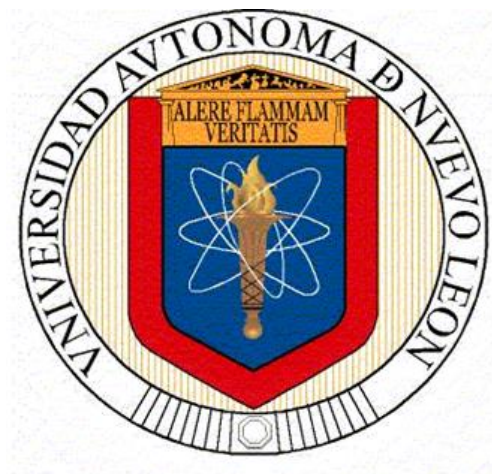


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DETERMINACIÓN DE FTALATOS EN PET, SU GRADO DE
MIGRACIÓN AL AGUA Y SU DEGRADACIÓN MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

POR

DANIEL SALAZAR BELTRÁN

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

JULIO, 2019

**UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**DETERMINACIÓN DE FTALATOS EN PET, SU GRADO DE
MIGRACIÓN AL AGUA Y SU DEGRADACIÓN MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

POR

DANIEL SALAZAR BELTRÁN

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA**

JULIO, 2019



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS**



**DETERMINACIÓN DE FTALATOS EN PET, SU GRADO DE
MIGRACIÓN AL AGUA Y SU DEGRADACIÓN MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

POR

DANIEL SALAZAR BELTRÁN

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA
ANALÍTICA AMBIENTAL POR LA UANL**

Y

**DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA
PER LA UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS**

Director: Jorge Luis Guzmán Mar (UANL)

Directora: Laura Hinojosa Reyes (UANL)

Director: Fernando Maya Alejandro (UIB)

Directora: Gemma Turnes Palomino (UIB)

Tutor: José Manuel Estela Ripoll (UIB)

JULIO, 2019

Esta Tesis, titulada “Determinación de ftalatos en PET, su grado de migración al agua y su degradación mediante fotocátalisis heterogénea”, se llevó a cabo en el marco del Convenio de Doble Titulación de Doctorado firmado entre la Universitat de les Illes Balears (UIB), España y la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), México.

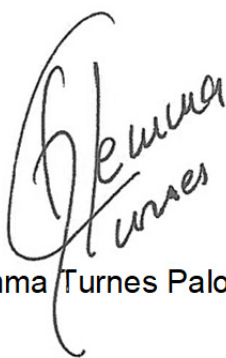
El doctorando Daniel Salazar Beltrán realizó los trabajos de investigación en el Grupo de Química Analítica, Automatización y Medioambiente, del Departamento de Química de la UIB, y en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL, bajo la tutorización de los directores de Tesis, el Dr. Jorge Luis Guzmán Mar, la Dra. Laura Hinojosa Reyes, la Dra. Gemma Turnes Palomino y el Dr. Fernando Maya Alejandro, quienes firman este documento a los 4 días del mes de Febrero de 2019.



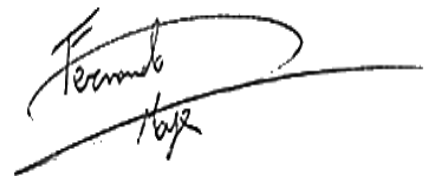
Fdo. Jorge Luis Guzmán Mar



Fdo. Laura Hinojosa Reyes



Fdo. Gemma Turnes Palomino



Fdo. Fernando Maya Alejandro

Dedicatoria

A Dios.

Por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida. Por los triunfos y momentos difíciles que me han enseñado a valorar cada día más.

A mi madre María Elena.

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.

A mis hermanos Arturo y Claudia.

Por los ejemplos de perseverancia y constancia, y que me han infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

A mi mejor amiga Marian

Por estar siempre a mi lado brindándome su apoyo y por su paciencia.

A mis amigas Sandy y Viry

Que nos ayudamos mutuamente en nuestros momentos de crisis, que gracias a su apoyo hicieron de esta experiencia una de las más especiales, y que hasta ahora, seguimos siendo amigos.

A mis padres científicos Jorge y Laura

Que con su apoyo incondicional y sus consejos me han enseñado a no desfallecer ni rendirme ante nada y siempre perseverar.

Agradecimientos

Al Dr. Fernando Maya y la Dra. Gemma Turnes por recibirme en el departamento de Química de la Universidad de Islas Baleares, por todo el apoyo brindado, porque con sus valiosas aportaciones hicieron posible este proyecto y por la gran calidad humana que me demostraron haciéndome sentir siempre como en casa.

Al Dr. Carlos Palomino por toda la colaboración brindada, durante la elaboración de este proyecto.

*A mis compañeros y Doctores del **Laboratorio de Química Analítica Ambiental**.*

*A mis compañeros y Doctores del **Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental**.*

*A mi comité tutorial **Dr. Juan Manuel Alfaro, Dra. Isabel Sáenz y Dra. Lourdes Maya** por sus consejos, correcciones y todo el apoyo para la realización de este proyecto.*

*A la **Universidad Autónoma de Nuevo León** y a la **Universidad de las Islas Baleares** por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.*

*Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-México)** por la beca otorgada para la realización de mis estudios doctorales (417031) y por el apoyo del programa de Becas Mixtas.*

*A **PAICYT (UANL), MINECO y FEDER** por el apoyo financiero.*

Resumen

Los compuestos de la familia de los ftalatos (dimetil ftalato (DMP), dietil ftalato (DEP), dibutil ftalato (DBP) y di(2-n-etilhexil) ftalato (DEHP)) son ampliamente utilizados como aditivos para polímeros, particularmente en el tereftalato de polietileno (PET, polyethylene terephthalate). Estos no forman parte de las cadenas poliméricas del PET por lo que pueden migrar fácilmente desde la estructura del polímero hacia el agua, habiéndose detectado en agua de consumo humano; lo que puede dar lugar a importantes problemas tanto para el ambiente como para la salud humana. La Unión Europea (UE), la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA) y otras organizaciones internacionales han identificado como sustancias peligrosas prioritarias a diferentes ftalatos (DMP, DEP, DBP, DEHP). Sobre la base de lo descrito, en este trabajo se desarrolló un método de preconcentración mediante extracción en fase sólida (SPE), que fue automatizado haciendo uso de un sistema de análisis por inyección secuencial (SIA, Sequential Injection Analysis) y que permitió la separación y cuantificación de tres ftalatos (DMP, DEP Y DBP) en muestras de agua de consumo humano mediante análisis por cromatografía líquida con detección UV (LC-UV) con un tiempo de análisis de 48 min por muestra. Los límites de detección alcanzados fueron de 0.7 a 2.4 $\mu\text{g L}^{-1}$. La reproducibilidad fue evaluada a dos niveles de concentración (10 y 100 $\mu\text{g L}^{-1}$), y los valores de la desviación estándar relativa (DSR) resultaron ser inferiores al 4.0 % para los tres analitos indicando que el método muestra buena reproducibilidad. Se obtuvieron factores de enriquecimiento en el rango de 50 a 67, lo que demuestra la alta eficiencia del método propuesto. La exactitud del método se evaluó mediante pruebas de recuperación, para ello se adicionó una concentración conocida (15 $\mu\text{g L}^{-1}$) de los tres analitos a las muestras de agua de consumo, alcanzando porcentajes de recuperación entre el 80 y el 115 %, así como valores de DSR por debajo de 5.2 %, demostrando que la exactitud y precisión para la determinación de ftalatos (PAE) en muestras reales es aceptable, además de ser ambientalmente amigable por su bajo consumo de solventes (26 mL). El sistema on-line SPE/LC-UV fue utilizado para determinar el contenido de ftalatos en agua después de un análisis de migración en botellas de PET de diez diferentes marcas comerciales, encontrándose concentraciones migradas de 0.0041 mg kg^{-1} a 0.0506 mg kg^{-1} para el DMP, entre 0.0145 y 0.0256 mg kg^{-1} para el DBP, mientras que el DEP no fue detectado en ninguna de las muestras. Estos resultados permitieron concluir que ninguna de las muestras analizadas superó el límite de migración para DBP descrito por la UE que es de 0.3 mg kg^{-1} de simulante, siendo este PAE el único normado de los tres para este tipo de análisis.

La extracción asistida por microondas fue aplicada para la extracción de ftalatos presentes en botellas de PET para almacenar agua de diez marcas comerciales. Se determinaron las condiciones óptimas de extracción evaluando el efecto de tres variables independientes (tiempo, temperatura de extracción y composición del agente extractante) sobre la variable de respuesta (área del pico de DBP). Bajo las condiciones óptimas (temperatura= 140 °C, tiempo de extracción= 30 min y uso de una disolución de acetonitrilo al 70 % como agente

extractante) se encontraron concentraciones entre 1.1 y 14.8 mg kg⁻¹ para el DMP, entre 9.3 y 63.6 mg kg⁻¹ para el DBP y el DEP fue encontrado en una sola muestra a una concentración de 3.1 mg kg⁻¹.

Con la finalidad de producir nuevos materiales adsorbentes con potencial aplicación en la extracción de ftalatos, se desarrolló un procedimiento simple para la obtención de cristales de redes zeolíticas imidazoladas (ZIF-8) haciendo uso de alquilaminas (butilamina y octilamina) como moduladores. Los cristales sintetizados fueron utilizados para la obtención de diferentes carbones y posteriormente tratados con ácido clorhídrico, los cuales fueron utilizados para la preparación de membranas. De entre ellas, la membrana preparada con los carbones sintetizados sin usos de modulador (ECZIF-8) alcanzó cerca del 60 % de la concentración total tanto para DMP, DEP como DEHP, mientras que para DBP se alcanzaron valores de retención del 70 % después de hacer pasar 500 mL de disolución de PAE (300 µg L⁻¹). La membrana preparada con los carbones sintetizados usando butilamina como modulador (ECZIF-8-BA) mostró una pobre retención de 2 de los 4 ftalatos después de filtrar 500 mL de disolución, con porcentajes retenidos de sólo el 10 % para DMP y el 19 % para DEP, mientras que mostró una mayor eficiencia para la retención del DBP y del DEHP con porcentajes del 40 y del 50 %, respectivamente. En cuanto a la membrana preparada con los carbones sintetizado usando octilamina como modulador (ECZIF-8-OA) se comportó de manera similar a la membrana de ECZIF-8-BA, mostrando una pobre retención para 3 de los 4 ftalatos, reteniendo el 4, 7 y 18 % de DMP, DEP y DEHP respectivamente, mientras que retuvo cerca del 50 % del contenido de DBP. El volumen de la disolución de ftalatos filtrado a través de las membranas sin ECZIF presentó una retención nula para los cuatro contaminantes. La eficiencia para la extracción de los PAE: DMP, DEP, DBP y DEHP (con diferente grado de polaridad) presentes en agua de los carbones derivados de ZIF-8 tratados con ácido dependerá por lo tanto del uso o no de moduladores en la síntesis de los cristales de ZIF-8 precursores. Las membranas preparadas con ECZIF-8 mostraron afinidad por los 4 compuestos estudiados alcanzando en todos los casos porcentajes de retención altos (superiores al 60 %), mientras que las membranas preparadas con los carbones obtenidos a partir de ZIF-8 sintetizado usando moduladores (ECZIF-8-BA y ECZIF-8-OA) presentaron mayor afinidad por los analitos menos polares (DBP y DEHP), sin embargo, no superaron en porcentajes de PAE retenidos a las membranas elaboradas con ECZIF-8.

Finalmente, se implementó un proceso automatizado on-line mediante un sistema SIA para el seguimiento de la degradación fotocatalítica de DMP y DEP empleando catalizadores de TiO₂ bajo radiación UV-Vis (radiación policromática de 300 a 700 nm). Se evaluó el efecto del tipo de catalizador, la cantidad de catalizador y el pH, comparando la eficiencia de degradación de tres materiales elaborados a base de TiO₂, dos comercialmente disponibles (Degussa P25 y Hombikat) que están formados por una mezcla de fases cristalinas, anatasa y rutilo, y otro sintetizado por el método sol-gel asistido por microondas que presenta únicamente la fase cristalina anatasa. Haciendo usos de los dos materiales comerciales se logró la degradación

completa de DMP y DEP, mientras que, en el caso de utilizar el material sintetizado por sol-gel, sólo se alcanzó una degradación del 60 %. El pH y la cantidad de catalizador fueron los factores que mayor efecto mostraron sobre la degradación. El catalizador comercial Degussa P25 mostró la mayor eficiencia para valores óptimos de pH y dosis de 10 y 1.5 g L⁻¹, respectivamente, permitiendo la degradación completa de DMP y DEP, debido a que, a mayor carga de catalizador, hay mayor área superficial total para que ocurran las reacciones de óxido-reducción en la superficie del catalizador. También se observó un importante efecto en los valores de carbono orgánico total (TOC), demanda biológica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO), obteniéndose disminuciones del 92, 92 y 67 %, respectivamente con respecto a las concentraciones iniciales. Los intermediarios de degradación se identificaron mediante cromatografía de gases–espectrometría de masas y se propusieron posibles rutas de degradación. Los resultados obtenidos mostraron que tanto reacciones de hidrólisis en la cadena alifática como de hidroxilación en el anillo aromático ocurrieron durante la reacción fotocatalítica, obteniéndose productos con una toxicidad menor que las moléculas iniciales.

Abstract

The phthalate family compounds (dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP) and bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)) are widely used as polymer additives, particularly in polyethylene terephthalate (PET). These are not part of the PET polymer chains, so they can easily migrate from the polymer structure to the water. They have been detected in drinking water; leading to important problems for both the environment and human health. Different phthalates (DMP, DEP, DBP, and DEHP) have been identified as priority hazardous substances by the European Union (EU), the Environmental Protection Agency of the United States (US-EPA) and other international organizations. Based on the described above, an automated system for the separation and quantification of three phthalates (DMP, DEP and DBP) in water samples for human consumption was proposed, coupling the preconcentration stage (solid phase extraction, SPE), to the chromatographic system (liquid chromatography with UV detection, LC-UV) by a sequential injection analysis (SIA) system. The time of analysis per sample was 48 min, reaching detection limits from 0.7 to 2.4 $\mu\text{g L}^{-1}$. The reproducibility was evaluated at two levels of concentration (10 and 100 $\mu\text{g L}^{-1}$), and the values of the relative standard deviation (RSD) were below 4.0 % for the three analytes, showing the good reproducibility of the method. Enrichment factors were obtained in the range of 50 to 67, which shows the high efficiency of the proposed method. The accuracy of the method was evaluated by recovery tests, for which a known concentration (15 $\mu\text{g L}^{-1}$) of the three analytes was added to the drinking water samples, reaching recovery percentages between 80 and 115 %. The obtained RSD values were below 5.2 %, demonstrating that the accuracy and precision for the determination of phthalates (PAEs) in real samples is acceptable, as well as being an environmentally friendly method due to its low solvent consumption (26 mL). The on-line system SPE / LC-UV was used to determine the migration rate of PAEs from PET bottles to water of ten different commercial water brands. The concentrations migrated were of 0.0041 mg kg^{-1} to 0.0506 mg kg^{-1} for the DMP, between 0.0145 and 0.0256 mg kg^{-1} for the DBP, while the DEP did not migrate from any of the analyzed samples. These results allowed us to conclude that none of the samples analyzed exceeded the migration limit for DBP described by the EU, which is 0.3 mg kg^{-1} of stimulant.

Microwave assisted extraction was applied for the extraction of phthalates present in PET bottles used to store water from ten commercial brands. The optimal extraction conditions were determined by evaluating the effect of three independent variables (time, extraction temperature and composition of the extractant agent) on the response variable (DBP peak area). Under the optimal conditions (temperature= 140 °C, extraction time= 30 min and 70 % acetonitrile in the extractant solution), concentrations found ranged between 1.1 and 14.8 mg kg^{-1} for the DMP, between 9.3 and 63.6 mg kg^{-1} for DBP and DEP was found only in one sample at a concentration of 3.1 mg kg^{-1} .

To produce new adsorbent materials with potential application in the extraction of phthalates, a simple procedure was developed to obtain zeolite imidazolate frameworks (ZIF-8) crystals using alkylamines (butylamine and octylamine) as modulators. The synthesized crystals were carbonized and subjected to an acid etching with hydrochloric acid, and subsequently used to prepare membranes. The prepared membranes without modulator (ECZIF-8) retained close to 60 % of the total concentration of DMP, DEP and DEHP, meanwhile, near from 70 % for DBP after passing 500 mL of a PAEs solution ($300 \mu\text{g L}^{-1}$, each). The membrane prepared with the carbons using butylamine as a modulator (ECZIF-8-BA) showed a poor retention of 2 of the 4 phthalates after filtering 500 mL of solution, retaining only 10 % for DMP and 19 % for DEP of the initial PAEs concentration. It showed a higher efficiency for the retention of DBP and DEHP with percentages of 40 and 50 %, respectively. Finally, the membrane prepared with the carbons synthesized using octylamine as a modulator (ECZIF-8-OA) showed a similar behavior to the membranes of ECZIF-8-BA, showing poor retention for 3 of the 4 phthalates, retaining 4, 7 and 18 % of DMP, DEP and DEHP respectively, while retaining about 50 % of the DBP content. The volume of the phthalates solution filtered through the membranes without ECZIF showed zero retention for the four contaminants. The efficiency of the etched carbons derived from ZIF-8 for the extraction of DMP, DEP, DBP and DEHP present in water, depends on the addition (or absence) of modulators in the synthesis of the crystals of ZIF-8 precursors. The membranes prepared with ECZIF-8 showed affinity for the four studied compounds, reaching in all cases high retention percentages (higher than 60 %), while the membranes prepared with the carbons obtained from ZIF-8 synthesized using modulators (ECZIF-8-BA and ECZIF-8-OA) showed higher affinity for the less polar analytes (DBP and DEHP). However, they did not surpass the percentages of PAEs retained in membranes made with ECZIF-8.

Finally, an automated on-line process was implemented by a SIA system to monitor the photocatalytic degradation of DMP and DEP. The effect of the type of catalyst, the amount of catalyst and the pH of the solution were evaluated, comparing the degradation efficiency of three TiO_2 materials under UV-Vis radiation (polychromatic radiation from 300 to 700 nm). Two commercially available materials (Degussa P25 and Hombikat) composed by a mixture of crystalline phases (anatase and rutile) were tested. In addition, a material synthesized by the sol-gel method assisted by microwave presenting only the anatase crystalline phase was also tested. With the two commercial materials a complete degradation of DMP and DEP was achieved, while, in the case of the material synthesized by the sol-gel method, only 60 % degradation was achieved. The pH and the amount of catalyst were the factors that showed the greatest effect on the degradation. The commercial catalyst Degussa P25 showed the highest efficiency for optimum values of pH and dosage of 10 and 1.5 g L^{-1} , respectively, allowing the complete degradation of DMP and DEP. Due to the fact that the higher the catalyst load, the greater total surface area for the oxidation-reduction reactions to occur on the surface of the catalyst. An important effect was also observed in the values of total organic carbon (TOC), biological oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD),

decreasing to 92, 92 and 67 %, respectively, with respect to the initial concentrations. Degradation intermediates were identified by gas chromatography-mass spectrometry and possible routes of degradation were proposed. The results obtained showed that both hydrolysis reactions in the aliphatic chain and hydroxylation in the aromatic ring occurred during the photocatalytic reaction, obtaining products with a lower toxicity than the initial molecules.

Resum

Els compostos de la família dels ftalats, dimetil ftalat (DMP), dietil ftalat (DEP), dibutil ftalat (DBP) i (2-n-etilhexil) ftalat (DEHP)) són àmpliament utilitzats com a additius per a polímers, particularment en el tereftalat de polietilè (PET, polyethylene terephthalate). Aquests no formen part de les cadenes polimèriques del PET pel qual poden migrar fàcilment des de l'estructura del polímer cap a l'aigua, havent-se detectat en aigua de consum humà; el que pot donar lloc a importants problemes tant per al medi ambient com per a la salut humana. La Unió Europea (UE), l'Agència de Protecció Ambiental dels Estats Units (US-EPA) i altres organitzacions internacionals han identificat com a substàncies perilloses prioritàries diferents ftalats (DMP, DEP, DBP, DEHP). A partir d'aquesta base, en aquest treball s'ha desenvolupat un mètode de preconcentració mitjançant extracció en fase sòlida (SPE), que va ser automatitzat fent ús d'un sistema d'anàlisi per injecció seqüencial (SIA, Sequential Injection Analysis) i que va permetre la separació i quantificació de tres ftalats (DMP, DEP i DBP) en mostres d'aigua de consum humà mitjançant anàlisi per cromatografia líquida amb detecció UV (LC-UV), amb un temps d'anàlisi de 48 min per mostra. Els límits de detecció assolits van ser de 0.7 a 2.4 $\mu\text{g L}^{-1}$. La reproductibilitat va ser avaluada a dos nivells de concentració (10 i 100 $\mu\text{g L}^{-1}$), i els valors de la desviació estàndard relativa (DSR) van resultar ser inferiors al 4.0 % per als tres anàlisis indicant que el mètode mostra bona reproductibilitat. Es van obtenir factors d'enriquiment en el rang de 50 a 67, el que demostra l'alta eficiència del mètode proposat. L'exactitud del mètode es va avaluar mitjançant proves de recuperació, per a això es va addicionar una concentració coneguda (15 $\mu\text{g L}^{-1}$) dels tres anàlisis a les mostres d'aigua de consum, aconseguint percentatges de recuperació entre el 80 i el 115 %, així com valors de DSR per sota de 5.2 %, demostrant que l'exactitud i precisió per a la determinació de ftalats (PAE) en mostres reals és acceptable, a més de ser ambientalment amigable pel seu baix consum de solvents (26 mL). El sistema en línia SPE / LC-UV va ser utilitzat per determinar el contingut de ftalats en aigua després d'un anàlisi de migració en ampolles de PET de deu diferents marques comercials, trobant concentracions migrades de 0,0041 mg kg^{-1} al 0.0506 mg kg^{-1} per al DMP, i d'entre 0,0145 i 0,0256 mg kg^{-1} per al DBP, mentre que el DEP no va ser detectat en cap de les mostres. Aquests resultats van permetre concloure que cap de les mostres analitzades va superar el límit de migració per DBP descrit per la UE que és de 0,3 mg kg^{-1} de simulant, emprant aquest PAE com a referència dels tres per a aquest tipus d'anàlisi.

L'extracció assistida per microones va ser aplicada per a l'extracció de ftalats presents en ampolles de PET per emmagatzemar aigua de deu marques comercials. Es van determinar les condicions òptimes d'extracció avaluant l'efecte de tres variables independents (temps, temperatura d'extracció i composició de l'agent extractant) sobre la variable de resposta (àrea del pic de DBP). Sota les condicions òptimes (temperatura= 140 °C, temps d'extracció= 30 min i ús d'una dissolució d'acetonitril al 70 % com a agent extractant) es van trobar concentracions

entre 1.1 i 14.8 mg kg⁻¹ per al DMP, entre 9.3 i 63.6 mg kg⁻¹ per al DBP, i el DEP va ser trobat en una sola mostra a una concentració de 3.1 mg kg⁻¹.

Amb la finalitat de produir nous materials adsorbents amb potencial aplicació en l'extracció de ftalats, es va desenvolupar un procediment simple per a l'obtenció de cristalls de xarxes zeolítiques basades en l'imidazole (ZIF-8) fent ús d' alquilamines (butilamina i octilamina) com a moduladors. Els cristalls sintetitzats van ser utilitzats per a l'obtenció de diferents carbons i posteriorment tractats amb àcid clorhídric, els quals van ser emprats per a la preparació de membranes. D'entre elles, la membrana preparada amb els carbons sintetitzats sense modulador (ECZIF-8) es va aconseguir extreure prop del 60 % del DMP, DEP i DEHP, mentre que per el DBP es van assolir valors de retenció del 70 % després de filtrar 500 ml de dissolució de PAE (300 µg L⁻¹). La membrana preparada amb els carbons sintetitzats utilitzant butilamina com a modulador (ECZIF-8-BA) va mostrar una baixa retenció de 2 dels 4 ftalats després de filtrar 500 ml de dissolució, amb percentatges retinguts de només el 10 % per DMP i el 19 % per DEP, mentre que va mostrar una major eficiència per a la retenció del DBP i del DEHP amb percentatges del 40 i del 50 %, respectivament. Pel que fa a la membrana preparada amb els carbons sintetitzats emprant octilamina com a modulador (ECZIF-8-OA), aquests es van comportar de manera similar a la membrana d' ECZIF-8-BA, mostrant una baixa retenció per 3 dels 4 ftalats, retenint el 4 , 7 i 18 % de DMP, DEP i DEHP respectivament, mentre que va retenir prop del 50 % del contingut de DBP. El volum de la dissolució de ftalats filtrat a través de les membranes sense ECZIF presentar una retenció nul·la per als quatre contaminants. L'eficiència per a l'extracció dels PAE: DMP, DEP, DBP i DEHP (amb diferent grau de polaritat) presents en aigua dels carbons derivats de ZIF-8 tractats amb àcid dependrà per tant de l'ús o no de moduladors en la síntesi dels cristalls de ZIF-8 precursors. Les membranes preparades amb ECZIF-8 van mostrar afinitat pels 4 compostos seleccionats aconseguint sempre percentatges de retenció alts (superiors al 60 %), mentre que les membranes preparades amb els carbons obtinguts a partir de ZIF-8 sintetitzat utilitzant moduladors (ECZIF-8-BA i ECZIF-8-OA) van presentar major afinitat pels anàlits menys polars (DBP i DEHP), però no van superar els percentatges de PAE retinguts amb les membranes elaborades amb ECZIF-8.

Finalment, es va implementar un procés automatitzat en línia mitjançant un sistema SIA per al seguiment de la degradació per fotocàlisi de DMP i DEP emprant catalitzadors de TiO₂ sota radiació UV-Vis (radiació policromàtica de 300 a 700 nm). Es va avaluar l'efecte del tipus de catalitzador, la quantitat de catalitzador i el pH, comparant l'eficiència de degradació dels tres tipus de TiO₂ seleccionats, dos comercialment disponibles (Degussa P25 i Hombikat) que estan formats per una barreja de fases cristal·lines, anatasa i rútil, i un altre sintetitzat pel mètode sol-gel assistit per microones que presenta únicament la fase cristal·lina anatasa. Fent usos dels dos materials comercials es va aconseguir la degradació completa de DMP i DEP, mentre que, en el cas d'utilitzar el material sintetitzat per sol-gel, només es va assolir una degradació del 60 %. El pH i la quantitat de catalitzador van ser els factors que major efecte

mostrar sobre la degradació. El catalitzador comercial Degussa P25 va mostrar la eficiència més gran per a valors òptims de pH i dosis de 10 i 1.5 g L⁻¹, respectivament, permetent la degradació completa de DMP i DEP, pel fet que a major càrrega de catalitzador, hi ha major àrea superficial total perquè tinguin lloc les reaccions d'òxid-reducció en la superfície del catalitzador. També es va observar un important efecte en els valors de carboni orgànic total (TOC), demanda biològica d'oxigen (DBO) i demanda química d'oxigen (DQO), obtenint-se disminucions del 92, 92 i 67 %, respectivament pel que fa a les concentracions inicials. Els intermediaris de degradació es van identificar mitjançant cromatografia de gasos–espectrometria de masses i es van proposar possibles rutes de degradació. Els resultats obtinguts van mostrar que tant reaccions d'hidròlisi a la cadena alifàtica com d'hidroxilació en l'anell aromàtic van ocórrer durant la reacció de fotocàlisi, obtenint productes amb una toxicitat menor que les molècules inicials.

