} y V_W son los volúmenes de la fase SBSE y agua, respectivamente. Se define la relación de fase β , lo que equivale a V_W/V_{SBSE} , con lo que se obtiene la ecuación 2:

$$\frac{K_{O/W}}{\beta} = \frac{m_{SBSE}}{m_W} = \frac{m_{SBSE}}{m_0 - m_{SBSE}} \quad (2)$$

Donde m_0 es la cantidad total inicial de analito en la muestra de agua. Luego, de la ecuación (2) se puede obtener la ecuación 3 que da cuenta de la recuperación desde una muestra de agua:

$$\text{Recuperación} = \frac{m_{SBSE}}{m_0} = \frac{\left(K_{O/W} / \beta \right)}{1 - \left(K_{O/W} / \beta \right)} \quad (3)$$

Por lo tanto, el único parámetro que regula la recuperación de un analito para una muestra usando la técnica SBSE, es la razón entre la constante de partición y la relación de fase entre el PDMS en la barra de agitación y la muestra de agua ($K_{O/W}/\beta$).⁽¹²⁾

Al comparar ambas técnicas SBSE posee un volumen de PDMS mucho mayor que SPME, lo cual ayuda a retener analitos más polares que esta última no es capaz de extraer, debido a esto SPME (con PDMS) no es una técnica de extracción cuantitativa para compuestos polares. Esto se explica debido a que los compuestos que pueden ser extraídos cuantitativamente por SPME poseen valores altos de $K_{O/W}$ de aproximadamente 1×10^5 , solo pocos compuestos poseen un valor de $K_{O/W}$ tan alto, en cambio compuestos con un $K_{O/W}$ mayor a 500 pero menor a 1×10^5 son extraídos cuantitativamente por SBSE, por lo que la técnica SBSE es más sensible que la técnica SPME para la extracción de compuestos polares y apolares.⁽¹²⁾

Sin embargo, uno de los problemas asociados a SBSE es que el aumento de la velocidad de agitación de las barras magnéticas puede causar daños físicos en la fase de extracción, debido al contacto directo con el fondo del material usado en el tratamiento de la muestra. ⁽¹⁴⁾

Existen otras técnicas relacionadas con la extracción de analitos, y que utilizan el PDMS como soporte de extracción tales como:

Extracción con barra de PDMS, (PDMS rod extraction) ⁽¹⁵⁾, que consiste en una barra de 8 cm de longitud, y que contiene 250 μ L de PDMS, con la cual se agita la muestra y se extraen los compuestos, una vez extraídos los analitos pueden ser desorbidos térmicamente desde la barra, directamente a un cromatografo de gases acoplado a un detector de masas GC-MS. ⁽¹⁴⁾

La micro extracción en capa fina (thin-film microextraction) ^(16,17), utiliza una delgada capa de PDMS, es una técnica desarrollada para la aplicación en analitos semi- volátiles, se puede utilizar de forma directa o en modo headspace con lo que se puede mejorar el equilibrio, o disminuir el tiempo de extracción, posee ciertas ventajas sobre las técnicas SPME y SBSE, ya que una alta eficiencia de extracción se puede lograr sin sacrificar el tiempo de análisis general, esto se debe a que hay una superficie de área más grande en proporción al volumen de extracción de fase. ⁽¹⁴⁾

La técnica propuesta en este estudio consiste en la extracción de octilfenoles y sus etoxilados, usando un disco rotatorio de teflón cubierto con una fase de PDMS (película PDMS), sobre su superficie, el cual se compara con un disco rotatorio de teflón cubierto en su superficie con una fase dual PDMS-nanotubos de carbono (película PDMS-nanotubos) (Figura 3). Este procedimiento se conoce como extracción por sorción en disco rotatorio (RDSE) ⁽¹⁴⁾. La configuración del disco permite inmovilizar una mayor área de superficie expuesta de la fase elegida comparada con la barra de agitación utilizada en SBSE. Como no hay contacto entre la fase de extracción y el recipiente de extracción mientras el disco gira, se puede hacer girar el disco a alta velocidad sin dañar la fase elegida, facilitando así la transferencia de masa de analito a la superficie de extracción elegida.

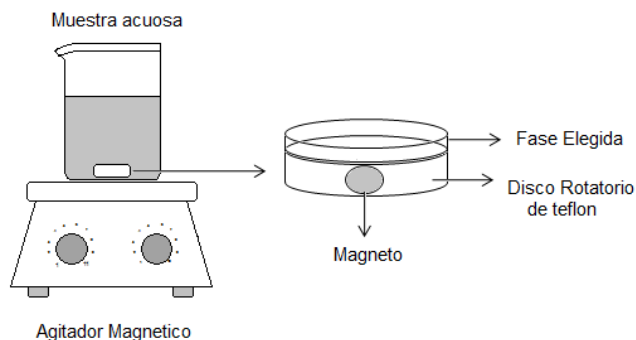


Figura 2. Diagrama extracción por sorción en disco rotatorio (RDSE)



A la izquierda fase mixta de 2 mm de alto, a la derecha fase de PDMS de 2 mm de alto

Disco de 15 mm de diámetro con fase mixta de 2 mm de alto

Disco de 15 mm de diámetro con fase de PDMS de 2 mm de alto

Figura 3. Fases y discos utilizados en el estudio ^(a, b, c)

Para esta técnica se define que la recuperación teórica de los analitos estudiados corresponde a:

$$\text{Recuperación} = \frac{m_{\text{SBSE}}}{m_0} = \frac{\left(\frac{K_{O/W}}{\beta} \right)}{1 - \left(\frac{K_{O/W}}{\beta} \right)} \quad (3)$$

Donde β equivale a la razón de fase entre el volumen de agua y el volumen de PDMS utilizado y $K_{O/W}$ es el coeficiente de partición octanol-agua, esta ecuación es solo aplicable a una fase de PDMS. ⁽¹⁴⁾

La influencia de la capa estacionaria (film estático de agua) que se forma sobre la fase disminuye con el aumento de la velocidad de agitación, y la relación del tiempo

de equilibrio de los analitos entre la muestra en fase acuosa y la fase de PDMS puede ser entendida mediante la siguiente ecuación que se describe para SPME (ecuación 4).

$$t_e = \frac{3 \cdot \delta \cdot K_d \cdot P_t}{D} \quad (4)$$

Donde δ es el ancho de la capa estacionaria; D es el coeficiente de difusión de la solución, t_e es el tiempo de equilibrio, K_d es el coeficiente de distribución del analito entre PDMS y la solución; y P_t es el ancho de la fase de PDMS. En consecuencia, la reducción de la capa que se forma sobre PDMS, al aumentar la velocidad de rotación facilita la extracción porque disminuye el tiempo de equilibrio entre la fase de PDMS y la solución. ⁽¹⁴⁾

Por otra parte, el comportamiento de la extracción del disco podría explicarse mediante la ecuación 5.

