



UNIVERSIDAD DE CHILE – FACULTAD DE CIENCIAS- ESCUELA DE CIENCIAS  
AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA

**“Comparación y evaluación de la eficiencia de extracción de las técnicas sonicación,  
agitación mecánica y soxhlet para extraer hidrocarburos aromáticos policíclicos desde  
sustratos dopados de poliuretano y de fibra de vidrio”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los  
requisitos para optar al Título de:

Químico Ambiental

**Javiera Paz Valenzuela Jiménez**

Director del Seminario de Título  
Dr. Carlos Manzano Dávila.

Agosto, 2023

Santiago – Chile.



UNIVERSIDAD DE CHILE – FACULTAD DE CIENCIAS – ESCUELA DE CIENCIAS  
AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA

### **Informe de aprobación seminario de título**

Se informa a la Escuela de Ciencias Ambientales y Biotecnología de la Facultad de Ciencias de la  
Universidad de Chile, que el Seminario de Título, presentado por

**Javiera Paz Valenzuela Jiménez**

“Comparación y evaluación de la eficiencia de extracción de las técnicas sonicación, agitación  
mecánica y soxhlet para extraer hidrocarburos aromáticos policíclicos desde sustratos dopados de  
poliuretano y de fibra de vidrio”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para  
optar al Título de

**Químico Ambiental.**

*Dr. Carlos Manzano Dávila*  
Director Seminario de Título

---

Comisión Revisora y Evaluadora

*Dr. Carlos Rojas Romo*  
Presidente de la Comisión

---

*Dra. Susan Lühr Sierra*  
Evaluador (a)

---

Santiago de Chile, 2023.

A mi mamá, papá y hermana, por estar siempre apoyándome,  
creyendo en mí y haciendo lo posible para yo llegar hasta aquí.

A mi Nico, por su amor y contención.

Y a mí, por mis esfuerzos y no rendirme.

## INDICE DE CONTENIDOS

I	RESUMEN.....	1
II	ABSTRACT .....	2
III	INTRODUCCIÓN.....	3
3.1	Antecedentes Generales .....	3
3.2	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) .....	3
3.2.1	Fuentes de emisión .....	5
3.2.2	Distribución en el ambiente.....	6
3.2.3	Efectos en la salud ecosistémica.....	7
3.2.4	Efectos en la salud humana .....	7
3.2.5	Métodos de cuantificación .....	8
3.3	Objetivos .....	12
3.3.1	Objetivo General.....	12
3.3.2	Objetivos específicos .....	12
IV	MATERIALES Y MÉTODOS.....	13
4.1	Limpieza de discos PUF.....	13
4.2	Elaboración de soluciones de trabajo.....	14
4.3	Elaboración de curvas de calibración .....	14
4.4	Dopaje de sustratos .....	15
4.5	Extracciones .....	15
4.5.1	Extracción con soxhlet.....	16

4.5.2	Extracción por sonicación .....	17
4.5.3	Extracción por agitación mecánica.....	18
4.6	Procesamiento de extractos .....	19
4.7	Análisis de muestras .....	21
V	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
5.1	Curvas de calibración.....	24
5.2	Resultados del análisis de extractos.....	24
5.2.1	Análisis de la recuperación de cada técnica .....	32
5.2.2	Análisis de la recuperación desde los sustratos.....	33
5.2.3	Factores influyentes en las recuperaciones .....	34
VI	CONCLUSIONES .....	37
VII	REFERENCIAS.....	39
VIII	ANEXO .....	43

## **I RESUMEN**

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son un grupo de compuestos orgánicos producidos durante procesos de combustión incompleta y corresponden a contaminantes ambientales de gran relevancia ya que su presencia en el ambiente implica un alto riesgo a la salud humana dadas sus propiedades carcinogénicas, teratogénicas y mutagénicas. Es por esto que se han desarrollado metodologías que permiten capturar, detectar, cuantificar y monitorear estos compuestos en distintas matrices ambientales. Dentro de estas metodologías, se ha sugerido el uso de espuma de poliuretano (polyurethane foam, PUF) y filtros de fibra de vidrio (FFV) como sustratos para el muestreo de HAP, ya que son capaces de retener estos compuestos y, al aplicarles técnicas de extracción y análisis, es posible detectar, identificar y cuantificar aquellos HAP que hayan sido retenidos.

En este estudio se probó la aplicación de tres técnicas de extracción conocidas: soxhlet, sonicación y agitación mecánica; sobre ambos sustratos (PUF y filtros FV) dopados con concentraciones conocidas de seis hidrocarburos aromáticos policíclicos de interés ambiental: fluoranteno, fenantreno, antraceno, pireno, criseno y reteno; para cuantificar el porcentaje de recuperación de cada técnica+sustrato a través del análisis por cromatografía de gases y evaluar así la eficiencia de cada método en términos de recuperación, costos y tiempo.

No se logró cuantificar correctamente los porcentajes de recuperación de la técnica soxhlet debido a que su alta capacidad de extraer especies químicas impidió visualizar correctamente las señales cromatográficas de todos los analitos, llegando a valores que superan el 125% para cuatro de los seis compuestos. Aun así, se estableció la comparación entre las técnicas sonicación y agitación mecánica (con recuperaciones entre 14 - 123% y 2 - 86%, respectivamente), concluyendo que la sonicación sobre filtros de fibra de vidrio fue el método más eficiente.

## II ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are a group of organic compounds produced by several processes of incomplete combustion, which presence in the environment means a great human health risk because of their carcinogenic, teratogenic and mutagenic properties. This is the reason why many methods have been set for detecting, quantifying and monitoring these compounds in various environmental matrices. As a part of those methods, polyurethane foam (PUF) and glass fiber-filters (GFF) have been suggested as substrates for sampling PAH due to their capacity for retaining these compounds and, by applying some extraction techniques on them, it is possible the detection, identification and quantification of those PAH retained.

In this study, it was tested the application of three known extraction techniques: soxhlet, sonication and mechanic agitation; applied on both substrates (PUF and GFF), which were doped with known concentrations of six PAH: fluoranthene, phenanthrene, anthracene, pyrene, chrysene and retene; aiming to quantify the recovery percentage of every technique+substrate through the analysis by gas chromatography, and so, evaluate the efficiency of each methods in terms of recovery, costs and time.

It was not possible to quantify correctly the recovery percentages for the soxhlet technique due to its high capacity to extract chemical species, which prevented the correct visualization of the analytes signals, attaining values that reach over 125% for four out of six compounds. Even so, the comparison between sonication and mechanic agitation could be established (which recovery percentages registered 14 – 123% and 2 – 86%, respectively), concluding that sonication applied on glass fiber filters was the most efficient method.

### III INTRODUCCIÓN

#### 3.1 Antecedentes Generales

La necesidad de generar energía para desarrollar actividades cotidianas tales como cocinar, construir, movilizarnos e incluso comunicarnos, ha llevado a la explotación de combustibles fósiles (como carbón, petróleo, gas natural, etc.), procesos en los cuales se generan tanto gases (por ejemplo dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (COVs), etc.) como también partículas (carbono negro (BC), carbono elemental (EC), etc.), que pueden contribuir al deterioro del medioambiente y/o provocar problemas de diversa magnitud en la salud de las personas.

Este estudio se enfocará en un grupo de contaminantes muy estudiados dentro de los compuestos derivados de la combustión de materia orgánica; los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

#### 3.2 Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)

















Los HAP son un grupo de compuestos orgánicos que tienen como principal característica poseer dos o más anillos aromáticos fusionados. En general, debido a que están compuestos principalmente de carbono e hidrógeno, tienen baja solubilidad en agua y baja presión de vapor, propiedades que disminuyen a medida que el peso molecular de las especies aumenta. Asimismo, tienen alto coeficiente de partición octanol-agua ( $K_{ow}$ ) (es decir tienen mayor afinidad en fases orgánicas y son propensos a encontrarse en medios lipofílicos) y puntos de ebullición y fusión altos, propiedades que aumentan con el incremento del peso molecular.

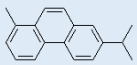
Se pueden clasificar en dos categorías: de bajo peso molecular (correspondiente a aquellas especies con dos o tres anillos bencénicos) y de alto peso molecular (con 4 o más anillos); siendo estos últimos menos volátiles, por lo que en la atmósfera tienden más a encontrarse adheridos a las partículas que en fase gaseosa (Kim y col., 2013).



Existen cientos de especies que califican como HAP, sin embargo, la mayoría de los estudios sobre estos compuestos se centran en 16 HAP clasificados como contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental (USEPA) en la década de 1970, cuyas propiedades fisicoquímicas se muestran a continuación:

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de los 16 HAP prioritarios + reteno.

Compuesto	Abreviación	Estructura	Peso molecular (g/mol) <sup>1</sup>	Presión de vapor a 25°C (Pa) <sup>1</sup>	Punto de ebullición (°C) <sup>1</sup>	Solubilidad en agua a 25°C (µg/L) <sup>2</sup>	Log K <sub>ow</sub> <sup>2,3</sup>
Naftaleno	Nap		128,18	11,9	218	31700	3,35
Acenaftileno	Acy		152,19	3,86	280	16100	3,94
Acenafteno	Ace		154,21	0,3	279	3900	3,90-4,50
Fluoreno	Flu		166,2	0,432	295	1900	4,18
<b>Fenantreno</b>	Phe		178	9,07 x 10 <sup>-2</sup>	340	1150	4,46
<b>Antraceno</b>	Ant		178,2	3,4 x 10 <sup>-3</sup>	342	75	4,45
<b>Fluoranteno</b>	Flr		202	1,08 x 10 <sup>-3</sup>	393	260	5,16
<b>Pireno</b>	Pyr		202,26	5,67 x 10 <sup>-4</sup>	404	1350	4,88
Benzo(a)antraceno	BaA		228,3	6,52 x 10 <sup>-7</sup>	435	9,4	5,61
<b>Criseno</b>	Crys		228,3	1,04 x 10 <sup>-6</sup>	448	2,0	5,90
Benzo(b)Fluoranteno	BbF		252,3	1,07 x 10 <sup>-5</sup>	481	1,5	6,12
Benzo(k)fluoranteno	BkF		252,3	1,28 x 10 <sup>-8</sup>	480	0,8	6,84
Benzo(a)pireno	BaP		252,3	6,52 x 10 <sup>-6</sup>	496	1,6	6,04
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	Ind		276,3	1,33 x 10 <sup>-8</sup>	536	0,02	6,58
Benzo(g,h,i)perileno			276,3	1,33 x 10 <sup>-8</sup>	550	0,03	6,58
Dibenz(a,h)antraceno	DbA		278,4	2,80 x 10 <sup>-9</sup>	524	2,5	6,50

<b>Reteno</b>	Ret		234 <sup>(4)</sup>	1.28 x 10 <sup>-4</sup>	390	8.48 <sup>(5)</sup>	5.43 <sup>(6)</sup>
---------------	-----	---	--------------------	-------------------------	-----	---------------------	---------------------

<sup>1</sup> Kim y col. (2013)

<sup>2</sup> Cerón (2012)

<sup>3</sup> International Chemical Safety Cards, s. f.