Índice del Contenido

1. Introducción	10
2. Marco teórico.....	19
2.1. Proceso de producción del PET	19
2.2. Métodos de análisis en flujo.....	20
2.2.1. Análisis por inyección en flujo (FIA).....	20
2.2.2. Análisis por inyección secuencial (SIA).....	21
2.2.3. Análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA)	22
2.3. Redes metalo-orgánicas (MOF)	23
2.4. Extracción asistida por microondas	24
2.5. Procesos Avanzados de Oxidación	26
3. Antecedentes.....	28
3.1. Extracción de PAE de polímeros.....	28
3.2. Estudios relacionados con la metodología de preconcentración de PAE	29
3.3. Estudios relacionados con la metodología de separación cromatográfica.....	30
3.4. Estudios relacionados con el análisis de migración de PAE de plásticos	31
3.5. Estudios relacionados con la aplicación de ZIF-8 como adsorbente de contaminantes orgánicos.....	32
3.6. Estudios relacionados con la degradación fotocatalítica de PAE en agua.....	33
4. Aportación científica	34
5. Hipótesis.....	34
6. Objetivo general.....	35
6.1. Objetivos específicos	35
7. Materiales y métodos	35
7.1. Materiales.....	36
7.2. Métodos.....	37
7.2.1. Factores que influyen en la separación cromatográfica de PAE	37
7.2.2. Implementación del sistema on-line SPE/LC-UV	39
7.2.3. Extracción en fase sólida de PAE mediante el sistema SPE/LC-UV	39
7.2.4. Evaluación de migración de PAE provenientes del PET	40

7.2.5.	Síntesis, caracterización y aplicación de los materiales híbridos ZIF-8/ZnO y sus carbonos derivados	41
7.2.6.	Extracción de PAE asistida por microondas.....	43
7.2.7.	Degradación fotocatalítica de PAE	45
8.	Disposición de los residuos generados.....	51
9.	Resultados y discusión	52
9.1.	Implementación del sistema on-line SPE/LC-UV	52
9.2.	Preconcentración	59
9.3.	Aplicación del método SPE/LC-UV en la determinación de PAE en muestras de agua de consumo.....	70
9.4.	Aplicación del método SPE/LC-UV en la evaluación de migración de PAE en botellas elaboradas con PET	74
9.5.	Preparación de membranas a partir de carbonos de ZIF-8	76
9.5.1.	Conversión modulada de las nanopartículas de ZnO a cristales de ZIF-8.....	76
9.5.2.	Carbonización de materiales híbridos ZIF-8/ZnO.....	80
9.5.3.	Carbonos con porosidad jerárquica derivados de los carbonos híbridos CZIF/ ZnO	84
9.5.4.	Membranas para extracción elaboradas con carbonos de porosidad jerárquica	88
9.5.5.	Extracción de ftalatos del agua utilizando las membranas ECZIF.....	89
9.6.	Extracción asistida por microondas en muestras de PET.....	93
9.6.1.	Análisis del diseño Box-Behnken	94
9.6.2.	Condiciones óptimas del proceso en la extracción de ftalatos del PET.....	101
9.6.3.	Validación del método de extracción	104
9.6.4.	Aplicación del proceso de extracción asistida por microondas a muestras reales	105
9.6.5.	Caracterización de muestras de PET	106
9.7.	Aplicación de fotocatalisis heterogénea para la degradación de PAE	111
9.7.1.	Montaje del reactor fotocatalítico/SIA.....	112
9.7.2.	Caracterización de los catalizadores	112
9.7.3.	Evaluación de la actividad fotocatalítica	117
10.	Conclusiones	125
11.	Referencias.....	128
12.	Anexos.....	138
12.1.	Anexo A. Curvas de calibración y cálculo de parámetros analíticos del sistema LC-UV....	138

12.2.	Anexo B. Curvas de calibración del sistema On-line SPE/LC-UV.....	141
12.3.	Anexo C. Punto isoeléctrico	143
12.4.	Anexo D. Síntesis de TiO ₂ por el método sol-gel asistido por microondas	144
13.	Productos Derivados de Tesis	145
14.	Resumen Autobiográfico.....	147

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura química general de los PAE (donde R y R' = C _n H _{2n+1}).	11
Figura 2. Reacciones de esterificación y polimerización para la síntesis del PET.	19
Figura 3. Configuración de un sistema FIA simple de doble canal.....	21
Figura 4. Representación esquemática de un sistema SIA.	22
Figura 5. Bureta multijeringa utilizada en MSFIA.	23
Figura 6. Representación esquemática de la síntesis de cristales de ZIF-8.....	24
Figura 7. Representación de la propagación de una onda electromagnética.....	25
Figura 8. Componentes de un equipo de microondas.....	25
Figura 9. Representación esquemática del proceso de fotocátalisis heterogénea.....	26
Figura 10. Sistema on-line SPE/LC-UV para la determinación de PAE en agua.....	39
Figura 11. Sistema de filtración para la extracción de ftalatos usando membranas ECZIF/polímero. ...	43
Figura 12. Descripción esquemática del sistema SIA usado para el seguimiento de la degradación de DMP y DEP.....	47
Figura 13. Espectros de absorción UV-Vis de los cuatro PAE analizados.....	52
Figura 14. Evaluación del porcentaje de acetonitrilo en la M para la separación de los PAE.....	53
Figura 15. Comparación de la composición de la M sobre la separación de los PAE en estudio.....	54
Figura 16. a) Gradiente (CH ₃ OH:H ₂ O), b) Gradiente (CH ₃ CN: H ₂ O).....	55
Figura 17. Evaluación del uso de una columna C8 en la separación cromatográfica de PAE	56
Figura 18. Efecto del tipo de columna sobre la separación de PAE.	57
Figura 19. Cromatograma de la mezcla de PAE.	58
Figura 20. Parámetros evaluados durante la etapa de preconcentración de PAE.	60
Figura 21. Membranas evaluadas para su uso en la preconcentración de PAE.	61
Figura 22. Evaluación de diferentes membranas para la preconcentración de PAE: a) SDB-RPS, b) SDB-XC, c) C18.....	62
Figura 23. Evaluación de la naturaleza del activador de la membrana C18 sobre la preconcentración de PAE	63
Figura 24. Evaluación del volumen de activador de la membrana C18 sobre la preconcentración de PAE.....	64
Figura 25. Evaluación del caudal de activación de la membrana C18 para la preconcentración de PAE.	65

Figura 26. Evaluación del volumen de acetonitrilo sobre la elución de PAE.	66
Figura 27. Evaluación del caudal de acetonitrilo sobre la elución de PAE.	67
Figura 28. Evaluación del volumen de muestra sobre la preconcentración de PAE	68
Figura 29. Evaluación del caudal de la muestra sobre la preconcentración de PAE usando una membrana C18.	69
Figura 30. Cromatograma de muestras de agua embotelladas analizada haciendo uso del sistema SPE/LC-UV desarrollado.....	73
Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de los cristales de ZIF-8 obtenidos a partir de nanopartículas de ZnO	77
Figura 32. a) Isotermas de adsorción- desorción de nitrógeno a 77 K, b) curvas de distribución de tamaño de poro de las muestras de ZIF-8.....	78
Figura 33. Micrografías electrónicas de barrido (20 000 X) de cristales de las muestras ZIF-8.....	79
Figura 34. Termogramas de las muestras ZIF-8, ZIF-8-BA y ZIF-8-OA.	80
Figura 35. Difractogramas de rayos X de los carbones obtenidos a partir de las diferentes muestras de ZIF-8	81
Figura 36. a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, b) curvas de distribución de tamaño de poro de los carbones obtenidos a partir de las diferentes muestras de ZIF-8.....	82
Figura 37. Micrografías electrónicas de barrido (20 000 X) de los carbones obtenidos a partir de las diferentes muestras de ZIF-8 sintetizadas.....	83
Figura 38. Termogramas de las muestras CZIF-8, CZIF-8-BA y CZIF-8-OA.	84
Figura 39. Difractogramas de rayos X de los carbones tratados con ácido obtenidos a partir de las muestras de ZIF-8 sintetizadas	85
Figura 40. a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, b) curvas de distribución de poro de los carbones tratados con ácido obtenidos a partir de las muestras de ZIF-8 sintetizadas.....	86
Figura 41. Micrografías electrónicas de barrido (20 000 X) de las muestras: a) ECZIF-8, b) ECZIF-8-BA y c) ECZIF-8-OA.	87
Figura 42. Termogramas de las muestras ECZIF-8, ECZIF-8-BA y ECZIF-8-OA.	88
Figura 43. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie (10 000 X) y sección transversal (100 X) del (a, e) soporte de nylon.....	89
Figura 44. Caudal de las membranas preparadas con los carbones ECZIF.	90
Figura 45. Porcentaje de a) DMP, b) DEP, c) DBP y d) DEHP extraído de una disolución de ftalatos haciendo uso de las membranas preparadas con los carbones ECZIF.	91
Figura 46. Representación de la cantidad de DMP, DEP, DBP y DEHP extraída en función de los diferentes ciclos de adsorción realizados con las membranas	93
Figura 47. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.	100

Figura 48. Gráfico de superficie de respuesta representando el efecto de las condiciones de extracción sobre la variable de respuesta.	103
Figura 49. Rampas de deseabilidad para la optimización de la extracción de PAE en PET.	104
Figura 50. Cromatograma de MAE, (A) Bco, (B) Bco enriquecido con una mezcla de PAE.....	105
Figura 51. Espectro de infrarrojo (ATR) de muestra de PET (S.P4) y estándar puro de DBP.	107
Figura 52. Termogramas de muestras de PET (10 °C min ⁻¹).....	108
Figura 53. Curva de DSC de muestra de PET S.P5 (10 °C min ⁻¹).	108
Figura 54. Micrografía SEM de muestra de PET (S.P1) a 200 ampliificaciones.....	109
Figura 55. Patrones de difracción de rayos X de los materiales de TiO ₂	113
Figura 56. Micrografías electrónicas de barrido (10 000 X) de los catalizadores: a) sol-gel, b) Degussa P25, y c) Hombikat.	114
Figura 57. Isotermas de adsorción de N ₂ de los catalizadores de TiO ₂	115
Figura 58. Función Kubelka-Munk en función de la energía (eV) para los catalizadores de TiO ₂	116
Figura 59. Gráfica de potencial zeta vs pH de los catalizadores de TiO ₂	117
Figura 60. Gráficos de Pareto de las variables de respuesta en la degradación de A) DMP y B) DEP.	118
Figura 61. Superficie de respuesta de la función de deseabilidad en la degradación de DMP y DEP.	120
Figura 62. Gráfico de degradación de DMP y DEP.....	121
Figura 63. Seguimiento de a) la mineralización y b) el Índice de biodegradabilidad durante la degradación de DMP y DEP	122
Figura 64. Rutas de degradación propuestas para el DMP y el DEP	124
Figura 65. Curva de calibración del DMP.	138
Figura 66. Curva de calibración del DEP.....	139
Figura 67. Curva de calibración del DBP.....	139
Figura 68. Curva de calibración del DEHP.....	140
Figura 69. Curva de calibración del DMP.....	141
Figura 70. Curva de calibración del DEP.....	142
Figura 71. Curva de calibración del DBP.....	142

Tablas

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de PAE comúnmente encontrados en agua.....	12
Tabla 2. Reactivos.....	36
Tabla 3. Materiales y equipos.....	36
Tabla 4. Diseño de experimentos Box-Behnken para extracción asistida por microondas.....	44
Tabla 5. Diseño de experimentos factorial para la evaluación de la degradación fotocatalítica de PAE bajo radiación UV-Vis.....	45
Tabla 6. Condiciones de operación del sistema LC-UV para el análisis de PAE.....	57
Tabla 7. Parámetros analíticos para la de determinación de PAE mediante LC-UV (n=3).	59
Tabla 8. Condiciones de operación del sistema SPE/LC-UV para la preconcentración de PAE en agua.	69
Tabla 9. Parámetros analíticos para el análisis de PAE haciendo uso del sistema SPE/LC-UV propuesto.	70
Tabla 10. Resultados obtenidos del análisis de PAE en muestras de agua embotellada y de la recuperación de estos compuestos en muestras enriquecidas, n=3.	72
Tabla 11. Migración de PAE (media \pm D.S.) en $\mu\text{g L}^{-1}$ hacia el agua a 40 °C durante 10 días (n=3).	75
Tabla 12. Diseño Box-Behnken codificado con la respuesta observada y predicha por el modelo.....	95
Tabla 13. ANOVA del modelo de regresión para la predicción de la extracción de ftalatos	100
Tabla 14. Recuperación (% \pm D.S.) de diferentes PAE obtenidos por MAE (n=3)	104
Tabla 15. Concentraciones de ftalatos extraídos del PET (n=3).	106
Tabla 16. Resultados de análisis de TGA (n=2) y espesor de las diferentes muestras de PET (n=3).	109
Tabla 17. Variables evaluadas por el coeficiente de correlación de Pearson	110
Tabla 18. Coeficiente de correlación de Pearson.....	111
Tabla 19. Diseño de experimentos codificado con la respuesta observada, n=3.	118

NOMECLATURA

BA	Butilamina
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CaCl ₂	Cloruro de calcio
CE	Contaminante emergente
cP	Centipoise
CZIF-8	Carbones obtenidos a partir de ZIF-8
CZIF-8-BA	Carbones obtenidos a partir de ZIF-8-BA
CZIF-8-OA	Carbones obtenidos a partir de ZIF-8-OA
DAD	Detector de arreglo de diodos
DBO ₅	Demanda biológica de oxígeno
DBP	Dibutil ftalato
DEP	Dietil ftalato
DEHP	Dietilhexil ftalato
DMF	N,N-dimetilformamida
DMP	Dimetil ftalato
DQO	Demanda química de oxígeno
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DSR	Desviación estándar relativa
ECZIF-8	Carbones de CZIF-8 tratados con HCl
ECZIF-8-BA	Carbones de CZIF-8-BA tratados con HCl
ECZIF-8-OA	Carbones de CZIF-8-OA tratados con HCl
EFSA	Autoridad Europea de seguridad alimentaria
Eg	Energía de banda prohibida
EPA	Agencia de protección del medio ambiente (E. U. A)
eV	Electronvoltios
GC	Cromatografía de gases
GHz	Gigahertz
h	Hora
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
kg	Kilogramo
L	Litro
LC	Cromatografía de líquidos
LLE	Extracción líquido-líquido
Log _{kaw}	Coefficiente de partición aire-agua
Log _{kow}	Coefficiente de partición octanol-agua
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación
LPE	Extracción en fase sólida
LPME	Microextracción en fase líquida
min	Minuto

mL	Mililitro
Mm	Milímetro
MAE	Extracción asistida por microondas
MOF	Red metalo-orgánica
MS	Espectrometría de masas
MSFIA	Análisis por inyección multijeringa
N.D	No detectable
NaOH	Hidróxido de sodio
Nm	Nanómetro
OA	Octilamina
Pa	Pascales
PAE	Éster de ácido ftálico
PAO	Proceso avanzado de oxidación
PET	Tereftalato de polietileno
pH	Potencial de hidrógeno
Phr	Por ciento de resina
PVC	Policloruro de vinilo
PVDF	Polifluoruro de vinilideno
R ²	Coefficiente de correlación
SDB-XC	Estireno-divinilbenceno
SDB-RPS	Estireno-divinilbenceno sulfonado
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SIA	Análisis por inyección secuencial
SPE	Extracción en fase sólida
SPME	Microextracción en fase sólida
TDI	Dosis diaria tolerable
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
Tm	Temperatura de fusión
TOC	Carbono orgánico total
t _R	Tiempo de retención
UAE	Extracción asistida por ultrasonido
UE	Unión Europea
UiO-66	Universidad de Oslo-66
UV	Ultravioleta
ZIF-8	Zeolitic Imidazolate Framework
ZIF-8-BA	ZIF-8 modulado con butilamina
ZIF-8-OA	ZIF-8 modulado con octilamina
ZnO	Óxido de zinc
λ	Longitud de onda
ε°	Fuerza de elución
μg	Microgramo

1. Introducción

Estudios realizados sobre el destino ambiental de algunos contaminantes, principalmente los denominados contaminantes emergentes (CE) ha llamado cada vez más la atención y están generando conciencia social debido a los potenciales efectos adversos de este tipo de contaminante tanto en el ambiente como en la salud humana. Sin embargo, este grupo de compuestos no tienen carácter normativo.^{1, 2} Dentro de los CE, los ftalatos o ésteres del ácido ftálico (PAE) son considerados como uno de sus principales representantes debido a su gran volumen de producción y sus múltiples aplicaciones. Los PAE son ampliamente utilizados como aditivos para polímeros en plásticos, particularmente en el cloruro de polivinilo (PVC) y en el tereftalato de polietileno (PET), pero también en el caucho, la celulosa y para la producción de estireno, ayudando a mejorar la flexibilidad, transparencia y durabilidad de artículos elaborados con matrices poliméricas.³⁻⁵ Diferentes plastificantes muestran diferentes efectos de plastificación, dependiendo de la fuerza de las interacciones polímero-plastificante y plastificante-plastificante.⁶

El efecto del nivel de PAE en la estructura de los polímeros está relacionado con variaciones del módulo de Young, la fuerza de tensión, la dureza, la densidad, la viscosidad y la temperatura de transición vítrea, entre otros.^{7, 8} Los PAE están presentes en muchos productos de consumo y productos domésticos, incluyendo plásticos industriales y productos de cuidado personal.^{9, 10}

Los PAE se clasifican en dos grupos de acuerdo a su masa molecular; PAE de baja masa molecular (ésteres con cadenas laterales de 1 a 4 carbonos) incluyendo el dibutil ftalato (DBP), dietil ftalato (DEP) y dimetil ftalato (DMP), que son usados principalmente en productos de cuidado personal, algunos suplementos alimenticios, medicamentos, tintas para impresión, lacas y adhesivos, y PAE de alta masa molecular (ésteres con cadenas laterales de 5 o más carbonos) incluyendo di(2-n-etilhexil) ftalato (DEHP), que son utilizados para la fabricación de polímeros flexibles usados en productos de consumo como empaques para bebidas y alimentos, equipo médico y materiales de construcción.⁹⁻¹² Los PAE se introdujeron por primera vez en la década de 1920 y se han aplicado ampliamente durante más de 90 años en la industria.^{13, 14} Actualmente, el 80 % de la producción anual de PAE es usada como plastificantes.¹⁵ Los PAE son una clase de compuestos orgánicos xenobióticos,¹⁰ los cuales se producen mediante la esterificación del ácido ftálico con diferentes alcoholes, se componen de pares de grupos éster unidos a un anillo de benceno en configuración orto (**Figura 1**).^{16, 17} En general los PAE son compuestos estables en estado líquido a temperatura ambiente. Presentan propiedades físico-químicas variables en un rango muy amplio en función de su masa molecular.¹⁸ En la **Tabla 1** se presentan algunas de estas propiedades para los cuatro PAE objeto de estudio en el presente trabajo.

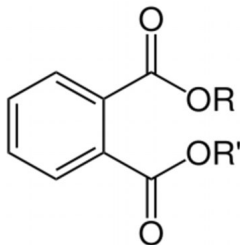


Figura 1. Estructura química general de los PAE (donde R y R' = C_nH_{2n+1}).

La exposición humana a los PAE se puede dar por la ingestión, inhalación o absorción a través de la piel,¹⁹ y tiene lugar durante la producción, distribución y uso final de los productos de PET, PVC y otros polímeros como poliuretano, poliestireno y polibutadieno, entre otros.²⁰ Las propiedades mecánicas de estos polímeros dependen de su contenido de plastificantes (partes por ciento de resina, phr), así como de las características químicas del plastificante. Por ejemplo, la concentración de DEHP para la producción de PVC flexible es de 100 phr, para la elaboración de productos comerciales de poliestireno se utiliza DMP o DBP en un rango de 25 a 100 phr, mientras que para la elaboración de empaques de PET se utilizan diferentes PAE (DMP, DEP, DBP y DEHP) en un rango de 1 a 5 % m/m.^{6, 7, 21}

Los PAE son compuestos lipofílicos y pueden bioacumularse en el tejido adiposo. Son poco biodegradables y son potencialmente tóxicos. Diferentes estudios han revelado la alta toxicidad de estos compuestos y el riesgo que suponen para la salud humana y al funcionamiento del ecosistema.²² La principal preocupación relacionada con la exposición a los PAE de los humanos y de la fauna silvestre son los efectos sobre la reproducción,^{23, 24} y sobre el sistema endocrino, así como sus efectos carcinogénicos.^{14, 25-27} Debido al riesgo que supone este grupo de compuestos para la salud humana y el medio ambiente, determinados PAE, incluyendo el DMP, DEP, DBP y DEHP, han sido identificados como sustancias peligrosas prioritarias por la Unión Europea (UE) y otras organizaciones internacionales.^{28, 29} Estos compuestos han sido clasificados en la categoría 1 (clara evidencia de ser disruptores endocrinos) por la UE, controlando su uso como plastificantes en productos que estarán en contacto con alimentos.³⁰ Además fueron también incluidos en la lista de contaminantes prioritarios publicada por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) en el año 2014,³¹ que fijó un límite máximo permitido para el DEHP en agua de consumo humano de 6 µg L⁻¹.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de PAE comúnmente encontrados en agua.²³

	Abreviatura	MM (g mol ⁻¹)	Nº de átomos de carbono en R y R'	Solubilidad en agua (mg L ⁻¹)	Presión de vapor (Pa)	Log K _{ow} ^a	Log K _{AW} ^b
Dimetil ftalato	DMP	194.2	1	5220	0.263	1.61	-5.40
Dietil ftalato	DEP	222.2	2	591	6.48x10 ⁻²	2.54	-5.01
Dibutil ftalato	DBP	278.4	4	9.9	4.73x10 ⁻³	4.27	-4.27
Di(2-etilhexil) ftalato	DEHP	390.6	8	2.49x10 ⁻³	2.52x10 ⁻⁵	7.73	-2.8

^a K_{ow} Coeficiente de partición octanol-agua.

^b K_{AW} Coeficiente de partición aire-agua.

El nivel de acumulación de los PAE en matrices ambientales depende de su solubilidad en agua, presión de vapor y coeficiente de partición. Los PAE de cadena carbonada más corta, son más solubles en agua, presentan presiones de vapor mayores, así como coeficiente de partición octanol-agua menores, lo cual indica que estas sustancias son más hidrofílicas, y conforme se incrementa el número de carbonos de sus cadenas laterales, se vuelven más hidrofóbicos.^{18, 32, 33} Las moléculas de PAE de menor masa molecular tienen presiones de vapor altas por lo cual son muy volátiles, pero debido a que son altamente solubles en agua estos compuestos tienen coeficientes de partición aire:agua bajo, por lo que, se volatilizan más fácilmente cuando se encuentran en estado puro que cuando se encuentran en solución acuosa.³³ Debido a que los PAE no están enlazados químicamente a los polímeros a los que se añaden como plastificantes,⁸ pueden migrar fácilmente desde el empaque plástico hacia los alimentos, bebidas y agua.¹⁴ La velocidad de migración de los plastificantes está relacionada con diferentes factores fisicoquímicos como temperatura, radiación, solubilidad, coeficiente de difusión, presión y presencia de disolventes,^{9, 34} lo que da lugar a su presencia ubicua en aguas subterráneas, aguas de río, agua potable y océanos.¹⁸ Es por tanto de suma importancia el desarrollo de metodologías rápidas y eficientes para la determinación de PAE no sólo en los productos consumidos por el ser humano como el agua embotellada, sino también en los plásticos utilizados para su empaque, así como para la evaluación del grado de migración de los mismos desde los empaques plásticos hacia el agua que contienen. Otero *et al.* determinó el contenido de PAE en el agua de tres marcas comerciales de agua embotellada así como en las botellas de PET que la contenían, reportando concentraciones de 0.061 µg L⁻¹ de DBP en el agua y de 0.076 µg g⁻¹ de DBP y 1.499 µg g⁻¹ de DEHP en las botellas de PET.¹⁴ Liou *et al.* analizaron muestras de agua embotellada y encontraron concentraciones de 0.006, 0.009, 0.104 y 0.3 µg L⁻¹ para DMP, DEP, DBP y DEHP, respectivamente.³⁵ Los PAE también pueden ser encontrados en fuentes de agua. Así Wu *et al.* determinaron la concentración de PAE en muestras de agua de río y océano en siete distritos de China, encontrando concentraciones entre 11 y 61 µg L⁻¹ para DBP y entre 19 y 25 µg L⁻¹ para DEHP.³⁶

Basados en diferentes metodologías y técnicas instrumentales para las etapas de preparación y análisis, se han propuesto diferentes métodos para la determinación de PAE en una gran variedad de matrices incluyendo muestras de agua y polímeros.^{14, 37, 38}

La extracción es un paso crucial para el análisis de plastificantes en polímeros.³⁹ Durante esta etapa, los PAE deben separarse del polímero y aislarse de otros plastificantes para minimizar las interferencias. Se han desarrollado varios procedimientos para la extracción de estos compuestos orgánicos de matrices poliméricas, incluyendo la extracción por Soxhlet³⁹⁻⁴¹ y la extracción asistida por ultrasonidos (UAE),^{14, 26, 34, 39, 42, 43} los cuales son los métodos más comúnmente reportados. Recientemente, se ha incorporado al campo de la preparación de muestras una nueva metodología, la utilización de la irradiación por microondas, que presenta como principales ventajas su rapidez y simplicidad.⁴⁴

Debido a la naturaleza no polar de los PAE, se ha descrito el uso de disolventes como diclorometano, acetato de etilo y n-hexano para la extracción de estos compuestos.^{23, 45, 46} En 2013 Gawlik *et al.* realizaron la extracción de DEHP a partir de 1 g de PVC asistida por Soxhlet y UAE. En el caso del Soxhlet, utilizaron 100 mL de diclorometano como disolvente durante 16 h, alcanzando porcentajes de recuperación del 94 %. Para la extracción asistida por ultrasonido, propusieron el uso de bajos volúmenes de solventes polares (10 mL de metanol) y menor tiempo de extracción (15 min), sin embargo reportaron un porcentaje de recuperación menor (21 %).³⁹ Fierens *et al.* extrajeron algunos PAE (DMP, DEP, DBP, BBP y DEHP) de bolsas de leche mediante aplicación de ultrasonidos, utilizando 40 mL de n-hexano durante 60 min y alcanzando porcentajes de recuperación del 82 al 99 %.²⁶

La irradiación por microondas se ha utilizado para la extracción de diferentes analitos en gran número de matrices.⁴⁴ Esta técnica permite reducir significativamente el uso de solventes, así como realizar la extracción de múltiples muestras de manera simultánea mostrando resultados más reproducibles en comparación a los obtenidos por procedimientos tradicionales.⁴⁷⁻⁴⁹ Una ventaja adicional de la extracción asistida por microondas (MAE) sobre las metodologías tradicionales de extracción, es el uso de solventes de naturaleza polar puros o en mezcla con solventes no polares. Entre las aplicaciones de las microondas, se encuentran la extracción de ftalatos del polipropileno utilizando una mezcla de ciclohexano/isopropanol,⁵⁰ adipatos del PVC utilizando metanol,⁴⁴ ftalatos en sedimentos utilizando metanol,⁵¹ y de ftalatos en suelos utilizando acetonitrilo,⁵² entre otros. Sin embargo, esta metodología de extracción no ha sido aplicada para la extracción de ftalatos contenidos en el PET, por lo que en el presente trabajo se propuso el uso de MAE para la extracción de diversos PAE utilizando acetonitrilo como agente extractante.

Debido a que los PAE se encuentran a muy bajas concentraciones en las bebidas, es necesario el uso de técnicas instrumentales altamente sensibles para su cuantificación. Por el mismo motivo, es necesario llevar a cabo un pretratamiento de las muestras antes de su análisis, que permita extraer y preconcentrar los analitos de interés. Esta etapa debe ser lo

más rápida y económica posible. Se han reportado en la literatura una gran variedad de metodologías para la preparación de este tipo de muestras, entre ellas, la extracción líquido-líquido (LLE),^{14, 38, 53} la extracción en fase sólida (SPE),^{30, 54, 55} la microextracción en fase sólida (SPME),^{56, 57} y la microextracción en fase líquida (LPME).⁵⁸ Sin embargo, algunas de estas metodologías presentan ciertas limitaciones.

