

Optimización de un método de extracción y análisis de polibromodifenil éteres en muestreadores pasivos por resina de adsorción

Ayala Guzmán Ricardo, Gavilán García Irma, Beristain Montiel Erick *

Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio 205, Edificio F, Facultad de Química, Departamento de Fisicoquímica. Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: erickbm@comunidad.unam.mx

ORCID : 0000-0003-2879-5995

Recibido:
28/mayo/2022

Aceptado:
30/diciembre/2022

Palabras clave:
Polibromodifenil éteres,
optimización,
validación

Keywords:
Polybrominated diphenyl
ethers,
Optimization,
validation

RESUMEN

El estudio de la composición química del aerosol atmosférico resulta crucial para diagnosticar e implementar medidas respecto a la contaminación del aire. Un método de muestreo de aerosol atmosférico son los muestreadores pasivos, basados en la adsorción de los contaminantes en una matriz por difusión de acuerdo con las condiciones meteorológicas del ambiente. Una dificultad en el tratamiento de medios de adsorción es la capacidad de retención del disolvente de extracción de los analitos. En el presente trabajo se determinaron las condiciones óptimas de extracción asistido por ultrasonido (UAE) para una mezcla de polibromo difenil éteres (PBDEs, retardantes de combustión) mediante un diseño experimental que evaluó disolvente de extracción, tiempo de extracción, temperatura, velocidad y tiempo de centrifuga. Los resultados de optimización permitieron la recuperación del volumen total de extracción sin pérdidas por retención de la matriz con una eficiencia similar a la del método convencional de extracción (Soxhlet). Las condiciones óptimas del método fueron 3 extracciones consecutivas con 5 mL de isopropanol como disolvente de 5.0 g de resina XAD-4 como adsorbente empleando una fuente de ultrasonido de 40 kHz a una temperatura de 43°C por 5 minutos cada una.

ABSTRACT

The study of the chemical composition of atmospheric aerosol is crucial to diagnose and implementing measures regarding air pollution. One method of atmospheric aerosol sampling is passive samplers, based on the adsorption of pollutants in a matrix by diffusion according to the ambient meteorological conditions. A difficulty in the treatment of adsorption media is the retention capacity of the extraction solvent of the analytes. In the present work, the optimal extraction conditions for a mixture of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs, combustion retardants) were determined through an experimental design that evaluated extraction solvent, ultrasound-assisted extraction time, temperature, speed, and centrifuge time. The optimization results allowed the recovery of the total extraction volume without losses due to the retention of the matrix with similar efficiency to the conventional extraction method (Soxhlet). The optimal conditions of the method were 3 consecutive extractions with 5 mL of isopropanol as solvent from 5.0 g of XAD-4 resin as adsorbent using a 40 kHz ultrasound source at a temperature of 43°C for 5 minutes each.

Introducción

Los aerosoles son una mezcla de partículas suspendidas en los gases de la atmósfera que se originan con el desarrollo de las actividades naturales y antropogénicas y cuya composición química puede representar un riesgo para la salud y el ambiente (Kumar et al., 2021). Aunque existen diversas formas en las que se manifiesta la contaminación del aire, las fuentes de contaminación se clasifican en tres categorías: (1) naturales, (2) antropogénicas, aquellos producidos por actividades humanas; y (3) secundarios; es decir, los que se forman en la atmósfera a partir de contaminantes atmosféricos naturales y antropogénicos (Phalen & Phalen, 2013).

Un grupo de contaminantes antropogénicos son los contaminantes orgánicos persistentes (COP) que poseen una resistencia química y toxicidad relativamente altas y, por lo tanto, les toma varios años descomponerse. El impacto perjudicial de los COP en la biota, su circulación global a través de procesos de evaporación y deposición, así como su bioacumulación a través de la cadena trófica se encuentra bien documentado (Wagner et al., 2021).

Entre los COP de interés para este proyecto se encuentran los polibromo difenil éteres (PBDEs, Tabla 1 y Figura 1) que son retardantes de combustión utilizados en todo tipo de polímeros, textiles y productos electrónicos (Wang et al., 2021). Los PBDE pueden ingresar fácilmente al cuerpo humano a través de una variedad de vías de exposición externa, incluida la inhalación, la ingesta dietética y el contacto con la piel (Costa et al., 2014). La exposición prolongada a los PBDE altera el equilibrio dinámico de las hormonas sexuales y las hormonas tiroideas. En dosis altas, los PBDE muestran hepatotoxicidad, inmunotoxicidad y cierto grado de efectos teratogénicos (Wang et al., 2021).

Tabla 1: Congéneres más abundantes en matrices ambientales (EPA, 2009).