<sup>4</sup> Yaws y Satyro (2015)

<sup>5</sup> The Good Scents Company - Aromatic/Hydrocarbon/Inorganic Ingredients Catalog information, s. f.

<sup>6</sup> Retene (CAS 483-65-8), s. f.

### 3.2.1 Fuentes de emisión

Estos compuestos son liberados a la atmósfera como producto de procesos de combustión incompleta de cualquier material orgánico, por lo que sus fuentes de emisión constituyen tanto fuentes naturales como antropogénicas que se clasifican en 3 tipos (Abdel-Shafy & Mansour, 2016):

- Pirogénica: Durante la pirólisis, los HAP se forman cuando sustancias orgánicas son expuestas a altas temperaturas (entre 350°C – 1200°C) en ausencia parcial o absoluta de oxígeno, condiciones que se encuentran, por ejemplo, en el motor de un vehículo, en hornos industriales, etc.
- Petrogénica: Corresponde a la distribución de HAP hacia el medioambiente debido al transporte, almacenamiento y uso de petróleo crudo. Las principales fuentes son derrames de petróleo en el océano, fugas de tanques subterráneos de petróleo, acumulación de restos de gasolina, diésel, etc.
- Biogénica: Los HAP son sintetizados por ciertas plantas, bacterias y algunas especies de insectos durante la degradación de materia vegetal u otros procesos fisiológicos.

Se estima que las fuentes petrogénicas y biogénicas no contribuyen significativamente a la concentración total de HAP en el ambiente, sino que aquellas fuentes pirogénicas son las que más contribuyen (Abdel-Shafy & Mansour, 2016), entre las cuales se pueden mencionar las emisiones vehiculares e industriales como fuentes antropogénicas; y los incendios forestales y las erupciones volcánicas como fuentes naturales (Kim y col., 2013).

### 3.2.2 Distribución en el ambiente

Luego de ser emitidos a la atmósfera, los hidrocarburos aromáticos policíclicos se pueden encontrar en dos fases: una fase gaseosa y una fase adherida a partículas, en la cual se encuentran adsorbidos en la superficie del material particulado ya presente en la atmósfera o que ha sido emitido junto a los HAP desde el mismo proceso de combustión. La forma en la que se distribuyen entre cada fase depende de la presión de vapor de cada HAP, ya que aquellos que posean menor presión de vapor son más fácilmente sorbidos en el material particulado que aquellos de mayor presión de vapor, los que se asocian más a la fase gaseosa (Abdel-Shafy & Mansour, 2016). A su vez, la concentración de HAP en cada fase cambia según las condiciones exteriores (tales como la temperatura, humedad, etc.), lo que deriva en una variación estacional, siendo predominante la fase gaseosa en verano y regiones tropicales y la fase partícula en invierno y regiones árticas (Harrison y col., 1996a).

El tiempo de residencia de los HAP en la atmósfera depende de si ocurren reacciones fisicoquímicas, transformaciones fotoquímicas, interacciones con otros contaminantes presentes y/o deposiciones seca y húmeda (Kim y col., 2013). Por ejemplo, estudios han determinado que la mayor pérdida de HAP en fase gaseosa se da por reacciones con el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), el radical nitrato ( $\cdot\text{NO}_3$ ) y ozono ( $\text{O}_3$ ), obteniendo como producto especies nitro-HAP (Keyte y col., 2013). Asimismo, como se mencionó anteriormente, otro mecanismo de pérdida o degradación de los HAP es mediante deposición seca y/o húmeda sobre la superficie, vía por la cual es posible que sean integrados en los suelos. La mayoría de los HAP en los suelos procede de fuentes cercanas, aunque algunos pueden haber sido transportados por largas distancias (Abdel-Shafy & Mansour, 2016).

Por otro lado, los HAP llegan a los sedimentos mediante los mismos mecanismos que al suelo, pudiendo depositarse en la superficie de ríos, lagos y océanos donde se dispersan y,

eventualmente, son inmovilizados en los sedimentos dado que su carácter hidrofóbico impide que se disuelvan en el agua (Abdel-Shafy & Mansour, 2016).

### **3.2.3 Efectos en la salud ecosistémica**

Los HAP son persistentes en el ambiente y debido a su alto coeficiente de partición octanol-agua tienen la capacidad de bioacumularse en los tejidos de diversos organismos. La presencia de HAP en el suelo no suele presentar grandes efectos tóxicos a menos que se traten de suelos muy contaminados, en los cuales los insectos pueden presentar tumores y problemas en su inmunidad, desarrollo y reproducción. Además, los HAP en el suelo pueden ser absorbidos por las plantas a través de sus raíces y ser redistribuidos a otras partes de la planta. Estas plantas pueden ser consumidas por otros organismos como mamíferos, quienes además de la ingestión, pueden verse expuestos a estos contaminantes a través del contacto directo y la inhalación. De esta manera, los HAP son capaces de bioacumularse y escalar en la cadena alimenticia y constituyen un grupo de compuestos mediana a altamente tóxicos para la biomasa (Abdel-Shafy & Mansour, 2016).

### **3.2.4 Efectos en la salud humana**

Los compuestos naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3,c-d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno y benzo(g,h,i)Perileno) han sido declarados contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), ya que se ha demostrado que poseen propiedades carcinogénicas, mutagénicas y teratogénicas asociadas a su liposolubilidad, ya que ésta permite que atraviesen las membranas celulares, pudiendo atravesar también la placenta. Estudios en roedores han mostrado que la exposición por ingesta de altas concentraciones de benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno y naftaleno durante la gestación resulta en defectos o malformaciones de nacimiento y disminución del peso corporal; y en humanos se relaciona la exposición de HAP durante el embarazo a partos

difíciles, prematuros o retardados, y bajo peso en recién nacidos (Abdel-Shafy & Mansour, 2016) (Kim y col., 2013).

Por otro lado, se ha demostrado que los HAP son potentes inmunosupresores ya que afectan directamente al desarrollo y funciones del sistema inmune (Abdel-Shafy & Mansour, 2016) (Kim y col., 2013) (Burchiel & Luster, 2001) (Surco, 2011). Dada su alta hidrofobicidad, los HAP son capaces de atravesar las membranas celulares de las células inmunitarias pudiendo causar interferencias en sus receptores y, por ende, en el sistema de enzimas al que se asocian (incluyendo la producción de anticuerpos), lo que conlleva un incremento de la susceptibilidad del individuo al desarrollo de cáncer y otras enfermedades infecciosas (Burchiel & Luster, 2001).

Los efectos en la salud humana difieren según cada HAP y dependen de factores como el tiempo de exposición, la concentración de HAP durante la exposición, la toxicidad específica de estos, la ruta de exposición (que puede ser por inhalación, ingesta y/o contacto directo), condiciones de salud preexistentes y la edad. Sin embargo, a modo general, los efectos que producen a corto plazo son irritación ocular y cutánea, náusea, vómito, diarrea, complicaciones respiratorias en personas asmáticas, etc., mientras que en los efectos a largo plazo se incluyen daños a riñones e hígado, alto riesgo de cáncer a la piel, al pulmón, a la vejiga y gastrointestinal (Kim y col., 2013).

### **3.2.5 Métodos de cuantificación**

#### **3.2.5.1 Muestreo de HAP en el aire.**

El muestreo de estos compuestos se puede realizar utilizando diversos tipos de sustratos de captación en los que se pueden retener estos y otros contaminantes. La espuma de poliuretano (PUF por sus siglas en inglés) es una opción de sustrato ya que, dada su estructura de cadenas de polímeros que le otorga porosidad y su carácter hidrofóbico, posee una alta capacidad de retención lo que lo hace un sorbente eficiente incluso para los HAP más volátiles, y además es de bajo costo (Shoeib & Harner, 2002).

A su vez, también se han probado filtros de fibra de vidrio (FFV) que se asocian a muestreos de alto volumen y han demostrado ser eficaces para la retención de los HAP más pesados en fase sólida (aunque con la posibilidad de que cantidades significativas de estos HAP puedan ser desorbidas de los filtros durante el muestreo), pero no tanto para aquellos más livianos en fase gaseosa (Pandey y col., 2011).

En Paolini y col. (2016), se comparó la eficiencia de recuperación de 18 HAP de las esponjas de poliuretano, filtros de fibra de vidrio y unos filtros de fibra de vidrio “funcionalizados” (tratados con varios solventes y funcionalizados con feniltrietoxysilano) para muestrear aire por captación activa, concluyendo que los porcentajes de recuperación para la suma de HAP fue de 76 y 68% para filtros FV normales y PUF, respectivamente. Esta diferencia fue atribuida a que las interacciones PUF-compuesto son más fuertes que las generadas entre filtros-compuesto, por lo que es más difícil romper esta interacción pudiendo disminuir los porcentajes de recuperación.

### **3.2.5.2 Técnicas de extracción**

Para poder determinar la cantidad de compuestos retenidos en los sustratos, se les aplican técnicas que permitan retirar o extraer los compuestos de interés, como la técnica con equipos soxhlet, cuya eficiencia de recuperación ha sido ampliamente comprobada. Esta técnica se basa en realizar extracciones al sustrato con solventes de polaridad afín con los compuestos de interés en un sistema de reflujo, recolectando los analitos en el solvente. Sin embargo, esta técnica tiene como desventaja que requiere de largos tiempos de extracción para garantizar rendimientos satisfactorios y la utilización de grandes cantidades de solventes, lo cual implica altos costos monetarios y mayores impactos en el medioambiente (Lau y col., 2010). Es por esto que varios autores han probado sobre diversos sustratos otras técnicas de extracción en relación con la técnica soxhlet, tales como la agitación mecánica, la sonicación, la extracción asistida por microondas, la extracción por fluidos supercríticos, entre otras que, dependiendo de las

condiciones de extracción, han demostrado tener un rendimiento de extracción comparable a la técnica con equipos soxhlet (Berset y col., 1999) (Song y col., 2002) (Erawaty y col., 2021).

Por ejemplo, en el estudio de Erawaty y col. (2021), se compararon las técnicas soxhlet, agitación mecánica y sonicación para determinar 6 HAP (naftaleno, antraceno, benzo (a) pireno, benzo (a) antraceno e ireno) en muestras de suelo reales, concluyendo que la sonicación y la agitación mecánica fueron más eficientes (con porcentajes de recuperación entre 70 – 107% y 55 – 110%, respectivamente) que la técnica soxhlet (57 – 99%), la cual presentó los valores de recuperación más bajos para 4 de los 6 compuestos, justificando que las pérdidas se atribuyen a las altas temperaturas utilizadas en esta técnica, lo que puede resultar en la volatilización de aquellos compuestos más livianos y volátiles.