La LLE es el procedimiento utilizado más frecuentemente para la extracción de PAE de bebidas,^{14, 38, 59} habiendo demostrado ser una técnica fiable y eficiente. Esta metodología consiste en la adición de un solvente orgánico (50-500 mL) a una muestra acuosa (500-1000 mL) que contiene los analitos de interés. Tras agitación, los analitos son recuperados dentro de la fase orgánica, y esta es separada de la fase acuosa por decantación. En la literatura se encuentra publicado el uso de diferentes solventes para la extracción líquido-líquido de PAE contenidos en bebidas, como el diclorometano, n-hexano, acetona y 1,1,2-triclorotrifluoroetano, alcanzando porcentajes de recuperación entre el 60 y el 114 %.^{53, 60} Amiridou *et al.* extrajeron algunos PAE (DMP, DEP, DBP y DEHP) de 1 L de agua embotellada usando 150 mL de diclorometano como extractante, alcanzando porcentajes de recuperación entre el 70 y el 94 %.⁶⁰ Un procedimiento similar para extraer PAE de agua embotellada usando diclorometano como extractante, fue desarrollado por Otero *et al.* en el 2015, aunque en este caso, se utilizó una mayor relación solvente:muestra (60:200 mL, respectivamente), alcanzando porcentajes de recuperación de entre el 84 y el 91 %.¹⁴

La LLE es un procedimiento relativamente fácil de implementar, sin embargo tiene algunas desventajas, como el uso de grandes volúmenes de solventes orgánicos y la formación de emulsiones.²³ Una desventaja adicional es que requiere de múltiples etapas de extracción, lo que hace que los tiempos de extracción sean largos incrementando las concentraciones de PAE en blancos, siendo además difícil de automatizar.^{17, 61}

Otra de las técnicas que ha llamado mucho la atención debido a su simplicidad es la SPE. En SPE, los PAE son transferidos de las muestras de agua (200-1000 mL) hacia un adsorbente y son recuperados por elución utilizando disolventes orgánicos. Se ha comprobado la eficiencia para la preconcentración de PAE de adsorbentes poliméricos de fase reversa como C18,⁶² poli(divinilbenceno-co-N-vinilpirrolidón)^{30, 55} o cartuchos de intercambio aniónico.⁵⁴ Así, por ejemplo, Domínguez *et al.* utilizaron adsorbentes de poliestireno divinilbenceno para extraer algunos PAE (DMP, DEP, DBP y DEHP) de muestras de agua. Haciendo uso de solventes de carácter no polar (diclorometano y hexano) como eluyentes alcanzaron porcentajes de recuperación entre el 77 y el 94 %.³⁰

Este procedimiento de extracción presenta grandes ventajas sobre la LLE, tales como mayores porcentajes de recuperación, menores tiempos de extracción, menor uso de solventes (2-30 mL), resultados más reproducibles (desviación estándar relativa, DSR inferiores al 5 %) y uso de solventes polares como metanol y acetonitrilo los cuales son menos dañinos para el medio ambiente.⁵⁴ Algunos autores han reportado el uso de solventes no

polares como diclorometano, hexano, acetona y etil acetato pero en volúmenes menores (2-10 mL) en comparación con la LLE.⁵⁵ La SPE puede además realizarse de manera automatizada, acoplándola directamente al sistema de detección.^{62, 63} Así, Salazar *et al.* (2017) extrajeron algunos PAE (DMP, DEP y DBP) de muestras de agua embotellada implementando la técnica SPE on-line usando membranas de silica-C18 y acetonitrilo como eluyente, alcanzando porcentajes de recuperación de entre el 80 y el 115 %.⁶²

Recientemente, se han desarrollado nuevos métodos de microextracción para la extracción de PAE, basados en SPME y LPME. Algunas de sus grandes ventajas son el uso de menores volúmenes de muestra (rango de microlitros o incluso menores), pero también, la mayor simplicidad de los procesos de preparación lo que evita el riesgo de contaminación durante el pretratamiento, además de reducir la exposición del analista a solventes tóxicos. Sin embargo, estos procedimientos no extraen por completo los analitos de interés, mostrando baja reproducibilidad y poca robustez, presentando valores de DSR entre 0.1 y 28 % y factores de preconcentración entre 5 y 1500.¹⁷

Xu *et al.* aplicaron la LPME para extraer PAE (DMP, DEP y DBP) contenidos en agua mineral. Dichos autores utilizaron n-hexano como disolvente, alcanzando porcentajes de recuperación de entre el 95 y el 97 %.⁵⁸ Banitaba *et al.* aplicaron la SPME dinámica durante 20 min para extraer algunos PAE (DEP, DBP y DEHP) de muestras de agua mineral, utilizando fibras de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-TiO₂ como adsorbente, alcanzando porcentajes de recuperación entre el 86 y el 107 %.⁵⁶

En cuanto al análisis de los PAE, se han publicado diferentes métodos cromatográficos para su determinación en bebidas y polímeros. Los más comúnmente utilizados son la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía de líquidos (LC) utilizando espectrometría de masas (MS) y detección UV.^{13, 14} A pesar de que la GC-MS presenta mayor resolución y ofrece una buena capacidad de separación para el análisis de PAE en varias matrices incluyendo agua potable, la LC-UV es una buena alternativa para analizar PAE, ya que es una técnica más asequible que asegura un buen desempeño y límites de detección comparables (LOD) que los obtenidos por los métodos de GC-MS y LC-MS.^{14, 38, 64}

La técnica de GC es aplicada comúnmente usando columnas no polares y He como fase móvil, y presenta múltiples ventajas como cortos tiempos de análisis, alta resolución y sensibilidad.^{14, 37, 53, 65} Sin embargo, esta técnica presenta también desventajas como, por ejemplo, que el costo de análisis es relativamente alto.³⁴ Keresztes *et al.* determinaron algunos PAE (DBP y DEHP) en muestras de agua mineral por GC-MS, alcanzando límites de cuantificación (LOQ) entre 0.1 y 1.7 µg L⁻¹.⁵³

Por otro lado, la LC en fase reversa ha sido descrita como una alternativa a GC para la determinación de PAE,⁶⁶ usando columnas hidrofóbicas (C18, C8) como fase estacionaria y una mezcla de solventes polares (metanol, acetonitrilo y/o agua) como fase móvil. Las

ventajas de la LC es que los analitos en la disolución pueden ser fácilmente recuperados, se puede automatizar completamente y es de fácil operación. Sin embargo, presenta menor eficiencia en comparación con la GC y se puede dar co-elución cuando los compuestos a separar presentan similitudes en su estructura química y funcionalidad.^{67, 68} La LC, utilizando detectores UV o de matriz de diodos (DAD), es una técnica más accesible que asegura un buen rendimiento y selectividad. Además, la LC puede acoplarse a MS (LC-MS/MS), resultando ser una mejor alternativa en comparación con la GC-MS, debido a que la preparación de las muestras es más sencilla al no ser necesaria la implementación una etapa de derivatización.⁶⁹ Así se ha reportado la determinación de PAE por SPE/LC-MS/MS aplicada a muestras de agua embotellada, encontrando concentraciones de $0.006 \mu\text{g L}^{-1}$ para DMP y DEP, $0.104 \mu\text{g L}^{-1}$ para DBP y $0.3 \mu\text{g L}^{-1}$ para DEHP,³⁵ por LLE-GC-MS aplicada a agua de río, encontrando concentraciones de 2.50, 2.35, 5.12 y $7.01 \mu\text{g L}^{-1}$ para DMP, DEP, DBP y DEHP, respectivamente,²⁸ y usando LLE/HPLC-UV para determinar DBP y DEHP en agua mineral reportando concentraciones de 13.5 y $3.9 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.³⁸

La información relacionada con el análisis de PAE en bebidas es muy limitada, lo que puede ser debido a los altos niveles de PAE en los blancos, causados por la contaminación dentro del laboratorio. La presencia ubicua de los PAE en los materiales de plástico utilizados en el laboratorio, así como en los reactivos utilizados para la preparación de muestras representa un gran problema para el análisis cuantitativo de este tipo de compuestos, lo que causa que los límites de detección aumenten.^{37, 43, 53, 70}

Hasta la fecha, en los estudios publicados sobre el análisis de PAE en agua embotellada empleando SPE, la etapa de extracción se lleva a cabo de manera off-line, por lo que en este trabajo se propuso la implementación de una etapa de preconcentración automatizada mediante SPE on-line, empleando un sistema de análisis por inyección secuencial (SIA) acoplado a un sistema de LC-UV para el análisis de PAE en agua, lo que permitió minimizar la manipulación de la muestra, reducir el consumo de muestra y reactivos en comparación con los métodos off-line y disminuir tanto los límites de detección y cuantificación, como el tiempo de análisis.

Diferentes estudios han comprobado que los PAE pueden migrar desde los empaques de plástico utilizados a las bebidas almacenadas en ellos^{37, 53, 54, 71, 72} debido a que estos no se encuentran ligados químicamente a las cadenas de los polímeros que los conforman.⁸ Diferentes factores fisicoquímicos como la temperatura, presión, presencia de disolventes y la radiación pueden afectar la velocidad de migración de los PAE,^{9, 34} por lo que, es necesario el uso de métodos estandarizados para evaluar el grado de migración de los PAE desde los empaques de plástico hacia los alimentos. Las directivas 82/711/EEC y 85/572/EEC de la UE describen las reglas básicas requeridas para llevar a cabo un estudio de migración especificando el uso de simulantes de comida, y el tiempo y temperatura de contacto. La UE estableció un límite de migración para el DBP y DEHP de 1.5 y 0.3 mg kg^{-1} de simulante,

respectivamente.^{73, 74} Adicionalmente, la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) estableció una dosis diaria tolerable (TDI) de 0.5, 0.01, 0.05 mg kg⁻¹ de peso corporal/día para DEP, DBP y DEHP, respectivamente.^{32, 37, 75}

Keresztes *et al.* evaluaron el grado de migración de las botellas de PET hacia el agua al ser almacenadas a 22 °C durante 1283 días, reportando concentraciones migradas de PAE (DBP y DEHP) de entre 0.1 y 1.2 µg L⁻¹.⁵³

Los estudios de migración reportados en la literatura realizan algunas variaciones en cuanto al procedimiento establecido por la normativa UE, por lo que, en este trabajo se propuso la determinación del grado de migración de los PAE presentes en botellas de PET hacia el agua contenida en ellas basado en el procedimiento descrito por las directivas de la UE 82/711/EEC y 85/572/EEC.

Debido a la gran diferencia de polaridad entre los diferentes PAE, es necesario el desarrollo de nuevos materiales que permitan la extracción de estos compuestos. Entre los posibles candidatos se encuentran las redes metalo-orgánicas (MOF) que son una clase nueva de materiales porosos que poseen características interesantes tales como elevada superficie específica y porosidad, alta cristalinidad y alto contenido en metales que pueden actuar como centros activos.^{27, 76, 77} Los MOF han sido utilizados ampliamente como materiales para catálisis, almacenamiento y separación de gases, y más recientemente, se ha iniciado la investigación de su uso en diversas aplicaciones analíticas.⁷⁸⁻⁸¹ Los MOF han mostrado además ser materiales precursores prometedores para la obtención de carbones porosos dopados con metales mediante la aplicación de procesos de carbonización simples y directos.⁸²⁻⁸⁴ Dichos carbones mantienen la morfología de los MOF precursores así como sus características texturales, elevada superficie específica y porosidad, con la ventaja respecto a las redes metalo-orgánicas precursoras de ser químicamente más estables, lo que les confiere aplicaciones como adsorbentes.⁸³

De entre la gran variedad de MOF existentes, el ZIF-8 es una red metalo-orgánica con topología tipo zeolita que se obtiene por la unión de átomos de zinc mediante ligandos 2-metilimidazol, y que ha resultado ser un candidato muy atractivo para su uso en aplicaciones analíticas, debido a su gran área superficial y excepcional estabilidad térmica y química.²⁷ Yang *et al.* utilizaron columnas empacadas de ZIF-8 y una mezcla de metanol y acetonitrilo como eluyente, para la SPE y posterior determinación de tetraciclina en agua y leche, alcanzando factores de enriquecimiento de entre 35 y 61.⁸⁵ Sin embargo, debido a su pequeño tamaño y morfología no esférica, es difícil explotar completamente las propiedades de los MOF para aplicaciones de extracción o separación, lo que hace necesario recurrir a estrategias adicionales de procesamiento de los MOF, como su incorporación en membranas usando un aglutinante polimérico.⁸⁶ Por ello en el presente trabajo se puso a punto un procedimiento simple y versátil para la producción de carbones porosos con un sistema de poros jerárquico. Este procedimiento explora la carbonización de MOF obtenidos haciendo

uso de óxidos metálicos como fuente de metal, así como la eliminación de parte del contenido metálico de los carbones resultantes mediante tratamiento ácido con objeto de obtener carbones con un sistema de porosidad jerarquizada (microporos, mesoporos y macroporos). La presencia de mesoporos en el material final se puede modificar fácilmente mediante el uso de alquilaminas como moduladores durante síntesis del MOF precursor. Los carbones porosos preparados pueden utilizarse para la elaboración de membranas de filtración utilizando un aglutinante polimérico, para ser posteriormente aplicados a la extracción eficiente y rápida de contaminantes como los PAE.

Tal como se ha mencionado anteriormente, se ha comprobado que los PAE se encuentran en cuerpos de agua, representando un potencial riesgo para el ecosistema y para la salud pública, siendo necesaria la implementación de procesos para la remoción de PAE en agua. En el medio ambiente, los PAE son degradados por procesos abióticos, como la fotodegradación. Este proceso puede durar desde 1 a 50 meses dependiendo de las especies de PAE y la matriz donde se encuentran depositados. Los procesos microbiológicos utilizando bacterias y hongos, son los métodos más utilizados hasta el momento para la mineralización completa de estos peligrosos contaminantes. Sin embargo, se trata de procesos lentos que pueden durar de 15 a 30 días dependiendo del número de carbonos de los radicales alquilo que conforman los PAE.^{10, 18}

Actualmente se han desarrollado algunos métodos para la eliminación de PAE del agua, como es su adsorción utilizando materiales adsorbentes orgánicos o inorgánicos tales como carbón activado, nanotubos de carbono, triacetato de celulosa, adsorbentes poliméricos, biomasa, entre otros.⁸⁷⁻⁸⁹ Sin embargo, la adsorción es sólo un proceso para concentrar el contaminante, ya que no da lugar a la transformación química del mismo. Debido a que los PAE son compuestos recalcitrantes es necesario identificar tecnologías de tratamiento apropiadas como los procesos avanzados de oxidación (PAO) que involucran la generación y uso de especies transitorias de alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Dentro de estos procesos, en los últimos años se ha propuesto la fotocatalisis heterogénea como un interesante proceso alternativo para la degradación de PAE.⁹⁰⁻⁹³ Es por ello que, en el presente trabajo, se propuso además la aplicación de la fotocatalisis heterogénea para la degradación de PAE comúnmente encontrados en agua (DMP y DEP) bajo radiación UV-Vis comparando la actividad fotocatalítica de diferentes materiales a base de TiO_2 como son el Hombikat, el Degussa P25 y el TiO_2 obtenido mediante vía sol-gel asistida por microondas. El seguimiento de la degradación fotocatalítica se llevó a cabo en tiempo real y de manera automatizada mediante la técnica de análisis en flujo por inyección secuencial (SIA, Sequential Injection Analysis) que ha mostrado ser una metodología simple, efectiva y de bajo costo y una herramienta muy útil para la monitorización en línea del proceso.^{94, 95}

2. Marco teórico

2.1. Proceso de producción del PET

El tereftalato de polietileno (PET) es un polímero tipo poliéster. Los poliésteres se sintetizan a través de lo que se denomina polimerización por condensación, que implica una reacción de aglomeración en la cual los dos grupos funcionales reaccionan uno con otro para eliminar una molécula neutra pequeña, normalmente agua o metanol. Estas reacciones se producen por simple calentamiento o por la acción de los catalizadores empleados. En este tipo de polimerización se puede además controlar la longitud de la cadena dando lugar a polímeros de bajo peso molecular.⁹⁶

Para la obtención de PET es necesario emplear un sistema combinado en el que la primera etapa está orientada a la esterificación. Durante la misma se mezcla el dimetiltereftalato (DMP) o ácido tereftálico (TPA) con el etilenglicol y se calienta con catalizador (acetato de zinc, calcio, magnesio, manganeso y cobalto junto con óxido de antimonio (III)) desde 150 hasta 210 °C. El metanol formado se va retirando en forma de vapor a través de un condensador. El producto obtenido, fundamentalmente bis(2-hidroxi-etil)tereftalato, pasa a la etapa de polimerización en la que se introduce en un reactor y se calienta a vacío a una temperatura de 270-280 °C (**Figura 2**). El avance de la polimerización se va siguiendo por el aumento de la viscosidad. Alcanzando el límite deseado, se detiene la reacción para posteriormente descargar el producto bajo presión de nitrógeno a un enfriador que lo solidifica y finalmente se tritura.⁹⁷

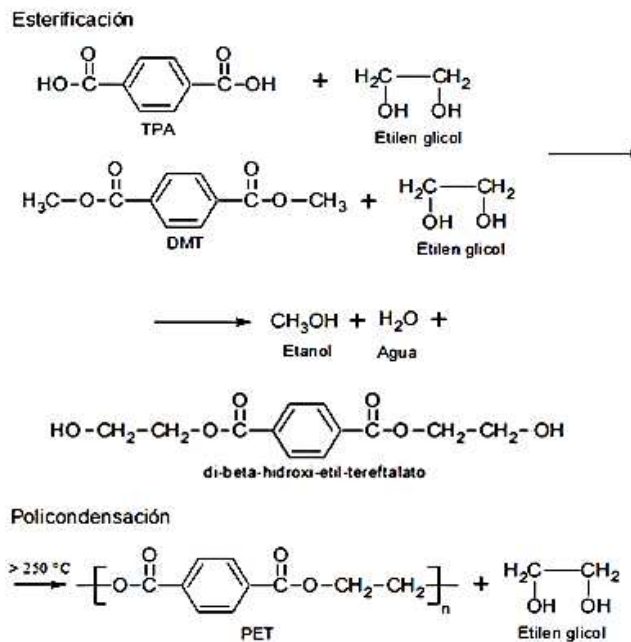


Figura 2. Reacciones de esterificación y polimerización para la síntesis del PET.

Para la evaluación de las propiedades fisicoquímicas de esta clase de materiales se pueden aplicar diferentes técnicas. Las técnicas calorimétricas son herramientas esenciales para la caracterización de diferentes materiales incluyendo polímeros, éstos se basan en la medición de algunas propiedades físicas y su evolución frente a la temperatura. Las propiedades físicas que se pueden estudiar pueden ser: la entalpía, capacidad calorífica, peso, etc. Los análisis térmicos más usados son el termogravimétrico (TGA) y el calorimétrico diferencial de barrido (DSC). El TGA se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa. El DSC proporciona análisis cuantitativos sobre el calor involucrado en reacciones exotérmicas y endotérmicas que ocurren en la muestra estudiada. En estos estudios se monitorea la cantidad de calor necesario para que la muestra problema y la muestra de referencia se mantengan a la misma temperatura.

2.2. Métodos de análisis en flujo

Los avances en la ciencia y tecnología han incrementado la demanda de un mayor control en análisis lo que presenta varios retos para la química analítica como la necesidad de desarrollar nuevos métodos que presenten mayor selectividad, sensibilidad, que supongan un ahorro en el volumen de muestra y reactivos, de simple operación y que sean ambientalmente amigables.⁹⁸

El gran número de muestras con las que se enfrenta un analista impone el uso de metodologías de análisis rápidas, actualmente automatizadas. La automatización es un requisito crucial en la química analítica moderna; y permite la extracción, preconcentración, y la detección de manera más eficaz y sin intervención del analista.^{98, 99}

Las técnicas en flujo mejoran los análisis de rutina, ya que proporcionan medidas exactas, precisas y rápidas con un mínimo manejo de la muestra, además de reducir tanto el volumen de muestra, como el consumo de reactivos en comparación con los métodos discretos.¹⁰⁰ La introducción de muestra y de reactivos en los sistemas en flujo se realiza a través de bombas peristálticas o de pistón las cuales pueden ser programadas para la adición de un volumen específico de muestra y reactivos, así como el caudal, lo que permite una frecuencia de muestreo elevada, a la vez que le confiere a las técnicas en flujo una gran versatilidad.

2.2.1. Análisis por inyección en flujo (FIA)

La técnica fue propuesta en 1975 por J. Ruzicka y E.H. Hansen,¹⁰¹ y supuso un gran avance en el campo de la química analítica debido a su facilidad de implementación, posibilidad de automatización y bajo costo.⁹⁸

La técnica FIA se basa en la inyección de un volumen definido de muestra dentro de una corriente continua no segmentada de un líquido portador (**Figura 3**). El sistema FIA se basa en la combinación de tres principios: inyección de muestra, dispersión controlada de la muestra inyectada y sincronización reproducible de su movimiento desde el punto de inyección hasta el interior del detector.¹⁰²

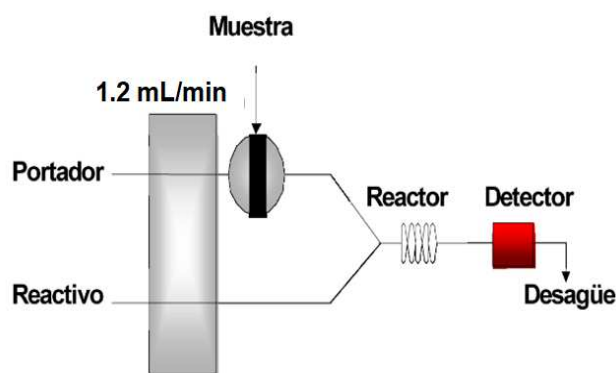


Figura 3. Configuración de un sistema FIA simple de doble canal.

Sin embargo, el flujo continuo de los sistemas FIA conlleva a un alto consumo de muestra y reactivos. Además, el uso de reactivos corrosivos y solventes orgánicos hace que los tubos usados en las bombas peristálticas tengan una vida útil corta.

2.2.2. Análisis por inyección secuencial (SIA)

Fue propuesto en 1990 por J. Ruzicka y G. Marshall como una alternativa al FIA. Se basa en la aspiración secuencial de volúmenes precisos de muestra y reactivos a través de diferentes canales que los conducen a un bucle de carga, para posteriormente ser enviados al detector (**Figura 4**).

El sistema consta de una válvula de selección cuyo puerto central está conectado con una bomba de pistón bidireccional. El canal central se puede conectar a su vez con cada uno de los puertos periféricos, los cuales están conectados a los recipientes que contienen los reactivos y la muestra, así como al detector.^{98, 103}

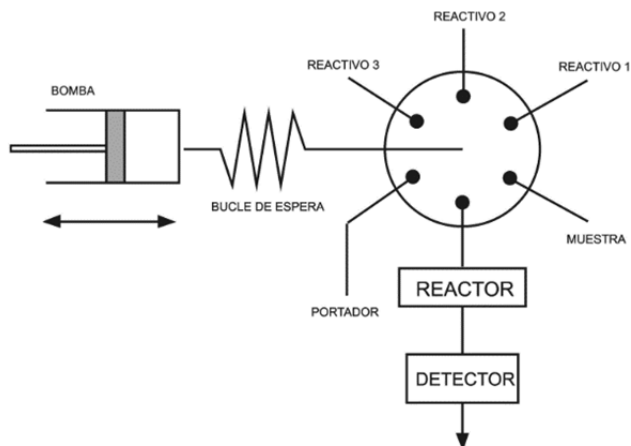


Figura 4. Representación esquemática de un sistema SIA.

La principal desventaja del SIA respecto al FIA es la menor frecuencia de análisis y muestreo, que ha sido estimada en un 60 % menor. Esto es atribuido al modo secuencial de la técnica SIA, mientras que en FIA el manejo de los reactivos se lleva a cabo en paralelo.

2.2.3. Análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA)

Es una técnica de análisis en flujo introducida en 1999 por Cerdà. Se desarrolló con el objetivo de combinar las ventajas del análisis por inyección en flujo (FIA) y el análisis por inyección secuencial (SIA).¹⁰⁴

El elemento básico de un sistema MSFIA es una bureta automática de valoración convencional acoplada a un motor paso a paso que impulsa simultáneamente el émbolo de cuatro jeringas. De esta manera se consigue abaratar el sistema evitando el uso de 4 buretas independientes en paralelo (**Figura 5**).¹⁰⁵ El motor paso a paso impulsa una barra metálica sobre la cual se encuentran fijos los émbolos de las jeringas y a la cabeza de cada una de éstas se dispone de una válvula solenoide de conmutación rápida. Como es evidente, el movimiento del motor impulsa simultáneamente el émbolo de las jeringas trabajando en modo multicanal como en el caso de las bombas peristálticas utilizadas en el FIA, pero evitando el uso de sus frágiles tuberías.

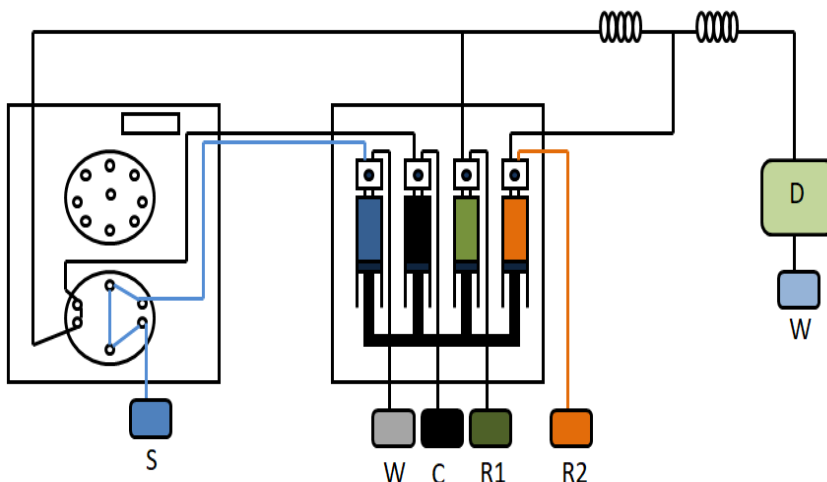


Figura 5. Bureta multijeringa utilizada en MSFIA. S: muestra, W: desagüe, C: carrier, R1 y R2: reactivos, D: detector.

Este sistema tiene múltiples ventajas como son que consigue una elevada frecuencia de muestreo debido a que la adición de muestra y reactivos se hace en paralelo, gran robustez y bajo consumo de muestra y reactivos.⁹⁹

2.3. Redes metalo-orgánicas (MOF)

Las redes metalo-orgánicas (MOF) son materiales cristalinos basados en la coordinación de iones metálicos con ligandos orgánicos, formando redes porosas extendidas.^{79, 85, 86, 106} Los MOF son una clase nueva de materiales porosos que posee características interesantes tales como su elevada superficie específica y porosidad, alta cristalinidad y un alto contenido de metales que pueden actuar como centros activos.^{27, 76, 77} Los MOF han sido ampliamente estudiados como materiales para catálisis, almacenamiento y separación de gases, y más recientemente, se ha iniciado la investigación sobre su uso en aplicaciones analíticas.⁷⁸⁻⁸¹

Los MOF típicamente se obtienen a partir de disoluciones del ligando y una sal del ión metálico.^{107, 108} Sin embargo, la síntesis de MOF a partir de la conversión de óxidos metálicos sólidos es de interés creciente.¹⁰⁹⁻¹¹¹ En este último caso, la conversión parcial o total del precursor metálico depende de las condiciones de síntesis, pudiéndose obtener MOF puros o materiales híbridos que contienen parte del óxido metálico precursor sin reaccionar. Estos materiales contienen así el mismo metal en dos formas diferentes. Un ejemplo representativo es la conversión de nanopartículas de ZnO en redes zeolíticas imidazoladas-8 (ZIF-8) donde el ligando orgánico (2-metilimidazol) reacciona con el óxido metálico formando una estructura cristalina porosa (**Figura 6**). La cantidad final de nanopartículas de ZnO presentes en los

crisales de ZIF-8 depende de la relación inicial de óxido metálico: ligando,¹⁰⁹ así como de la adición de alquilaminas, que actúan como moduladores a la mezcla de síntesis.

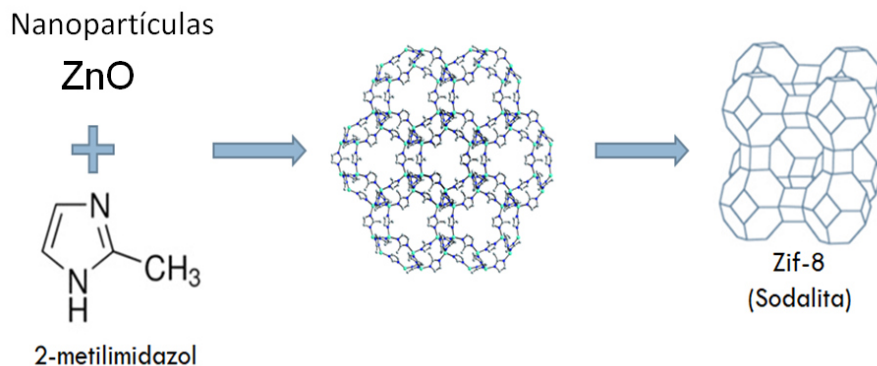


Figura 6. Representación esquemática de la síntesis de cristales de ZIF-8.

2.4. Extracción asistida por microondas

En los últimos años el uso de la tecnología de microondas para la preparación de muestras ha sido ampliamente utilizado para la extracción de analitos en diferentes matrices ambientales, alimentos y muestras biológicas.¹¹² Las razones de la gran difusión de la tecnología de microondas se relacionan con sus claras ventajas sobre las tecnologías más tradicionales, como son la mayor reproducibilidad de los procedimientos que hacen uso de la misma o la utilización de volúmenes menores de solventes, lo que la hace más amigable con el medio ambiente y procedimientos más reproducibles.⁴⁷

La extracción asistida por microondas (MAE) puede ser utilizada en análisis de rutina reduciendo el tiempo de extracción y la cantidad de solvente utilizado. La MAE se basa en la irradiación de las muestras con microondas que provoca el movimiento de las moléculas por migración de iones y rotación de dipolos lo que contribuyen a un incremento de la temperatura facilitando la difusión de compuestos desde la matriz al disolvente. La radiación de microondas está formada por la combinación de campos eléctricos y magnéticos (**Figura 7**). El campo eléctrico trasfiere energía en forma de calor a la sustancia con la que dicha radiación entra en contacto y de tal forma las moléculas vibran, se mueven u oscilan rápidamente. La radiación por microondas calienta solamente la fase líquida, mientras que los vapores no absorben energía de microondas. La temperatura de la fase de vapor es por lo tanto inferior a la temperatura de la fase líquida y se da la condensación de vapor en las paredes de los vasos.¹¹³

Las microondas son ondas de radio de alta frecuencia (campos de radiofrecuencia) e igual que la radiación visible, son parte del espectro electromagnético en el rango de frecuencia de

0.3 a 300 GHz, que corresponde a longitudes de onda de 1 mm a 1 m.¹¹⁴ 2.45 GHz es la frecuencia típica de las microondas utilizadas como método de extracción, debido a que solamente a esta frecuencia ocurre el calentamiento del agente extractante, lo que permite que la extracción de los analitos sea óptima.¹¹⁵

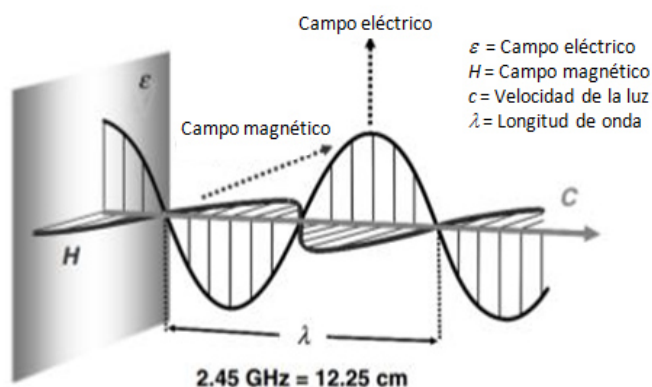


Figura 7. Representación de la propagación de una onda electromagnética.

Los componentes principales de los equipos de MAE (**Figura 8**) disponibles comercialmente son: (a) el magnetrón, que es el generador de las microondas, (b) la guía de microondas, que se utiliza para propagar las microondas desde la fuente hasta la cavidad del microondas, (c) el aplicador, que es una cavidad cerrada donde se colocan las muestras y (d) el dispersor, que se encarga de dispersar las microondas aleatoriamente dentro del aplicador.¹¹⁵

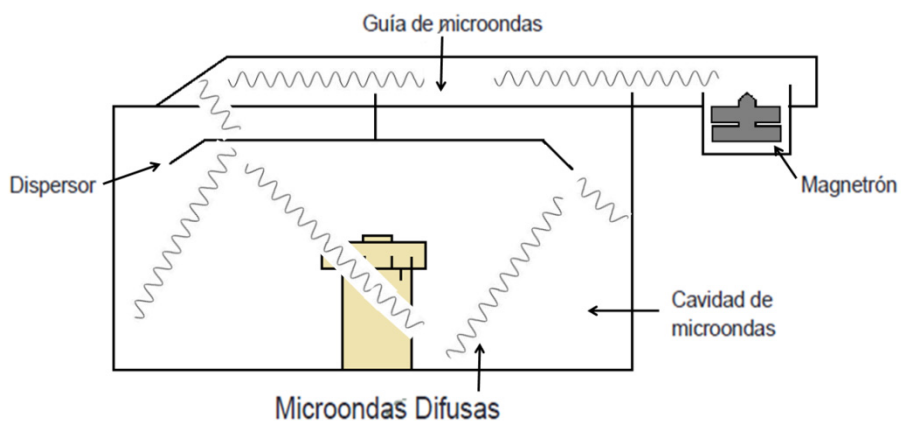


Figura 8. Componentes de un equipo de microondas.