Congéneres	átomos de bromo	Nombre IUPAC (EPA, 2009)
BDE-28	3	2,4,4'-tribromodifenil éter
BDE-47	4	2,2',4,4'-tetrabromodifenil éter
BDE-99	5	2,2',4,4',5-pentabromodifenil éter
BDE-100	5	2,2',4,4',6-pentabromodifenil éter
BDE-153	6	2,2',4,4',5,5'-hexabromodifenil éter
BDE-154	6	2,2',4,4',5,6'-hexabromodifenil éter
BDE-183	7	2,2',3,4,4',5',6-heptabromodifenil éter

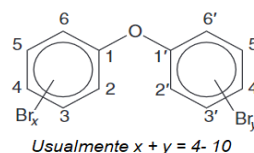


Figura 1. Estructura química de los PBDEs

La vigilancia atmosférica de los COP depende tradicionalmente de muestreadores de aire pasivo (PAS) (Miglioranza et al., 2013). Los muestreadores de aire pasivos consisten en un medio de acumulación que tiene una alta capacidad de retención de los analitos objetivo. El proceso de muestreo está mediado por la difusión de sustancias químicas desde una matriz donde la fugacidad o potencial de la sustancia es alta a una matriz donde su fugacidad o potencial es baja. El adsorbente se suspende directamente en el muestreador o se aloja en una cámara de acero inoxidable, que se forma según el tipo de muestreador (Figura 2).

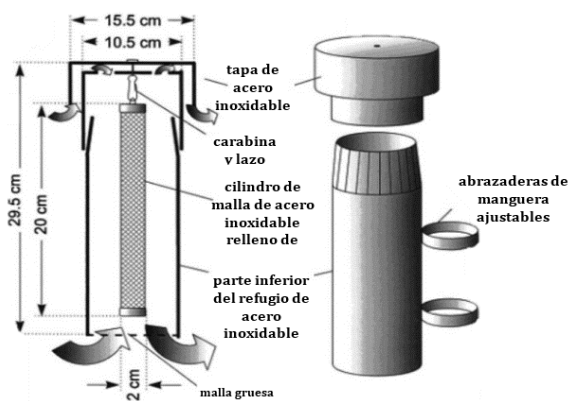


Figura 2. Estructura de un PAS con resinas de adsorción

Un inconveniente de los PAS es su alta retención de los disolventes de extracción empleados para la cuantificación de analitos (Okeme et al., 2016). El presente proyecto, pretende optimizar y validar un método de extracción de PBDEs con enfoque en química verde para disminuir el consumo de energía, tiempo y recursos sin mermar la eficiencia en la extracción de los analitos.

Metodología

Se purificó resina (XAD-4, Sigma-Aldrich) mediante UAE (Jeerimfn T-060S, 40 kHz) empleando agua, diclorometano, acetona e isopropanol como disolventes de extracción, seguida de un proceso térmico (220°C) y de arrastre con vacío o una corriente suave de nitrógeno ultrapuro. La pureza de la resina fue verificada mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS, Agilent 7890/5977).

La optimización y validación del método se realizó con un diseño experimental factorial 3^3 (tres variables: temperatura, tiempo de extracción y tiempo de centrifugado; a tres niveles: 20°C, 40°C y 60°C, y 5, 10 y 15 min). El total de experimentos fue de 27, los cuales se realizaron por duplicado. La eficiencia del método fue determinada con respecto al porcentaje de recuperación en resina XAD-4 fortificada con 20 ng de PBDE's (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.).

Para la validación del método se construyeron curvas de calibración instrumentales y del método (con matriz) a 7 niveles de concentración, entre 1 ng y 1 µg en masa de cada PBDE. Se determinaron parámetros como linealidad, límites de detección y cuantificación. La exactitud con respecto a la recuperación en comparación con la extracción con Soxhlet, mientras que el efecto matriz se determinó por diferencia entre las respuestas de las curvas instrumentales y del método.

Resultados y discusión

Los cromatogramas de los extractos obtenidos de la purificación de la resina mediante extracción con Soxhlet y asistida por ultrasonido se muestran en las Figuras 3 y 4, éstas comparan las extracciones sucesivas con isopropanol mediante extracción con Soxhlet y extracción asistida con ultrasonido, respectivamente.

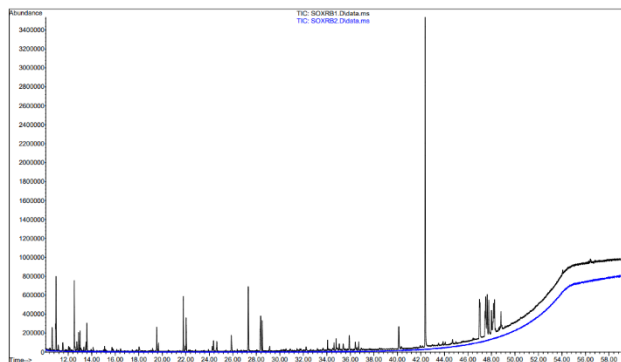


Figura 3. Cromatogramas de las extracciones sucesivas con Soxhlet de la resina XAD-4. El color negro corresponde a la primera extracción, mientras que el color azul representa a la segunda.