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{D \cdot A}{\delta} \right) \cdot C \quad (5)$$

Donde n es la cantidad en masa de analito extraído durante el tiempo t de extracción, A es la superficie de la fase de PDMS, δ es el espesor de la capa estacionaria de agua que se forma sobre la fase, C y D son la concentración y el coeficiente de distribución del analito en la solución. En consecuencia, para la tasa de extracción no solo es importante la disminución de la fase estacionaria si no que también el aumento de la superficie de PDMS. ⁽¹⁴⁾

En el presente trabajo, se estudiará el efecto de la incorporación de nanotubos en PDMS para la sorción de octilfenol, tert-octilfenol y octilfenol etoxilato, de manera de formar una fase dual que tenga propiedades de sorción mejoradas respecto de una fase convencional de PDMS puro. Para esto se estudiarán en cada caso las variables que afectan la recuperación de los octilfenoles, tales como velocidad de agitación, tiempo de extracción, influencia de nanotubos multipared de distinto diámetro externo, uso de discos rotatorios de distinto diámetro, uso de polidimetilsiloxano comercial y sintetizado en laboratorio por el método de Liu ⁽¹⁸⁾, además del

desarrollo de un programa cromatográfico, en un cromatografo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, GC-MS.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Estudiar la sorción de octilfenol, tert-octilfenol y octilfenol etoxilato en una fase dual de PDMS y nanotubos de carbono, utilizando la técnica RDSE.

2.2 Objetivos Específicos

Estudiar la recuperación y cuantificación de los octilfenoles bajo condiciones controladas y definidas.

Desarrollar un programa cromatográfico asociado a la recuperación y cuantificación de octilfenoles.

Estudiar la recuperación de octilfenol, tert-octilfenol y octilfenol etoxilato al utilizar discos rotatorios de teflón de 15 y 30 mm de diámetro.

Evaluar el uso de una superficie de nanotubos cortos de diámetro externo 10-30 nm, en la recuperación de octilfenol, tert-octilfenol y octilfenol etoxilato.

Estudiar las variables experimentales para la utilización de una fase mixta de PDMS-nanotubos de carbono.

Comparar la recuperación de octilfenol, tert-octilfenol y octilfenol etoxilato, utilizando una fase mixta de PDMS-nanotubos de carbono y una fase de PDMS.

3. Materiales y Métodos

3.1 Materiales

- Disco de teflón de 15 mm y 30 mm de diámetro.
- Vasos de teflón de 100 ml
- Viales de 12 mL color ámbar, Genesys
- Viales de 60 ml transparentes, Genesys
- Viales de 2 mL con septa de teflón, Merck.
- Jeringas para cromatografía Hamilton de 10, 100, 1000 μ L.
- Termómetros

3.2 Reactivos

- 4-tert-octilfenol, Dr Ehrenstorfer GmbH (Alemania)
- 4- octilfenol etoxilato (técnico), Dr Ehrenstorfer GmbH (Alemania)
- 4-n- octilfenol, Dr Ehrenstorfer GmbH (Alemania)
- 4-n- nonilfenol, Fluka
- 4- nonilfenol etoxilato (técnico), Dr Ehrenstorfer GmbH (Alemania)
- Fenantreno d10, Acustandar, Supelco.
- Metanol grado HPLC, Fischer Scientific
- Acetona grado HPLC, Fischer Scientific
- Diclorometano grado HPLC, Merck
- Ácido Trifluoroacético, Merck
- Polimetilhidrosiloxano, Sigma-Aldrich
- Polidimetilsiloxano hidroxilado terminado, Sigma-Aldrich
- Metiltrimetoxisilano 98%, Sigma-Aldrich
- Sylgard 184 Silicone Elastomer KIT (Sylgard 184 Silicone Elastomer Base y Sylgard 184 Silicone Elastomer curing agent)
- Nanotubos multipared purificados largos, diámetro externo 10-30 nm, SES research
- Agua MilliQ
- Nitrógeno gas extra puro 99,995%, AGA
- Helio gas extra puro 99,995%, AGA

3.3 Equipos

- Agitador magnético Heidolph MR-3002
- Cromatógrafo de gases Varian-431 GC
- Espectrómetro de masas Varian 220-MS
- Columna VF-5MS de 30m x 0,25 mm D.I. y 0,25 μ m de fase estacionaria
- Equipo para evaporación con nitrógeno.
- Vortex mixer, KMC-1300V, Vision Scientific Co. Ltda.
- Balanza analítica Precisa 125 A Quality 0,0001

3.4 Ensayos Preliminares

3.4.1 Preparación y fijación en el disco de las diversas fases utilizadas

3.4.1.1 Fase de nanotubos de carbono

Se coloca una superficie de cinta adhesiva de doble contacto del diámetro del disco utilizado, luego se procede a agregar una cantidad en masa de nanotubos hasta recubrir la superficie, se forma así una capa de nanotubos que cubre el disco, y se procede a lavar el disco con metanol, para su posterior utilización.

3.4.1.2 Fase mixta de PDMS comercial y nanotubos de carbono

Se hace una mezcla en una proporción de 10:1 en masa, entre una base y un agente curante del producto Sylgard 186 Silicone Elastomer para generar una fase de PDMS, esta mezcla se agita hasta observar una fase homogénea. Luego en un molde, con la forma, tamaño del disco y profundidad determinada se agrega una cantidad determinada en masa de nanotubos de carbono y se agrega una cantidad cuantificada de la mezcla de PDMS preparada. La fase se deja gelificar por un tiempo variable entre 24 y 48 horas, se retira del molde y se fija al disco utilizando silicona como agente adhesivo.

3.4.1.3 Fase mixta de PDMS sintético ⁽¹⁹⁾ y nanotubos de carbono

Se sintetiza PDMS en laboratorio. Para preparar una cantidad de 500 μL se necesita mezclar en un recipiente adecuado, 300 μL de diclorometano (CH_2Cl_2), 200 μL de polidimetilsiloxano hidroxiterminado (PDMS-OH), 50 μL de polimetilhidrosiloxano (PMHS), 50 μL metiltrimetoxisilano (MTMOS) y 50 μL de ácido trifluoroacético (5% de agua) (Tabla 2), la cual se agita en vortex, hasta ver una solución homogénea. Posteriormente, se agrega una masa conocida de nanotubos, y una cantidad en volumen conocida de la mezcla a un molde de teflón, con la forma, tamaño del disco y profundidad determinada, se dejan gelificar y luego de 1 hora se retira del molde, se deja en desecador al vacío por 12 horas, para luego ser acondicionadas con el paso

de una corriente de Nitrógeno a 150°C por un periodo de tiempo de 1 hora, y posteriormente se fijan en la superficie de los discos, usando silicona como agente adhesivo.

Tabla 2. Nombre, función y estructura química de compuestos utilizados en la preparación de PDMS ⁽²⁰⁾

Compuesto	Función	Estructura química
Metiltrimetoxisilano (MTMOS)	Precursor sol-gel	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
Polidimetilsiloxano hidroxi-terminado (PDMS-OH)	Fase de recubrimiento	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{O}-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_m-\text{Si}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Polimetilhidrosiloxano (PMHS)	Agente desactivador	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\left[\left(\text{O}-\text{Si}\right)_x\right]-\text{O}-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_y-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Ácido trifluoroacético (5% H ₂ O) (TFA)	Catalizador ácido	CF ₃ COOH

El proceso de síntesis de PDMS se detalla a continuación:

La síntesis de PDMS comienza con la hidrólisis del metiltrimetoxisilano, utilizado como precursor, como lo muestra la figura 4

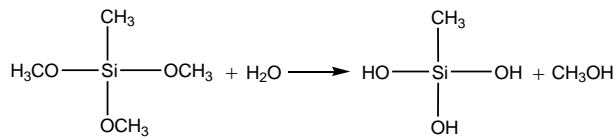


Figura 4. Reacción de hidrólisis del metiltrimetoxisilano (MTMOS) ⁽²⁰⁾

El ácido trifluoroacético, es utilizado como catalizador en el proceso de gelación. Los productos obtenidos de la hidrólisis pueden sufrir poli condensaciones, que pueden producir una red polimérica tridimensional, tal como se observa en la figura 5

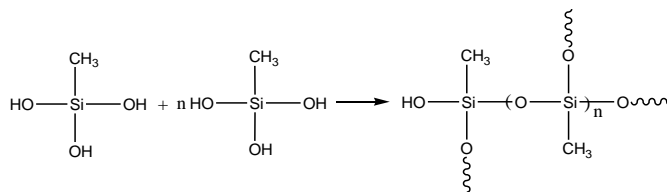


Figura 5. Reacción de poli condensación de los productos hidrolizados del metiltrimetoxisilano (MTMOS) ⁽²⁰⁾

Posteriormente el compuesto obtenido anteriormente se une químicamente con el Polidimetilsiloxanohidroxi-terminado (PDMS-OH), generándose poli condensaciones cruzadas, con la red polimérica que se produce en la superficie, lo que se muestra en la figura 6.