2.5. Procesos Avanzados de Oxidación

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes. La mayoría de estos procesos se fundamenta principalmente en la generación del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Esta especie es un potente agente oxidante no selectivo, que actúa destruyendo la materia orgánica presente en disolución, de esta manera es posible aplicar este tipo de procesos a la remediación y detoxificación de agua, generalmente en pequeña o mediana escala.

Entre los PAO cabe destacar la fotocatalisis heterogénea¹¹⁶ que se basa en la excitación de un semiconductor, normalmente el dióxido de titanio (TiO_2), mediante el uso de radiación de mayor o igual energía que la banda de energía prohibida (E_g) del catalizador, lo que promueve que un electrón (e^-) de la banda de valencia del TiO_2 sea promovido a la banda de conducción. Los huecos formados en la banda de valencia (h^+) pueden oxidar moléculas de agua adsorbidas o grupos hidróxido presentes en la superficie del catalizador, que generando radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), especies altamente oxidantes que permiten la degradación de compuestos adsorbidos en la superficie del mismo. Por otra parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), los que a su vez, generan más radicales hidroxilos. En la **Figura 9** se muestra un esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea descrito.^{89, 117} El fotocatalizador ideal debe cumplir con las siguientes propiedades: ser fotoactivo e inerte biológica y químicamente, de bajo costo y no tóxico.¹¹⁸

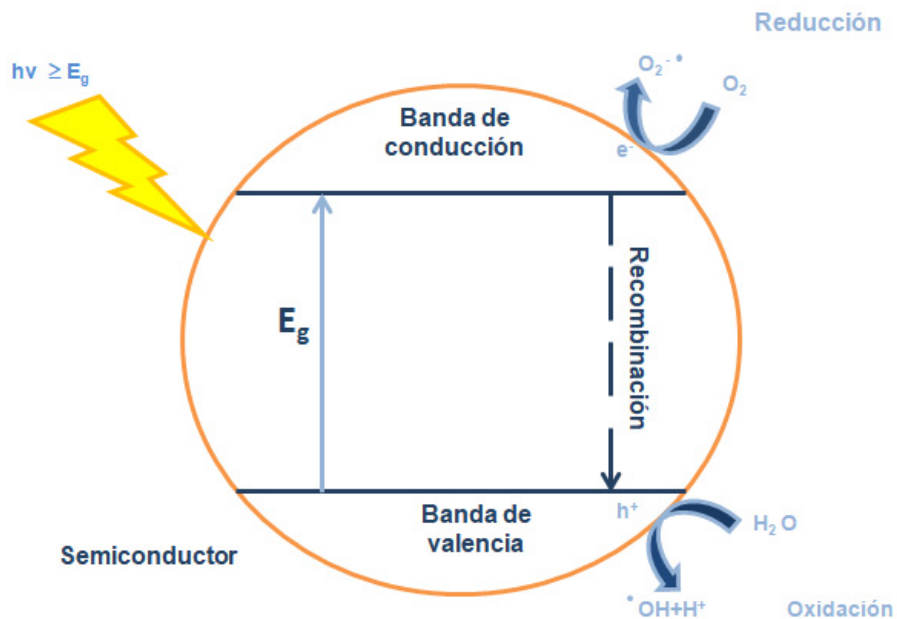


Figura 9. Representación esquemática del proceso de fotocatalisis heterogénea.

Uno de los semiconductores más prometedores hasta el momento para su uso como fotocatalizador es el TiO_2 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) que ha demostrado ser eficiente para el tratamiento de contaminantes recalcitrantes como los ftalatos en matrices acuosas.^{119, 120} Sin embargo, es bien sabido que la actividad de un catalizador depende del método de síntesis. El TiO_2 se puede obtener haciendo uso de diferentes procedimientos de síntesis. Entre ellos, el método sol-gel es una alternativa a otros procesos convencionales que se basa en la hidrólisis y polimerización a baja temperatura de alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, lo que permite la síntesis de fases metaestables de óxido. Entre las principales ventajas del método sol-gel se encuentran la homogeneidad y alta pureza de los productos obtenidos. Adicionalmente, el proceso sol-gel permite un buen control del tamaño y forma de las partículas que facilita la obtención de materiales nanoestructurados con diversas aplicaciones.^{121, 122}

Hay varios factores que influyen directamente en la eficiencia global del proceso fotocatalítico en un fotorreactor. Entre los factores más importantes se incluyen la carga de fotocatalizador, el aumento de la carga del catalizador generalmente incrementa la velocidad de la degradación fotocatalítica, debido al incremento en el área superficial del catalizador disponible para la adsorción y la degradación. Por otra parte, la composición y las características del catalizador. La velocidad de reacción es fuertemente dependiente de las propiedades fisicoquímicas tanto del catalizador como del contaminante, debido a que las moléculas orgánicas forman varios intermediarios antes de la mineralización total lo cual modifica la afinidad de éstas hacia el catalizador en comparación a la molécula original. Otro factor a tener en cuenta es la intensidad de la luz utilizada. La excitación de la superficie del TiO_2 por un flujo radiante de fotones ($\lambda < 400 \text{ nm}$) ocurre a intensidades de luz bajas, sin embargo, el incremento en la intensidad de la luz es esencial para asegurar que la superficie del fotocatalizador esté apropiadamente irradiada. En cuanto al pH de la disolución, éste tiene también un papel crítico en el tratamiento fotocatalítico de contaminantes orgánicos, debido a que este modifica la carga de la superficie del TiO_2 (punto de carga cero), la posición de las bandas de valencia y conducción, y puede interferir en la formación de radicales hidroxilo. Por otro lado, el suministro de oxígeno tiene un papel fundamental en la formación de las especies reactivas y la estabilización de intermediarios. En el caso de la temperatura de reacción, la descomposición fotocatalítica de compuestos orgánicos usualmente puede ocurrir sin necesidad de incrementar la temperatura de las muestras, sin embargo, se ha observado un incremento en la velocidad de degradación cuando se mantiene la temperatura en un rango entre 20 y 80 °C.¹²³⁻¹²⁷

Los estudios de aplicación de la fotocatalisis heterogénea se basan principalmente en tratamientos por lotes empleando el catalizador sólido en suspensión, por lo que el control analítico adecuado a menudo lleva mucho tiempo, ya que es necesario recolectar un número considerable de muestras en momentos fijos durante la evolución del proceso. Por lo tanto hay una creciente necesidad de la monitorización de la degradación de contaminantes en tiempo real, utilizando procedimientos simples, efectivos y de bajo costo. En este sentido, las

técnicas de análisis en flujo se han convertido en herramientas muy útiles para el seguimiento on-line de la degradación.^{94, 95}

3. Antecedentes

3.1. Extracción de PAE de polímeros

Para determinar la presencia de PAE en matrices poliméricas, es necesaria la implementación de una etapa de extracción antes del análisis, siendo esta es etapa una parte crucial en el proceso de determinación de este tipo de sustancias mediante el usos de técnicas cromatográficas,³⁹ ya que durante esta etapa, los PAE son separados de la matriz donde se encuentran. Se han desarrollado varios procedimientos para la extracción de estos compuestos orgánicos por UAE, Soxhlet y MAE.

Otero *et al.* extrajeron los PAE presentes en botellas de PET mediante UAE. Para ello cortaron las botellas en pequeños trozos y colocaron 200 mg de cada muestra en un recipiente de vidrio con 10 mL de diclorometano a los que se aplicaron ultrasonidos a 60 °C durante 10 min. El diclorometano, recuperado tras este tratamiento, fue llevado a sequedad para posteriormente reconstituir el residuo sólido resultante en 500 µL de ciclohexano. La evaluación de la recuperación del método se llevó a cabo analizando muestras fortificadas por GC-MS, reportando porcentajes de recuperación de 103.8 % para el DMP, 105.8 % para el DEP, 110.9 % para el DBP y 112.1 % para el DEHP.¹⁴

Kim *et al.* realizaron la extracción de PAE en muestras de PVC. Para ello, el PVC se cortó en pequeños trozos de 2 mm², tras lo cual, se colocaron 500 mg de muestra en un cartucho de celulosa para extracción, al que se le agregó 120 mL de n-hexano y se puso en reflujo durante 6 h. Los extractos fueron concentrados hasta 10 mL utilizando un rotavapor y después diluidos con 50 mL de n-hexano. La evaluación de la recuperación del método se llevó a cabo analizando muestras fortificadas por GC-MS reportando porcentajes de recuperación de 101 % para el DBP y 104 % para el DEHP.¹²⁸

Cano *et al.* realizaron la extracción asistida por microondas de compuestos de la familia de adipatos y PAE en muestras de PVC, utilizando metanol como solvente. Colocaron 0.5 g de muestra y 25 mL de solvente en un vial de teflón, fijando la temperatura de extracción a 120 °C y el tiempo a 10 min. La evaluación de la recuperación del procedimiento se llevó a cabo analizando muestras fortificadas por GC-FID reportando porcentajes de recuperación de 103 % para el DEHP.⁴⁴

En relación a la extracción asistida por ultrasonidos y haciendo uso del Soxhlet es importante mencionar que estos métodos requieren del uso de solventes no polares, además de

presentar baja repetibilidad y reproducibilidad. En cambio la MAE es un procedimiento sencillo y rápido, reportándose porcentajes de extracción mayores en comparación con otros procedimientos de extracción convencionales, que requiere de cortos tiempos de extracción y emplea menores volúmenes de disolventes. Una ventaja adicional de esta técnica de extracción es que pueden utilizar solventes polares que son menos tóxicos y compatibles con la LC de fase reversa. De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, la MAE no ha sido aplicada para la extracción de PAE en PET, por lo que en este trabajo se implementó un método de extracción asistido por microondas para determinar el contenido en PAE en muestras de PET.

3.2. Estudios relacionados con la metodología de preconcentración de PAE

Dado que los PAE se encuentran a bajas concentraciones en bebidas, es necesario el desarrollo de técnicas analíticas sensibles para la cuantificación de estos analitos en este tipo de matrices. Una manera de aumentar la sensibilidad del análisis es incluir una etapa de pretratamiento de la muestra previa al mismo para extraer y concentrar los PAE. Se han aplicado diferentes métodos de preparación de la muestra; tales como LLE, SPE, SPME y LPME.

Zaater *et al.* utilizaron la LLE, haciendo uso de una mezcla de cloruro de metileno-éter de petróleo (20:80, v/v) como extractante para la preconcentración de PAE en muestras de agua embotellada. Se tomó una alícuota de 500 mL de muestra y se realizó una doble extracción con 40 mL de la mezcla de disolvente. Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio anhidro, y fueron llevados hasta sequedad utilizando una corriente de N₂. El residuo fue reconstituido en metanol con trifenilfosfato como estándar interno (1 mg L⁻¹) y analizado por LC-UV. El factor de preconcentración fue de 1666, reportando límites de detección de 0.20, 0.13, 0.12 y 0.14 µg L⁻¹ para el DMP, el DEP, el DBP y el DEHP, respectivamente.³⁸

Jara *et al.* preconcentraron PAE en muestras de agua de río mediante SPE utilizando columnas C18 (500 mg, 6 mL). La columna de extracción fue activada con diclorometano (6 mL) y metanol (6 mL), y finalmente, lavada con agua (6 mL). Los analitos fueron eluidos con una mezcla de metanol/diclorometano (1:1; v/v, 2x2.5 mL). El eluyente se evaporó hasta un volumen final de 0.5 mL y se le agregó agua/etanol hasta alcanzar una concentración de agua 10-20 % (v/v). La disolución fue analizada por LC-UV, alcanzando un factor de preconcentración de 2000 y límites de detección de 0.05 y 0.1 µg L⁻¹ para el DBP y el DEHP, respectivamente.¹²⁹

Xu *et al.* preconcentraron PAE en muestras de agua mineral mediante LPME dinámica utilizando una microjeringa de 10 µL. Para ello tomaron 2 µL de n-hexano como extractante que pusieron en contacto con 8 µL de muestra durante 9 s y realizaron esta operación 30

veces consecutivas. El disolvente con los extractos fue analizado por GC-MS, obteniéndose LOD de 4.30, 0.66 y 0.43 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el DMP, el DEP y el DBP, respectivamente.⁵⁸

Psillakis *et al.* extrajeron DEP, DBP y DEHP de muestras de agua mineral mediante SPME. Para ello utilizaron fibras de polidimetilsiloxano/divinilbenceno que pusieron en contacto con 5 mL de muestra en agitación durante 20 min. La fibra posteriormente retirada y colocada en el inyector del cromatógrafo de gases para la desorción de los analitos, alcanzando LOD de 0.01 $\mu\text{g L}^{-1}$ para los tres PAE analizados.⁵⁷

De entre las técnicas de extracción mencionadas y para las que se han dado algunos ejemplos, la más comúnmente aplicada es la LLE utilizando diferentes agentes extractantes, como diclorometano o cloruro de metileno:éter de petróleo, entre otros. Sin embargo, esta técnica requiere del uso de grandes volúmenes de solventes y tiempos largos de preparación de muestras. Otra metodología de preparación de este tipo de muestras comúnmente utilizada es la SPE utilizando diferentes adsorbentes como columnas C18. Sin embargo este proceso se realiza normalmente de manera manual, por lo que en el presente trabajo se propuso una metodología de preconcentración y análisis de PAE basada en la SPE, comparando la eficiencia de extracción de tres membranas de fase reversa con diferentes grupos sustituyentes como son C18, SDB-XC y SDB-RPS, pero llevada a cabo de manera automatizada mediante el uso de un sistema SIA acoplado a LC-UV, para así disminuir los tiempos de análisis y el consumo de muestra y reactivos.

3.3. Estudios relacionados con la metodología de separación cromatográfica

Zaater *et al.* realizaron la determinación de PAE en muestras de agua mineral embotellada utilizando LC-UV. Para ello usaron una columna no polar LaChrom ODS2 C8 y un volumen de inyección de muestra de 50 μL . La fase móvil estaba constituida por acetonitrilo:agua (36:64, v/v) con un 1 % de metanol y un caudal de 1 mL min^{-1} . La detección se realizó a 235 nm y se reportaron límites de detección de 0.20, 0.13, 0.12 y 0.14 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el DMP, el DEP, el DBP y el DEHP, respectivamente, con un tiempo de análisis de 29 min.³⁸

Fan *et al.* realizaron el análisis de PAE en bebidas alcohólicas mediante LC acoplado a un detector de matriz de diodos (LC-DAD). La separación se realizó en una columna Waters Xterra C18. El volumen inyectado fue de 20 μL y la longitud de onda de detección 240 nm. Se utilizó como fase móvil metanol:agua a un caudal de 1 mL min^{-1} . El gradiente de elución se programó de la siguiente manera: 64 % metanol inicialmente con incremento lineal hasta el 74 % durante 10 min, después hasta el 82 % durante 4 min y finalmente hasta el 88 % durante 9 min. El tiempo total de análisis fue de 35 min. Se alcanzaron límites de detección de 2.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el DBP y 2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el DEHP.³²

Liu *et al.* analizaron algunos PAE en muestras de agua de río mediante LC-DAD equipado con una columna C8. Para ello utilizaron dos fases móviles, la primera fue una disolución acuosa al 5 % de acetonitrilo (A) y la segunda, acetonitrilo al 100 % (B). La elución fue programada por gradiente de la siguiente manera: inicialmente 70-30 % (A:B) hasta llegar a 0-100 % (A:B) de 0 a 15 min con un caudal de 1 mL min⁻¹ y un volumen de inyección de 20 µL. La longitud de onda de análisis fue de 254 nm con un tiempo total de análisis de 30 min. Se obtuvieron límites de detección de 0.18 µg L⁻¹ para el DMP, 0.24 µg L⁻¹ para el DEP y 0.12 µg L⁻¹ para el DBP.²⁷

De acuerdo a los trabajos descritos anteriormente se puede observar que la LC es una técnica analítica ampliamente utilizada para la determinación de este tipo de compuestos de baja polaridad empleando detectores UV, por lo que en este trabajo se propuso la implementación de una metodología de separación utilizando LC de fase reversa con detección UV.

3.4. Estudios relacionados con el análisis de migración de PAE de plásticos

Jeddi *et al.* realizaron un estudio de migración en botellas de 500 mL de PET para almacenar agua. Las botellas fueron almacenadas a 40 °C durante 50 días, tras lo que encontraron concentraciones migradas de 0.303 y 0.917 µg L⁻¹ para DBP y DEHP y concluyeron que la migración se ve afectada principalmente por el incremento de la temperatura.⁷²

Keresztes *et al.* evaluaron la migración de PAE (DBP y DEHP) contenidos en botellas de PET para almacenar agua mineral, para lo que utilizaron botellas de 0.5 L de agua mineral, almacenándolas durante 1283 días a 22 °C. Trascurrido este tiempo y mediante análisis por GC-MS, encontraron concentraciones migradas de 0.1 y 3.2 µg L⁻¹ para el DBP y el DEHP, respectivamente. Los autores concluyeron que parámetros como el pH y la temperatura son los principales factores que afectan la migración de esta clase de compuestos.⁵³

Xu *et al.* realizaron un estudio de migración de PAE presentes en botellas de plástico para almacenar agua mineral variando las condiciones de almacenamiento como la temperatura y tiempo de contacto. Las concentraciones de PAE (DMP, DEP, DBP y DEHP) migradas en muestras almacenadas durante dos meses a 20 °C fueron de entre 7.5 y 28 µg L⁻¹. Los autores concluyeron que la velocidad de migración de los PAE hacia las bebidas depende no solo del carácter lipofílico de los alimentos, sino también de la estructura de la molécula de PAE, observando una mayor migración a altas temperaturas y mayores tiempos de contacto.⁷¹

Según las conclusiones a las que llegaron en los trabajos revisados anteriormente, la migración de PAE presentes en matrices poliméricas hacia las bebidas se ve afectada por diferentes factores tales como la temperatura y el tiempo de almacenamiento, por lo que es de suma importancia la determinación del grado de migración. Sin embargo, en los trabajos

publicados hasta el momento emplean condiciones de migración que no están basados en una normativa como las estipuladas por la UE, lo que hace difícil hacer una comparación de los resultados obtenidos para los diversos estudios. Por este motivo, en este trabajo se propuso la determinación del grado de migración de las especies de PAE presentes en botellas de PET hacia el agua contenida en ellas basada en el procedimiento descrito por la norma reguladora 89/109/CEE de la Unión Europea que establece las bases necesarias para la verificación de la migración de los constituyentes de los materiales plásticos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios y bebidas.¹³⁰

3.5. Estudios relacionados con la aplicación de ZIF-8 como adsorbente de contaminantes orgánicos

Jiang *et al.* sintetizaron nanocristales de ZIF-8 a partir de la mezcla de una disolución de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1.173 g) en 80 mL de metanol y otra de 2-metilimidazol (2.595 g) en 80 mL de metanol, que dejaron en agitación a temperatura ambiente durante 1 h. El material resultante lo utilizaron en suspensión para la recuperación benzotriazoles de una disolución acuosa, alcanzando un porcentaje de recuperación del 99 % después de 5 min de contacto, lo que les llevó a concluir que el ZIF-8 tiene una gran capacidad de adsorción, demostrando además la reusabilidad del mismo.⁷⁹

Maya *et al.* sintetizaron nanocristales de ZIF-8 a partir de la mezcla de dos disoluciones, una de 2-metilimidazol (810.6 mg) en 50 mL de metanol, a la que agregaron n-butilamina (0.975 mL) con el fin de modificar el tamaño de cristal, y otra de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (734.4 mg) en 50 mL del mismo disolvente. La disolución resultante se dejó a temperatura ambiente y sin agitación durante 24 h. El material así obtenido se aplicó dispersándolo en una mezcla de solventes (diclorometano:metanol) para preconcentrar algunos PAE (DMP, DEP, DBP y DEHP) presentes en una disolución acuosa mediante LLE, alcanzando factores de enriquecimiento entre de entre el 150 y el 250, dependiendo del PAE.¹³¹

Ghani *et al.* prepararon discos de extracción utilizando 150 mg de MOF (UiO-66) y 1 g de una mezcla de N-N-dimetilformamida (DMF)/ polifluoruro de vinilideno (PVDF) (7.5 % m/m PVDF) que actuaba como aglutinante. La mezcla fue tratada con ultrasonidos durante 15 min, posteriormente dispersada en 5 mL de acetona y llevada nuevamente a ultrasonido durante otros 15 min. Una vez evaporada la acetona en corriente de nitrógeno, la dispersión resultante se vertió en una caja Petri de vidrio (50 mm D.I.) que se colocó en una estufa a 70 °C durante 1 h para eliminación del solvente. Las películas obtenidas fueron utilizadas como adsorbentes para SPE. Las membranas obtenidas fueron aplicadas para la preconcentración de una mezcla de fenoles en disolución acuosa, alcanzando factores de enriquecimiento entre 12 y 20.⁸⁶

Aunque el uso de MOF como materiales para la extracción de contaminantes ya se ha descrito en diversas ocasiones, como ponen de manifiesto los ejemplos anteriores, no se han encontrado estudios sobre la elaboración de membranas a partir de carbonos de ZIF-8 con porosidad jerarquizada y su aplicación para la extracción en fase sólida de ftalatos presentes en matrices acuosas. Por lo que, en el presente trabajo se propuso la obtención de cristales de ZIF-8 a partir de nanopartículas de óxido de zinc y su posterior carbonización, para la obtención de carbonos con porosidad jerarquizada, y su aplicación en formato membrana para la extracción de PAE de matrices acuosas.

3.6. Estudios relacionados con la degradación fotocatalítica de PAE en agua

Ma *et al.* utilizaron nanotubos de dióxido de titanio dopados con platino metálico y óxido de indio para la degradación de DEP contenido en agua. Como fuente de radiación utilizaron un simulador solar con una intensidad de irradiación de 0.1 W cm^{-2} y un rango de radiación de 320 a 680 nm. La reacción de fotocatalisis se llevó a cabo en un fotorreactor de cuarzo de 63 mm de diámetro. La suspensión contenía 100 mg del catalizador (nanotubos de $\text{Pt/In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) y 100 mL de una disolución acuosa de DEP (10 mg L^{-1}), que fue previamente mantenida en agitación en la oscuridad durante 60 min para establecer el equilibrio de adsorción/desorción. Los cambios en la concentración del DEP fueron monitorizados mediante HPLC-UV, obteniéndose un porcentaje de degradación del DEP del 99.8 % después de 45 min de irradiación solar simulada.⁹⁰

Anandan *et al.* degradaron DEHP mediante fotocatalisis heterogénea, utilizando nanopartículas de $\text{N}_x\text{-TiO}_2$ bajo radiación visible, combinada con un tratamiento de ozonización. Se utilizó un reactor de borosilicato de 500 mL. La degradación se llevó a cabo a condiciones atmosféricas ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizando 200 mL de una disolución acuosa de DEHP de 195 mg L^{-1} a la que se le agregaron 200 mg de catalizador. La mezcla se agitó durante 20 min en la oscuridad y posteriormente se irradió con una lámpara de xenón durante 60 min. Los cambios en la concentración del DEHP fueron monitorizados mediante un equipo de HPLC-UV, alcanzando un porcentaje de degradación cercano al 100 %.⁹¹

Jing *et al.* utilizaron un fotorreactor de 1 L de capacidad para la degradación de DMP en agua a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), usando como fuente de irradiación utilizaron una lámpara UV de longitud de onda de 365 nm. Para ello, se introdujo en el reactor 1 L de disolución de DMP (10 mg L^{-1}) a pH 5.5 al que se le agregó 1 g de catalizador (TiO_2) preparado mediante síntesis hidrotermal. Para incrementar el porcentaje de la degradación del DMP se utilizó además un caudal de O_3 de 50 mg h^{-1} . La concentración de DMP durante la reacción de degradación fue determinada usando HPLC-UV. Después de 60 min de tratamiento se obtuvieron porcentajes de degradación cercanos al 100 % y de mineralización de 90 %.⁹²

Xu *et al.* realizaron la degradación fotocatalítica de butilbencilftalato (BBP) utilizando un reactor de cuarzo de 200 mL de capacidad, en el que se introdujeron 150 mL de una disolución de BBP (1 mg L^{-1}) a pH 7 y 2 g L^{-1} de catalizador (TiO_2 Degussa P25). La suspensión a $24 \text{ }^\circ\text{C}$ y agitada a una velocidad de 80 rpm, se mantuvo en la obscuridad durante 30 min para ser posteriormente irradiada durante 120 min haciendo uso de una lámpara UV de longitud de onda de 350 nm. Las concentraciones de BBP durante el proceso de degradación fueron determinadas mediante GC-MS, alcanzándose un porcentaje de degradación del 80 % y de mineralización del 65 %.⁹³

Según los resultados descritos, el catalizador más utilizado para la degradación de este tipo de compuestos de manera individual en concentraciones de entre $1\text{-}195 \text{ mg L}^{-1}$ es el TiO_2 dopado con metales de transición (Pt, In, entre otros.) o dopados con no metales (N), utilizando como fuente de radiación lámparas UV y simuladores solares. En estas condiciones se observaron porcentaje de degradación altos (80-100 %), mientras que el mayor porcentaje de mineralización alcanzado (90 %) fue para la degradación de DMP después de 60 min de reacción combinado de fotocatalisis heterogénea y ozonización. Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente trabajo se propuso la implementación de un proceso fotocatalítico automatizado para la degradación de DMP y DEP en mezcla, acoplado el fotorreactor al sistema de detección LC-UV mediante un sistema SIA, y utilizando como fuente de radiación una lámpara UV-Vis y tres tipos diferentes de fotocatalizadores: TiO_2 Hombikat, TiO_2 Degussa P25 y TiO_2 sintetizado por vía sol-gel asistida por microondas.

4. Aportación científica

La determinación de la concentración y migración de PAE (DMP, DEP, DBP y DEHP) en botellas de PET para almacenar agua, la preparación de membranas para la extracción de estos PAE y la degradación de esta mezcla de compuestos mediante fotocatalisis heterogénea empleando radiación UV.

5. Hipótesis

Los PAE en botellas de PET migran hacia el agua contenida en ellas alcanzando concentraciones mayores al límite permitido para agua potable, se pueden extraer mediante el uso de membranas comerciales, así como de carbones derivados de redes metalo-orgánicas tipo ZIF-8 y degradar completamente por fotocatalisis heterogénea.

6. Objetivo general

Determinar el contenido y la migración de los PAE (DMP, DEP, DBP y DEHP) de las botellas de PET para almacenar agua, extraerlos mediante el uso de membranas comerciales, así como de carbones derivados de redes metalo-orgánicas tipo ZIF-8 y degradarlos completamente por fotocátalisis heterogénea.

6.1. Objetivos específicos

1. Desarrollar una metodología para la determinación de PAE por cromatografía de líquidos de alta resolución con detección UV.
2. Desarrollar un proceso de preconcentración mediante SPE automatizado con el uso de un sistema SIA acoplado a LC para la determinación de los PAE en muestras de agua.
3. Determinar el contenido y la migración de los PAE en agua embotellada de diversas marcas comerciales, mediante el sistema on-line SPE/LC-UV.
4. Sintetizar y caracterizar cristales de ZIF-8 y llevar a cabo su posterior conversión a carbones de porosidad jerarquizada para su aplicación en la extracción de ftalatos en agua.
5. Establecer una metodología de extracción asistida por microondas, para la determinación del contenido de PAE en botellas de PET.
6. Determinar el contenido de los PAE en botellas de PET para almacenar agua potable de diversas marcas comerciales, mediante la extracción asistida por microondas y el sistema LC-UV desarrollado.
7. Degradar bajo radiación UV la mezcla de PAE utilizando diferentes catalizadores a base de TiO_2 como son TiO_2 Hombikat, TiO_2 Degussa P25 y TiO_2 sintetizado por vía sol-gel, realizando el seguimiento de la degradación de forma automatizada acoplado el fotoreactor al sistema de detección LC-UV.

7. Materiales y métodos

7.1. Materiales

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y las disoluciones fueron preparadas con agua de grado HPLC ($1.5 \mu\text{S cm}^{-1}$).

En las **Tablas 2 y 3** se muestran los reactivos y los equipos utilizados, respectivamente en el presente trabajo.

Tabla 2. Reactivos.

Reactivo	Marca	Pureza (%)
DMP	Sigma Aldrich	99.5%
DEP	Sigma Aldrich	99.5%
DBP	Sigma Aldrich	99.6%
DEHP	Sigma Aldrich	99.7%
Acetonitrilo	DEQ	99.9%
Metanol	Sigma Aldrich	99.9%
Ácido clorhídrico	Karal	36.5%
Acetona	Scharlau	99.8 %
N-N-dimetilformamida	Scharlau	99.5 %
N-butilamina	Sigma Aldrich	99%
Nanopartículas de óxido de zinc	Sigma Aldrich	40%
Fluoruro de polivinilideno	Sigma Aldrich	
2 metilimidazol	Acros Organics	99%
N-octilamina	Acros Organics	99%
Agua grado HPLC	Sigma Aldrich	
TiO ₂ Degussa P25	Aeroxide	99.6%
TiO ₂ Hombikat	Sachtkeben	99 %

Tabla 3. Materiales y equipos.