Como se mencionó anteriormente, la técnica soxhlet es la más utilizada debido a que permite obtener recuperaciones altas (sobre todo para los HAP más pesados) independientemente del sustrato que se utilice (Lau y col., 2010), pero implica altos costos en términos de tiempo (hasta 24 horas) y solvente (>150 mL), además que supone un riesgo para los operadores y para el medioambiente debido a la potencial liberación del solvente en estado gaseoso.

Una técnica alternativa es la sonicación, que consiste en la generación de ondas ultrasónicas que inducen la agitación por vibración de las moléculas de una muestra, lo que conduce a la liberación de partículas que puedan encontrarse adheridas en la muestra (Proceso de sonicación (Principio de funcionamiento baño de ultrasonido), 2013). Esta técnica, a diferencia de soxhlet, precisa de menores tiempos de extracción, es más económica y tiene un carácter más verde ya que requiere de menores volúmenes de solvente (Lau y col., 2010).

Por otro lado, la agitación mecánica es un método mucho más simple que las dos técnicas anteriores, ya que se basa en favorecer el contacto entre los compuestos presentes en el sustrato y

el solvente mediante agitación. Esta técnica, al igual que la anterior, es de bajo costo y consume pocas cantidades de solvente (por lo que también es menos contaminante). Y, aunque no es muy utilizada debido a que en general obtiene eficiencias de extracción relativamente bajas, es posible obtener resultados comparables a la técnica soxhlet mediante tiempos largos de extracción, lo que favorece el tiempo de contacto entre el sustrato y el solvente (Lau y col., 2010).

No existen mayores antecedentes de las últimas dos técnicas descritas (sonicación y agitación mecánica) aplicadas sobre espuma de poliuretano o filtros de fibra de vidrio como sustratos (para los que se ha utilizado mayormente la técnica soxhlet), por lo que en este estudio se evaluará la eficiencia de extracción de 5 HAP prioritarios: fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno y criseno; y reteno (que no está incluido entre los 16 prioritarios pero sí es de interés ambiental ya que es utilizado como indicador de la combustión de biomasa (Li y col., 2019)). Esto permitirá determinar la eficiencia de extracción de cada método (técnica+sustrato) y abrir la posibilidad de utilizar una metodología más eficiente (en términos de recuperación, tiempo, etc.) para futuros estudios.



### **3.3 Objetivos**

#### **3.3.1 Objetivo General**

Comparar tres técnicas de extracción sólido-líquido aplicadas a discos de espuma de poliuretano y filtros de fibra de vidrio dopados con seis hidrocarburos aromáticos policíclicos: fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno y reteno.

#### **3.3.2 Objetivos específicos**

- Cuantificar los porcentajes de recuperación de las extracciones de HAP desde filtros de fibra de vidrio utilizando las técnicas soxhlet, agitación mecánica y sonicación mediante cromatografía de gases.
- Cuantificar los porcentajes de recuperación de las extracciones de HAP desde espuma de poliuretano utilizando las técnicas soxhlet, agitación mecánica y sonicación mediante cromatografía de gases.
- Comparar los resultados y ordenar las técnicas utilizadas según su eficiencia en términos de los porcentajes de recuperación obtenidos, tiempos de extracción y cantidad de solvente utilizado.

## IV MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1 Limpieza de discos PUF

Para la extracción de HAP desde discos de espuma de poliuretano se utilizaron esponjas marca TISH Environmental, INC. (Figura 1), a las que se les aplicó un lavado previo con el fin de eliminar posibles interferencias provenientes de su fabricación y transporte de acuerdo con el Procedimiento de Operación Estándar respectivo y según lo descrito en trabajos previos del grupo de investigación (Saavedra., 2023). Este lavado consiste en las siguientes etapas: En primer lugar, los discos PUF fueron lavados hasta saturar con agua desionizada y posteriormente con metanol, dejándolos secar bajo campana. Luego, se montaron los equipos soxhlet y se colocaron los discos plegados en el interior del sifón a 4cm del fondo, cuidando de no tapar el orificio de este. Se procedió a colocar 180mL de hexano en el balón y se dejó extrayendo por 24 horas. Pasado este tiempo, el solvente del balón fue reemplazado por 180mL de acetona y se dejó extrayendo por otras 24 horas. Finalmente, se retiraron las esponjas y se dejaron secar bajo campana. Para su almacenamiento, fueron colocadas en frascos de vidrio sellados y conservadas en frío (-20°C aprox.) hasta su aplicación como sustrato en las distintas metodologías de extracción.

Por otro lado, a los filtros de fibra de vidrio (marca ADVANTEC grado GF-75, 0,3µm de poro; Figura 1) no se les aplicó ningún tratamiento previo ya que, según el fabricante, ya cumplen con los requisitos de TCLP (método 1311 de EPA).



**Figura 1.** Sustratos utilizados en este estudio; espuma de poliuretano (a la izquierda) y filtros de fibra de vidrio (a la derecha).

#### 4.2 Elaboración de soluciones de trabajo

Se elaboró una solución de trabajo para cada uno de los compuestos de interés a partir de la dilución en acetato de etilo de estándares de 1mL y concentración de 100ng/μL marca Chem Service Inc. de reteno, criseno, antraceno, fluoranteno, fenantreno y pireno. Para ello se utilizó la ecuación de dilución (ecuación 1) de manera de obtener soluciones de trabajo de 10mL y concentración de 10ng/μL.

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad \text{Ec. 1}$$

#### 4.3 Elaboración de curvas de calibración

A partir de la dilución de cada solución de trabajo, se elaboraron estándares de 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 y 5,0ng/μL, los cuales se analizaron en un cromatógrafo de gases (marca SHIMADZU, modelo GC-2014) acoplado a un detector de ionización de llama (FID) para identificar los tiempos de retención de los analitos y construir una curva de calibración para cada uno. Se hizo uso de las herramientas del software GCsolution para la integración de las áreas bajo las curvas de cada señal y se construyó una curva de calibración para cada compuesto, cuyas ecuaciones asociadas

permitirán extrapolar el área de las señales de las muestras para determinar la concentración de cada compuesto en estas.

#### **4.4 Dopaje de sustratos**

Se inyectó en ambos sustratos (discos PUF y filtros FV) concentraciones conocidas elaboradas a partir de las soluciones de trabajo de cada compuesto a analizar. Para determinar el volumen de la solución de trabajo que se inyectó en los sustratos, se utilizó la ecuación de dilución mostrada anteriormente (ecuación 1), por lo que considerando como concentración inicial ( $C_1$ ) de la solución de trabajo ( $10\text{ng}/\mu\text{L}$ ), volumen final ( $V_2$ ) el de los insertos donde se colocarán las muestras para su análisis en el cromatógrafo de gases ( $200\mu\text{L}$ ) y concentración final ( $C_2$ ) de  **$2,0\text{ng}/\mu\text{L}$**  (valor que se encuentra hacia el centro de las curvas de calibración construidas), el volumen de las soluciones de trabajo ( $V_1$ ) que se inyectó a los sustratos fue de  $40\mu\text{L}$ . Para el dopaje de ambos sustratos se utilizó una micropipeta capilar de  $50\mu\text{L}$  marca SOCOREX Swiss para inyectar directamente sobre los sustratos los  $40\mu\text{L}$  de cada solución de trabajo. Cabe destacar que esto se realizó dentro del recipiente donde se desarrollaron las extracciones, es decir, con los sustratos ubicados dentro del sifón para la extracción en soxhlet y dentro de tubos de centrífuga de vidrio de  $100\text{mL}$  para la extracción por sonicación y agitación mecánica. Luego del dopaje de los sustratos, se taparon adecuadamente los recipientes y se consideró un tiempo de reposo de 1 hora previo a cualquier proceso de extracción, con el fin de permitir y/o asegurar una adecuada retención o adsorción de los compuestos en los sustratos.

#### **4.5 Extracciones**

Cabe destacar que previo a la utilización de cualquier material (ya sea vasos de precipitado, probetas, pipetas, tubos, equipos de soxhlet, pinzas, etc.) este fue cuidadosamente lavado con tres porciones de hexano, tres de acetona y tres de acetato de etilo respectivamente (todos solventes marca HES), esto con el fin de remover cualquier impureza que pueda estar presente en los

materiales. Además, se realizaron triplicados de cada extracción (18 muestras en total) y se utilizó acetato de etilo como solvente (marca Merck Millipore para GC- ECD y FID SupraSolv) en todas las extracciones.

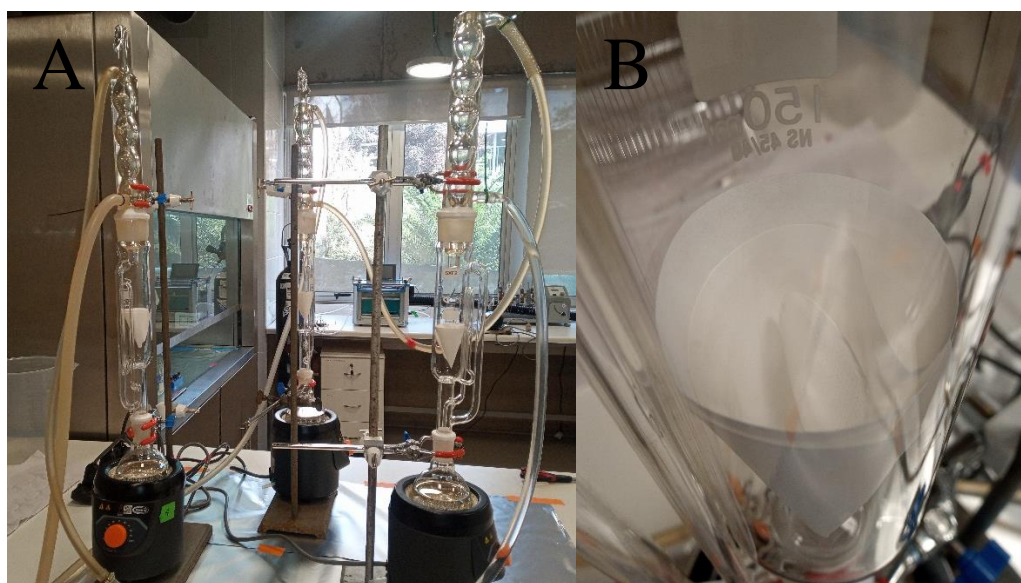
#### 4.5.1 Extracción con soxhlet

Se montaron tres equipos soxhlet en serie, colocando 180mL del solvente en cada balón. Para el caso de las extracciones desde el sustrato de poliuretano, se dividió una esponja en tres trozos aproximadamente iguales, los cuales fueron plegados tres veces y colocados en el interior de cada sifón a 4cm del fondo de estos, tal como se muestra en la Figura 2.