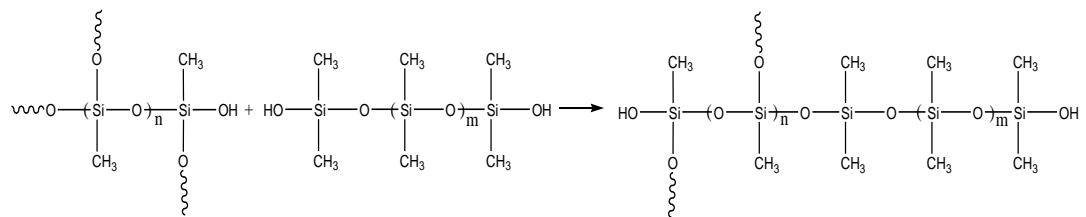


Figura 6. Reacción de poli condensación cruzada entre el Polidimetilsiloxanohidroxi-terminado (PDMS-OH), y los compuestos obtenidos de la poli condensación de los productos hidrolizados del metiltrimetoxisilano (MTMOS) ⁽²⁰⁾

En el siguiente paso, se procede a la desactivación de los grupos silanoles presentes en el producto obtenido en la etapa anterior, para ello se agrega como agente

desactivador el polimetilhidrosiloxano (PMHS), esta etapa se realiza en atmosfera de Nitrógeno y con una temperatura de 150° C, lo que se presenta en la figura 7.

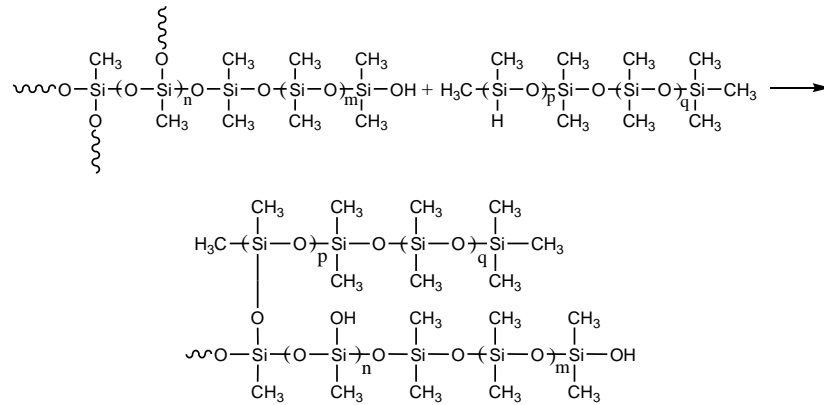


Figura 7. Reacción de desactivación ⁽²⁰⁾

Finalmente se genera la red polimérica, que representa el PDMS sintetizado, el cual puede contener algo de PDMS-OH libre unido a la red, tan solo de forma física, la red polimérica queda representada en la figura 8.

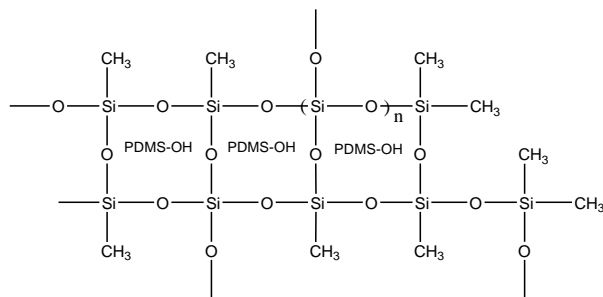


Figura 8. Representación de la red polimérica de PDMS sintetizado en laboratorio

3.5 Métodos

3.5.1 Método de extracción de octilfenoles mediante el uso del disco rotatorio, usando una matriz acuosa

En primer lugar se prepara una solución acuosa enriquecida con una mezcla de los analitos en estudio, para lo cual se colocan en un vaso de teflón 100 ml de agua mili-Q, una alícuota de 100 μ L de una solución multi-estándar de los analitos en estudio de concentración 10 mg/L, para obtener una concentración de 10 μ g/L aproximadamente. Luego se coloca en el vaso un disco de 15 mm de diámetro con una superficie de extracción que corresponde a una fase mixta de PDMS sintética y nanotubos de carbono, el cual se hace girar, bajo las condiciones expuestas en la tabla 3. Posteriormente se retira el disco inmerso en el vaso y se hace una desorción con metanol caliente en viales transparentes de 60 ml, inmersos en un vaso de 100 ml que contiene agua a una temperatura determinada, controlándose esta última con un termómetro. Luego se realiza una concentración del extracto obtenido de la desorción mediante evaporación con Nitrógeno hasta alcanzar un volumen de 1 ml, se agregan 20 μ L de solución de patrón interno (fenantreno d-10 7,5 μ g/ml) obteniéndose una concentración aproximada para los analitos de 1 mg/L. Finalmente las muestras se almacenaron en viales de 2 ml para su posterior cuantificación por cromatografía GC-MS. Al trabajar con un disco de 30 mm lo único que varía en la cantidad de de metanol usada en la desorción, que corresponde a 90 ml de metanol.

Tabla 3. Condiciones seleccionadas para el estudio de sorción de los octilfenoles en la fase, PDMS-nanotubos de carbono.

Etapa	Velocidad de agitación (rpm)	Duración de la etapa (min)	Temperatura de trabajo (°C)	Volumen de muestra
Extracción	1250	90	25	100 ml agua mili Q

Desorción disco 15 mm diámetro	1250	15	40	10 ml metanol
-----------------------------------	------	----	----	---------------

3.5.2 Cuantificación de los Octilfenoles, utilizando cromatografía gaseosa acoplada de un detector de masas

Para poder reconocer y cuantificar los octilfenoles, se desarrolla un adecuado programa cromatográfico capaz de cumplir estos objetivos. Las muestras obtenidas, se inyectan cada una en el cromatógrafo de gases Varian-431 GC, que posee una columna VF-5MS de 30m x 0,25 mm D.I. y 0,25 μ m de fase estacionaria, y acoplado a Espectrómetro de masas Varian 220-MS, bajo el siguiente programa:

- Modo: Splitless
- Gas de flujo columna : He (1 mL/min)
- Volumen inyectado: 2 μ L
- Temperatura del inyector: 150°C
- Temperatura de inicio horno: 120°C
- Temperatura Fuente (Trampa): 200°C
- Rampa: 5°C / min
- Temperatura final horno: 230°C
- Tiempo total: 22 minutos
- Modo del detector: SIR

La determinación final de los analitos se realizó sin derivatización

4. Resultados y Discusión

4.1 Determinación cromatográfica de los analitos por GC-MS

La Tabla 4 muestra los correspondientes tiempos de retención, una vez obtenida una buena resolución cromatográfica para los analitos estudiados se procedió a seleccionar las masas características de cada uno de ellos con el fin de elaborar un programa en modalidad SIR para la detección espectrométrica, la tabla 4 también muestra los iones (m/Z) seleccionados para la detección de cada analito. En todos los casos el ión marcado en negrita fue usado para la cuantificación y el segundo para la confirmación.