Instrumento	Marca	Especificaciones
Espectrofotómetro UV/Vis	Varian	Cary 50 Scan
HPLC	BFRL	SY8100
Bureta multijeringa	CRISON	Multi-Burette 4S
Módulo de selección	CRISON	Multi-Burette 4S
Fuente de emisión UV	Analytical Instrument Systems, Inc.	DT 1000 CE
Detector	Ocean Optics	USB 2000
Columna	Agela Technologies	RP C18 (250 x 4.6 mm, 5 μm)
Columna	Phenomenex	Luna C8 (100 x 4.6 mm, 3 μm)
Fritas	Supelco Analytical	Fritas de polietileno 6 mL
Membrana	3M Empore	C18, 47mm

Membrana	3M Empore	(SDB-RPS) Poliestireno divinilbenceno sulfonado, 47 mm
Membrana	3M Empore	(SDB-XC) Poliestireno divinilbenceno, 47 mm
Baño termostático con agitación recíproca	Thermo Scientific	Precision
Microondas	CEM	Mars 6
Vasos de teflón	Xpress	75 mL
Membranas de nylon	GVS Life Sciences	25 mm, 0,45 mm
Difractómetro de rayos X	Siemens	D5000
Microscopio electrónico de barrido	Hitachi	S-3400N
Microscopio electrónico de transmisión	Hitachi	ABS
Equipo de fisisorción de nitrógeno	Micromeritics	TriStar II
TGA	TA instruments	SDT 2960
DSC	TA instruments	DSC 2920
Potencial Zeta	Malvern	Zetasizer
Espectrofotómetro UV con reflectancia difusa	Carry	300 Bio
Analizador de TOC	Analitik jena	Multi N/C 20100s

7.2. Métodos

7.2.1. Factores que influyen en la separación cromatográfica de PAE

a) Longitud de onda de máxima absorción

Para determinar la longitud de onda de máxima absorción se obtuvo el espectro de absorción de una disolución de cada uno de los cuatro PAE de concentración conocida (10 mg L^{-1}) en el intervalo de 200 a 400 nm con un espectrofotómetro UV-Vis Cary 50.

b) Fase móvil

Para determinar la composición de la fase móvil con la que obtener la mejor resolución y eficiencia se evaluaron diferentes parámetros como el efecto del tipo y porcentaje de modificador orgánico utilizado.

Para determinar la composición de modificador orgánico se realizaron mezclas binarias con una concentración de 10 mg L^{-1} de cada uno de los analitos separados según su polaridad. La primera mezcla estaba formada por el DMP y el DEP y la segunda mezcla estuvo formada por el DBP y el DEHP. Para la primera mezcla acuosa se evaluó la adición de un 70 a un 85 % de acetonitrilo y para la segunda de 90 a 100 % del mismo modificador, con un tiempo de análisis de 6 min para la primera mezcla y de 15 a 30 min para la segunda, inyectando $300 \mu\text{L}$ de muestra.

Ya seleccionada la composición de la fase móvil para cada una de las mezclas, se llevó a cabo el análisis en modo gradiente de una mezcla de 10 mg L^{-1} de cada uno de los cuatro PAE, con un volumen de inyección de $300 \mu\text{L}$ y un tiempo total de análisis de 21 min.

Una vez seleccionado el gradiente de elución, se evaluó el efecto del modificador orgánico en la separación cromatográfica, comparando la resolución y la eficiencia obtenida utilizando metanol en lugar de acetonitrilo, usando las condiciones cromatográficas seleccionadas.

c) Tipo de soporte en cromatografía de fase reversa

Con el fin de reducir los tiempos de análisis, así como mejorar tanto la resolución como la eficiencia en la separación de los PAE, se evaluó el efecto del tipo de soporte en la separación cromatográfica por fase reversa. Para ello, se utilizó una columna C8 variando la concentración de modificador orgánico de la fase móvil, iniciando con una concentración de entre el 60 y el 75 % de acetonitrilo y finalizando con un 100 % del mismo, resultando ser los tiempos de análisis de entre 20 y 25 min. Una vez seleccionadas las mejores condiciones, se compararon los resultados obtenidos utilizando una columna C8 con los obtenidos al usar una columna C18.

Determinadas las condiciones de trabajo, se construyeron las curvas de calibración para cada uno de los analitos. Se preparó una disolución stock de 200 mg L^{-1} de cada uno de los PAE, en agua HPLC al 100 % para el DMP, en CH_3CN al 6 % para el DEP, en CH_3CN al 12 % para el DBP y en 100 % CH_3CN para el DEHP. A partir de estas disoluciones se preparó una mezcla de los cuatro PAE con una concentración de 100 mg L^{-1} de cada uno de los PAE, que, a su vez, fue utilizada para preparar las disoluciones necesarias para obtener los diferentes puntos de la curva de calibración en el intervalo de 0.3 a 10 mg L^{-1} .

7.2.2. Implementación del sistema on-line SPE/LC-UV

El sistema SIA utilizado para la automatización de la SPE se muestra en la **Figura 10**. Dicho sistema consta de una bomba de pistón multijeringa de velocidad programable, que se utiliza como conductor del líquido y que está equipada con una jeringa bidireccional de alta precisión de 5 mL. La jeringa está conectada al puerto central de una válvula de selección de 8 puertos mediante la cual se pueden recolectar o dispensar los diferentes reactivos usados durante la etapa de preconcentración. La posición 5 de la válvula de selección está conectada a la unidad de preconcentración, que consiste en un cilindro de poliéter éter cetona (PEEK) con una cavidad cónica central de 1.1 cm de diámetro interno, en cuya cavidad central se colocan los discos de extracción de 1 cm de diámetro para hacer pasar la disolución a preconcentrar a través de ellos. Con el fin de evitar la deformación de la membrana, se coloca junto a ésta una frita de polietileno de 20 μm de diámetro de poro.

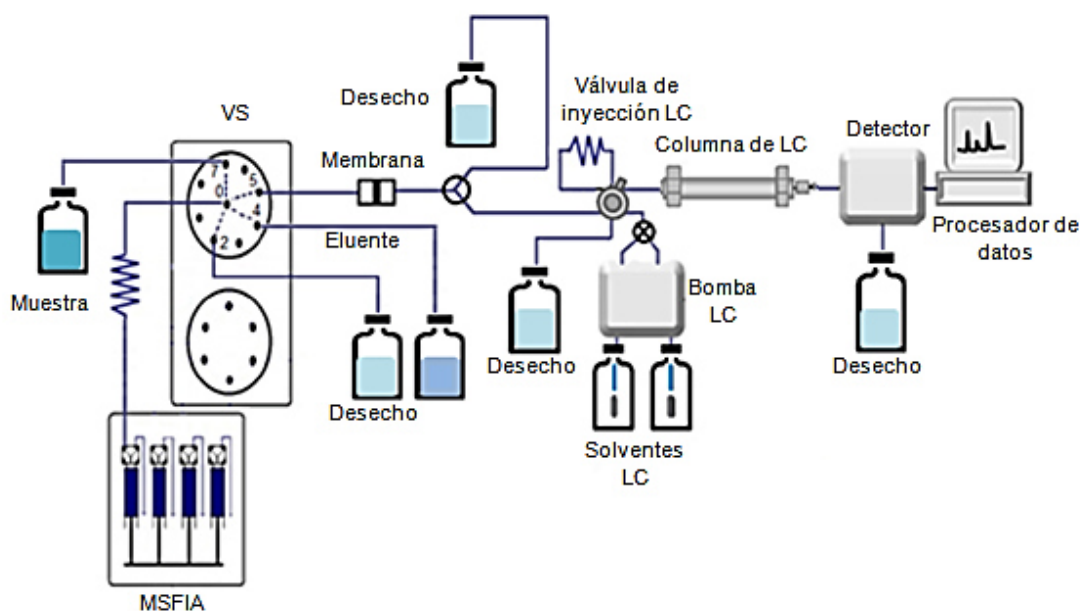


Figura 10. Sistema on-line SPE/LC-UV para la determinación de PAE en agua.

7.2.3. Extracción en fase sólida de PAE mediante el sistema SPE/LC-UV

Para la determinación de PAE provenientes de la migración del plástico hacia el agua se realizó una extracción en fase sólida automatizada mediante el uso de un sistema SIA. Para el desarrollo de esta etapa se prefirió el uso de membranas como alternativa a las columnas empacadas para evitar sobrepresión dentro del sistema. Se evaluó el efecto de diferentes parámetros en la eficiencia de la extracción como el tipo de membrana, el activador de la membrana, el volumen y caudal de activación, el volumen y caudal de elución, y, finalmente, el volumen y caudal de la muestra.

a) Tipo de membrana

Se evaluaron tres tipos de membranas de fase reversa con diferentes grupos sustituyentes, una membrana C18 (compuesta de partículas de gel de sílice modificadas con cadenas C18), una membrana SDB-XC (formada por partículas de poli(estirenodivinilbenceno)) y una membrana de SDB-RPS (compuesta por partículas de poli(estirenodivinilbenceno) modificadas con grupos de ácido sulfónico), todas ellas de 1 cm de diámetro. Las membranas fueron activadas con 5 mL de CH₃CN, y utilizadas para preconcentrar 2 mL de una mezcla de los cuatro PAE con una concentración de 0.5 mg L⁻¹ de cada PAE, usando como eluyente 1 mL de CH₃CN con un caudal de 0.5 mL min⁻¹. Una vez seleccionada la membrana, se estudió el efecto de la composición del activador, comparando el uso de metanol con respecto al acetonitrilo, así como del volumen (3, 5 y 10 mL) y del caudal (0.5, 0.75 y 1.0 mL min⁻¹) del mismo que se debía utilizar para lograr una correcta activación de la membrana, a fin de alcanzar la mayor recuperación de los cuatro PAE. Todas estas pruebas se realizaron comparando la recuperación de los analitos obtenida al variar de cada uno de los parámetros mencionados.

b) Volumen y caudal de eluyente

Utilizando CH₃CN como eluyente, se estudió el efecto de la variación del volumen (en el intervalo de 0.5 a 1 mL) y el caudal (en el intervalo de 0.5 a 1 mL min⁻¹) de elución sobre la recuperación de los cuatro analitos, con el objeto de obtener el mayor factor de preconcentración haciéndose uso del menor volumen posible de eluyente.

c) Volumen y caudal de muestra

Finalmente, se evaluó el volumen máximo de muestra que se podía preconcentrar, así como el caudal al que se debía pasar para tener la mayor recuperación posible de los analitos, para lo cual se varió el volumen en el intervalo de 10 a 20 mL, y el caudal entre 0.5 y 1 mL min⁻¹.

Evaluados cada uno de los parámetros descritos se construyeron las curvas de calibración para cada uno de los analitos haciendo uso del sistema on-line SPE/LC-UV, puesto a punto. Para ello se preparó una disolución de 1000 µg L⁻¹ de cada uno de los cuatro PAE que, a su vez, fue utilizada para preparar las disoluciones necesarias para obtener los diferentes puntos de la curva de calibración en el intervalo de 15 a 100 µg L⁻¹.

7.2.4. Evaluación de migración de PAE provenientes del PET

Se aplicó el sistema on-line SPE/LC-UV para determinar el grado de migración de los PAE presentes en botellas de PET usadas para almacenar agua de diferentes marcas comerciales. El estudio de migración se basó en las directivas 82/711/EEC y 85/572/EEC de la Unión

Europea,^{73, 74} que establece las bases necesarias para la verificación de la migración de los compuestos de los materiales plásticos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios.

Las botellas de agua fueron compradas aleatoriamente en diferentes supermercados de la zona metropolitana de Monterrey (México). Los requisitos para que éstas fueran elegibles: que fueran botellas elaboradas con PET, que el volumen que contenían estuviera en un rango de 400 a 750 mL y que su fecha de caducidad no estuviera cerca de vencer. Una vez obtenidas las muestras, el agua fue almacenada a 4 °C en frascos ámbar para su posterior análisis, mientras que las botellas fueron secadas y cortadas en pequeños cuadros de 1 cm² aproximadamente. Se pesaron 5 g del plástico de cada una de las botellas y se colocaron en frascos de vidrio previamente etiquetados a los cuales se les añadió 50 mL de agua de grado HPLC. Las muestras fueron agitadas a 100 rpm en un baño termostático lo que permitió que existiera un contacto adecuado entre las muestras y el agua, durante 10 días a 40 °C. Pasados los 10 días se separó el plástico del agua y las muestras de agua se almacenaron en frascos ámbar a 4 °C para su posterior análisis.

7.2.5. Síntesis, caracterización y aplicación de los materiales híbridos ZIF-8/ZnO y sus carbones derivados

El ZIF-8 se preparó mezclando 16 g de una disolución de 2-metilimidazol en metanol (25 % en peso) con 4 g de la dispersión de nanopartículas de ZnO (40 % en peso en metanol). La mezcla así obtenida se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. El sólido blanco resultante se separó por centrifugación, se lavó tres veces con metanol limpio y se secó a 60 °C.

Para modular la conversión de ZnO a ZIF-8, se añadieron dos aminas diferentes (n-butilamina (BA) y octilamina (OA)) a una concentración del 2.5 % a la disolución de 2-metilimidazol. Las condiciones de síntesis fueron idénticas a las de la preparación del ZIF-8 en ausencia de aminas. Los materiales así obtenidos se identificaron como ZIF-8-BA y ZIF-8-OA, respectivamente.

a) Preparación de los carbones de porosidad jerarquizada

Los cristales porosos de ZIF-8/ZnO se carbonizaron en un horno tubular bajo un caudal de nitrógeno. Para ello, los materiales precursores fueron calentados desde temperatura ambiente hasta 120 °C a una velocidad de 1 °C min⁻¹, se mantuvieron a dicha temperatura durante 15 min, tras lo que se calentaron hasta 800 °C a una velocidad de 3 °C min⁻¹, para, finalmente, mantenerlos a dicha temperatura durante 150 min. Los carbones resultantes se identificaron como CZIF-8, CZIF-8-BA y CZIF-8-OA.

Para la eliminación de las nanopartículas de ZnO remanentes en los carbones obtenidos, estos fueron tratados con HCl 1 M. A 500 mg de carbón se le agregaron 100 mL de la disolución de HCl 1 M, manteniendo la mezcla así obtenida en agitación durante 24 h. Trascurrido este tiempo, los carbones se recuperaron por centrifugación, se lavaron minuciosamente con agua hasta llegar a pH neutro y se secaron a 60 °C durante 24 h. Los materiales así obtenidos fueron identificados como ECZIF-8, ECZIF-8-BA y ECZIF-8-OA.

b) Caracterización de materiales

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales preparados se obtuvieron haciendo uso de un difractómetro Siemens D5000 equipado con un anticátodo de cobre (radiación $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) en un intervalo de 2θ de 3 a 80° y con un tamaño de paso de 0.02°. La morfología de las partículas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) para lo que se utilizó un microscopio Hitachi S-3400N operado a 15 kV y un microscopio Hitachi ABS operado a 100 kV, respectivamente. La caracterización textural de los materiales preparados se llevó a cabo mediante el análisis de las correspondientes isoterma de adsorción-desorción de gas nitrógeno a 77 K que se obtuvieron utilizando un analizador Micromeritics Tristar II 3020. Antes de llevar a cabo la adsorción de nitrógeno, las muestras fueron previamente degasificadas a 423 K durante 6 h. El área superficial y la porosidad fueron calculadas mediante el método BET y el método Barret Joyner Halenda (BJH). El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en un equipo SDT 2960 de TA, calentando la muestra en aires desde 25 hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C min⁻¹.

c) Fabricación de membranas poliméricas a partir de los carbones de porosidad jerárquica.

Las membranas se prepararon utilizando polifluoruro de vinilideno (PVDF) como polímero aglutinante, mediante adaptación del procedimiento descrito por Denny & Cohen.¹³² Para ello se dispersaron 150 mg de carbón en 5 mL de acetona. La dispersión así obtenida se llevó al ultrasonidos durante 30 min, tras lo cual, se le añadió 1 g de una disolución de PVDF/DMF (7.5 % en peso de PVDF) y se sometió a ultrasonidos durante otros 30 min más. A continuación, se evaporó la acetona bajo un flujo suave de gas nitrógeno, obteniéndose una dispersión concentrada de ECZIF-8/PVDF en DMF. Dicha dispersión fue utilizada para recubrir 3 membranas de nylon (25 mm de diámetro, 0.45 μm de tamaño de poro) colocadas sobre una placa de Petri que fueron posteriormente calentadas en una estufa a 75 °C durante 1 h. Finalmente, las membranas obtenidas se lavaron con metanol para eliminar cualquier partícula no retenida y se secaron a temperatura ambiente.

d) Procedimiento de extracción de contaminantes usando las membranas preparadas

La extracción del contaminante se llevó a cabo haciendo uso de un sistema de filtración al vacío (**Figura 11**). El primer paso fue el acondicionamiento del disco de extracción con 10 mL de metanol, a lo que siguió un lavado con 10 mL de agua, con el fin de eliminar cualquier remanente de solvente y evitar que la membrana se seque. A continuación, se hizo pasar a través de la membrana un volumen total de 100 mL de muestra dividido en 5 fracciones de 20 mL cada una. La cantidad de PAE no retenidos se cuantificó de la fracción acuosa filtrada mediante HPLC.



Figura 11. Sistema de filtración para la extracción de ftalatos usando membranas ECZIF/polímero.

7.2.6. Extracción de PAE asistida por microondas

Para la extracción de ftalatos del PET, se implementó una metodología de extracción asistida por microondas haciendo uso de un horno Mars 6 (CEM). Para ello, se colocaron 0.5 g de muestra en vasos de Teflón de 75 mL para digestión (Xpress) y se utilizaron 5 mL de acetonitrilo como agente extractante.

Con el fin de mejorar el contacto entre las muestras y el agente extractante, éstas fueron cortadas uniformemente en pequeños cuadrados (0.5 cm^2). A continuación se pesaron 0.5 g de PET y se colocaron en los viales de extracción, a los que se agregó 5 mL de una disolución acuosa de acetonitrilo (de concentración variable), que fueron posteriormente introducidos en el microondas y tratados a temperatura y durante tiempos de extracción diferentes (**Tabla 4**). Concluida la extracción, las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente dentro de los viales de extracción con el fin de evitar pérdidas por evaporación del solvente. Una vez enfriadas las muestras, éstas fueron almacenadas en frascos ámbar de vidrio, separando el PET del disolvente. Cada una de las muestras fue sometida al proceso de extracción por triplicado y por cada corrida del microondas se colocaron dos blancos.

A fin de encontrar las condiciones óptimas de extracción se utilizó un diseño de experimentos Box-Behnken y gráficos de superficie de respuesta para encontrar las condiciones óptimas de extracción. Se realizó un diseño de 3 factores (**Tabla 4**), donde los factores fueron temperatura de extracción, porcentaje de acetonitrilo y tiempo de extracción. Los niveles del diseño de experimentos fueron seleccionados con base en trabajos publicados en la literatura en los que se aplicaba MAE para la extracción de PAE en diferentes matrices.^{44, 50-52}

Se realizó un análisis de regresión múltiple y un análisis de varianza (ANOVA) usando un diagrama de Pareto para ajustar el modelo matemático utilizando un software estadístico (Design Expert 7.0.0, Stat-Ease Inc.). El modelado se inició con un modelo cuadrático incluyendo términos lineales, cuadráticos y sus interacciones.

Los términos significativos en el modelo fueron encontrados mediante el análisis de varianza (ANOVA) y la significancia se juzgó por el valor del estadístico F calculado a partir de los datos experimentales. Los datos experimentales fueron evaluados con varios análisis estadísticos descriptivos tales como el valor de p , el valor de F , los grados de libertad, la suma de cuadrados, la suma media de cuadrados, y el coeficiente de determinación. Después de ajustar los datos a los modelos, se utilizaron para trazar las gráficas de superficie de respuesta.

Tabla 4. Diseño de experimentos Box-Behnken para extracción asistida por microondas

Factores	Niveles		
Temperatura (°C)	100	120	140
Acetonitrilo (%)	70	85	100
Tiempo (min)	20	25	30

7.2.6.1. Caracterización de muestras de PET

a) Espectroscopia de infrarrojo

La identificación de la presencia de PAE en las muestras de PET se llevó a cabo mediante espectroscopia de infrarrojo haciendo uso de un equipo FT-IR PerkinElmer modelo Spectrum One con dispositivo de ATR (reflectancia total atenuada). Para ello se cortaron 2 cm² de cada una de las muestras de PET, se colocaron en la plataforma del ATR, y se registraron los correspondientes espectros en el intervalo de 4000 a 550 cm⁻¹.

b) Análisis térmico

Para el análisis termogravimétrico (TG) se utilizó un equipo TA Instruments modelo SDT 2960. Cada una de las muestras de PET fue cortada finamente y almacenada para su posterior análisis. Entre 12 y 15 mg de muestra se colocaron en un crisol de alúmina y se calentaron desde temperatura ambiente y hasta 900 °C a una velocidad de 10 °C min⁻¹ bajo un caudal constante de gas nitrógeno (50 mL min⁻¹).

En el caso de la calorimetría diferencial del barrido (DSC) se utilizó un equipo TA Instruments modelo DSC 2920. Para este análisis las muestras de PET fueron cortadas en círculos de 0.6 cm de diámetro, pesadas y colocadas en crisoles de aluminio sellados a presión y calentadas en un flujo de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 300 °C a una velocidad de 10 °C min⁻¹, bajo un caudal de nitrógeno (50 mL min⁻¹). Como referencia se utilizó uno de los crisoles sin muestra.

c) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se determinó el espesor de las muestras de PET (cortadas en porciones aproximadamente de 0.5 cm²) mediante SEM utilizando un microscopio Hitachi modelo S-3400N operado a 15 kV.

7.2.7. Degradación fotocatalítica de PAE

Para la degradación fotocatalítica de los PAE (DMP y DEP), haciendo uso de radiación UV-Vis, se utilizó un sistema SIA acoplado al reactor fotocatalítico para realizar el seguimiento de la degradación on-line. Se comparó la actividad fotocatalítica del TiO₂ Hombikat, TiO₂ Degussa P25 y TiO₂ sintetizado por vía sol-gel asistida por microondas.¹³³ Los estudios de degradación se llevaron a cabo sobre una disolución en mezcla de los dos PAE (DMP y DEP) de 5 mg L⁻¹ de cada uno de ellos. La muestra se iluminó durante 4 h con una lámpara de halogenuros metálicos UV-visible de Philips (25 W) que emite radiación policromática de 300 a 700 nm siendo el máximo en el rango de longitud de onda 340-380 nm y 540-620 nm. Para determinar las condiciones óptimas de degradación se llevó a cabo un diseño de experimentos factorial fraccionado de 3 factores: la cantidad de catalizador, el tipo de catalizador y el pH de la disolución (**Tabla 5**).

Tabla 5. Diseño de experimentos factorial para la evaluación de la degradación fotocatalítica de PAE bajo radiación UV-Vis.

Factores	Niveles		
Tipo de catalizador	Sol-gel	Degussa P25	Hombikat
Cantidad de catalizador (g L ⁻¹)	0.5	1	1.5
pH	4	7	10

El sistema SIA para la monitorización on-line de la degradación fotocatalítica de DMP y DEP estaba compuesto por una bomba de jeringa (SIA) y una válvula de selección multiposición de 8 puertos. El sistema SIA se acopló al reactor fotocatalítico (reactor de vidrio Pyrex de 250 mL y una lámpara UV-Vis) y a un filtro a través de la válvula de selección de múltiples posiciones. Se preparó una disolución acuosa de DMP y DEP en mezcla con una concentración inicial de 5 mg L^{-1} cada uno de ellos, a diferentes valores de pH (4, 7 y 10), que se ajustaron con disoluciones acuosas diluidas de HCl y NaOH, y a la que se añadió en una cantidad variable de entre 0.5 , 1.0 y 1.5 mg L^{-1} . Las suspensiones así obtenidas se equilibraron en la oscuridad durante 1 h antes de ser irradiadas para propiciar el equilibrio de adsorción-desorción. Se tomaron 2.5 mL de muestra del reactor de manera automática, a intervalos de tiempo regulares de 30 min que tras ser filtradas a través de filtros de jeringas de teflón de $0.45 \mu\text{m}$ para eliminar las posibles partículas de TiO_2 fueron finalmente analizadas mediante HPLC haciendo uso de un cromatógrafo acoplado al sistema antes descrito.

7.2.7.1. Montaje del reactor fotocatalítico/SIA

El sistema SIA utilizado para la automatización para el seguimiento de la reacción fotocatalítica se muestra en la **Figura 12**, este consiste en una bomba de pistón multijeringa de velocidad programable, utilizada como conductor del líquido. La bomba está equipada con una jeringa bidireccional de alta precisión de 5 mL, la cual está conectada al puerto central de una válvula de selección de 8 puertos y es responsable del cambio de posición para recolectar o dispensar tanto las muestras tomadas como el agua utilizada para la limpieza del sistema. La posición 3 de la válvula de selección está conectada al reactor fotocatalítico, y se colocó un filtro de disco de $0.45 \mu\text{m}$ para la eliminación del catalizador en la suspensión. La posición 6 de la válvula de selección está conectada con la válvula de inyección de un sistema de LC-UV, el cual se encarga de la separación de las especies y su posterior detección. El sistema se programó para tomar 2.5 mL de muestras cada 30 min, el primer mililitro de muestra se desechaba a través de la posición off de una válvula conectada al sistema LC-UV, posteriormente se dispensaban 0.5 mL de muestra hacia la válvula de inyección (VI) del LC-UV a través de la posición "on" de la válvula, y el mililitro restante se desechaba de nuevo por la posición "off" de la misma válvula. Finalmente se realiza una etapa de lavado del sistema, tomando 2.5 mL de agua desde la posición "off" del módulo multijeringa y se desechaban a través de la posición "off" de la válvula conectada al sistema LC-UV, con esto se evitaba la contaminación o la dilución de las muestras. Todos los pasos descritos anteriormente (toma de muestra del reactor fotocatalítico y filtración de la muestra) se realizaron a un caudal de 2 y 1 mL min^{-1} para el análisis por LC-UV, con un tiempo total de 11 min por muestra. Después de la toma de la muestra, se programó en el sistema una etapa de lavado, esto con el fin de eliminar cualquier residuo de la muestra anterior.

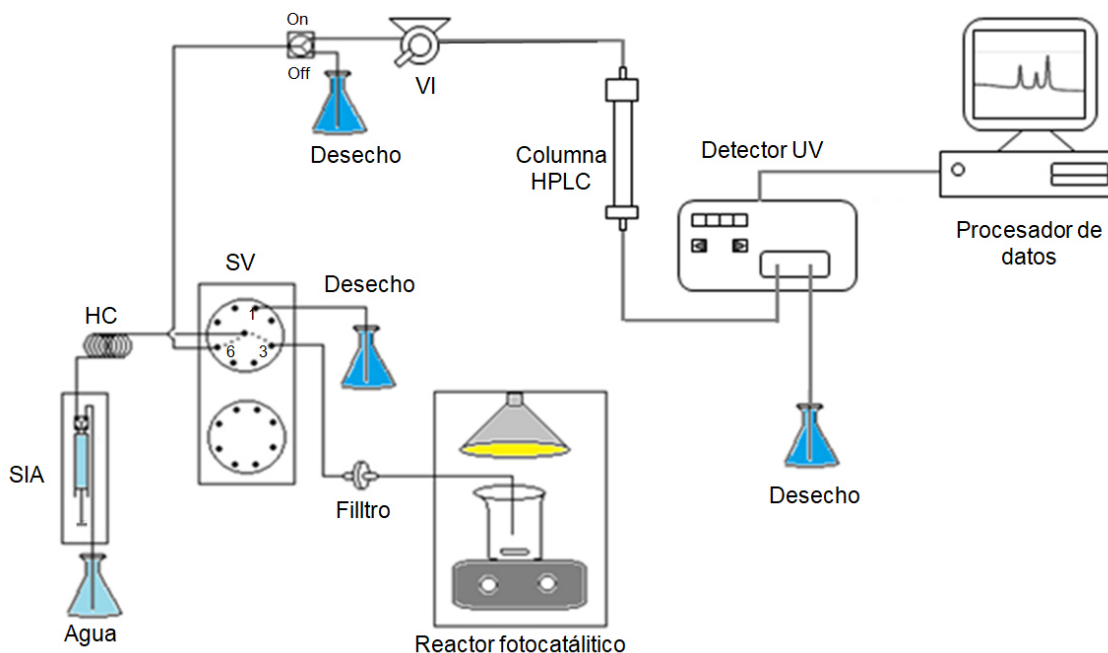


Figura 12. Descripción esquemática del sistema SIA usado para el seguimiento de la degradación de DMP y DEP.

7.2.7.2. Caracterización de fotocatalizadores base TiO_2

Los catalizadores fueron caracterizados estructural, morfológica y texturalmente. La caracterización cristalográfica se llevó a cabo mediante difracción de rayos X para lo que se hizo uso de un difractómetro Siemens D5000 equipado con un anticátodo de cobre (radiación $CuK\alpha$ $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) con un rango de 2θ de 3 a 80° y un tamaño de paso de 0.02° . La morfología fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio Hitachi S-3400N operado a 15 kV . La caracterización textural, determinación de superficie específica y porosidad se llevó a cabo a partir del análisis de las correspondientes isothermas de adsorción-desorción de gas nitrógeno a 77 K que se obtuvieron utilizando un analizador TriStar II. Para ello todas las muestras fueron previamente degasificadas a 423 K durante 6 h . El área superficial y la porosidad fueron calculadas aplicando el método BET y BJH. Los valores de la energía de banda prohibida se determinaron a partir de los espectros de absorción UV-Vis registrados y mediante la función de Kubelka-Munk, en el intervalo de 190 a 800 nm con un espectrofotómetro UV-Vis con reflectancia difusa Carry 300 Bio. Finalmente, para la determinación del potencial zeta se hizo uso de un instrumento Zetasizer Malvern (**Anexo C**).

7.2.7.3. Análisis estadístico

Durante la etapa de degradación, se utilizó un diseño factorial fraccionado de tres niveles con tres réplicas en el punto central para encontrar el efecto de las variables del proceso, así como para identificar las mejores condiciones para el proceso fotocatalítico. Las variables independientes fueron el tipo de catalizador “TC” (Sol-gel, Degussa P25 y Hombikat), la cantidad de catalizador “CC” (0.5, 1 y 1.5 g L⁻¹) y el pH de la disolución (4, 7 y 10). El diseño experimental consistió en 8 experimentos con 3 puntos centrales, lo que hace un total de 11 experimentos. Como respuesta se utilizó el porcentaje de degradación del DMP y DEP a los 150 min de reacción.