**Figura 2.** Montaje de los equipos soxhlet en serie para las extracciones desde PUF.

Para el caso de las extracciones desde los filtros de fibra de vidrio, se utilizó un papel filtro (marca HAWACH Scientific tamaño 125mm, 11 $\mu$ m de poro) plegado para elaborar un cono destinado a sostener los filtros de fibra de vidrio en el interior del sifón. Se colocaron dichos conos a 4cm del fondo de cada sifón y luego se ubicó un filtro de fibra de vidrio en el interior de cada uno de éstos, tal como se ve en la Figura 3.



**Figura 3.** A: Montaje de los equipos soxhlet en serie para las extracciones desde filtros FV. B: Filtro FV en el interior del cono de papel filtro .

Se realizó entonces el dopaje de los sustratos como se describió anteriormente, considerando un tiempo de reposo de al menos 1 hora. Luego, se encendieron los equipos llevando a ebullición el solvente y se dejó extrayendo el sistema durante 16 horas continuas. Pasado este periodo, se apagaron los equipos y se retiró el balón para traspasar y almacenar los extractos en frascos de vidrio ámbar de 60 y 90mL. Las muestras extraídas desde las esponjas de poliuretano se rotularon como SXP1, SXP2 y SXP3, mientras que aquellas extraídas desde los filtros de fibra de vidrio fueron rotuladas como SXF1, SXF2 y SXF3.

#### **4.5.2 Extracción por sonicación**

Se utilizó un sonicador BRANSON 1800 para todas las extracciones por sonicación (Figura 4). Para las extracciones desde el sustrato de poliuretano, se utilizó la mitad de una esponja (la otra mitad se almacenó para las extracciones por agitación mecánica), la que a su vez fue dividida en tres partes aproximadamente iguales. Cada parte fue introducida en un tubo de centrifuga de vidrio de 100mL; mientras que, en el caso de las extracciones desde los filtros de fibra de vidrio, se utilizaron tres filtros, introduciendo cada filtro dentro de uno de los mismos tubos.

Posteriormente, ambos sustratos fueron dopados de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito. Las extracciones por sonicación consistieron en tres extracciones consecutivas de 2 horas cada una, utilizando 30mL de solvente cada vez (90mL en total por triplicado). Terminada cada sesión, cada extracto fue almacenado en frascos de vidrio ámbar de 60 y 90mL, presionando las esponjas de poliuretano contra las paredes del recipiente con una espátula de acero inoxidable, de manera de recuperar la mayor cantidad posible del solvente. Los extractos de las esponjas se rotularon como SNP1, SNP2 y SNP3, mientras que aquellos extraídos desde los filtros FV se rotularon como SNF1, SNF2 y SNF3.



**Figura 4.** Extracción desde PUF mediante sonicación.

#### **4.5.3 Extracción por agitación mecánica**

Se hizo uso de un rotador mecánico marca DLAB MX-RL-Pro para todas las extracciones (Figura 5). La mitad de la esponja de poliuretano almacenada se dividió en tres trozos aproximadamente iguales, cada uno fue recortado en cubos de dimensiones 1x1x1cm aprox. y dispuesto en el interior de un tubo de centrífuga de vidrio de 100mL. Para el caso de las extracciones desde los filtros de fibra de vidrio, se utilizaron tres filtros, cada uno dentro de uno de los mismos tubos. Se procedió a dopar los sustratos según se describió anteriormente. Luego, se sellaron correctamente los tubos y se colocaron en el equipo como se ve en la Figura 5.

Las extracciones mediante agitación mecánica se realizaron a 60rpm y, al igual que en la sonicación, consistieron en tres sesiones de 2 horas con 50mL de solvente en el caso de los PUF (la esponja trozada absorbió los 30mL iniciales de solvente, por lo que se añadieron 20mL más de manera de saturar la esponja y mantener el solvente móvil dentro de los tubos), mientras que en el caso de los filtros FV se utilizaron 30mL de solvente. Se traspasaron y almacenaron los extractos a frascos de vidrio ámbar de 60 y 90mL.

Para la espuma de poliuretano, se hizo uso de una espátula de acero inoxidable para presionar los fragmentos de esponja contra el recipiente de manera de extraer la mayor cantidad posible de muestra, siendo estas rotuladas como RMP1, RMP2 y RMP3; mientras que las muestras extraídas a partir de los filtros de fibra de vidrio se rotularon como RMF1, RMF2 y RMF3.



**Figura 5.** Extracciones desde ambos sustratos mediante agitación mecánica.

#### **4.6 Procesamiento de extractos**

Todos los extractos fueron concentrados en un evaporador TurboVap II de la compañía Biotage Inc. (Figura 6, izquierda), a una temperatura de baño de 50°C y un flujo de 2,0L/min de gas nitrógeno extra puro (marca INDURA) hasta alcanzar un volumen de muestra de 10mL aprox. Posteriormente, se filtraron utilizando filtros para jeringas (PDVF-L Syringe filter) marca SIMSII



de 13mm de diámetro y 0,45 $\mu$ m de tamaño de poro (Figura 6, derecha) acoplados a jeringas de vidrio de 5mL marca RUTHE. Cabe destacar que todas las muestras requirieron ser filtradas, a excepción de aquellas obtenidas mediante soxhlet con filtros (es decir, SXF1, SXF2 y SXF3), ya que a simple vista no se distinguieron restos de filtro en el concentrado. Una vez filtradas las muestras, estas fueron nuevamente concentradas hasta un volumen de 0,2mL aprox. y finalmente dispuestas con pipetas Pasteur en insertos marca CRS de 250 $\mu$ L al interior de viales de vidrio ámbar marca Everest Scie de 1,5mL para GC.



**Figura 6.** Concentración de extractos en TurboVap (izquierda) y filtros de jeringa utilizados para limpieza de las muestras (derecha).

**Tabla 2.** Resumen de las metodologías utilizadas en cada procedimiento de extracción, por triplicado.

Método	Sustrato	Abreviación	Solvente	Procedimiento de extracción	Tratamiento
Soxhlet	PUF (1/3), plegado	SXP	Acetato de etilo (180mL)	Extracción con soxhlet; 16h	Filtración y concentración.
Soxhlet	Filtros FV (1 dentro de un cono)	SXF	Acetato de etilo (180mL)	Extracción con soxhlet; 16h	Concentración
Agitación	PUF (1/6), trozado en 1x1x1 cm	RMP	Acetato de etilo (150mL)	Extracción con rotador mecánico; 60rpm; 2h x 3	Filtración y concentración.
Agitación	Filtro FV (1)	RMF	Acetato de etilo (90mL)	Extracción con rotador mecánico; 60rpm; 2h x 3	Filtración y concentración.

<b>Sonicación</b>	PUF (1/6), plegado	SNP	Acetato de etilo (90mL)	Extracción por ultrasonido; 35-45°C; 2h x 3	Filtración y concentración.
<b>Sonicación</b>	Filtro FV (1)	SNF	Acetato de etilo (90mL)	Extracción por ultrasonido; 35-45°C; 2h x 3	Filtración y concentración.

#### 4.7 Análisis de muestras

Se realizó el análisis de las 18 muestras utilizando un cromatógrafo de gases marca SHIMADZU, modelo GC-2014 acoplado a un detector de ionización de llama (FID) (Figura 7) bajo las condiciones cromatográficas aplicadas en Saavedra (2023) que se señalan a continuación:

**Tabla 3.** Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis instrumental de las muestras.

Detector	Ionización de Llama (FID)
Temperatura detector	300°C
Columna	InertCap5 30m x 0,25mm x 0,25µm (5% difenilo, 95% dimetilpolisiloxano)
Temperatura horno	60°C
Temperatura inyector	250°C
Tiempo de análisis	55min
Modo inyección	Splitless
Gas portador	Helio, flujo 1,2mL/min
Volumen de inyección	1µL

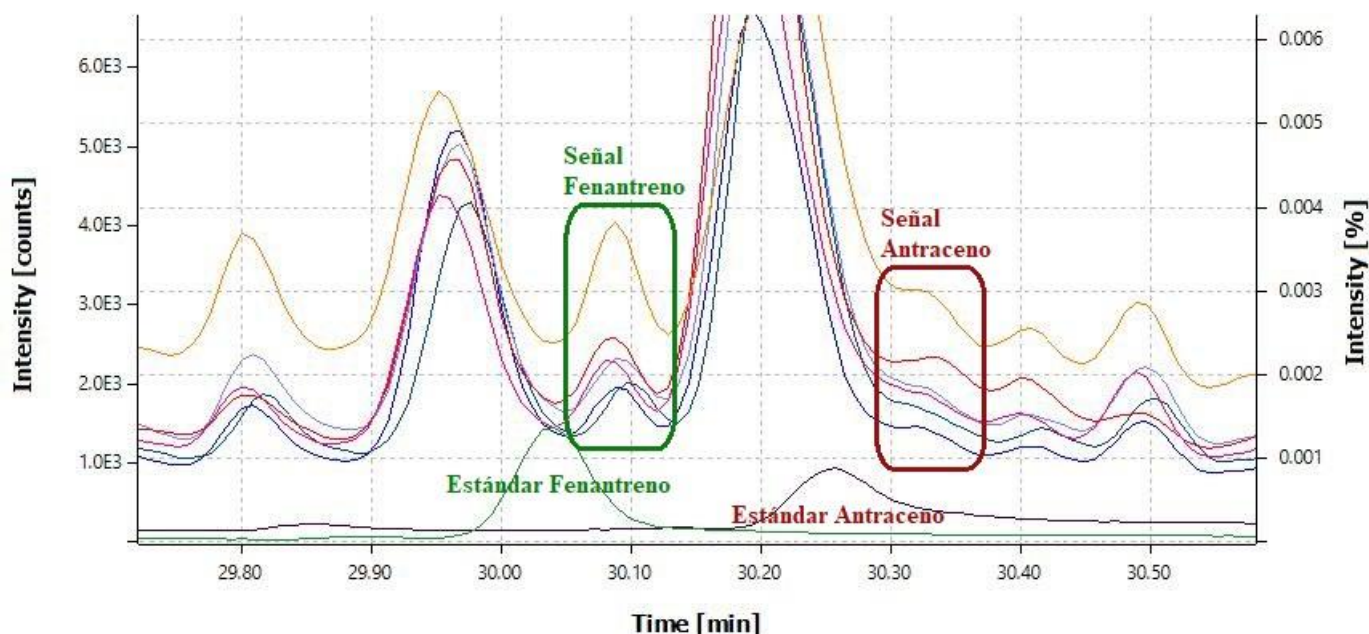


**Figura 7.** Cromatógrafo de gases acoplado a detector de ionización de llama.

Finalmente, se utilizaron las herramientas del programa OpenChrom para identificar las señales de interés mediante la comparación entre los cromatogramas de las muestras y de los estándares de control de 2,0ng/μL de cada compuesto, seleccionando como las señales de los analitos a aquellas que se encontraran más cercanas a la derecha de la señal de los estándares (ya que, debido a un potencial efecto matriz, las señales en una muestra solo se desplazan hacia la derecha, a tiempos mayores) tal como se ejemplifica en la Figura 8, y cuya variación entre los tiempos de retención fuera menor a 1%, calculándose de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Variación} = \left( \frac{t.\text{ret. en la muestra} - t.\text{ret. del estándar}}{t.\text{ret. del estándar}} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

Cabe destacar que, en la ecuación anterior, el tiempo de retención de los estándares corresponde a un promedio de los tiempos de retención arrojados por el análisis de los estándares de 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 y 5,0 ng/μL utilizados para construir las curvas de calibración de cada compuesto.