Los resultados mostraron que independientemente del proceso de extracción, la eficiencia en la purificación aumenta con el número de extracciones; sin embargo, el tiempo de extracción se redujo de 8 horas (Soxhlet) a solo 10 minutos (UAE), además, el consumo de disolvente disminuyó de 80 mL (Soxhlet) a 20 mL (UAE), por lo que la extracción UAE fue elegida como la mejor técnica.

El método fue lineal en el intervalo de trabajo de 5 ng a 1 µg de PBDEs con coeficientes de correlación de Pearson mayores a 0.99, el límite de detección fue de 2 ng mientras que el de cuantificación fue de 10 ng. La exactitud fue mayor al 100% porque el método optimizado por UAE resultó ser más eficiente que el método convencional por Soxhlet. Las resinas de adsorción son matrices que retienen una gran cantidad de analitos y disolventes de extracción, por lo que fueron esperables los porcentajes de recuperación obtenidos menores a 17% con UAE y menores a 15% con Soxhlet.

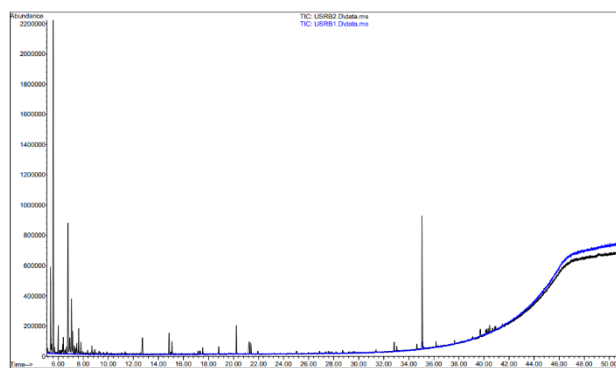


Figura 4. Cromatogramas de las extracciones sucesivas con ultrasonido de la resina XAD-4. El color negro corresponde a la primera extracción, mientras que el color azul representa a la segunda.

Aunque el método optimizado no mejora sustancialmente los porcentajes de recuperación de los analitos en matrices altamente adsorbentes, si disminuye el tratamiento de muestra al disminuir el tiempo de extracción de 12 h a solo 15 min, mientras que el consumo de disolventes orgánicos disminuyó de 150 mL a solo 15 mL. De esta manera, el presente proyecto cumple con los principios de química analítica verde; sin embargo, se necesita una mayor optimización para mejorar los porcentajes de recuperación.

Conclusiones

La extracción asistida por ultrasonido demostró tener la misma eficiencia que el método de referencia (Soxhlet) en la determinación de PBDEs adsorbidos en resinas XAD-4. Se redujo el consumo de energía, reactivos y tiempo de análisis, manteniendo los parámetros de validación en valores aceptables. Los porcentajes de recuperación fueron bajos (< 17%), pero en concordancia con la eficiencia en matrices altamente adsorbentes. Este último punto requiere una mayor optimización para trabajos posteriores.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional Autónoma de México a través del Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (PAIP 5000-9192) por la infraestructura y el financiamiento. También se agradece a la Dra. Blanca Prado y al Instituto de Geología de la UNAM por el apoyo en infraestructura.

Referencias

Costa, L. G., & Giordano, G. (2014). Polybrominated Diphenyl Ethers. *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, 1032–1034. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00422-X>

EPA. (2009). Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) Action Plan. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/pbdes_ap_2009_1230_final.pdf

Miglioranza, K. S. B., Gonzalez, M., Ondarza, P. M., Mitton, F., Grondona, S., Shimabukuro, V., Barra, R., & Fillmann, G. (2013). Assessment of persistent organic pollutants in the atmosphere of Latin America. *ACS Symposium Series*, 1149, 183–199. <https://doi.org/10.1021/bk-2013-1149.ch009>

Okeme, J. O., Saini, A., Yang, C., Zhu, J., Smedes, F., Klánová, J., & Diamond, M. L. (2016). Calibration of polydimethylsiloxane and XAD-Pocket passive air samplers (PAS) for measuring gas- and particle-phase SVOCs. *Atmospheric Environment*, 143, 202–208 <https://doi.org/10.1016/j.ATMOSENV.2016.08.023>

Phalen, R. F., & Phalen, R. N. (2013). *Introduction to Air Pollution Science: A Public Health Perspective*. Jones & Bartlett Learning.

Singh, H. B., York, N., Albany, Bonn, Boston, Detroit, London, Madrid, & Melbourne. (2007). *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere* (H. B. Singh, Ed.; 1st ed., Vol. 1). Van Nostrand Reinhold.

Wagner, M., Andrew Lin, K. Y., Oh, W. da, & Lisak, G. (2021). Metal-organic frameworks for pesticidal persistent organic pollutants detection and adsorption – A mini review. *In Journal of Hazardous Materials (Vol. 413)*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125325>

Wang, J., Yan, Z., Zheng, X., Wang, S., Fan, J., Sun, Q., Xu, J., & Men, S. (2021). Health risk assessment and development of human health ambient water quality criteria for PBDEs in China. *Science of The Total Environment*, 799, 149353. <https://doi.org/10.1016/j.SCITOTENV.2021.149353>