Se realizó un análisis de regresión múltiple y un análisis de varianza (ANOVA) para ajustar al modelo matemático utilizando el software Design Expert (Versión 7.0.0, Stat-Ease Inc., EE. UU.). El modelo se ajustó a un modelo cuadrático que incluía los términos lineales y cuadráticos. Los términos significativos del modelo fueron determinados por el ANOVA y la significancia fue juzgada por una prueba *F*. Después de ajustar los datos al modelo, estos se usaron para trazar las gráficas de superficie de respuesta y encontrar las mejores condiciones de degradación.

7.2.7.4. Evaluación de pruebas control en la degradación de PAE

Una vez establecidas las mejores condiciones de degradación se realizaron pruebas control, en dichas condiciones. Para la prueba de adsorción se pusieron en contacto en oscuridad 1.5 g L⁻¹ de catalizador Degussa P25 con una disolución de 10 mg L⁻¹ de la mezcla de ftalatos (5 mg L⁻¹ DMP y 5 mg L⁻¹ DEP) a pH 10 durante 300 min. Para la fotólisis se preparó una disolución de 10 mg L⁻¹ de la mezcla de ftalatos (5 mg L⁻¹ de cada uno) a pH 10, que se mantuvo a oscuras durante 60 min y bajo radiación UV-Vis durante 240 min. Durante ambas pruebas se llevó a cabo el seguimiento a la degradación haciendo uso del sistema on-line HPLC descrito (**Figura 12**).

7.2.7.5. Índice de biodegradabilidad

Existe una correlación definida entre los valores de DBO₅ y DQO bajo ciertas condiciones. El uso de cada uno de estos dos parámetros tienen ventajas y desventajas, y la elección generalmente depende de muchos factores, como la reproducibilidad de las mediciones y el período de tiempo requerido para la realización de las mismas.¹³⁴ Aunque la prueba de DBO₅ ha estado en uso durante más de un siglo, y, en consecuencia, su utilización permanece profundamente arraigada en la práctica, la prueba es claramente deficiente en muchos aspectos en comparación con la prueba de DQO. Así por ejemplo, el análisis de DQO estima la cantidad de materia orgánica en solo tres o cuatro horas, en lugar de los cinco días requeridos por la prueba de DBO₅. Los resultados de DQO suelen ser más altos que los valores DBO₅, y la relación entre ellos varía dependiendo de las características de las

muestras¹³⁵. Esta relación se ha usado comúnmente como un indicador de la capacidad de biodegradación y se le llama índice de biodegradabilidad. Generalmente se considera el punto de corte entre los residuos biodegradables y no biodegradables. Así, la relación DBO₅ a DQO suele ser mayor a 0.5 para muestras altamente biodegradables, entre 0.4 y 0.5 para muestras moderadamente biodegradables, entre 0.2 y 0.4 para muestras poco biodegradables y menor a 0.2 en el caso de muestras no biodegradables.¹³⁶

Para el análisis de la DBO₅ así como de la DQO, se tomaron volúmenes de 25 mL de muestra cada h durante la degradación fotocatalítica que fueron preparados para su análisis el mismo día.

a) Demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno se utiliza como una medida del equivalente de oxígeno del contenido de materia orgánica de una muestra susceptible de oxidación por un oxidante químico. Para la determinación de la DQO se utilizó el método colorimétrico de reflujo cerrado, basado en el método 5220 D del manual de métodos normalizados para el análisis de agua potable y residual. El consumo de oxígeno se midió a 600 nm con un espectrofotómetro UV-Vis, marca Hewlett Packard y modelo 8452 A.

Para la preparación de la curva de calibración, se partió de una disolución patrón de hidrógeno ftalato de potasio (HFP) que tiene una DQO teórica de 1.176 mg O₂ mg⁻¹. 0.531 g de HFP y se llevaron a un volumen de 250 mL agregando agua destilada, obteniéndose una disolución concentrada de DQO de 2500 mg L⁻¹. A partir de esta disolución patrón se elaboraron las correspondientes a los diferentes puntos de la curva con concentraciones de: 0, 6, 12, 36, 100, 250, 500, 700 y 900 mg L⁻¹.

Para preparar la disolución de digestión de dicromato de potasio se mezclaron 0.2456 g de K₂Cr₂O₇, 8.35 mL de H₂SO₄ y 1.66 g de HgSO₄ y se llevaron a un volumen de 50 mL con agua destilada. El reactivo de ácido sulfúrico se preparó añadiendo Ag₂SO₄ en H₂SO₄ concentrado, a una proporción de 5.5 g de Ag₂SO₄/kg de H₂SO₄. La mezcla así obtenida se dejó reposar 2 días para disolver completamente el Ag₂SO₄.

Se colocaron 2.5 mL de cada una de las muestras y estándares en tubos de borosilicato de 16 mm de diámetro, a los que se les agregó 1.5 mL de la disolución de digestión y 3.5 mL del reactivo de H₂SO₄. Los tubos fueron cerrados fuertemente con tapones de rosca y se colocaron en un termoreactor (ECO 25, VELP SCIENTIFICA) precalentado a 150 °C, temperatura a la que se mantuvieron durante 2 h. Transcurrido este tiempo, las muestras se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y se llevaron a analizar en un espectrofotómetro UV-Vis.¹³⁷

b) Demanda biológica de oxígeno (DBO)

La determinación de la DBO mide el oxígeno utilizado, durante un periodo de incubación de 5 días, para la degradación bioquímica de materia orgánica. Para la determinación de la DBO se utilizó un sistema de sensores de DBO (VELP SCIENTIFICA, BOD sensor).

Como inhibidor de nitrificación se utilizó una disolución de alitiourea (50 mg en 100 mL de agua destilada). Como fuente de nutrientes se utilizaron cuatro disoluciones: disolución A: cloruro férrico hexahidratado (0.25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1 L de agua destilada); disolución B: cloruro de calcio anhidro (27.5 g de CaCl_2 en 1 L de agua destilada); disolución C: sulfato de magnesio heptahidratado (22.5 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 1 L de agua destilada); disolución D: tampón de fosfatos (8.5 g de KH_2PO_4 , 33.4 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 21.7 g de K_2HPO_4 , 1 g de NH_4Cl , en 1 L de agua destilada).

Se tomaron 20 mL de cada muestra, se llevaron a un volumen de 400 mL con agua destilada, y se colocaron en botellas ámbar de cristal, ajustándose el pH en un rango de 6.5 a 7.5 con una disolución de H_2SO_4 1 N. A cada muestra se le agregó 1 mL de cada una de las disoluciones antes descritas indicadas, se taparon las botellas que las contenían con un tapón de goma en el que se colocaron 2 g de KOH para la adsorción de CO_2 y finalmente se introdujo el sensor de DBO y se dejaron las muestras en agitación lenta en la oscuridad durante 5 días.¹³⁷

7.2.7.6. Carbono orgánico total (TOC)

El carbono orgánico total corresponde a la cantidad de carbono que forma parte de los compuestos orgánicos presentes en la muestra. Para la determinación del TOC, las moléculas orgánicas deben romperse en moléculas sencillas que puedan medirse de forma cuantitativa. Para la determinación del TOC, 8 mL de cada muestra fueron acidificadas a un pH 2 con una disolución de HCl 1 M, tras lo que se transfirieron a viales de vidrio que se llevaron al analizador de TOC (Multi N/C 20100s de Analytik jena).

7.2.7.7. Identificación de intermediarios de degradación y subproductos

Se utilizó extracción en fase sólida (SPE) con discos de extracción Empore C18 25 mm 3M como técnica de preconcentración y limpieza para determinar los productos intermedios de la reacción fotocatalítica de DMP y DEP. El disco de extracción se acondicionó con 10 mL de una mezcla de diclorometano y acetato de etilo (1:1), 10 mL de metanol y 10 mL de agua destilada. Luego, la muestra se filtró al vacío a través del disco a un caudal de 5 mL min^{-1} . Los compuestos retenidos en el disco fueron eluidos usando 5 x 4 mL de la mezcla de diclorometano/acetato de etilo (1:1). Las fracciones recolectadas fueron evaporadas hasta sequedad con una corriente suave de nitrógeno, se reconstituyeron en 100 μL de la mezcla de disolventes, y finalmente se inyectó 1 μL en el GC-MS en modo splitless. Se utilizó un GC-MS

(5979 inerte XL Mass selective detector, Agilent Technologies) equipado con una columna capilar Agilent HP-5ms (30 m × 0.25 mm id) con las siguientes condiciones cromatográficas: temperatura del inyector 220 °C, programa de temperatura de la columna 40 °C, 40-200 °C (5 °C min⁻¹), 200-210 °C (1 °C min⁻¹), 210-280 °C (20 °C min⁻¹) y 280 °C (3 min). Se usó helio como gas portador a 1.5 ml min⁻¹. La interface se mantuvo a 280 °C.¹³⁸ La adquisición de datos fue en modo scan con un rango de masas de m/z de 45 a 700.

Los subproductos de la reacción de degradación se analizaron por cromatografía de exclusión iónica (IEC). Se extrajo 1 mL de muestra del reactor a intervalos de tiempo regulares (60 min), y se filtró mediante filtros de nylon de 0.45 µm, esto para eliminar las partículas de TiO₂. Los subproductos de degradación se analizaron usando un sistema de HPLC YL9100 con una columna de exclusión de iones (Aminex, 300 mm x 7.8 mm i.d.) y un detector de matriz de diodos UV-Vis (YL9160) a 200 nm. La fase móvil fue 4 mM de H₂SO₄ a un caudal de 0.8 ml min⁻¹. El volumen de inyección fue de 20 µL.

8. Disposición de los residuos generados

Los residuos generados durante la realización del presente proyecto se dispusieron y clasificaron de acuerdo a las características de los mismos. Se utilizaron los recipientes proporcionados por el Departamento de Control y Manejo de Residuos de Laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas, el mismo que se asegura de llevar a cabo las labores pertinentes de almacenaje previo a la disposición final de los residuos.

En el caso del trabajo experimental realizado durante la estancia de investigación en la Universidad de las Islas Baleares, se siguieron los procedimientos de Recogida y Gestión de Residuos Peligrosos establecidos por el Servicio de Prevención de dicha universidad. Según dichos procedimientos, los residuos de laboratorio se clasifican en diversas categorías en función de su naturaleza, peligrosidad y destino final. Se deben identificar todos los envases con una etiqueta donde se reflejen todos los constituyentes que forman parte del residuo. Evitar los nombres genéricos o ambiguos y abreviaturas. Se deben dejar además aproximadamente un 25 % del envase libre para líquidos en botellas con capacidad de 25 L, a fin de evitar fugas durante la retirada y almacenamiento.

9. Resultados y discusión

9.1. Implementación del sistema on-line SPE/LC-UV

Previo al desarrollo del método analítico se determinó la longitud de onda de máxima absorción para los cuatro PAE. Para ello se registró el espectro de absorción UV-Vis de una disolución individual de cada uno de los cuatro PAE de concentración conocida en un intervalo de 200 a 400 nm.

Como se puede observar en la **Figura 13**, la absorción máxima se produce a 230 nm y es debida a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondiente a los enlaces C-C de los anillos aromáticos y a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ correspondientes a los pares de electrones libres de los heteroátomos presentes (oxígeno) en la molécula.¹³⁹

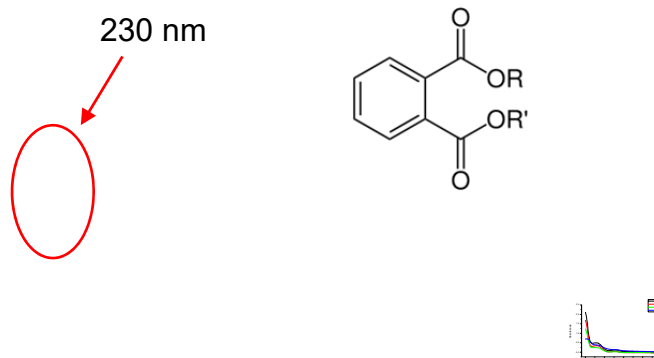


Figura 13. Espectros de absorción UV-Vis de los cuatro PAE analizados (10 mg L^{-1}).

Una vez que se determinó la longitud de onda de máxima absorción para los PAE, se procedió a la evaluación de los parámetros que influyen en la determinación de estos compuestos mediante LC-UV.

Se evaluó, en modo isocrático, el efecto de la fase móvil en la separación cromatográfica de los PAE para lo que se estudió la introducción de diferentes concentraciones de modificador orgánico en la fase móvil. Se empleó como modificador orgánico el acetonitrilo en diferentes proporciones para observar su efecto en el tiempo de retención (t_R) y en la intensidad de la señal en función del área (W) de cada uno de los analitos. Se realizaron dos mezclas binarias de los analitos en función de su polaridad: una formada por los analitos de mayor polaridad (DMP y DEP) y la otra compuesta por los más apolares (DBP y DEHP); en ambas la concentración de cada analito era de 10 mg L^{-1} . En el caso de la primera mezcla se usó como

fase móvil una disolución de acetonitrilo en agua con una concentración que variaba del 70 al 85 %, mientras que en el de la segunda el contenido de acetonitrilo variaba del 90 al 100. El efecto de la concentración de acetonitrilo se presenta en la **Figura 14**, en la que se puede observar que a altas concentraciones de acetonitrilo en la fase móvil se produce la coelución entre el DMP y el DEP (**Figura 14 (a, b)**) debido a que los analitos tienen mayor afinidad por la fase móvil que por la fase estacionaria (E), lo que causa que la interacción entre los analitos y la E sea menor y eluyan en menor tiempo. A medida que se disminuye la cantidad de acetonitrilo se observa una mayor resolución y eficacia en la separación, esto se debe a que la fase móvil al tener carácter más polar tiene menor afinidad por los analitos, lo que hace que estos tengan mayor interacción con la E y necesiten más tiempo para ser eluidos. Teniendo en cuenta lo anterior se seleccionaron como mejores condiciones para la elución de estos dos compuestos, el uso de una 70-75 % de modificador orgánico en la fase móvil **Figura 15 (c, d)**). En el caso de los compuestos más apolares (**Figura 14 (e, f, g)**) se puede observar que cuanto mayor es la concentración de acetonitrilo en la fase móvil menor es el tiempo de retención, por lo que se seleccionó como fase móvil acetonitrilo al 100 % a fin de minimizar en lo posible el tiempo de elución de ambos analitos de la columna (**Figura 14 (e)**).

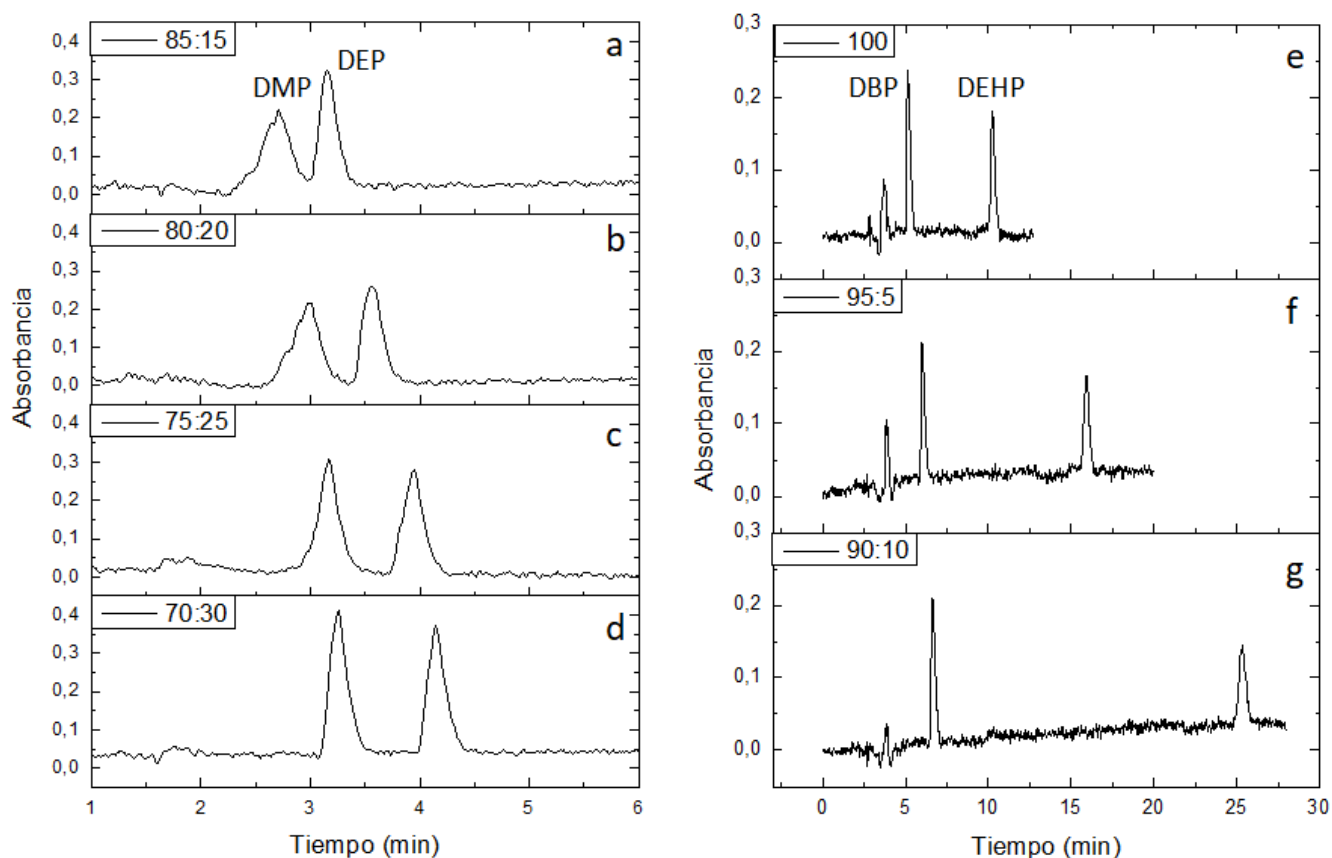


Figura 14. Evaluación del porcentaje de acetonitrilo en la fase móvil para la separación de los PAE (a-d) en estudio. Concentración de PAE 10 mg L^{-1} , caudal de 1 mL min^{-1} y volumen de muestra $300 \text{ }\mu\text{L}$.

A partir de los resultados anteriores, y dada la diferencia de polaridad de los analitos se optó por utilizar elución por gradiente. Se hicieron pruebas variando la composición de la fase móvil constituida por acetonitrilo:agua ($\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$). Se probaron dos gradientes de elución. El primero se programó de la siguiente manera: 0-5.5 min (70/30, v/v); 5.5-19 min (100/0, v/v); 19-21 min (70/30, v/v) mientras que la programación del segundo fue la siguiente: 0-5.5 min (75/25, v/v); 5.5-19 min (100/0, v/v); 19-21 min (75/25, v/v); el último paso se introdujo a fin de que la columna se estabilizara en las condiciones iniciales del análisis. En la **Figura 15** se puede observar que no hay una gran disminución en los tiempos de retención entre iniciar y acabar el gradiente de elución con un 70 % o un 75 % del modificador orgánico, por lo que se optó por seleccionar el uso de un 70 % para reducir el volumen de disolvente utilizado durante el proceso.

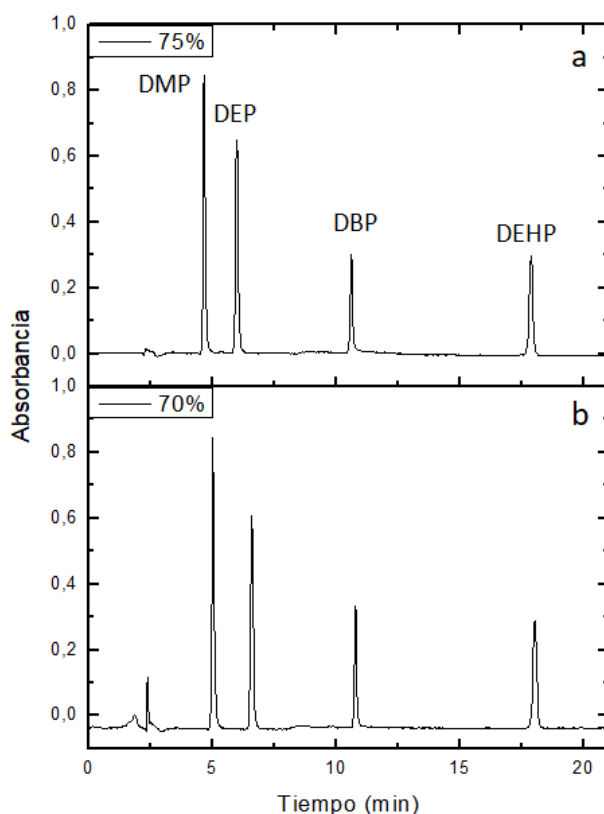


Figura 15. Comparación de la composición de la fase móvil sobre la separación de los PAE en estudio. Gradientes de elución ($\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$): a) 0-5.5 min (75:25, v/v), 5.5-19 min (100:0, v/v), 19-21 min (75:25, v/v); b) 0-5.5 min (70:30, v/v), 5.5-19 min (100:0, v/v), 19-21 min (70:30, v/v). Concentración de PAE: 10 mg L^{-1} , caudal: 1 mL min^{-1} , volumen de muestra: $300 \mu\text{L}$.

Con la finalidad de reducir el tiempo de la separación cromatográfica se evaluó el uso de metanol como modificador orgánico en la separación de los cuatro analitos. Para ello se estudió su efecto sobre la separación, el tiempo de retención y la intensidad de la señal de

cada uno de los analitos en las mismas condiciones de análisis que las utilizadas empleando al acetonitrilo como solvente. En las **Figuras 16 (a)** y **17 (b)** se comparan los cromatogramas obtenidos usando metanol y acetonitrilo, respectivamente. Se puede observar cómo, en el caso del metanol, la línea base es más ruidosa, lo que se puede deber a la formación de burbujas dentro del sistema. Por otra parte, se puede observar también que, en el caso de utilizar metanol como modificador orgánico el cuarto compuesto no alcanza a eluir debido a que el metanol tiene menor fuerza de elución ($\epsilon^\circ=0.95$) en comparación con el acetonitrilo ($\epsilon^\circ=0.65$). En cromatografía de fase reversa la fuerza de elución de la fase móvil aumenta conforme disminuye la fuerza elutrópica (ϵ°). El índice de polaridad del acetonitrilo ($P'=5.8$) es mayor que el del metanol ($P'=5.1$), adicionalmente el acetonitrilo tiene una viscosidad menor (0.35 cP) lo que reduce la presión en la columna.¹³⁹ Debido a todo ello, finalmente, se seleccionó al acetonitrilo como modificador orgánico en la composición de la fase móvil para la separación de los cuatro PAE.

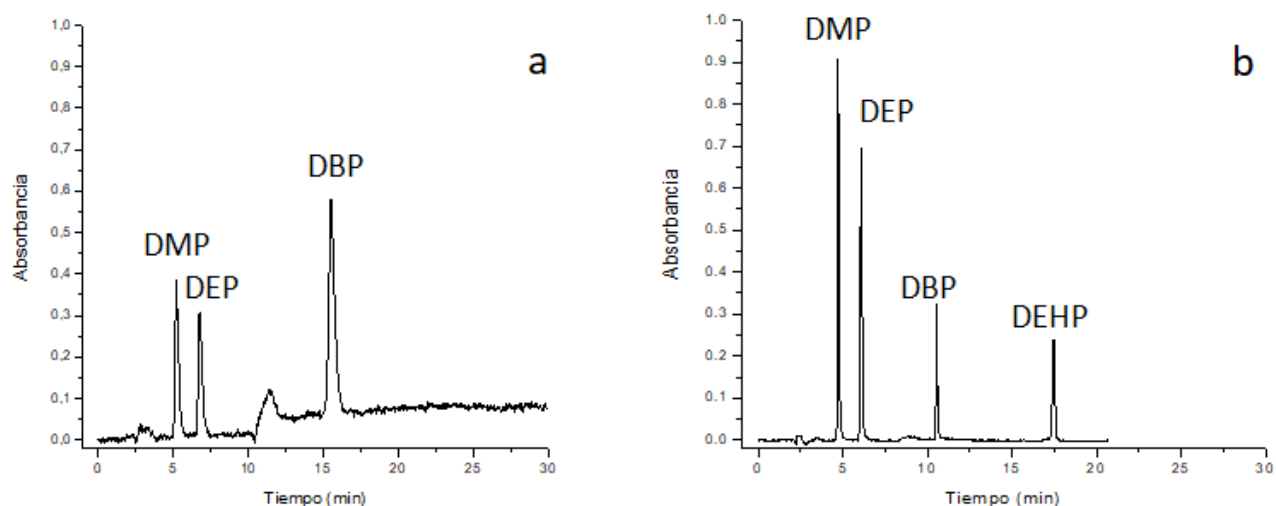


Figura 16. a) Gradiente (CH₃OH:H₂O), 0-5.5 min (70:30, v/v); 5.5-19 min (80:20, v/v); 19-21 min (70:30, v/v); b) Gradiente (CH₃CN: H₂O), 0-5.5 min (70:30, v/v); 5.5-19 min (100:0, v/v); 19-21 min (70:30, v/v). Concentración de PAE: 10 mg L⁻¹, caudal: 1 mL min⁻¹, volumen de muestra: 300 µL.

Con el fin de reducir el tiempo de análisis se evaluó el uso de una columna C8 utilizando las condiciones establecidas en el caso de utilizar la columna C18 (**Figura 17**). Debido a que la cadena carbonada es más corta, en este caso la interacción de los analitos con la E es menor, lo que causó una coelución del DMP y el DEP (**Figura 17 (a, b, c)**) por lo que se optó por disminuir la concentración de modificador orgánico inicial y final de la fase móvil manteniendo el gradiente como se describió anteriormente, en la **Figura 17 (d)** se puede observar que al disminuir el porcentaje de acetonitrilo en la fase móvil se mejora la resolución, obteniéndose la mejor separación en el caso de usar con 60 % de acetonitrilo.

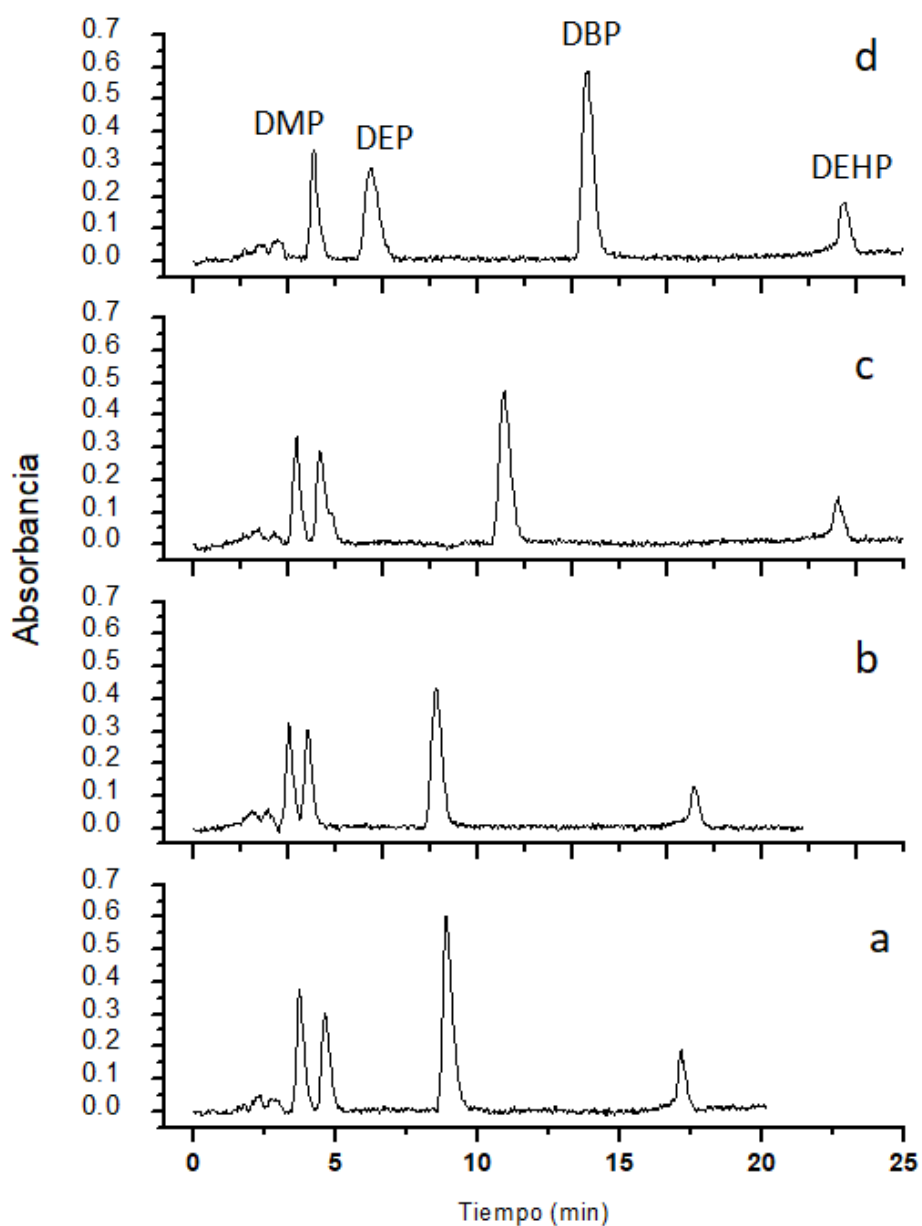


Figura 17. Evaluación del uso de una columna C8 en la separación cromatográfica de PAE. Gradiente de elución (CH₃CN:H₂O): a) 0-5.5 min (75:25, v/v), 5.5-19 min (100:0, v/v), 19-21 min (75:25, v/v); b) 0-5.5 min (70:30, v/v), 5.5-20 min (100:0, v/v), 20-23 min (70:30, v/v); c) 0-5.5 min (65:35, v/v), 5.5-22 min (100:0, v/v), 22-25 min (65:35, v/v); d) 0-5.5 min (60:40, v/v), 5.5-22 min (100:0, v/v), 22-25 min (60:40, v/v). Concentración de PAE: 10 mg L⁻¹, caudal: 1 mL min⁻¹, volumen de muestra: 300 μL.