**Figura 8.** Ejemplo del criterio de selección de las señales fenantreno y antraceno en las muestras extraídas por agitación mecánica. Las curvas inferiores corresponden a las señales de los estándares de 2,0ng/μL de fenantreno y antraceno. Las curvas en tonos azules corresponden a las muestras RMF1, 2 y 3, y aquellas en tonos rojizos

corresponden a las muestras RMP1, 2 y 3. Se seleccionaron las señales de las muestras que se encuentran inmediatamente a la derecha de los estándares.

Posteriormente, haciendo uso de las herramientas del software GCsolution, se integraron las señales manualmente, obteniendo las áreas debajo de las curvas de cada señal de interés.

A partir de las áreas obtenidas desde los cromatogramas de las muestras, se calculó el área promedio entre los triplicados de cada técnica+sustrato y se procedió a calcular la concentración correspondiente extrapolando las áreas promedio en las ecuaciones de las curvas de calibración, y a su vez, se calculó el porcentaje de recuperación de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\bar{x} \text{ áreas triplicados}}{\text{Área estándar } 2ng/ul} \times 100 \quad \text{Ec. 3}$$

## V RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Curvas de calibración

A partir del análisis de los estándares de 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 y 5,0ng/ $\mu$ L de cada compuesto, se elaboraron las curvas de calibración y se obtuvieron las ecuaciones de regresión respectivas, que se muestran a continuación:

**Tabla 4.** Ecuaciones de regresión lineal y coeficiente de correlación de cada curva de calibración, siendo y: área de la señal y x: concentración (ng/ $\mu$ L).

Compuesto	Ecuación regresión	R <sup>2</sup>
Fenantreno	$y = 3161,5x - 966,5$	0,9945
Antraceno	$y = 1156,4x + 350,87$	0,9966
Fluoranteno	$y = 1505,7x + 410,56$	0,9917
Pireno	$y = 1578,8x - 868,97$	0,9972
Reteno	$y = 2559,3x - 1493,3$	0,9987
Criseno	$y = 797,7x - 207,6$	0,9983

El coeficiente de correlación (R<sup>2</sup>) asociado a cada ecuación es mayor a 0,990, por lo que se puede considerar que las variables se correlacionan positiva y directamente (es decir, que una mayor área de una señal representa una mayor concentración).

### 5.2 Resultados del análisis de extractos

A continuación, se adjuntan los datos arrojados por el programa GCsolution al integrar manualmente las señales de cada muestra:

**Tabla 5.** Tiempos de retención de los estándares y de las muestras, su variación y el área de las señales obtenidas para cada compuesto en cada muestra.

Muestra	Compuesto	t. retención estándares (min)	t. retención en muestras (min)	% variación	Área
SXF1	Phe	30,092	30,102	0,033	11976,1
	Ant	30,259	30,336	0,254	3126,8

	Flr	36,164	36,309	0,401	687,30
	Pyr	37,255	37,288	0,088	4350,6
	Ret	39,187	39,198	0,029	2513,6
	Crys	43,739	43,803	0,146	267,90
<b>SXF2</b>	Phe	30,092	30,090	-0,007	9937,4
	Ant	30,259	30,321	0,204	3078,5
	Flr	36,164	36,291	0,351	426,70
	Pyr	37,255	37,255	-0,001	4683,2
	Ret	39,187	39,190	0,008	1089,6
	Crys	43,739	43,792	0,121	124,00
<b>SXF3</b>	Phe	30,092	30,089	-0,010	17418,2
	Ant	30,259	30,323	0,210	4760,7
	Flr	36,164	36,296	0,365	460,20
	Pyr	37,255	37,272	0,045	4891,6
	Ret	39,187	39,192	0,013	2710,7
	Crys	43,739	43,856	0,267	7041,6
<b>SXP1</b>	Phe	30,092	30,144	0,173	11370,9
	Ant	30,259	30,388	0,425	5737,0
	Flr	36,164	ND	ND	ND
	Pyr	37,255	37,359	0,278	1829,9
	Ret	39,187	39,191	0,011	870,40
	Crys	43,739	43,876	0,313	2502,5
<b>SXP2</b>	Phe	30,092	30,139	0,156	10211,8
	Ant	30,259	30,393	0,442	8084,9
	Flr	36,164	ND	ND	ND
	Pyr	37,255	37,377	0,326	5988,3
	Ret	39,187	39,192	0,013	2364,3
	Crys	43,739	43,885	0,334	1563,0
<b>SXP3</b>	Phe	30,092	30,124	0,106	12509,2
	Ant	30,259	30,374	0,379	7205,7
	Flr	36,164	ND	ND	ND
	Pyr	37,255	37,345	0,241	4145,7
	Ret	39,187	39,167	-0,051	2357,8
	Crys	43,739	43,881	0,325	381,00
<b>RMF1</b>	Phe	30,092	30,099	0,023	1335,3
	Ant	30,259	ND	ND	ND
	Flr	36,164	ND	ND	ND
	Pyr	37,255	37,410	0,415	1612,8
	Ret	39,187	ND	ND	ND
	Crys	43,739	43,801	0,142	310,80
<b>RMF2</b>	Phe	30,092	30,091	-0,003	1256,2
	Ant	30,259	30,318	0,194	206,10
	Flr	36,164	ND	ND	ND

	Pyr	37,255	37,403	0,396	2194,2
	Ret	39,187	39,197	0,026	114,70
	Crys	43,739	43,814	0,171	96,000
<b>RMF3</b>	Phe	30,092	30,090	-0,007	1347,1
	Ant	30,259	30,315	0,184	18,000
	Flr	36,164	ND	ND	ND
	Pyr	37,255	37,398	0,383	2129,2
	Ret	39,187	39,201	0,036	79,300
	Crys	43,739	43,798	0,135	305,40
<b>RMP1</b>	Phe	30,092	30,086	-0,020	1859,1
	Ant	30,259	30,333	0,243	384,90
	Flr	36,164	ND	ND	ND
	Pyr	37,255	37,263	0,020	896,00
	Ret	39,187	39,194	0,018	179,60
	Crys	43,739	43,815	0,174	343,50
<b>RMP2</b>	Phe	30,092	30,084	-0,027	1787,3
	Ant	30,259	30,320	0,200	92,800
	Flr	36,164	ND	ND	ND
	Pyr	37,255	37,406	0,404	2754,4
	Ret	39,187	39,201	0,036	134,40
	Crys	43,739	43,788	0,112	253,60
<b>RMP3</b>	Phe	30,092	30,087	-0,017	3589,2
	Ant	30,259	30,322	0,207	448,10
	Flr	36,164	ND	ND	ND
	Pyr	37,255	37,279	0,063	2107,8
	Ret	39,187	39,205	0,046	492,60
	Crys	43,739	43,797	0,133	323,00
<b>SNF1</b>	Phe	30,092	30,105	0,043	11466,5
	Ant	30,259	30,336	0,253	2654,0
	Flr	36,164	36,314	0,415	733,30
	Pyr	37,255	37,266	0,028	2969,3
	Ret	39,187	39,220	0,085	1476,6
	Crys	43,739	43,828	0,203	496,20
<b>SNF2</b>	Phe	30,092	30,097	0,017	13100,4
	Ant	30,259	30,325	0,217	3385,2
	Flr	36,164	36,302	0,382	687,40
	Pyr	37,255	37,255	-0,001	2157,3
	Ret	39,187	39,210	0,059	723,90
	Crys	43,739	43,827	0,201	1124,9
<b>SNF3</b>	Phe	30,092	30,091	-0,003	12805,4
	Ant	30,259	30,322	0,207	3213,0
	Flr	36,164	36,301	0,379	268,90
	Pyr	37,255	37,208	-0,127	3375,5

	Ret	39,187	39,208	0,054	695,90
	Crys	43,739	43,817	0,178	1312,7
<b>SNP1</b>	Phe	30,092	30,091	-0,003	3698,4
	Ant	30,259	30,339	0,263	1476,9
	Flr	36,164	ND	ND	ND
	Pyr	37,255	37,266	0,028	1741,8
	Ret	39,187	39,202	0,039	440,30
	Crys	43,739	43,832	0,213	1185,3
<b>SNP2</b>	Phe	30,092	30,089	-0,010	1543,6
	Ant	30,259	30,343	0,276	2055,1
	Flr	36,164	ND	ND	ND
	Pyr	37,255	37,303	0,128	3381,4
	Ret	39,187	39,199	0,031	281,70
	Crys	43,739	43,810	0,162	855,40
<b>SNP3</b>	Phe	30,092	30,087	-0,017	4085,4
	Ant	30,259	30,336	0,253	5910,8
	Flr	36,164	ND	ND	ND
	Pyr	37,255	37,292	0,098	3182,9
	Ret	39,187	39,191	0,011	118,10
	Crys	43,739	43,809	0,160	111,40

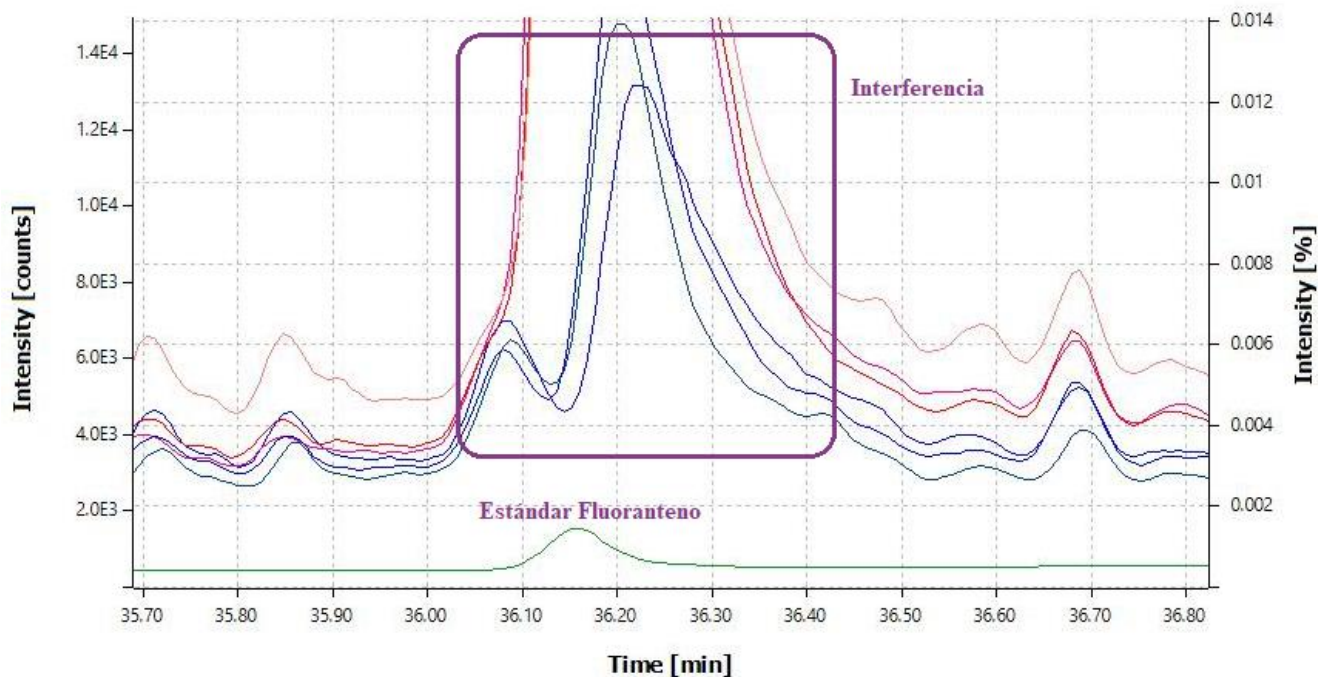
\*ND: No detectado.