Tabla 4. Tiempos de retención y monitoreo de iones (m/z) usado en modo SIR

Analito	Tiempo de retención (min)	m/Z
4-tert-Octilfenol	10,8	135 /107
4-n-Octilfenol	14,2	107 /206
4-n-Nonilfenol	16,3	107 /220
4-Octilfenol-Etoxilato	15,9	179 /135
4-Nonilfenol-Etoxilato	17,7 - 18,7	179 /193
Fenantreno d-10	14,8	188 /187

En la Figura 9 se muestra un cromatograma de un estándar de alquifenoles y alquilfenoles etoxilatos de $2,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

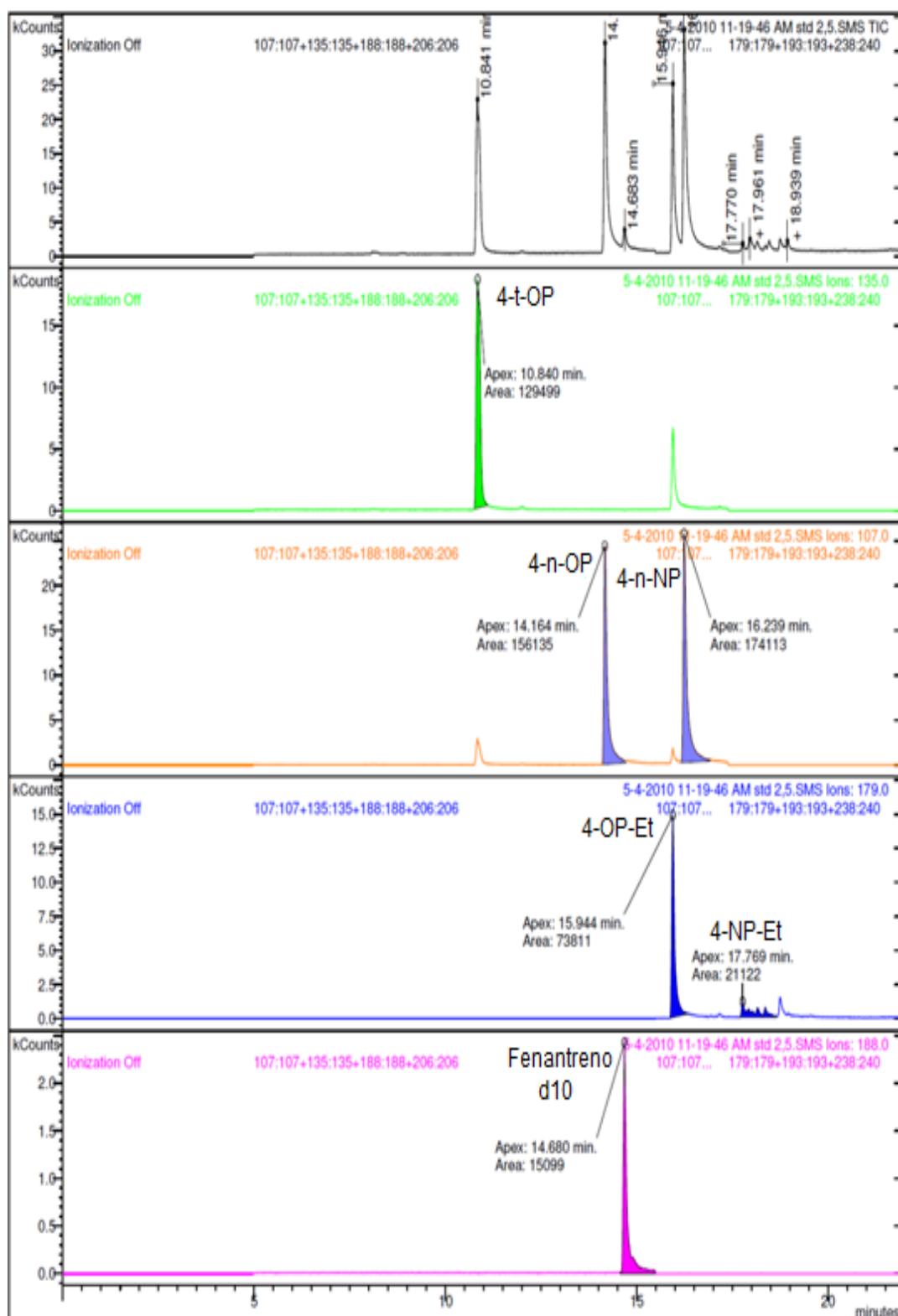


Figura 9. Cromatograma GC-MS de un multi-estándar de 2,5 mg/L de alquilfenoles y alquilfenoles etoxilatos

Se puede apreciar en la Figura 9 que los picos cromatográficos, para todos los compuestos estudiados se encuentran definidos, salvo el caso del nonilfenol etoxilato (4-NP-Et) que presenta una señal en forma de peineta que no siempre aparece con la misma definición en cada inyección, esto se produce porque el nonilfenol etoxilato (4-NP-Et) es una mezcla de diferentes isómeros. Los compuestos presentan una buena separación, y poseen iones con masas características. Estos iones fueron elegidos ya que son los más abundantes en la espectrometría de masa.

4.2 Parámetros analíticos

Se miden las respuestas cromatográficas correspondientes a cada analito dentro de una solución estándar, usándose en principio 3 niveles de concentración (0,5; 1,5 y 2,5 mg/L). Se calculó la ecuación $R=a + bC$ (R , corresponde a la señal instrumental y C , a la concentración). Con los datos generados se estableció la sensibilidad analítica y límite de detección del método para cada uno de los analitos. Para definir los parámetros previos se utilizaron las siguientes ecuaciones ⁽²¹⁾:

$$S = \frac{S_{R/C}}{b}, \text{ sensibilidad analítica}$$

$$LD = 3 \left(\frac{S_{R/C}}{b} \right) \sqrt{\frac{n-2}{n-1}}, \text{ límite de detección.}$$

Donde $S_{R/C}$ es la desviación estándar de la regresión lineal, b es la pendiente, a es el intercepto, y n es el número total de pares de datos para el cálculo de la regresión lineal. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 5 y 6

Tabla 5. Curvas de calibración alquifenoles y alquilfenoles etoxilados.