Se llevó a cabo una comparación de la separación cromatográfica que se lograba usando la columna C8 con respecto a la conseguida utilizando la columna C18 en las mejores condiciones de trabajo determinadas anteriormente. En la **Figura 18** se puede observar que existe una marcada diferencia entre ambos cromatogramas, obteniéndose menores tiempos

de retención, una mayor intensidad de señal, así como una mayor eficacia y una mayor estabilidad de la línea base en el caso de usar la columna C18. Al usar la columna C8 se obtienen picos más anchos, lo que indica que la fuerza de elución de la fase móvil no es la suficiente, probablemente debido a que al aumentar el porcentaje de agua en la composición de la fase móvil se incrementa su polaridad. Sin embargo, no se pudo utilizar mayor concentración de modificador orgánico ya que tenía lugar la coelución de los dos primeros analitos, por lo que, finalmente, se optó por usar como columna la C18.

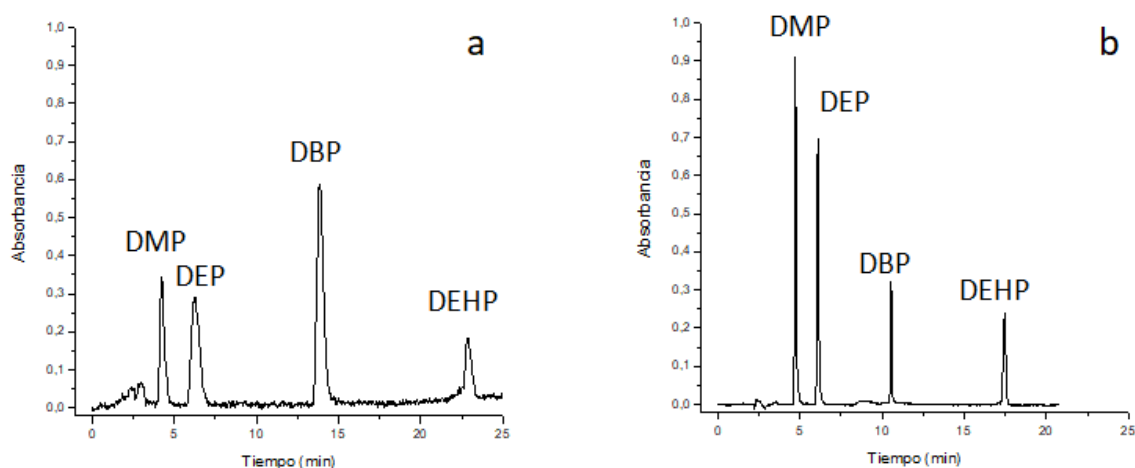


Figura 18. Efecto del tipo de columna sobre la separación de PAE: Gradiente de elución ($\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$), a) columna C8, 0-5.5 min (60:40, v/v), 5.5-22 min (100:0, v/v), 22-25 min (60:40, v/v); b) columna C18, 0-5.5 min (70:30, v/v), 5.5-19 min (100:0, v/v), 19-22 min (70:30, v/v). Concentración de PAE: 10 mg L^{-1} , caudal 1 mL min^{-1} , volumen de muestra $300 \mu\text{L}$.

Las condiciones finales de trabajo del sistema LC-UV se muestran en la **Tabla 6**. Con estas condiciones se obtuvieron tiempos de retención de 5.0, 6.6, 10.8 y 17.9 min para DMP, DEP, DBP y DEHP, respectivamente con un tiempo total de análisis, incluyendo el tiempo de estabilización, de 22 min (**Figura 19**), lo que demuestra que es un método comparable a los descritos en otros trabajos (tiempos de análisis entre 15-26 min).^{27, 38, 140-142}

Tabla 6. Condiciones de operación del sistema LC-UV para el análisis de PAE.

Parámetros	Condición
Columna	Venusil MP C18 ($5 \mu\text{m}$, $4.6 \times 250 \text{ mm}$)
Volumen de inyección	$300 \mu\text{L}$
Fase móvil	$\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$
Gradiente	0-5.5 min (70:30, v/v); 5.5-19 min (100:0, v/v); 19-22 min (70:30, v/v)
Caudal	1 mL min^{-1}
Longitud de onda de detección	230 nm

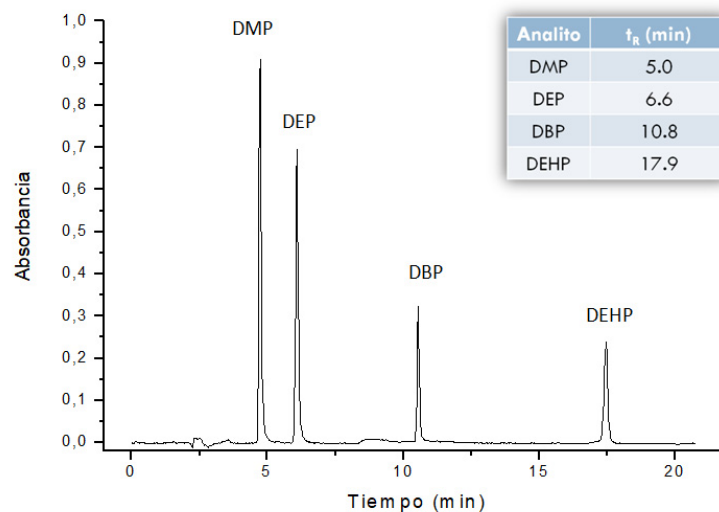


Figura 19. Cromatograma de la mezcla de PAE. Concentración de PAE: 10 mg L^{-1} , caudal: 1 mL min^{-1} , volumen de muestra: $300 \mu\text{L}$.

Una vez seleccionada la composición adecuada de la fase móvil y el tipo de columna se procedió al cálculo de los parámetros analíticos para cada uno de los PAE en estudio. Las correspondientes curvas de calibración para cada uno de ellos se construyeron (**Anexo A**), utilizando para análisis el sistema LC-UV desarrollado en las condiciones antes descritas.

Bajo las mejores condiciones descritas anteriormente (**Tabla 6**), se calculó la linealidad, repetibilidad (DSR) y límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ). En la **Tabla 7** se puede observar que la linealidad fue satisfactoria para los cuatro analitos, con coeficientes de correlación (r) mayores a 0.9980, encontrándose los LOD entre 0.01 y 0.03 mg L^{-1} . Los estudios de repetibilidad se realizaron a dos niveles de concentración (0.3 y 10 mg L^{-1}), obteniéndose valores de DSR en el rango de 1.44-3.75 %, lo que indica que el método muestra buena repetibilidad.

Tabla 7. Parámetros analíticos para la de determinación de PAE mediante LC-UV (n=3).

Parámetro	DMP	DEP	DBP	DEHP
Rango lineal (mg L ⁻¹)	0.3-10	0.3-10	0.3-10	0.3-10
Ecuación de la regresión	$y = 0.4179 X + 0.0428$	$y = 0.3246 X + 0.0318$	$y = 0.1576 X + 0.0072$	$y = 0.2378 X + 0.0278$
r	0.9998	0.9998	0.9984	0.9992
DSR	0.3 mg L ⁻¹	2.50	1.44	3.28
	10 mg L ⁻¹	1.86	2.25	3.14
LOD (mg L ⁻¹)	0.02	0.01	0.03	0.01
LOQ (mg L ⁻¹)	0.08	0.04	0.09	0.05

9.2. Preconcentración

Para la cuantificación de PAE en bebidas es necesario el desarrollo de técnicas analíticas altamente sensibles debido a que estos se encuentran presentes en las mismas en muy bajas concentraciones.^{9, 142} Por ello, se hace necesario incluir una etapa de pretratamiento de muestras que permita extraer y concentrar los PAE antes de su análisis y así mejorar la sensibilidad del mismo. De acuerdo con lo anterior, se implementó una etapa de preconcentración mediante SPE automatizada haciendo uso de un sistema SIA (**Figura 10**), para lo que se evaluaron de manera individual diferentes parámetros que influyen directamente sobre el proceso de preconcentración. En la **Figura 20** se muestra un diagrama en el que se han esquematizado los parámetros que se evaluaron en esta etapa.

Para la implementación de la etapa de preconcentración automatizada mediante el método SPE/LC-UV, se propuso la utilización de membranas como alternativa a las columnas empacadas. El uso de membranas reduce el consumo de solventes con respecto a las columnas empacadas, y dado que estas últimas con frecuencia se compactan provocando sobrepresiones indeseables, el trabajo con membranas permite además la utilización de caudales mayores y reduce el riesgo de taponamiento. Como resultado se consiguió una extracción de PAE rápida, eficiente y reproducible, que permitió analizar volúmenes mayores de muestra.^{143, 144}

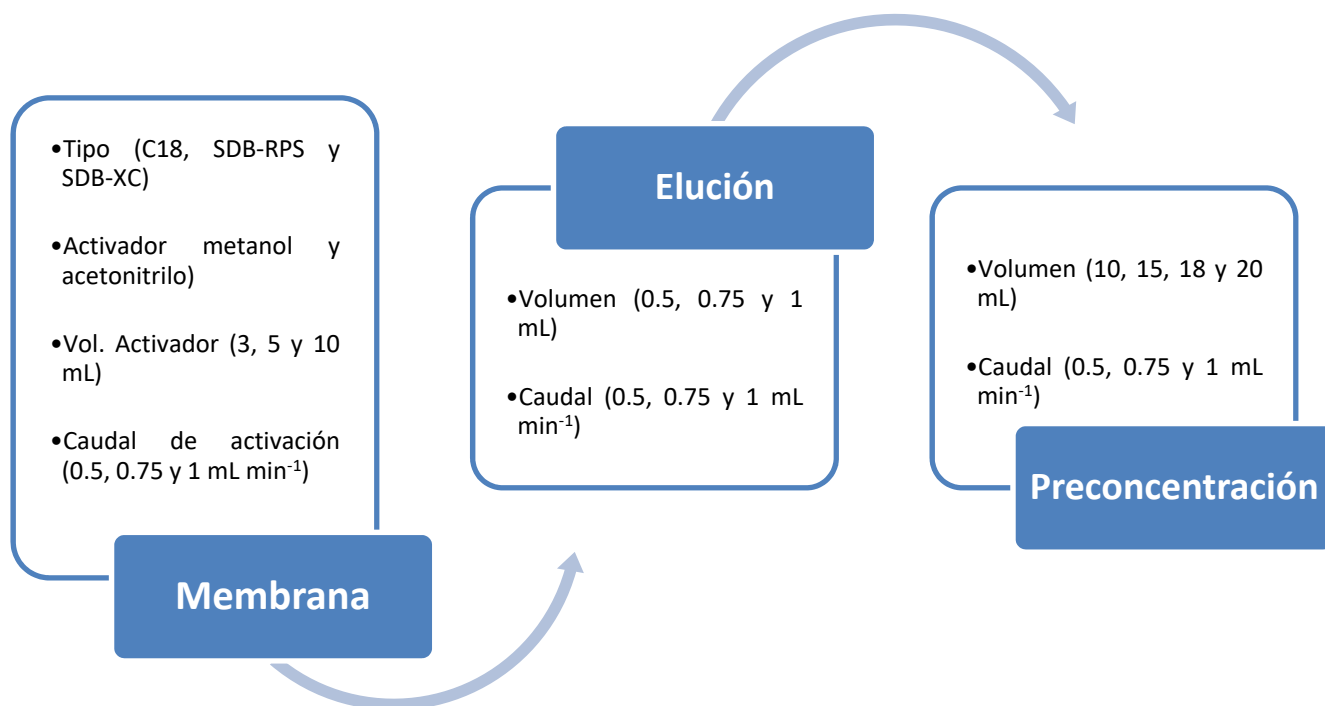


Figura 20. Parámetros evaluados durante la etapa de preconcentración de PAE.

Se evaluaron tres tipos de membranas apolares (C18, SDB-RPS y SDB-XC) modificadas con diferentes sustituyentes (**Figura 21**) a fin de modular su polaridad. Así, la membrana C18 tiene un carácter completamente apolar debido a las cadenas hidrocarbonadas enlazadas al soporte de gel de sílice, la SDB-XC muestra polaridad moderada con afinidad por analitos moderadamente polares solubles en agua al tratarse de un copolímero de poli(estirenodivinilbenceno) (PS-DVB), mientras que la SDB-RPS presenta un carácter hidrofílico con mayor selectividad para analitos de naturaleza polar al estar compuesta de PS-DVB modificado con grupos de ácido sulfónico.

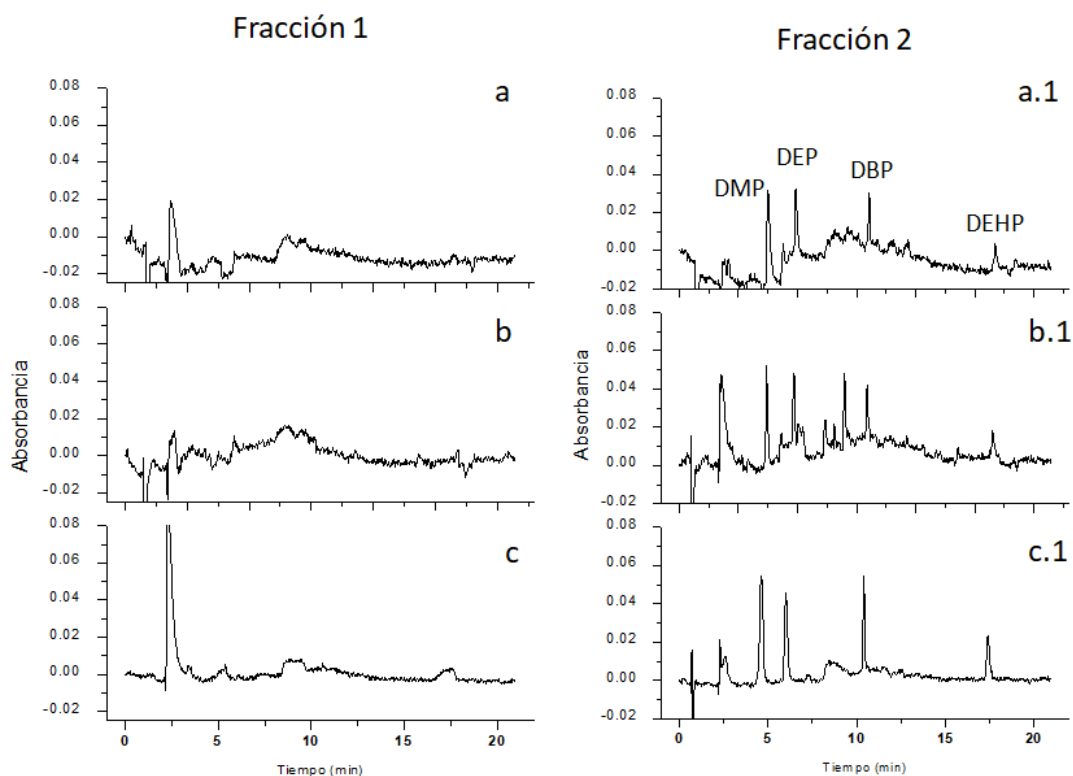


Figura 22. Evaluación de diferentes membranas para la preconcentración de PAE: a) SDB-RPS, b) SDB-XC, c) C18. Volumen de muestra: 2 mL, concentración de PAE: 0.5 mg L^{-1} , volumen de eluyente: 1 mL de acetonitrilo, caudal de preconcentración: 0.5 mL min^{-1} .

Una vez seleccionado el tipo de membrana, se evaluó el uso de acetonitrilo al 100 % o metanol al 100 % como activadores de ducha membrana. Para ello se preconcentraron 2 mL de una disolución mezcla de los cuatro PAE con una concentración de 0.5 mg L^{-1} de cada uno de ellos. En la **Figura 23** se ha presentado el área normalizada de los picos correspondientes a cada uno de los analitos presentes en los cromatogramas obtenidos utilizando la membrana C18 activada con los dos disolventes. Se puede observar que el porcentaje de recuperación para los primeros dos analitos (DMP y DEP) oscila entre el 97 y el 103 % y es muy similar en el caso de usar metanol como el acetonitrilo. En cuanto al DBP se obtienen recuperaciones de 106 % utilizando acetonitrilo y del 95 % utilizando metanol, mientras que en el caso del DEHP la recuperación es muy baja, con valores de un 22 % cuando se usa acetonitrilo como activador y de un 27 % cuando se utiliza metanol. Se realizó una prueba t para determinar si existía una diferencia significativa entre el tipo de disolvente empleado, acetonitrilo y metanol con un nivel de confianza del 95 %, obteniéndose un valor de $p > \alpha$ ($p=0.963$) lo que indica que la diferencia entre ellos no fue estadísticamente significativa. Ya que la recuperación es similar al usar acetonitrilo y metanol, se seleccionó el acetonitrilo como activador de la membrana con el fin de usar el mismo solvente a lo largo de todo el proceso, tanto para la separación

cromatográfica como para la etapa de preconcentración y asegurar así la compatibilidad entre ambos procesos.

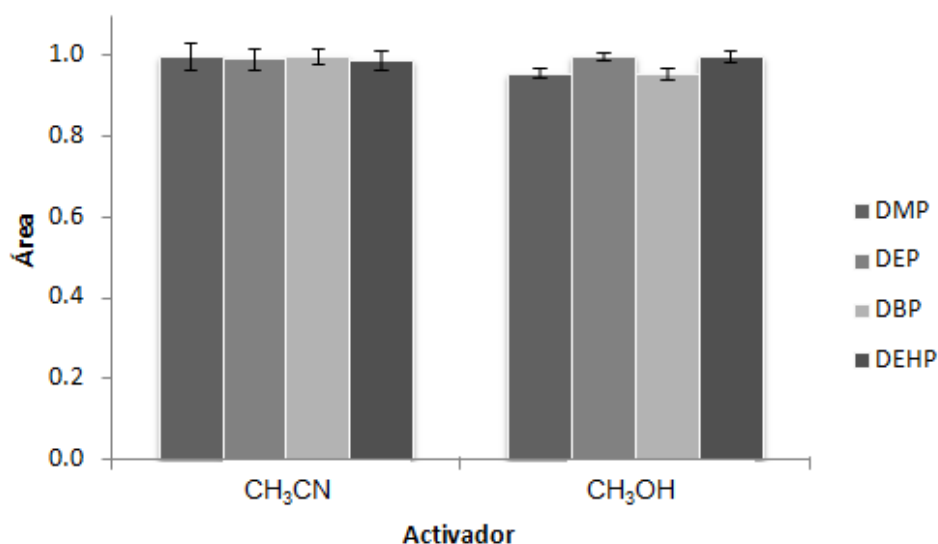


Figura 23. Evaluación de la naturaleza del activador de la membrana C18 sobre la preconcentración de PAE. Volumen de muestra: 2 mL, concentración de PAE: 0.5 mg L⁻¹. n=3.

Se evaluó también el volumen necesario para la correcta activación de la membrana para lo que se probaron tres volúmenes diferentes: 3, 5 y 10 mL. En la **Figura 24** se puede observar que conforme incrementa el volumen de activador, el área normalizada aumenta. Al utilizar 3 mL de activador, la recuperación de los analitos es baja, de entre el 37 y el 74 %, mientras que si se usan 5 o 10 mL se obtienen recuperaciones mayores y similares en ambos casos de entre el 61 y el 108 %). Se realizó una prueba t para determinar si existía una diferencia significativa entre utilizar 5 o 10 mL como volumen de activación con un nivel de significancia del 5 %, obteniéndose un valor de $p > \alpha$ ($p=0.594$) lo que indica que la diferencia entre ellos no es estadísticamente significativa. Teniendo en cuenta este resultado, se seleccionó un volumen de 5 mL como volumen de activación con el fin de reducir el volumen de solvente utilizado a lo largo de esta etapa y el tiempo de preconcentración.

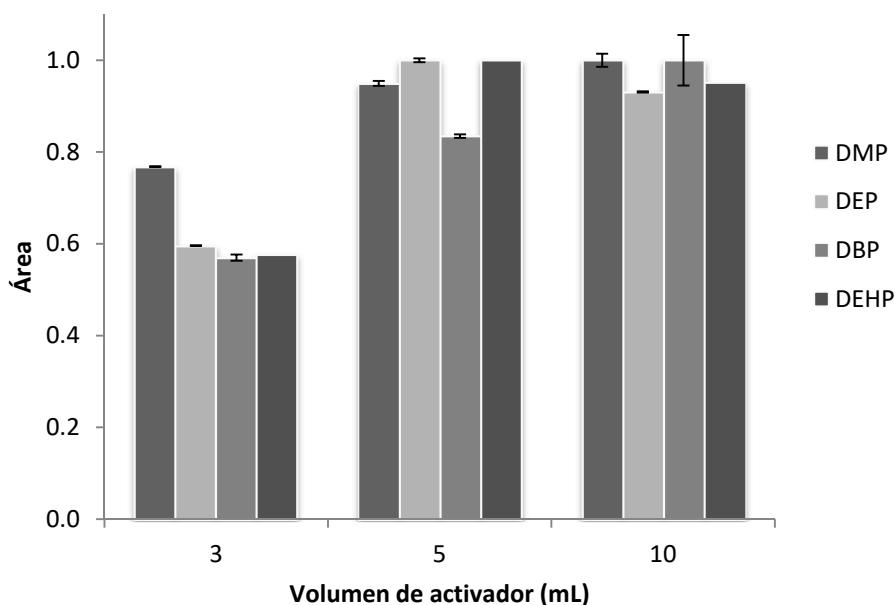


Figura 24. Evaluación del volumen de activador de la membrana C18 sobre la preconcentración de PAE. Volumen de muestra: 2 mL, concentración de PAE: 0.5 mg L⁻¹, n=3.

Finalmente se evaluó el caudal de activación, para lo que se probaron tres caudales distintos: 0.5, 0.75 y 1 mL min⁻¹. En la **Figura 25** se puede observar que conforme aumenta el caudal de activación disminuye el área normalizada de los analitos, lo que se puede deber que a caudales altos las cadenas hidrocarbonadas de la membrana no consiguen activarse correctamente lo que disminuye el número de centros activos de la membrana y en consecuencia, la interacción de esta con los analitos, reduciendo considerablemente la eficiencia de la membrana para la retención de los PAE de estudio. La **Figura 25** muestra también claramente que, al utilizar un caudal de 0.5, el área normalizada de los picos correspondientes a los cuatro analitos es muy similar al caso de usar un caudal de 0.75 mL min⁻¹, por lo que se procedió a realizar una prueba *t* para ver si existía diferencia significativa entre utilizar uno u otro valor de caudal, con un nivel de confianza del 95 %, obteniéndose un valor de $p \leq \alpha$ ($p=0.032$) lo que indica que sí existe diferencia significativa entre ambos caudales. De acuerdo con ello y dado que la mejor respuesta se obtuvo en el caso de usar un caudal de 0.5 mL min⁻¹, finalmente, se eligió éste como caudal de trabajo.

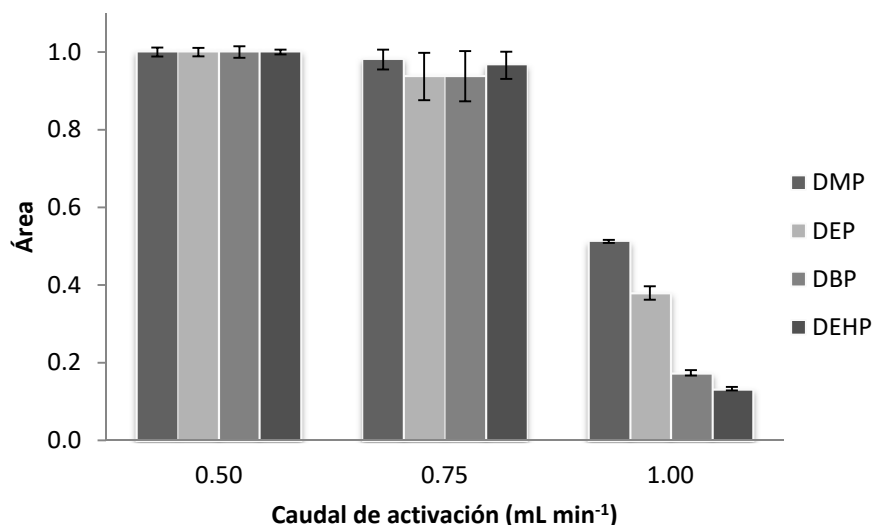


Figura 25. Evaluación del caudal de activación de la membrana C18 para la preconcentración de PAE. Volumen de muestra: 2 mL, concentración de PAE: 0.5 mg L⁻¹, n=3.

En relación a la elución de los analitos de la membrana, se evaluaron dos parámetros. El primero fue el volumen de eluyente. Utilizando como eluyente acetonitrilo al 100 %, se preconcentraron 2 mL de una disolución que contenía 0.5 mg L⁻¹ de cada uno de los PAE haciendo uso de diferentes volúmenes de acetonitrilo (0.5, 0.75 y 1 mL) a un caudal de 0.5 mL min⁻¹. En la **Figura 26** se ha representado el área normalizada de los picos de cada uno de los cuatro analitos, obtenido a partir de los correspondientes cromatogramas en función del volumen de eluyente utilizado. Se puede observar que conforme se incrementa el volumen de disolvente utilizado para la elución, aumenta el área normalizada para los cuatro analitos. La mayor recuperación para los cuatro analitos se alcanza utilizando 1 mL como volumen de eluyente (106, 105, 106 y 30 % para DMP, DEP, DBP y DEHP, respectivamente). En el caso de usar menores volúmenes de acetonitrilo no se consigue la completa elución de los analitos probablemente debido a la gran diferencia de polaridad que existe entre ellos, por lo que se seleccionó 1 mL de acetonitrilo como eluyente a fin de asegurar la mayor elución de los cuatro PAE y, de esta manera, incrementar el factor de preconcentración.

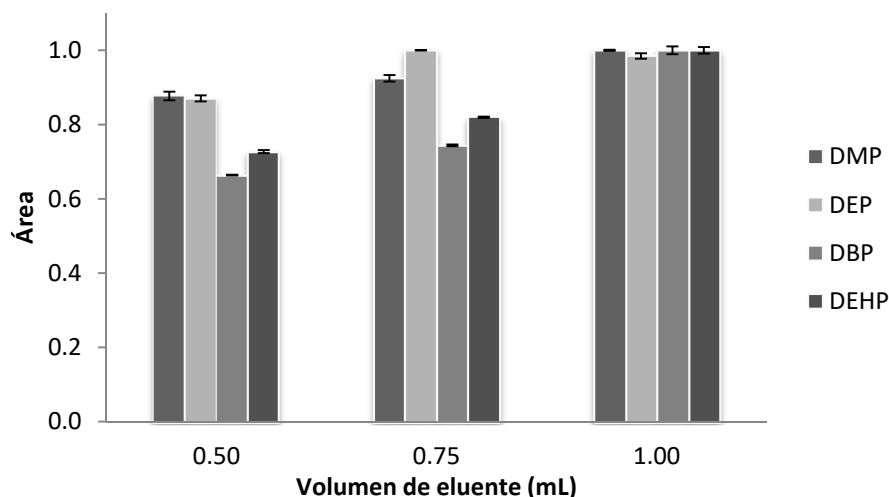


Figura 26. Evaluación del volumen de acetonitrilo sobre la elución de PAE (DMP, DEP, DBP y DEHP) usando una membrana C18. Volumen de muestra: 2 mL, concentración de PAE: 0.5 mg L⁻¹, n=3.

El segundo de los parámetros evaluados en relación a la elución fue el caudal de elución, para lo que se estudió el efecto de diferentes caudales: 0.5, 0.75 y 1 mL min⁻¹. En la **Figura 27** se puede observar que el comportamiento de los cuatro analitos es muy similar independientemente del caudal utilizado recuperaciones del 22 al 106 % en el caso de usar un caudal de 0.5 mL min⁻¹, del 36 al 106 % si se usa un caudal de 0.75 mL min⁻¹ y del 32 al 110 % cuando el caudal utilizado es de 1 mL min⁻¹. Se realizó una prueba t a un 95 % de intervalo de confianza para determinar si existía diferencia significativa entre el uso de los diferentes caudales. Los valores de $p > \alpha$ obtenidos indican que no existe diferencia estadísticamente significativa en utilizar cualesquiera de los caudales evaluados, por lo que finalmente y a fin de asegurar la completa elución de los analitos retenidos en la membrana y disminuir el tiempo de elución, se seleccionó un caudal de 0.75 mL min⁻¹ como caudal de elución para la realización de este estudio.

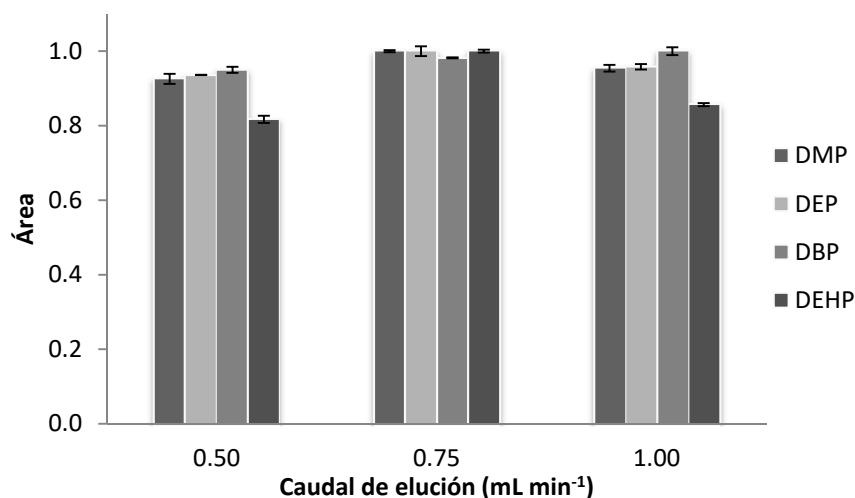


Figura 27. Evaluación del caudal de acetonitrilo sobre la elución de PAE (DMP, DEP, DBP y DEHP) usando una membrana C18. Volumen de muestra: 2 mL, concentración de PAE: 0.5 mg L⁻¹, n=3.