Se puede observar que la totalidad de los datos de la variación (obtenidos con la ecuación 2) entre los tiempos de retención de los estándares y de las muestras (extractos) se encuentran ampliamente por debajo de 1% y, además, la mayoría de los valores son positivos, lo que indica que se encuentran a la derecha de la señal de los estándares, por lo que se cumple con el criterio de selección de los analitos en las muestras.

La rotulación con “ND” (no detectado) en el tiempo de retención y el área de algunos de los compuestos se debe a que, para el caso del fluoranteno, en los cromatogramas se visualiza una señal de gran intensidad cuyo tiempo de retención inicial y final se registran en 36,0 y 36,4min aproximadamente, por lo que la señal correspondiente a fluoranteno (cuyo tiempo de retención es 36,15min aprox.) está apantallada y por ende, no se puede detectar. Esta interferencia se repite en la mayoría de los cromatogramas, pudiéndose distinguir la señal de fluoranteno solo en las



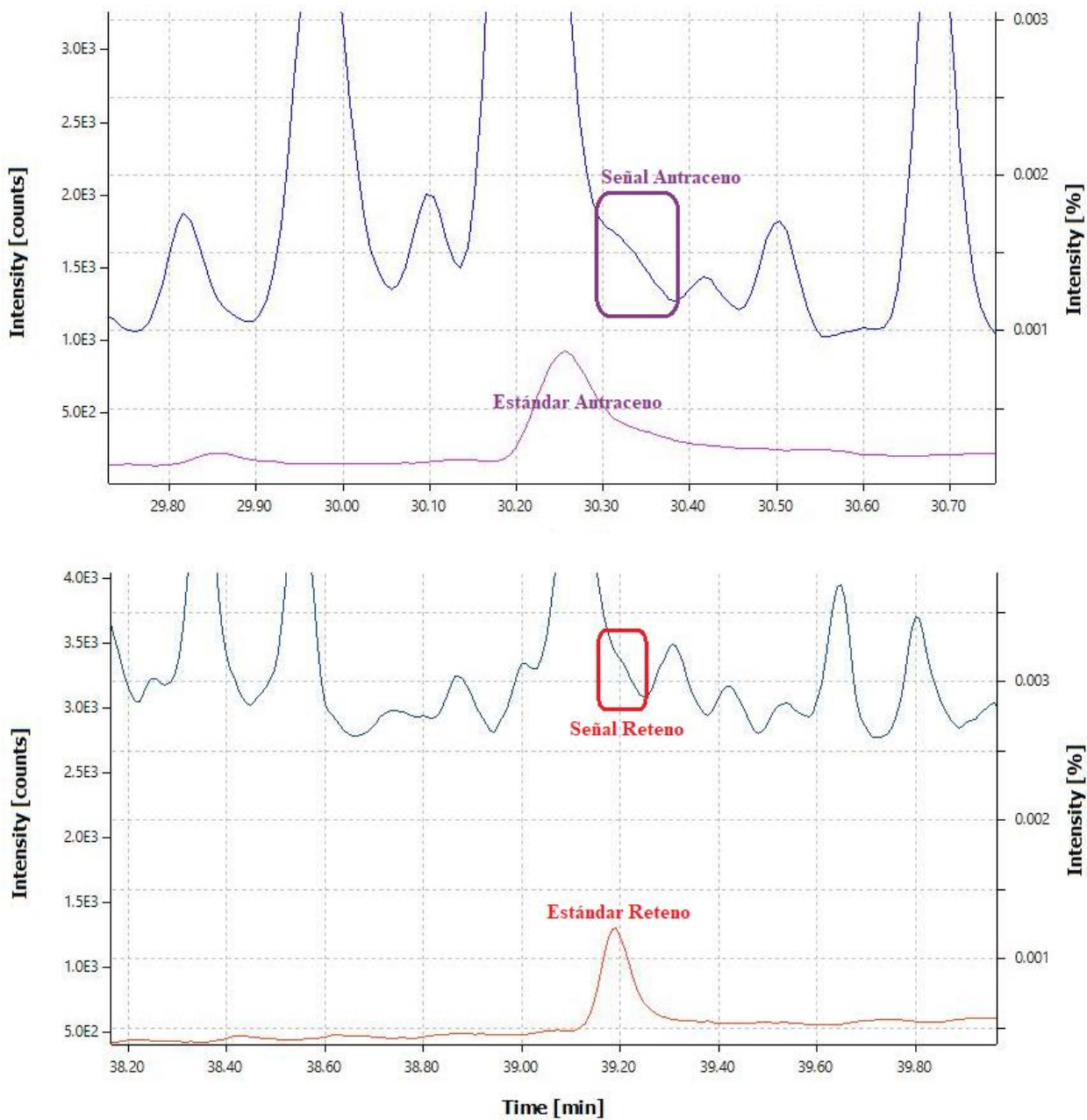
muestras derivadas de las extracciones desde filtros mediante las técnicas soxhlet y sonicación. En la Figura 9 a continuación se muestra un ejemplo de dicha interferencia en los cromatogramas de las muestras obtenidas por agitación mecánica.



**Figura 9.** Ejemplo de la interferencia registrada sobre la señal de fluoranteno en las muestras extraídas por agitación mecánica. La curva verde corresponde a la señal del estándar de fluoranteno de  $2\text{ng}/\mu\text{L}$ ; se puede observar que las señales hacia su derecha son mucho más intensas que la señal del estándar, razón por la que se considera una interferencia.

Dado que esta interferencia se visualiza en la mayoría de las muestras, podría tratarse de componentes pertenecientes a los sustratos, así como de fragmentos remanentes de estos en las muestras incluso después de filtrarlas.

En el caso de la muestra RMF1, la rotulación con ND para el tiempo de retención y área de antraceno y reteno se debe a que la intensidad de ambas señales no es suficientemente definida como para considerarlas detectadas (ver Figura 10), por lo que se considera que no hubo recuperación de estos compuestos en esta muestra particular.



**Figura 10.** Cromatogramas de la muestra RMF1 comparado al estándar de 2,0ng/μL de antraceno (morado, arriba) y reteno (naranja, abajo). Las señales correspondientes a antraceno y reteno en la muestra son muy poco significativas.

A partir de las áreas mostradas en la Tabla 5, se calculó el área promedio de cada compuesto entre los triplicados, adjuntando los resultados en la siguiente tabla:

**Tabla 6.** Áreas promedio de los triplicados de cada método (técnica+sustrato).

Áreas promedio							
Compuesto	Área est. 2,0ng/μL	Soxhlet		Agitación mecánica		Sonicación	
		PUF	Filtro FV	PUF	Filtro FV	PUF	Filtro FV
Fenantreno	5327,4	11363,967	13110,567	2411,867	1312,867	3109,133	12457,433
Antraceno	2842,3	7009,2	3655,333	308,6	74,7	3147,6	3084,067
Fluoranteno	3792,8	ND	524,733	ND	ND	ND	563,2
Pireno	2295,6	3987,967	4641,8	1919,4	1978,733	2768,7	2834,033
Reteno	3379,1	1864,167	2104,633	268,867	64,667	280,0333	965,467
Criseno	1457,4	1482,167	2477,833	306,7	237,4	717,367	977,933

\*ND: No detectado.

Las áreas promedio expuestas anteriormente se utilizaron para determinar tanto la concentración extraída como el porcentaje de recuperación de cada analito:

- Para el cálculo de la **concentración** de cada compuesto en las muestras, se extrapolaron las áreas promedio reportadas en la tabla anterior en las ecuaciones de regresión respectivas adjuntadas en la Tabla 4, cuyos resultados se registran a continuación:

**Tabla 7.** Concentración promedio (ng/μL) de cada compuesto en los extractos.

Concentración (ng/μL)						
Compuesto	Soxhlet		Agitación mecánica		Sonicación	
	PUF	Filtro FV	PUF	Filtro FV	PUF	Filtro FV
Fenantreno	3,90	4,45	1,07	0,72	1,29	4,25
Antraceno	5,76	2,86	ND	ND	2,42	2,36
Fluoranteno	ND	0,08	ND	ND	ND	0,10
Pireno	3,08	3,49	1,77	1,80	2,30	2,35
Reteno	1,31	1,41	0,69	0,61	0,69	0,96
Criseno	2,12	3,37	0,65	0,56	1,16	1,49

\*ND: No detectado.

La rotulación con “ND” en la concentración de antraceno extraído mediante agitación mecánica tanto desde PUF como de filtros FV se debe a que el área promedio de los triplicados es menor al intercepto de la ecuación de curva de calibración de este compuesto (ver Tabla 4), lo que resulta en la obtención de concentraciones negativas que se encuentran por debajo del límite de detección.

- Por otro lado, para determinar el **porcentaje de recuperación** se hizo uso de la ecuación 3 utilizando los datos de la Tabla 6 (áreas promedio); cuyos resultados se exponen a continuación:

**Tabla 8.** Porcentajes de recuperación de los seis compuestos obtenidos por cada metodología aplicada.

<b>Recuperación (%)</b>						
<b>Compuesto</b>	<b>Soxhlet</b>		<b>Agitación mecánica</b>		<b>Sonicación</b>	
	<b>PUF</b>	<b>Filtro FV</b>	<b>PUF</b>	<b>Filtro FV</b>	<b>PUF</b>	<b>Filtro FV</b>
Fenantreno	<b>213,312</b>	<b>246,097</b>	45,273	24,644	58,361	<b>233,837</b>
Antraceno	<b>246,603</b>	<b>128,605</b>	10,857	2,628	110,741	108,506
Fluoranteno	ND	13,835	ND	ND	ND	14,849
Pireno	<b>173,722</b>	<b>202,204</b>	83,612	86,197	120,609	123,455
Reteno	55,168	62,284	7,957	1,914	8,287	28,572
Criseno	101,699	<b>170,017</b>	21,044	16,289	49,222	67,101

\*ND: No detectado.