Parámetros regresión lineal	OP	NP	t-OP	OP-Et	NP-Et
a (intercepto)	-2,18	-2,35	-0,27	-0,70	-0,30
b (pendiente)	5,18	5,35	3,74	2,46	0,80
r^2	0,99996	0,99995	0,98263	0,99011	0,99997
$S_{R/C}$	0,06	0,07	1,00	0,49	0,01

Tabla 6. Sensibilidad analítica y límite de detección instrumental de alquifenoles y alquilfenoles etoxilados

Parámetros analíticos	OP	NP	t-OP	OP-Et	NP-Et
S (mg/L)	0,011	0,012	0,267	0,200	0,011

LD (mg/L)	0,02	0,03	0,57	0,42	0,02
-----------	------	------	------	------	------

Es así que se observa que los compuestos con mayor sensibilidad son el octilfenol (OP), nonilfenol (NP) y el nonilfenol etoxilato (NP-Et), y los compuestos con menor sensibilidad son octilfenol etoxilato (OP-Et) y tert octilfenol (t-OP). En cuanto al límite de detección los valores más bajos corresponden al octilfenol (OP), y nonilfenol etoxilato (NP-Et) con 0,02 mg/L, seguidos del nonilfenol (NP) con 0,03 mg/L, siendo los límites de detección más altos los correspondientes a octilfenol etoxilato (OP-Et) con 0,42 mg/L y tert octilfenol (t-OP) con 0,57 mg/L.

Para la evaluación de la repetibilidad se realizaron 6 inyecciones de una misma muestra estándar que posee una concentración de 10 mg/L, obteniéndose los siguientes resultados, que se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Repetibilidad del método cromatográfico

	OP	NP	t-OP	OP-Et	NP-Et
Promedio razón de área	0,9	0,25	1,2	6	0,8
SD razón de área	0,2	0,08	0,2	1	0,2
CV razón de área	17,07%	31,85%	13,12%	21,42%	19,65%

Se observa que la repetibilidad del método no es la más adecuada, puesto que los coeficientes de variación son altos, por lo que tal vez no sea el método más adecuado para la cuantificación de los analitos del presente trabajo.

Uno de los mayores problemas de este trabajo estuvo en relación con la cuantificación de los analitos, hasta el momento no ha sido posible cuantificar de manera correcta los analitos estudiados, por lo que todos los resultados se presentan como la razón de área entre la señal de cada compuesto y el estándar interno. Una de las variables que puede afectar en la cuantificación estaría relacionada con la

desorción líquida en metanol, tal vez una buena opción sería trabajar directamente con desorción térmica, para evitar así posibles pérdidas en la cuantificación de los octilfenoles. Otra posibilidad que se planteó fue usar la técnica de derivatización de los grupos hidroxilos de los analitos presentes en la muestra, para ello a cada muestra se le agregaron 25 µL de 2,2,2-trifluoro-N-metil-N-(trimetilsilil) acetamida (MSTFA), se mezcla en vortex, luego se deja reaccionar por al menos 30 segundos y se inyectan en el cromatografo de gases, para su reconocimiento⁽²²⁾. Sin embargo, el proceso de derivatización de las muestras no funcionó de una manera óptima, los resultados obtenidos no fueron los esperados, los analitos no producían señal analítica, perdiéndose información, por lo que deben evaluarse más opciones de derivatización posibles. Ya que la opción cromatográfica estaría siendo la etapa limitante en la cuantificación, se deben realizar más estudios para poder descartar de una manera más concreta que el problema no está en la medición instrumental. Tal vez la cromatografía de HPLC sea una buena alternativa para obtener una cuantificación de los octilfenoles.

Otros estudios que se plantean, son la influencia de la temperatura, el tiempo y el uso variados volúmenes de metanol, sobre la etapa de extracción, donde se puede observar que bajo ninguna de las 2 condiciones existe una mejora significativa en el proceso de extracción. (Anexos A y B)

4.3. Estudios preliminares de adsorción de los analitos en una superficie de nanotubos de carbono.

En discos rotatorios de 15 y 30 mm de diámetro se inmovilizó una cantidad fija de nanotubos de carbono de aproximadamente 5 mg, utilizando una cinta adhesiva de doble contacto. Los discos se colocan en 100 ml de una solución que contienen nonilfenol (NP) y nonilfenol etoxilato (NP-Et) a una concentración de 10 $\mu\text{g/l}$ una vez transcurrido el tiempo de agitación (60 min) a una velocidad de agitación de 1250 rpm, se realizó la desorción con 10 ml de metanol a 40°C por 30 min a una velocidad de agitación de 1250 rpm. La Tabla 8 muestra la respuesta obtenida para cada compuesto en cada uno de los discos.

Tabla 8. Señal analítica obtenida con nanotubos de carbono inmovilizados en disco rotatorio de 15 y 30 mm de diámetro

Disco	Promedio razón de área NP	Promedio razón de área NP-Et
15 mm diámetro		
Experimento 1	0,9 \pm 0,1	0,18 \pm 0,05
Experimento 2	0,42 \pm 0,03	0,11 \pm 0,03
30 mm diámetro		

Experimento 1	3 ± 2	$1,2 \pm 0,3$
Experimento 2	$1,3 \pm 0,6$	$0,8 \pm 0,4$

En primer lugar se puede apreciar que al reutilizar ambos discos (15 y 30 mm) en un segundo experimento (experimento 2), la respuesta decae a menos de la mitad del valor obtenido en el primer experimento (experimento 1) durante la primera sorción. Esto ocurre dado que la rotación del disco favorece la eliminación de nanotubos que no han quedado bien adheridos al disco, y en consecuencia en un segundo experimento la cantidad de fase es menor en cada uno de los casos.

Por otra parte, también es factible apreciar que con el disco de mayor diámetro se obtienen señales mayores, debido al aumento en el área superficial de sorción que entrega una mayor cantidad de sitios activos para que los analitos sufran adsorción, consiguiéndose con ello una posible mayor recuperación.

Se realizaron dos desorciones con metanol, observándose a pesar de que la primera desorción es capaz de recuperar la mayor cantidad de analitos (aproximadamente 90%), en una segunda desorción aún se recupera en menor medida una cantidad de analitos aún adsorbidos (aprox. 10 %), sobre la superficie de nanotubos de carbono, lo que puede en cierta medida demostrar que la interacción de adsorción de los alquilfenoles, es bastante fuerte, siendo por eso necesario realizar más de una desorción.

4.4 Fase mixta de PDMS comercial y nanotubos de carbono

Se fabricaron variadas fases mixtas entre nanotubos de carbono y PDMS comercial, es así como se mezclan masas aproximadas de 2,5 mg; 5 mg y 7,5 mg de nanotubos de carbono, con una cantidad conocida en masa de solución de PDMS comercial. Para asegurar la uniformidad entre la preparación de cada fase mixta, se hizo necesaria la creación de moldes con la forma del disco, cada uno de estos moldes es del diámetro requerido por cada disco rotatorio, además tienen diferentes profundidades, de 1 y 2 mm, para estudiar si una mayor superficie y cantidad de PDMS comercial, influyen directamente en la recuperación de los diversos compuestos estudiados, para ver si existe un efecto de la fase mixta sobre la recuperación de los analitos, esta se compara con una fase compuesta solo de PDMS (blanco). Cada una de estas pruebas se hace bajo las condiciones de trabajo expuestas en la Tabla 3 y se obtienen los siguientes resultados:

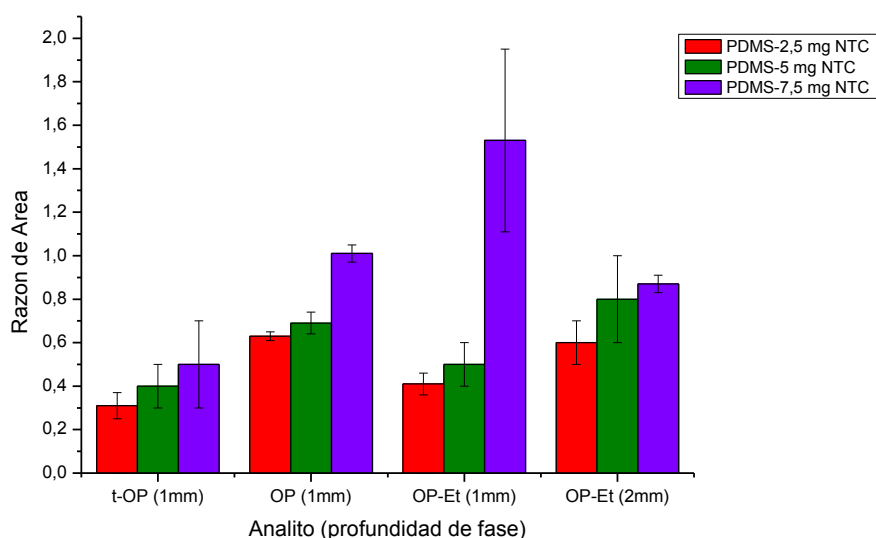


Figura 10. Estudio de recuperación de analitos, usando diferentes fases mixtas PDMS comercial -nanotubos de carbono, sobre un disco rotatorio de 30 mm de diámetro

En la figura 10 se puede apreciar que a mayor cantidad de nanotubos presentes en la fase de PDMS, la eficiencia de extracción incrementa concomitantemente. Sin embargo dado que en algunos casos la repetibilidad de los ensayos no fue adecuada, este aparente incremento no es significativo estadísticamente ($p > 0,05$).

El estudio se repite sobre un disco de 15 mm, sin embargo no se obtiene la misma correlación, esto se produce para la alta aleatoriedad de los resultados obtenidos

Respecto del grosor de la fase, la figura 10 muestra que para el OP, como compuesto representativo, no se manifiesta un efecto significativo. Para un disco que tiene una profundidad de 2 mm, la fase dual tiene una pequeña mejora en la recuperación en la mayoría de los octilfenoles.

En términos generales, sin embargo, se observa que en las fases duales de 1 mm hay una pequeña mejora en la recuperación en la mayoría de los analitos, por sobre las fases de PDMS de 1 mm y las fases de 2 mm.

En esta etapa del estudio se decide dejar de utilizar los discos grandes, ya que se estima que la opción más adecuada es la miniaturización de los sistemas empleados. Asimismo, a partir de los resultados obtenidos (Figura 10), se plantea utilizar la fase mixta de PDMS con una mayor cantidad en masa de nanotubos de carbono. Esto bajo el pensamiento de que a mayor cantidad de nanotubos, se obtendrían mejores resultados. Por otro lado se decide comprobar si la fase de polidimetilsiloxano posee oligómeros en su interior, puesto que la forma de producción del polidimetilsiloxano corresponde una reacción polimérica, por lo que la presencia de dichos oligómeros podría influir en el comportamiento de la fase, disminuyendo así las posibilidades de recuperación de los diversos analitos estudiados. ⁽²³⁾

4.5 Extracción de oligómeros desde PDMS

Para comprobar que efectivamente la fase posee oligómeros, se realiza el tratamiento propuesto por Vickers, el cual consiste en pesar las fases de PDMS y luego colocarlas en un vaso con un volumen de 200 ml de acetato de etilo a 25° C con una agitación por 2 horas, al término de este tiempo se hace un recambio en el volumen de acetato de etilo agitándose por 1 hora nuevamente, luego las fases se retiran, se colocan en un vaso con 200 ml de acetona y se realiza agitación por 2 horas, posteriormente las fases de PDMS se secan en una estufa a 65°C durante 4 horas aproximadamente ⁽²³⁾. Se pesan las fases nuevamente y se observa una pérdida de masa de entre un 5 a 7% aproximadamente, dependiendo de la fase utilizada. Lo que Vickers ⁽²³⁾ asocia directamente a la presencia de oligómeros, los resultados de este procedimiento se muestran en la tabla a continuación (ver Tabla 9).

Tabla 9. Resultados del proceso de extracción de oligómeros

Disco preparado	Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	$(M1-M2)/M1$	% pérdida de masa (W/W)
Fase Mixta	0,2456	0,2290	0,068	6,8
PDMS-nanotubos				
Sólo PDMS	0,2638	0,2513	0,047	4,7

Sin embargo ensayos posteriores a la eliminación de los oligómeros no arrojaron mejoras en la recuperación, por lo que el problema que se suscita quizás sea por una afinidad menor entre esta fase comercial y los analitos. Aparentemente la fase comercial presenta muy poca porosidad, lo cual afectaría la recuperación de los analitos. Es por este motivo, que se determinó utilizar una nueva fase mixta de PDMS sintetizado de acuerdo al procedimiento descrito por Liu y et. al. ⁽¹⁸⁾ y

nanotubos de carbono, para disminuir los problemas que se han tenido hasta ahora. Esta nueva fase se ha utilizado en trabajos anteriores ⁽¹⁴⁾ y en su caracterización se observó una alta porosidad (tesis doctoral Ady Giordano U. de Chile 2010) ⁽²⁴⁾.

4.6 Fase mixta de PDMS sintético y nanotubos de carbono

Tal como se expuso en el punto 4.4, en esta etapa también se realizan fases mixtas de nanotubos de carbono y PDMS sintetizado por medio del método de Liu et al. ⁽¹⁸⁾. Las cantidades en masa aproximadas de nanotubos de carbono utilizadas para cada mezcla son 7,5 mg, 10 mg y 20 mg, y un volumen aproximado de 150 μ L de solución de PDMS sintético, por cada milímetro de profundidad establecida, las fases utilizadas poseen profundidades de 1 y 2 mm y un diámetro de 15 mm. En este caso la diferencia de profundidad se usa para estudiar si una mayor cantidad de PDMS sintético influye de forma directa en la recuperación de los analitos, e igual que en el punto 4.4 para verificar si la fase mixta influye en la recuperación se le compara con una fase que solo posee PDMS sintético.

4.6.1 Dependencia del tiempo de extracción

En esta etapa se espera establecer, cual es el tiempo óptimo de extracción para los analitos en estudio. Para ello se trabaja a la máxima velocidad de agitación entregada por el equipo utilizado, es decir 1250 rpm, puesto que a una mayor velocidad de agitación se obtiene mayor recuperación de los analitos, utilizando el sistema de disco rotatorio. ⁽¹⁴⁾

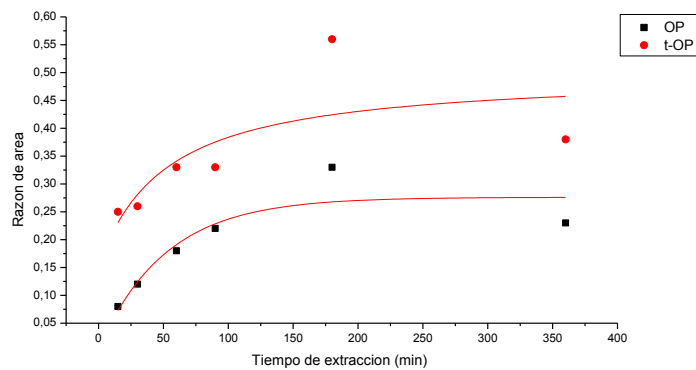


Figura 11. Dependencia del tiempo de extracción de de tert-Octilfenol y Octilfenol usando una fase mixta de PDMS sintético con 20 mg de nanotubos 10-30, de 2 mm de profundidad, sobre un disco rotatorio de 15 mm de diámetro.