Cabe destacar que a pesar de que se no se pudo cuantificar la concentración de antraceno en los extractos obtenidos por agitación mecánica, sí se obtuvo un porcentaje de recuperación asociado a estas muestras. Esto se debe a que no se hizo uso de la curva de calibración para calcular el porcentaje de recuperación, en cambio, este se calculó respecto al área promedio del estándar de 2,0ng/μL respectivo, por lo que no se tienen las mismas limitaciones matemáticas en ambos métodos.

### 5.2.1 Análisis de la recuperación de cada técnica

Al comparar los porcentajes de recuperación de cada técnica, se puede destacar que los valores obtenidos de las muestras extraídas por la técnica soxhlet indican que se registraron interferencias que coincidieron con los tiempos de retención de los compuestos fenantreno, antraceno, pireno (en ambos sustratos) y criseno (solo en filtros FV), lo que genera las señales visibles en los cromatogramas equivalentes a la suma de las señales de los analitos y de los interferentes, lo cual explica el registro de esos valores excesivamente por sobre el rango aceptable de recuperación (entre 75 y 125%, asumiendo una distribución normal de los datos). El hecho de que estas interferencias sean tan ocurrentes en la técnica soxhlet se debe a que ésta podría considerarse como una técnica más agresiva que las demás ya que, además de que tuvo un tiempo de extracción mucho mayor, parte del proceso de la extracción involucra la aplicación de altas temperaturas para hacer ebullición el solvente (mayores a 77°C) y completar así los ciclos del sistema de reflujo, por lo que, como la temperatura y el tiempo de extracción son factores influyentes en la eficiencia de una extracción (de manera que a mayor temperatura y más tiempo, mayor es la recuperación (Lau y col., 2010)), es probable que se hayan extraído varios residuos presentes en ambos sustratos que no se extrajeron mediante las otras técnicas, que no requieren de aplicar calor para el desarrollo de la extracción.

Esto también ocurre en la extracción de fenantreno y criseno (que no supera el máximo pero sí está muy cerca de éste) desde filtros FV mediante sonicación. Estos datos excesivos podrían deberse al aumento de la temperatura del baño durante la extracción, pero, a diferencia de la técnica soxhlet, no ocurre porque sea una condición necesaria para llevar a cabo la extracción sino como consecuencia de la vibración inducida sobre las moléculas del agua y de la muestra, lo que favorece la extracción de especies no abordadas en este estudio y que conducen a señales amplificadas.

Por otro lado, todos los datos obtenidos de las extracciones mediante agitación mecánica se encuentran dentro del rango aceptable de recuperación, lo que supone un proceso de extracción menos agresivo al no retirar compuestos adicionales que generen interferencias.

Debido a las interferencias, es posible establecer una comparación de la eficiencia de extracción entre la técnica soxhlet y las otras dos únicamente para reteno desde ambos sustratos y criseno desde PUF, cuyas recuperaciones fueron significativamente mayores que en las demás técnicas.

Por ende, al establecer la comparación solo entre las técnicas sonicación y agitación mecánica resulta evidente que la sonicación sobre ambos sustratos obtuvo mejores recuperaciones para todos los compuestos a pesar de aquellos dos valores excesivos. De esta manera, con los datos disponibles, se podría establecer que, para la extracción de fenantreno, antraceno, fluoranteno y pireno desde ambos sustratos, es más adecuada la técnica sonicación, mientras que para la extracción de reteno resulta más eficiente la técnica soxhlet sobre ambos sustratos. En cuanto al criseno, la extracción desde filtros FV y desde PUF resulta más eficiente por las técnicas sonicación y soxhlet, respectivamente. No obstante, debido a la falta de datos adecuados en la técnica soxhlet, no es posible establecer de manera general cuál de las tres técnicas es la más eficiente en términos de recuperación.

### 5.2.2 Análisis de la recuperación desde los sustratos

Con los datos disponibles es posible establecer una comparación de la recuperación de los compuestos desde los dos sustratos estudiados, realizando el análisis dentro de una técnica a la vez y sin considerar los datos excesivos y sus contrapartes (ej.: fenantreno en sonicación), de manera que se puede elaborar la siguiente tabla:

**Tabla 9.** Sustrato que registró el mayor porcentaje de recuperación de los compuestos en cada técnica.

Compuesto	Soxhlet	Agitación mecánica	Sonicación
Fenantreno	-	PUF	-
Antraceno	-	PUF	PUF

Fluoranteno	Filtro	-	Filtro
Pireno	-	Filtro	-
Reteno	Filtro	PUF	Filtro
Criseno	-	PUF	Filtro

La tabla anterior resume qué sustrato obtuvo la mayor recuperación de cada compuesto en cada técnica, sumando en total seis resultados favorables en filtros FV y cinco en PUF. Esto se explica de acuerdo con lo discutido en Paolini y col. (2016), donde también los filtros FV tuvieron mejores recuperaciones respecto a la espuma de poliuretano, lo cual se debe a que las interacciones filtro-compuesto son más débiles comparadas a las interacciones PUF-compuesto, lo que se traduce en que existen mayores recuperaciones al liberarse los compuestos más fácilmente desde los filtros de fibra de vidrio.

Además, los resultados concuerdan con la afirmación en Pandey y col. (2011) sobre que los filtros FV son más adecuados para retener los HAP más pesados (que tienden a encontrarse adheridos a las partículas en suspensión) mientras que aquellos de menor peso y más volátiles tienden a adherirse mejor en la espuma de poliuretano, ya que aquellos compuestos estudiados más pesados (fluoranteno, pireno, criseno y reteno) en general obtuvieron mayores recuperaciones en filtros, mientras que las mayores recuperaciones en los casos de fenantreno y antraceno (los más livianos) se obtuvieron a partir de la extracción desde espuma de poliuretano.

### **5.2.3 Factores influyentes en las recuperaciones**

Es relevante mencionar que se desconoce el origen de los interferentes presentes en los extractos, lo cuales pueden haberse integrado a estos durante distintas etapas del procedimiento experimental. Algunos acontecimientos y circunstancias que pudieron haber promovido la aparición de interferencias en los cromatogramas y/o haber influido en la cantidad recuperada de cada compuesto son:

- Pérdida de muestra por trasvasije y/o restos de extracto en las paredes de los recipientes, lo que pudo reducir la cantidad recuperada de los analitos.

- Restos de filtro y esponja remanentes dentro de los extractos incluso después de filtrar, los cuales pueden aun retener los analitos (y por ende disminuir la cantidad recuperada) y ser, a la vez, una o más de las interferencias visualizadas en los cromatogramas.
- Presencia de especies químicas contaminantes en los sustratos y otros materiales. En el caso de los PUF, esto sugiere que metodología de limpieza es poco efectiva, ya que en este estudio no se corroboró experimentalmente la nula presencia de dichos contaminantes en las esponjas. Asimismo, en el caso de los filtros FV, sugiere que estos sí requieren de alguna metodología de limpieza previa a su aplicación en las extracciones.

Por otro lado, se realizó un análisis de la repetibilidad de los datos calculando el coeficiente de variación de las áreas y los tiempos de retención de inyecciones de estándares de control de 5,0ng/μL realizadas al cromatógrafo de gases semanalmente, cuyos resultados (ver Tabla 10) indican que las mediciones de reteno y criseno registraron una variación significativa (58,19 y 43,63%, respectivamente), lo cual implica un funcionamiento inestable del instrumento en ese periodo, pudiendo verse afectada la cuantificación de los analitos.

**Tabla 10.** Áreas y tiempos de retención de las señales de inyecciones semanales de estándares de 5,0ng/μL de cada compuesto.

	FENANTRENO		FLUORANTENO		RETENO	
	t retención (min)	Área	t retención (min)	Área	t retención (min)	Área
Semana 1 13.12.22	30,048	12121,00	36,176	8194,2	ND	ND
Semana 2 26.12.22	30,058	14175,90	36,159	8261,9	39,181	11034,3
Semana 3 02.01.23	30,056	11381,5	36,194	12103,6	ND	ND
Semana 4 09.01.23	30,048	12335,9	36,176	8341,2	39,016	10441,1
Semana 5 16.01.23	30,048	12335,9	36,176	8341,2	39,096	10733,8
Semana 6 23.01.23	30,058	12007,5	36,176	8341,2	39,181	1067,4
Promedio	30,053	12392,95	36,176	8930,55	39,119	8319,15
Desviación estándar	0,0052	941,3798	0,0111	1555,61	0,0792	4840,56
Coficiente de variación	0,0172	7,60	0,0306	17,42	0,2025	<b>58,19</b>



	CRISENO		ANTRACENO		PIRENO	
	t retención (min)	Área	t retención (min)	Área	t retención (min)	Área
Semana 1 13.12.22	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Semana 2 26.12.22	43,719	4780,2	30,266	9217	37,269	6037,5
Semana 3 02.01.23	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Semana 4 09.01.23	ND	ND	30,255	6817,9	37,269	5809,6
Semana 5 16.01.23	43,655	1890,1	30,187	9850,6	37,163	7754,0
Semana 6 23.01.23	43,719	3262,6	30,266	9250,4	ND	ND
Promedio	43,698	3310,97	30,244	8783,98	37,234	6,533,7
Desviación estándar	0,0370	1445,66	0,0380	1342,66	0,0612	1062,94
Coefficiente de variación	0,0846	<b>43,66</b>	0,1257	15,29	0,1644	16,27

\* ND: No disponible.

De esta manera, todos los factores mencionados pudieron influir en la cantidad recuperada de los analitos y la visualización de éstos en los cromatogramas, por lo que si se busca repetir este estudio se recomienda tomar medidas que permitan disminuir el efecto de estos factores tales como:

- Utilizar columnas de silicagel para fraccionar los extractos, ya que esto permitiría tanto eliminar los restos de sustrato remanentes como separar los compuestos de interés de aquellas especies que causan ruido e interferencias en los cromatogramas, promoviendo la obtención de señales más representativas de los analitos y su concentración.
- En el caso de los PUF, corroborar que el método de limpieza previo a su uso sea efectivo, analizando el extracto de los residuos de varios lavados consecutivos hasta obtener una línea base que indique la nula presencia de interferentes, y, en caso de no ser posible, optimizar el método. En el caso de los filtros FV, investigar sobre posibles metodologías de limpieza previa a su uso.
- Utilizar estándares internos para el análisis de las muestras, de manera de normalizar la variabilidad de las respuestas del instrumento obtenida en las áreas de algunas señales.