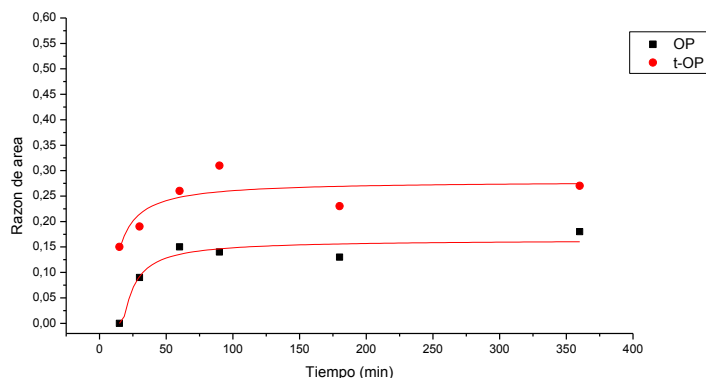


Figura 12. Dependencia del tiempo de extracción de tert-Octilfenol y Octilfenol usando una fase de PDMS sintético, de 2 mm de profundidad, sobre un disco rotatorio de 15 mm de diámetro

El proceso estudiado corresponde a un equilibrio de partición del analito entre la fase acuosa y la fase de PDMS, por lo tanto deber ser dependiente del tiempo en alguna medida, y en algún momento debe obtenerse una razón límite que se mantiene constante. De la figura 11 se puede observar que este tiempo de equilibrio para ambos analitos se alcanza a los 90-100 minutos en la fase dual. En la figura 12 se observa que para ambos compuestos el tiempo de equilibrio se alcanza un poco antes (60-70 minutos) para la fase de PDMS puro, y la eficiencia de extracción es casi la mitad de lo observado en la fase dual. Esto indica que la presencia de nanotubos de carbono en la fase de PDMS modifica el equilibrio de partición. Por una parte el equilibrio se hace más lento dado que involucraría procesos de absorción por el PDMS y de adsorción por los nanotubos de carbono y además, la presencia de nanotubos de carbono aumentaría la eficiencia de extracción.

4.6.2 Estudio de repetibilidad en el disco

En esta etapa se busca encontrar que efecto produce usar diferentes fases mixtas, tanto en masa como en profundidad, y a través de ello determinar si la respuesta

entregada por el disco es repetitiva. Las condiciones de trabajo se exponen en la Tabla 3, y se obtienen los siguientes resultados (Tabla 10).

Tabla 10. Estudio de repetibilidad en discos utilizados

Disco de 15 mm	Promedio razón de área	Promedio razón de área	Promedio razón de área
Diámetro	4-t-OP (%CV)	4-OP (%CV)	4-OP-Et (%CV)
Blanco 1mm (n=5)	0,39 (10,3)	0,11 (18,2)	0,07 (14,3)
Blanco 2 mm (n=5)	0,31 (9,7)	0,11 (45,5)	0,06 (16,7)
PDMS1 mm -7,5mg nanotubos (n=3)	0,50 (20,0)	0,20 (50,0)	0,15 (40,0)
PDMS2 mm -7,5mg nanotubos (n=3)	0,39 (16,4)	0,17 (29,2)	0,10 (9,2)

Los valores obtenidos de coeficiente de variación en este caso indicarían la precisión de la metodología analítica completa, dado que incluirían la variabilidad del proceso de preparación de muestra y de la medición cromatográfica. Como se puede observar, los coeficientes de variación son en general menores que 20%, sin embargo en ciertos compuestos como es el caso del octilfenol (OP) la pérdida de precisión es evidente dado que se obtienen CV cercanos al 50%.

5. Conclusiones

- En este trabajo se ha propuesto una variante al método de extracción con PDMS, usando fases duales de PDMS y nanotubos de carbono, inmovilizados sobre un disco rotatorio.
- Se ha implementado un método cromatográfico para la detección de los analitos, con coeficientes de variación entre 17 y 31% dependiendo del analito particular. Lamentablemente esta baja repetibilidad impidió observar una serie de efectos que producen ciertas variables en el proceso de extracción estudiado. Sin embargo se pudo demostrar que discos que poseen mayor superficie, usando una fase de nanotubos de carbono, poseen una mayor recuperación de los analitos, y que la superficie de nanotubos se desprende entre cada experimento, haciendo que el proceso de extracción no sea reproducible.
- Se observó que los nanotubos de carbono poseen una fuerte capacidad adsorbente de los alquilfenoles, ya que se necesitó más de una desorción para recuperar un 100% de los analitos.
- La implementación del sistema dual resolvió el problema de mantener una cantidad de nanotubos constante sobre la superficie del disco, ya que los nanotubos se encuentran inmersos en el polidimetilsiloxano.
- El sistema dual presentó una aparente mejora en la recuperación de los octilfenoles al incrementar la cantidad de nanotubos en la fase de polidimetilsiloxano, sin embargo este efecto no fue estadísticamente significativo.
- Un sistema dual que consiste en PDMS comercial y nanotubos de carbono, es muy variable, ya que el polímero no tendría una adecuada porosidad, lo que dificulta el reparto de los analitos entre la fase y el medio, esto se soluciona con el uso de PDMS sintético, lo que entrega una mayor porosidad y un mejor reparto entre lo analitos y el medio.

- Se encontró un tiempo de equilibrio adecuado entre 90-100 min para un sistema dual usando PDMS sintético y nanotubos de carbono, está entre los 90-100 minutos. Mientras que, para un sistema de PDMS sintético, el tiempo de equilibrio está entre los 60-70 minutos. A pesar de que el proceso con fase dual es más lento, se obtiene una mayor recuperación de los octilfenoles, con lo que se comprueba que la cinética del proceso está dada por 2 mecanismos, un mecanismo de absorción dado por el PDMS y otro de adsorción dado por los nanotubos de carbono.
- Se determinó que tanto la temperatura, como la condición de 15% de metanol en la etapa de extracción acoplada a la temperatura no generan ningún tipo de efecto sobre la recuperación de los octilfenoles.

6. Referencias

- 1- Fernandez Alvaro, Salager Jean-Louis y Scorzza Cesar. Cuaderno FIRP S303-PP. Surfactantes, Surfactantes NO-Iónicos. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Química. Merida-Venezuela, (2004), 6.
- 2- Environmental Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol BS32 4UD. Environment Impacts of Alkylphenol Ethoxylates and Carboxylates. Part 1: Proposals for the Development of Environmental Quality Standards, (2002), 1-105.
- 3- Thiele Björn, Günther Klaus, and Milan Schwuger Johann. Alkylphenol Ethoxylates: Trace analysis and Environmental Behavior. Chemical Review, (1997), 97, 3247-3272.
- 4- Liu R., Zhou J.L., Wilding A. Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid-phase extraction–gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, (2004) 1022, 179-189.
- 5- Ahel Marijan and Ginger Walter. Aqueous of Alkylphenols and Alkylpenols Polyethoxylates. Chemosphere, (1993), 26, 8, 1461-1470.
- 6- Ying Guang-Guo, Williams Brian, Kookana Rai. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates-a review. Environment International (2002) 28, 215- 226.
- 7- Kawaguchi Migaku, Sakui Norihiro, Okanouchi Noriya, Ito Rie, Saito Koichi, Nakazawa Hiroyuki. Stir bar sorptive extraction and trace analysis of alkylphenols in water samples by thermal desorption with in tube silylation and gas chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A, (2005)1062, 23-29.
- 8- Bicchi Carlo, Cordero Chiara, Liberto Erica, Rubiolo Patrizia, Sgorbini Barbara, David Frank, Sandra Pat. Dual-phase Twisters: A New Approach to Headspace Sorptive Extraction and Stir Bar Sorptive Extraction. Journal of Chromatography A, (2005) 1094, 9-16.

-
- 9- Lin Daohui and Xing Baoshan. Absorption of Phenolic Compounds by Carbon Nanotubes: Role of Aromaticity and Substitution of Hydroxyl Groups. *Environmental Science & Technology*, (2008), 42, 7254-7259.
- 10- Chen Wei, Duan Lin and Zhu Dongqiang. Absorption of Polar and Nonpolar Organic Chemicals to Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology*, (2007), 41, 8295-8300.
- 11- Cai Yaqi, Jiang Guibin, Liu Jingfu, and Zhou Qingxiang. Multiwalled Carbon Nanotubes as a Solid-Phase Extraction Adsorbent for the Determination of Bisphenol A, 4-n-Nonylphenol, and 4-tert-Octylphenol. *Analytical Chemistry*, (2003), 75, 2517-2521.
- 12- Baltussen Erik, Sandra Pat, David Frank, Cramers Carel. Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a Novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles. *Journal Microcolumn Separations*, (1999), 11, 10, 737-747.
- 13- Arthur Catherine L., Pawliszyn Janusz. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *Analytical Chemistry*, (1990), 62, 2145-2148.
- 14- Richter Pablo, Leiva Claudio, Choque Carlos, Giordano Ady, Sepulveda Betsabet. Rotating-disk sorptive extraction of nonylphenol from water samples. *Journal of Chromatography A*, (2009)1216, 8598-8602.
- 15- Montero L., Popp P., Paschke A., Pawliszyn J. Polydimethylsiloxane rod extraction, a novel technique for the determination of organic micropollutants in water samples by thermal desorption-capillary gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, (2004) 1025, 17-26.
- 16- Bruheim Inge, Liu Xiaochuan, and Pawliszyn Janusz. Thin-Film Microextraction. *Analytical Chemistry*, (2003), 75, 1002-1010.
- 17- Qin Zhipei, Bragg Leslie, Ouyang Gangfeng, Pawliszyn Janusz. Comparison of thin-film microextraction and stir bar sorptive extraction for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples with controlled agitation conditions. *Journal of Chromatography A*, (2008) 1196-1197, 89-95.
- 18- Liu Wenmin, Wang Hanwen, Guan Yafeng. Preparation of Stir Bars for Sorptive Extraction Using Sol-Gel Technology. *Journal of Chromatography A*, (2004) 1045, 15-22.

-
- 19- Liu Wenmin, Hu Yuan, Zhao Jinghong, Xu Yuan, Guan Yafeng. Determination of Organophosphorus Pesticides in Cucumber and Potato by Stir Bar Sorptive Extraction. *Journal of Chromatography A*, (2005) 1095, 1-7.
- 20- Chong Sau L., Wang Dongxing, Hayes James D., Wilhite Brian W. and Malik Abdul. Sol- Gel Coating Technology for the Preparation of Solid-Phase Microextraction Fibers of Enhanced Thermal Stability. *Analytical Chemistry*, (1997), 69, 3889-3898.
- 21- Baez Maria E., Zincker Jorge. Parámetros de calidad analítica de un método de determinación de multiresiduos de plaguicidas por HPLC-DAD. *Boletín Sociedad Chilena de Química* (1999), 44, 3, 357-366.
- 22- Sttmeister E., Heemken O.P., Handel P., Donnevert G., Frey S., Allmendinger H., Sawal G., Jandel B., Geiss S., Donau R., Koch A., Heinz I., Ottaviani M., Veschetti E., Hartl W., Kubwabo C., Benthe C., Tobinski V., Woldmann H., and Spilker R.. Interlaboratory Trial on the Analysis of Alkylphenols, Alkylphenol Ethoxylates, and Bisphenol A in Water Samples According to ISO/CD 18857-2. *Analytical Chemistry*, (2009), 81, 6765-6773.
- 23- Vickers Jonathan A., Caulum Megan M., and Henry Charles S. Generation of Hydrophilic Poly (dimethylsiloxane) for High-Performance Microchip Electrophoresis. *Analytical Chemistry*, (2006), 78, 7446-7452.
- 24- Giordano, Ady. Desarrollo De Una Estrategia De Extracción En Fase Sólida De Pesticidas Desde Matrices Acuósas, Utilizando Un Sistema De Disco Rotatorio. Tesis para la obtención del grado del doctor en Química de la Universidad de Chile. (2010).

7. Anexos

A. Efecto de la temperatura sobre la etapa de extracción

Tabla A1. Condiciones de trabajo estudio del efecto de la temperatura sobre la etapa de extracción

Etapa	Velocidad de agitación (rpm)	Duración de la etapa (min)	Temperatura de trabajo (°C)	Volumen de muestra
Experimento Extracción 1	1250	20	60	50 ml agua mili Q
Experimento Extracción 2	1250	20	40	50 ml agua mili Q
Desorción disco 15 mm diámetro	1250	15	40	10 ml metanol

Tabla A2. Efecto de la temperatura usando una fase de PDMS sintético, de 15 mm diámetro y 1 mm profundidad, con un tiempo de extracción de 20 minutos.

	4-t-OP	4-OP	4-OP-Et
Razón de área 60°C	0,35 ± 0,02	0,31 ± 0,05	0,11 ± 0,01
Razón de área 40°C	0,25 ± 0,02	0,11 ± 0,05	0,05 ± 0,01
Razón de área 20°C	0,39 ± 0,04	0,11 ± 0,02	0,07 ± 0,01

Tabla A3. Efecto de la temperatura usando una fase mixta de PDMS sintético -7,5 mg de nanotubos 10-30, de 15 mm diámetro y 1 mm profundidad, con un tiempo de extracción de 20 minutos.

	4-t-OP	4-OP	4-OP-Et
Razón de área			
60°C	0,37 ± 0,09	0,28 ± 0,05	0,07 ± 0,05
Razón de área			
40°C	0,29 ± 0,01	0,15 ± 0,03	0,04 ± 0,01
Razón de área			
20°C	0,5 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,15 ± 0,06

B. Efecto de la temperatura y metanol sobre la etapa de extracción

Tabla B1. Efecto de la temperatura y 15% de metanol usando una fase mixta PDMS-15 mg nanotubos 10-30, de 15 mm diámetro y 1 mm profundidad, con un tiempo de extracción de 30 minutos.

Disco 15 mm diámetro profundidad	razón de área	razón de área	razón de área
1 mm	4-t-OP	4-OP	4-OP-Et
PDMS-nanotubos			
10-30 (20°C)	0,13 ± 0,00	0,10 ± 0,01	0,03 ± 0,00
PDMS-nanotubos			
10-30 (40°C)	0,16 ± 0,02	0,19 ± 0,01	0,06 ± 0,02
PDMS (blanco) (20°C)	0,15 ± 0,05	0,13 ± 0,00	0,03 ± 0,00

PDMS (blanco) (40°C)	$0,11 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,02$
----------------------	-----------------	-----------------	-----------------