## VI CONCLUSIONES

Este estudio tenía por objetivo establecer una comparación entre tres técnicas de extracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos: soxhlet, sonicación y agitación mecánica; de cuyos resultados se puede concluir lo siguiente:

En primer lugar, la técnica soxhlet pareciera ser la más agresiva de las tres al arrojar varios porcentajes de recuperación excesivos (hasta 243%) que indican la extracción de una mayor cantidad de especies químicas desconocidas presentes en los sustratos que interfieren en la visualización de las señales de interés. Debido a esto, no es posible comparar la eficiencia de esta técnica en términos de recuperación respecto a las demás.

La agitación mecánica fue la que obtuvo los menores porcentajes de recuperación, pero sin ningún valor que supere el máximo aceptable, por lo que podría considerarse como la técnica menos agresiva de las tres y, por ende, podría ser recomendable para muestras cuya matriz o sustrato sean poco resistentes.

En cuanto a la sonicación, aquel dato excesivo y los que se encuentran cercanos a 125% indican que esta técnica presenta cierto grado de agresividad, es decir, tiene una capacidad o eficiencia intermedia para extraer diversas especies químicas respecto a las técnicas soxhlet y agitación mecánica. Además, sus recuperaciones son mayores que las obtenidas por agitación mecánica, por lo que podría considerarse la más apropiada para cualquier tipo de muestra.

Por otro lado, de los sustratos estudiados se puede decir, a modo general, que la utilización de los filtros de fibra de vidrio permitió mayores recuperaciones que la espuma de poliuretano, aunque la implementación de uno o el otro dependerá de las características y propiedades de los hidrocarburos aromáticos policíclicos que se buscan estudiar.

Se puede concluir que se cumplieron parcialmente los objetivos generales y específicos de este estudio, ya que los resultados obtenidos a partir de las extracciones hechas mediante la técnica soxhlet no permitieron cuantificar la eficiencia de recuperación real de esta técnica para la mayoría de los compuestos estudiados (lo que forma parte de los objetivos específicos), y por ende no se pudo comparar respecto a las otras dos técnicas (correspondiente al objetivo general). No obstante, los resultados de la sonicación y la agitación mecánica sí permitieron comparar la eficiencia de recuperación entre ambas técnicas y, además, sí fue posible establecer una comparación de otros parámetros tales como el tiempo de extracción y la cantidad de solvente (que se asocia a costos monetarios y ambientales) empleados para llevar a cabo las extracciones con las tres técnicas, lo cual es relevante a la hora de determinar la técnica más eficiente en términos generales. De esta manera, al integrar los análisis de las recuperaciones según técnicas y sustratos y los datos de la cantidad de solvente y el tiempos empleados para llevar a cabo las extracciones, la metodología recomendada en este estudio para la extracción de los seis HAP estudiados es la sonicación sobre filtros de fibra de vidrio al presentar buenas recuperaciones utilizando bajos volúmenes de solvente (menor costo monetario y ambiental) y tiempos cortos de extracción.

Finalmente, se recomienda implementar medidas que permitan visualizar adecuadamente las señales de interés, como por ejemplo realizar varios procedimientos de limpieza adicionales a los discos PUF y/o utilizar columnas de silicagel como método de filtración y separación selectiva de los componentes en los extractos previo a su análisis instrumental, de manera de disminuir las interferencias visualizadas en los cromatogramas y así obtener señales más representativas de la cantidad real de los analitos en las muestras y, por ende, de la eficiencia de recuperación de las técnicas.

## VII REFERENCIAS

Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107-123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>

Berset, J., Ejem, M., Holzer, R., & Lischer, P. (1999). Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. *Analytica Chimica Acta*, 383(3), 263–275. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(98\)00817-4](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(98)00817-4)

Burchiel, S. W., & Luster, M. I. (2001). Signaling by Environmental Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Human Lymphocytes. *Clinical Immunology*, 98(1), 2-10. <https://doi.org/10.1006/clim.2000.4934>

Cerón, N. M. (2012). Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos por medio de extracción homogénea líquido-líquido y cromatografía líquida de alta eficiencia en muestras acuosas prístinas. Disponible en <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/113601>

Erawaty Silalahi, E. T. M., Anita, S. & Teruna, H. Y. (2021). Comparison of Extraction Techniques for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil. *Journal of Physics: Conference Series*, 1819(1), 012061. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1819/1/012061>

Harrison, R. M., Smith, D. J., & Luhana, L. (1996a). Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from an-Urban Location in Birmingham, U.K. *Environmental Science & Technology*, 30(3), 825-832. <https://doi.org/10.1021/es950252d>

International Chemical Safety Cards. (s. f.). <https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.listCards3>

Keyte, I. J., Harrison, R. M., & Lammel, G. (2013). Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. *Chemical Society Reviews*, 42(24), 9333. <https://doi.org/10.1039/c3cs60147a>

Kim, K. H., Jahan, S. A., Kabir, E., & Brown, R. J. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, 60, 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>

Lau, E. V., Gan, S., & Ng, H. K. (2010). Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2010/398381>

Li, Q., Wang, N., Barbante, C., Kang, S., Callegaro, A., Battistel, D., Argiriadis, E., Wan, X., Yao, P., Pu, T., Wu, X., Han, Y., & Huai, Y. (2019). Biomass burning source identification through molecular markers in cryoconites over the Tibetan Plateau. *Environmental Pollution*, 244, 209-217. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.037>

Pandey, S. K., Kim, K. H. & Brown, R. J. (2011). A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(11), 1716-1739. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.017>

Paolini, V., Guerriero, E., Bacaloni, A., Rotatori, M., Benedetti, P. & Mosca, S. (2016). Simultaneous Sampling of Vapor and Particle-Phase Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Functionalized Glass Fiber Filters. *Aerosol and Air Quality Research*, 16(1), 175-183. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.07.0476>

Pian, CL y Satyro, MA (2015). Presión de vapor – Compuestos orgánicos. The Yaws Handbook of Vapor Pressure, 1–314. doi:10.1016/b978-0-12-802999-2.00001-5

Proceso de sonicación (Principio de funcionamiento baño de ultrasonido). (2013). Equipos y laboratorio de Colombia. Retrieved September 3, 2022, from [https://www.equiposylaboratorio.com/portal/articulo-ampliado/proceso-de-sonicacion-\(principio-de-funcionamiento-bano-de-ultrasonido\)](https://www.equiposylaboratorio.com/portal/articulo-ampliado/proceso-de-sonicacion-(principio-de-funcionamiento-bano-de-ultrasonido))

Retene (CAS 483-65-8). (s. f.). Cheméo. <https://www.chemeo.com/cid/10-995-6/Retene>

Saavedra Pino, R. (2023). Análisis de la concentración y distribución de compuestos aromáticos policíclicos (PACs) en la ciudad de Santiago usando captadores pasivos. Disponible en <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/194504>

Shoeib, M., & Harner, T. (2002). Characterization and Comparison of Three Passive Air Samplers for Persistent Organic Pollutants. Environmental Science & Technology, 36(19), 4142–4151. <https://doi.org/10.1021/es020635t>

Skoog, D. A., Holler, J. F., Crouch, S. R., & Anzures, M. B. (2008). Principios de análisis instrumental (6a. ed). En Cengage Learning Latin America (eds.), Introducción a las separaciones cromatográficas. Pp 821. Disponible en <http://bibliografias.uchile.cl/1340>

Surco, V. J. (2011). Inmunidad humoral. Revistas Bolivianas- Scientific Electronic Library Online. Recuperado 13 de marzo de 2023, de <http://www.revistasbolivianas.ciencia.bo/scielo.php?pid=S2304-37682011001000005>

Song, Y., Jing, X., Fleischmann, S., & Wilke, B. M. (2002). Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. *Chemosphere*, 48(9), 993–1001. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(02\)00180-7](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00180-7)

The Good Scents Company - Aromatic/Hydrocarbon/Inorganic Ingredients Catalog information. (s. f.). <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1280331.html>

US EPA. (1999). Compendium method TO-13A: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)(EPA/625/R-96/010b).

US EPA. (2014). Priority Pollutant List. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>

## VIII ANEXO

- **Elaboración de curvas de calibración**

Se adjuntan a continuación los datos utilizados para construir las curvas de calibración de cada compuesto, derivados del análisis por cromatografía de gases de estándares de 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 y 5,0ng/μL, y los gráficos de las curvas de calibración con sus respectivas ecuaciones de regresión lineal elaborados con las herramientas de Excel:

Compuesto	Concentración	t retención	Área	t. inicial	t. final
<b>Fenantreno</b>	1,0	30,042	2551,9	29,975	30,115
	1,5	30,039	3721,8	29,965	30,128
	2,0	30,038	5327,4	29,970	30,119
	3,0	30,069	7942,4	29,984	30,166
	5,0	30,058	15142,9	29,984	30,142
Promedio		<b>30,049</b>		<b>29,976</b>	<b>30,134</b>
Desv. Est		0,0137		0,0084	0,0207
<b>Antraceno</b>	1,0	30,277	1433,9	30,199	30,367
	1,5	30,258	2007,2	30,184	30,380
	2,0	30,256	2842,3	30,189	30,343
	3,0	30,251	3835,8	30,189	30,325
	5,0	30,255	6090,1	30,189	30,352
Promedio		<b>30,259</b>		<b>30,190</b>	<b>30,353</b>
Desv. Est		0,0102		0,0055	0,0213
<b>Fluoranteno</b>	1,0	36,171	1812,6	36,083	36,279
	1,5	36,160	2476,6	36,083	36,279
	2,0	36,157	3792,8	36,087	36,237
	3,0	36,156	49160	36,093	36,256
	5,0	36,176	7876,5	36,097	36,269
Promedio		<b>36,164</b>		<b>36,089</b>	<b>36,264</b>
Desv. Est		0,0089		0,0060	0,0178
<b>Pireno</b>	1,0	37,250	838,30	37,180	37,325
	1,5	37,254	1462,4	37,166	37,352
	2,0	37,249	2295,6	37,166	37,366
	3,0	37,255	3664,7	37,175	37,404
	5,0	37,269	7129,4	37,198	37,357
Promedio		<b>37,255</b>		<b>37,177</b>	<b>37,361</b>
Desv. Est		0,0080		0,0132	0,0286
<b>Reteno</b>	1,0	39,196	1199,3	39,126	39,284
	1,5	39,189	2389,0	39,117	39,299
	2,0	39,189	3379,1	39,112	39,298
	3,0	39,179	6211,5	39,102	39,308
	5,0	39,181	11346	39,102	39,270
Promedio		<b>39,187</b>		<b>39,112</b>	<b>39,292</b>
Desv. Est		0,0069		0,0103	0,0149



<b>Criseno</b>	1,0	43,765	570,4	43,704	43,825
	2,0	43,745	1457,4	43,690	43,816
	3,0	43,727	2120,5	43,648	43,825
	5,0	43,719	3796	43,634	43,858
Promedio		<b>43,739</b>		<b>43,669</b>	<b>43,831</b>
Desv. Est		0,0205		0,0333	0,0184