En el caso de la preconcentración, se evaluó el volumen máximo de muestra que podía ser preconcentrado por la membrana, así como el caudal al que se debe hacer pasar la muestra a través de la membrana para que retenga los analitos. Se evaluaron cuatro volúmenes: 10, 15, 18 y 20 mL. En la **Figura 28** se muestran los resultados obtenidos. Se puede observar como hasta alcanzar un volumen de 18 mL, el área normalizada aumenta con el incremento de volumen de muestra. Sin embargo si se aumenta el volumen de muestra hasta los 20 mL, el área normalizada disminuye lo que indica que la membrana comienza a saturarse y, por lo tanto, ya no pueda seguir reteniendo analitos. Dado que lo que se pretendía era obtener la mayor recuperación de los cuatro analitos y el mayor factor de preconcentración se seleccionó un volumen de 18 mL como volumen máximo de preconcentración.

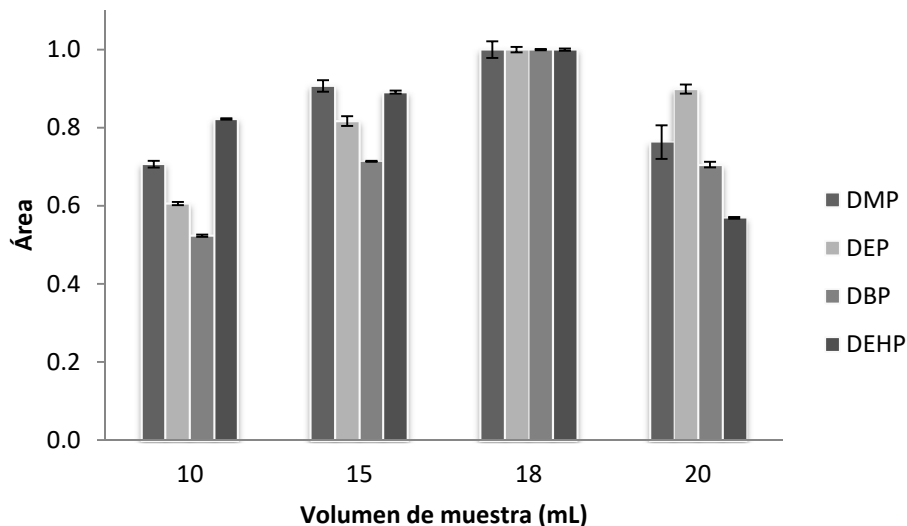


Figura 28. Evaluación del volumen de muestra sobre la preconcentración de PAE usando una membrana C18. Concentración: $100 \mu\text{g L}^{-1}$, $n=3$.

En cuanto al caudal que se debe pasar la muestra durante la etapa de preconcentración, se evaluaron tres caudales diferentes: 0.5 , 0.75 y 1 mL min^{-1} . En la **Figura 29** se puede observar que conforme aumenta el caudal disminuye el área normalizada para los cuatro analitos, de manera que, a caudales superiores a los 0.5 mL min^{-1} , no se logra la completa retención de los analitos. Esto es probablemente consecuencia de que, a caudales elevados, la interacción de los analitos con las cadenas hidrocarbonadas de la membrana resulta más difícil, disminuyendo la eficiencia de la membrana para la retención de los mismos. Se realizó una prueba t a un intervalo de confianza del 95 % y se obtuvo un valor de $p \leq \alpha$ ($p=0.021$) lo que indica que existe diferencia estadísticamente significativa entre usar uno u otro caudal por lo que, de acuerdo a lo comentado anteriormente, se seleccionó 0.5 mL min^{-1} como caudal de preconcentración de la muestra.

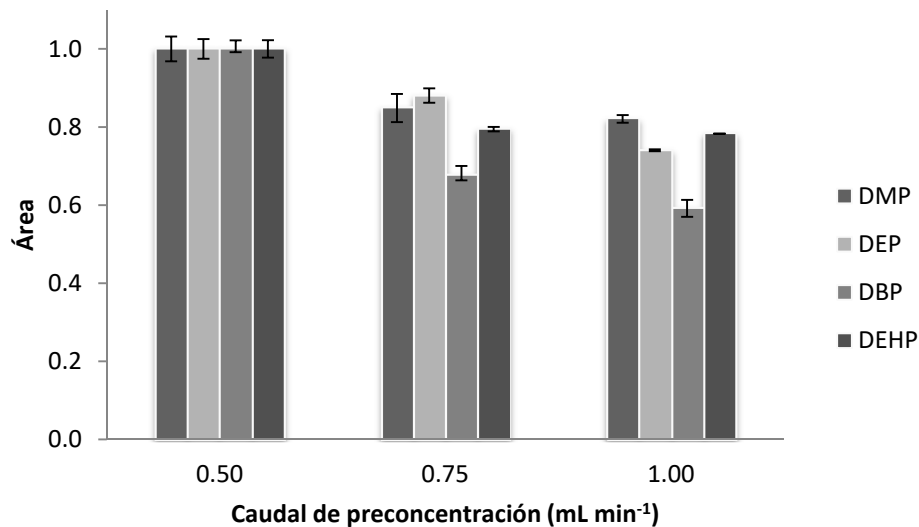


Figura 29. Evaluación del caudal de la muestra sobre la preconcentración de PAE usando una membrana C18. Concentración de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, $n=3$.

En la **Tabla 8** se presentan las condiciones experimentales finales utilizadas para la preconcentración y determinación de PAE haciendo uso del sistema SPE/LC-UV desarrollado.

Tabla 8. Condiciones de operación del sistema SPE/LC-UV para la preconcentración de PAE en agua.

Parámetros	Condición
Disco de extracción	3M Empore C18 (1 cm D.I.)
Eluyente	Acetonitrilo (100 %)
Volumen de eluyente	1 mL
Volumen de muestra	18 mL
Caudal de la muestra	0.5 mL min^{-1}

Los bajos porcentajes de recuperación del DEHP (entre el 14 y el 37 %) después de la etapa de preconcentración indican que este método no es confiable para la cuantificación de este analito, esto se puede deber a la gran diferencia en la polaridad de este compuesto en comparación con los otros tres (DMP, DEP y DBP). Por este motivo, el método propuesto finalmente, se aplicó sólo para la determinación de DMP, DEP y DBP en muestras de agua.

El método propuesto para la determinación de PAE fue validado mediante la determinación de los siguientes parámetros: linealidad, LOD, LOQ, repetibilidad (DSR) y exactitud (recuperación) en las condiciones experimentales seleccionadas. Se construyeron curvas de calibración para cada uno de los analitos. Para ello, a partir de una disolución de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$

de los tres PAE en 100 % agua HPLC, se prepararon diez disoluciones con concentraciones diferentes de los tres analitos que fueron posteriormente analizados haciendo uso del sistema propuesto. Las curvas de calibración obtenidas se muestran en el **Anexo B**, mientras que las correspondientes ecuaciones de la recta y valores de los coeficientes de correlación lineal se recogen en la **Tabla 9**.

La linealidad fue evaluada inyectando 300 μL a diez niveles de concentración. En la **Tabla 9** se puede observar que la linealidad obtenida fue satisfactoria en todos los casos, con coeficientes de correlación (r) en un rango de 0.9970 a 0.9975. En cuanto a los valores de LOD se encontraron entre 0.7 y 2.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ siendo comparables con los previamente publicados en otros trabajos.^{14, 38, 54, 145} El estudio de reproducibilidad se realizó a dos niveles de concentración (10 y 100 $\mu\text{g L}^{-1}$) y los experimentos se realizaron por triplicado durante tres días consecutivos. Los valores de DSR encontrados oscilan entre un 0.9 y un 4.0 %, lo que es indicativo de que el método muestra buena reproducibilidad. El factor de enriquecimiento (EF), que se define como relación de la pendiente de las curvas de calibración para cada analito, antes y después de la etapa de preconcentración,¹⁴⁶ tomó valores de entre 50.8 a 67.4 mostrando el buen desempeño del método automatizado de SPE empleando membranas C18 desarrollado.

Tabla 9. Parámetros analíticos para el análisis de PAE haciendo uso del sistema SPE/LC-UV propuesto.

Parámetro	DMP	DEP	DBP
Rango de lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2.5-100	15-100	15-100
Ecuación lineal	$y=0.0062x+0.0184$	$y=0.0061x+0.0149$	$y=0.0031x-0.0283$
r	0.9970	0.9973	0.9975
DSR	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.9	3.5
	100 $\mu\text{g L}^{-1}$	4.0	1.8
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.7	1.2	2.4
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2.3	3.9	7.9
Factor de enriquecimiento	67.4	53.2	50.8

9.3. Aplicación del método SPE/LC-UV en la determinación de PAE en muestras de agua de consumo

Con el fin de validar la aplicabilidad del método on-line SPE/LC-UV desarrollado, se aplicó a la determinación de los analitos en estudio en muestras de agua embotellada. Debido a la falta de material de referencia certificado, las muestras de agua fueron enriquecidas antes de la etapa de preconcentración con una mezcla de los tres PAE (DMP, DEP y DBP) a un nivel de concentración de 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ para evaluar el efecto de matriz y verificar la exactitud del método

propuesto. Los resultados obtenidos en el análisis de las muestras de agua antes y después de ser enriquecidas con los analitos se presentan en la **Tabla 10**. En las diez muestras analizadas, el DBP se encontró en todas ellas en concentraciones entre los 20.5 y 82.8 $\mu\text{g L}^{-1}$. El DMP se detectó solo en una de las diez muestras analizadas a una concentración de 2.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ y el DEP no se encontró en ninguna de las muestras, lo que concuerda con lo publicado en otros trabajos. Así por ejemplo, el DBP fue detectado en muestras de agua mineral de siete marcas diferentes en Jordania alcanzando concentraciones entre 1.2 y 13.5 $\mu\text{g L}^{-1}$,³⁸ mientras que el DBP también fue detectado en muestras de agua embotellada en Irlanda en concentraciones por debajo de 0.07 $\mu\text{g L}^{-1}$.¹⁴

La recuperación de cada analito fue investigada enriqueciendo cada muestra de agua con una concentración de 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada uno de los PAE que fueron posteriormente inyectadas por triplicado. A este nivel de concentración, la recuperación para los tres analitos se encontró en un rango del 80 al 115 %, con valores de DSR por debajo de 5.2 %, lo que demuestra la exactitud de las mediciones y la precisión para la determinación de PAE en muestras reales que contengan concentraciones trazas de estos compuestos.

Tabla 10. Resultados obtenidos del análisis de PAE en muestras de agua embotellada y de la recuperación de estos compuestos en muestras enriquecidas, n=3.

Muestra	PAE añadido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DMP		DEP		DBP	
		Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm D.S.	Recuperación (%)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm D.S.	Recuperación (%)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm D.S.	Recuperación (%)
1	0	N.D		N.D		33.3 \pm 0.7	
	15	13.3 \pm 0.9	89	14.6 \pm 0.8	97	50.6 \pm 0.5	115
2	0	N.D		N.D		41.1 \pm 1.7	
	15	16.3 \pm 0.4	109	15.2 \pm 0.9	101	56.6 \pm 0.9	103
3	0	N.D.		N.D		43.6 \pm 0.7	
	15	15.3 \pm 0.02	102	14.6 \pm 0.01	97	55.9 \pm 0.01	82
4	0	N.D		N.D		82.8 \pm 1.4	
	15	16.1 \pm 1.7	107	15.7 \pm 1.0	105	97.8 \pm 1.3	100
5	0	N.D		N.D		64.5 \pm 0.1	
	15	13.0 \pm 0.5	86	15.3 \pm 0.4	102	78.1 \pm 0.5	90
6	0	2.9 \pm 0.1		N.D		59.9 \pm 1.5	
	15	16.3 \pm 0.5	89	16.7 \pm 0.8	111	76.9 \pm 0.3	113
7	0	N.D		N.D		20.5 \pm 1.0	
	15	15.7 \pm 0.8	105	15.3 \pm 0.3	102	36.8 \pm 0.8	108
8	0	N.D		N.D		27.6 \pm 0.5	
	15	16.9 \pm 0.5	113	14.2 \pm 0.5	95	42.5 \pm 0.5	100
9	0	N.D		N.D		29.3 \pm 0.4	
	15	12.0 \pm 0.2	80	13.7 \pm 1.0	91	45.5 \pm 1.3	108
10	0	N.D		N.D		48.8 \pm 1.2	
	15	15.4 \pm 0.5	103	15.8 \pm 0.4	105	61.1 \pm 0.8	82

N.D. No detectado

D.S. Desviación estándar

Un ejemplo de un cromatograma de una muestra de agua embotellada antes y después de ser enriquecida se muestra en la **Figura 30**, en donde se puede observar que el único PAE encontrado fue el DBP.

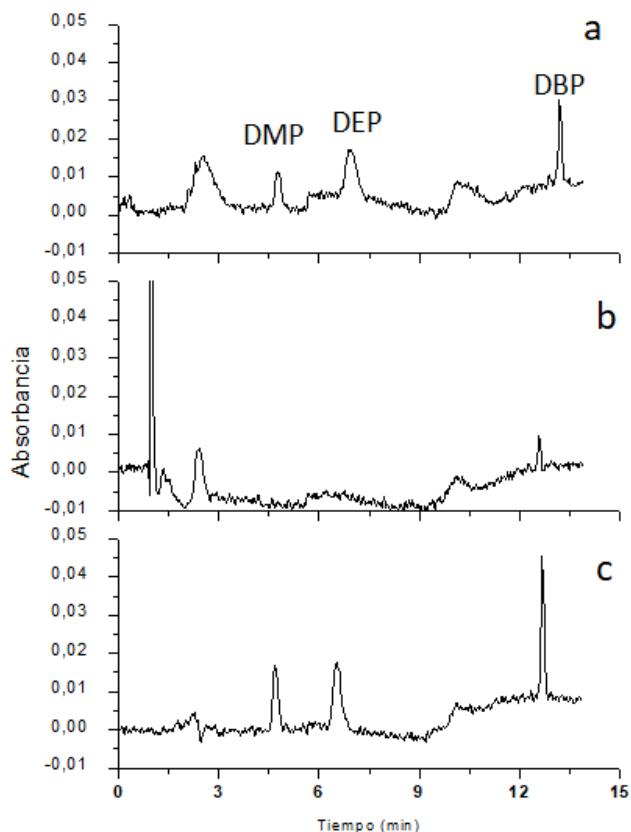


Figura 30. Cromatograma de muestras de agua embotelladas analizada haciendo uso del sistema SPE/LC-UV desarrollado: a) Estándar de mezcla de PAE con una concentración de $15 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada uno de ellos, b) Muestra de agua embotellada antes de enriquecer, c) Muestra de agua embotellada después de enriquecer con una concentración de $15 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito.

El método propuesto fue comparado con otros estudios publicados para la determinación de PAE. Este método utiliza bajos volúmenes de acetonitrilo (18 mL) incluyendo la preconcentración y la separación cromatográfica en comparación con los utilizados (5-80 mL) en otros trabajos publicados en los que se aplican métodos de SPE tanto on-line como off-line, lo que indica que el método on-line SPE/LC-UV propuesto es ambientalmente amigable.^{38, 54, 142, 147} Los LOD del método propuesto ($0.7\text{-}2.4 \mu\text{g L}^{-1}$) se encuentran en el mismo orden de magnitud de los métodos que utilizan GC para el análisis de PAE en agua embotellada, que presentan valores de LOD de $0.20 \mu\text{g L}^{-1}$ para DMP, $0.13 \mu\text{g L}^{-1}$ para DEP y $0.12 \mu\text{g L}^{-1}$ para DBP y valores de DSR entre 3.03 y 3.05 %, ³⁸ pero muy similares a los obtenidos utilizando LC. Así, por ejemplo, Zhiyong (2010) analizaron diversos PAE en muestras de jugo de naranja utilizando SPE y LC-UV, alcanzando LOD de 2.6, 4.4 y $7.6 \mu\text{g L}^{-1}$ para DMP, DEP y DBP, respectivamente, con valores de DSR entre 2 y 4.7 %.⁵⁴ También Sun (2013) utilizó un método de LPME/LC-UV para la determinación de DBP en agua mineral

alcanzando un LOD de $2.4 \mu\text{g L}^{-1}$ y una DSR de 6.2 %.¹⁴⁵ Por otra parte, en comparación, los LOD alcanzados en este trabajo son menores que los obtenidos haciendo uso de métodos de LLE/GC-MS para el análisis de PAE en agua embotellada: $27.4 \mu\text{g L}^{-1}$ para DMP, $23 \mu\text{g L}^{-1}$ para DEP y $16.1 \mu\text{g L}^{-1}$ para DBP con valores de DSR entre 0.5 y 1.8 %.¹⁴ Finalmente, en cuanto al tiempo de preconcentración del método propuesto fue de 10 min para la activación de la membrana, 36 min para la preconcentración y 2 min para la elución de los analitos de la membrana, lo que hace un tiempo total de 48 min por muestra. De esta manera, el método desarrollado en el presente trabajo tiene la ventaja de ser simple de implementar, sensible y completamente automatizado lo que permite al analista no estar en contacto con las muestras, reduciendo la contaminación y la manipulación de las mismas. En comparación con otros métodos publicados, la repetibilidad y la exactitud del método propuesto son satisfactorias, y los LOD satisfacen los requerimientos para el análisis de este tipo de compuestos en agua.

9.4. Aplicación del método SPE/LC-UV en la evaluación de migración de PAE en botellas elaboradas con PET

Se realizó un estudio de migración en diez marcas diferentes de botellas de PET utilizadas para almacenar agua. La extracción se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento descrito por las directivas de la EU,^{73, 74} y el contenido de PAE migrados fue determinado por el método SPE/LC-UV propuesto.

De acuerdo con la normativa 82/711/EEC de la Unión Europea,⁷³ el estudio de migración se llevó a cabo a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 días utilizando como simulador agua de grado HPLC.⁷⁴ Para ello se tomaron 50 mL de agua HPLC a los que se sometió a las mismas condiciones de la prueba de migración, determinándose posteriormente el contenido de PAE haciendo uso del mismo método SPE/LC-UV. La repetibilidad del estudio de migración (DSR) fue determinada analizando las concentraciones migradas de los analitos hacia el agua, alcanzando valores de entre 0.6 y 7.9 %.

En primer lugar, se determinó la concentración de PAE en las muestras de agua HPLC utilizadas como simulante, resultados que fueron utilizados como blanco de control en los siguientes experimentos. El DBP fue el único compuesto detectado, lo que indica que el contaminante puede provenir de otras fuentes, por lo que debe considerarse su contribución como el principal contaminante a la hora de analizar los resultados obtenidos en los experimentos posteriores de migración de PAE. Dichos resultados se resumen en la **Tabla 11**, donde se puede observar que el DBP se encontró presente en cinco de las diez muestras analizadas alcanzando concentraciones de entre $14.5 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta $25.6 \mu\text{g L}^{-1}$. Sin embargo, ninguna muestra superó el límite de migración estipulado por la EU⁷⁴ para DBP que es de 0.3 mg kg^{-1} de simulante. Así mismo, el DMP se encontró presente en cinco de las diez muestras

analizadas, alcanzando concentraciones de entre 4.1 y 50.6 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que el DEP no fue detectado en ninguna de las mismas.

Tabla 11. Migración de PAE (media \pm D.S.) en $\mu\text{g L}^{-1}$ hacia el agua a 40 °C durante 10 días (n=3).

Muestra	DMP	DEP	DBP
1	50.6 \pm 0.3	N.D.	N.D.
2	N.D.	N.D.	21.2 \pm 0.2
3	4.1 \pm 0.2	N.D.	14.5 \pm 0.3
4	10.9 \pm 0.0	N.D.	19.8 \pm 0.1
5	25.2 \pm 0.3	N.D.	24.6 \pm 1.4
6	N.D.	N.D.	N.D.
7	N.D.	N.D.	25.6 \pm 2.0
8	N.D.	N.D.	N.D.
9	N.D.	N.D.	N.D.
10	10.2 \pm 0.5	N.D.	N.D.

N.D. No detectado

D.S. Desviación estándar

El análisis de migración de PAE se realizó con botellas de PET de diferentes marcas comerciales usando como simulador agua grado HPLC bajo las condiciones establecidas por la normativa 98/8/CEE de la Unión Europea. El uso de simuladores es útil para identificar compuestos que migran desde las botellas de PET. Sin embargo, no reflejan las condiciones reales bajo las cuales se puede presentar la liberación de estos contaminantes. Este estudio proporciona información sobre la liberación de compuestos que son potenciales disruptores endocrinos. Estos compuestos, de encontrarse en altas concentraciones en los alimentos y agua, pueden producir efectos en la salud de la población expuesta. Por lo tanto, su presencia debe ser monitorizada.

Comparado con valores encontrados en la literatura, por ejemplo, Al-Saleh (2011) llevaron un estudio de migración sobre botellas de PET utilizadas para almacenar agua, detectando tanto DMP como DEP, con concentraciones migradas de 0.8 y 1.2 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.¹⁴⁸ También Ustun (2015) realizó un estudio de migración en botellas para almacenar agua mineral, encontrando en este caso, concentraciones de 87, 85 y 312 $\mu\text{g L}^{-1}$ para DMP, DEP y DBP, respectivamente,³⁷ mientras que Kereszter (2012) reportó una concentración migrada de 0.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el DBP, tras realizar un estudio de migración en botellas de PET usadas para almacenar agua mineral no carbonatada.⁵³ Sin embargo, en todos estos estudios se utilizan condiciones de migración modificadas con respecto a las descritas en el procedimiento descrito por la normativa de la Unión Europea como son el tipo de simulador, la cantidad de plástico, el tiempo y temperatura de exposición, lo que hace que los resultados sean poco comparables con los resultados presentados en este trabajo.

9.5. Preparación de membranas a partir de carbones de ZIF-8

9.5.1. Conversión modulada de las nanopartículas de ZnO a cristales de ZIF-8

El ZIF-8 fue sintetizado a temperatura ambiente utilizando nanopartículas de ZnO como fuente del metal¹⁰⁹. Las nanopartículas de ZnO se disuelven lentamente en una disolución de 2-metilimidazol en metanol liberando iones Zn (II), que posteriormente se coordinan con el 2-metilimidazol para formar los cristales de ZIF-8 alrededor de las nanopartículas de ZnO. El rendimiento de la conversión de ZnO a ZIF-8 depende de la relación 2-metilimidazol/nanopartículas de ZnO. Utilizando una relación baja de 2-metilimidazol/nanopartículas de ZnO, el producto predominante de la reacción son las nanopartículas de ZnO. Sin embargo, al incrementar la relación 2-metilimidazol/nanopartículas de ZnO, se obtienen cristales de ZIF-8 como producto predominante.¹⁰⁹ Por este motivo, en el presente trabajo, la conversión de nanopartículas de ZnO se realizó utilizando 2-metilimidazol en exceso (10:1), obteniéndose de esta manera un alto rendimiento en la conversión de ZnO a ZIF-8. Prueba de ello es el correspondiente difractograma de rayos X (**Figura 31**) en el que se puede observar la presencia de intensos picos característicos de ZIF-8 a $2\theta = 7.30^\circ$, 10.35° , 12.70° y 18.00° que corresponden a los planos cristalográficos (011), (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233), (224), (134) y (044) de la estructura de este material.

Otra estrategia para la preparación de cristales de ZIF-8 ricos en nanopartículas encapsuladas de ZnO, es la adición de alquilaminas como moduladores a la mezcla de reacción. En la **Figura 31** se pueden observar que, en el caso del uso de alquilaminas como moduladores de la síntesis, los correspondientes difractogramas presentan, además de los picos de XRD característicos de los cristales de ZIF-8 los cuales concuerdan con otros patrones de difracción publicados en la literatura,^{107, 149} pero también se pueden observar picos adicionales a ángulos más altos ($2\theta = 31.67^\circ$, 34.31° , 36.14° , 47.40° , 56.52° , 62.73° , 67.91°) correspondientes a la fase wurtzita del ZnO, lo que demuestra la presencia en todos ellos de nanopartículas de ZnO sin reaccionar. Por comparación, en el caso del ZIF-8 preparado en ausencia de alquilaminas, la intensidad de los picos correspondientes al ZnO fue despreciable, lo que indica la conversión casi completa de nanopartículas de ZnO a ZIF-8. Además, en este último caso, el difractograma presenta picos más altos y estrechos, lo que es indicativo de una mayor cristalinidad.

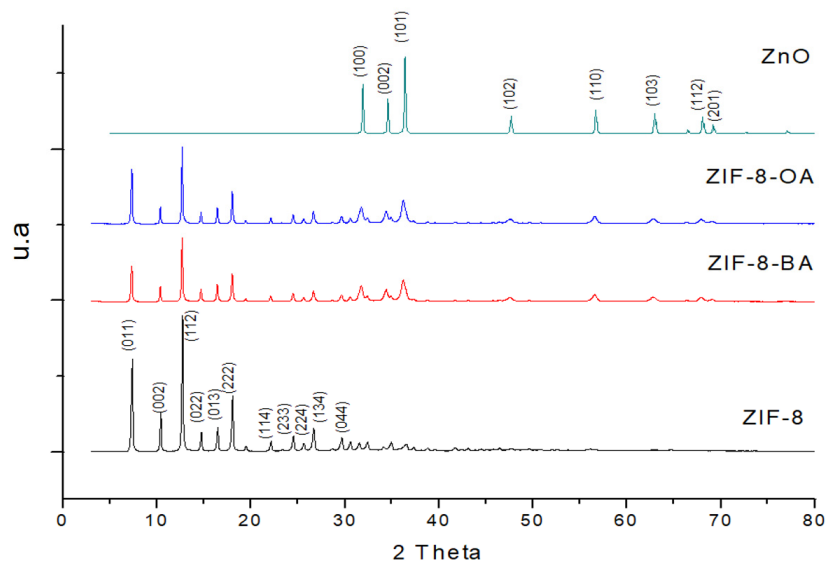


Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de los cristales de ZIF-8 obtenidos a partir de nanopartículas de ZnO, en ausencia (ZIF-8), y en presencia de butilamina (ZIF-8-BA) y octilamina (ZIF-8-OA) como moduladores.

Todos los materiales de preparados presentan isotermas de tipo 1 de acuerdo a la IUPAC (**Figura 32 a**),¹⁵⁰ lo que es indicativo de que son microporosos, lo cual es confirmado por las curvas de BJH de distribución de poro (**Figura 32 b**). El ZIF-8 preparado a partir de las nanopartículas de ZnO en ausencia de modulador presentó un área superficial de $1209 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mientras que los ZIF-8 preparado en presencia de alquilaminas mostraron áreas superficiales inferiores, de $699 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BA) y $709 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (OA), con tamaños de poro de 37 y 32 Å respectivamente. Estos resultados ponen de manifiesto que tanto el área superficial como el tamaño de poro de los ZIF preparados dependen del grado de conversión de las nanopartículas de ZnO, obteniéndose un área superficial específica más alta y poros mayores en el caso del ZIF-8 preparado en ausencia de alquilamina para el que la conversión a ZIF-8 fue casi completa.

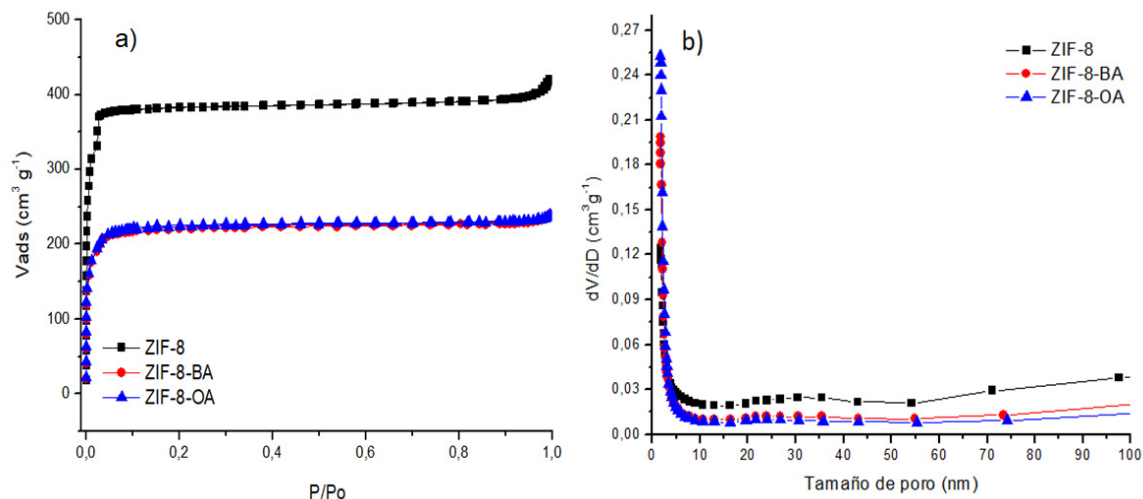


Figura 32. a) Isothermas de adsorción- desorción de nitrógeno a 77 K, b) curvas de distribución de tamaño de poro de las muestras de ZIF-8 obtenidas a partir de nanopartículas de ZnO, en ausencia (ZIF-8), y en presencia de butilamina (ZIF-8-BA) y octilamina (ZIF-8-OA) como moduladores.

Las imágenes de SEM (**Figura 33 a-c**) y TEM (**Figura 33 d-f**), revelan que los materiales obtenidos presentan la morfología típica de los cristales de ZIF-8, con un tamaño micrométrico. Los cristales sintetizados en ausencia de un modulador, mostraron un tamaño promedio de aproximadamente 150 nm, mientras que el uso del modulador, tanto en el caso de la butilamina como de la octilamina, llevó a un aumento del tamaño de los cristales que resultó ser de unos 200 nm, demostrando así que el uso de alquilaminas como moduladores permite la afinación del tamaño de cristal del ZIF-8. Las alquilaminas compiten con ligando por el zinc modificando las velocidades de nucleación y crecimiento y, en consecuencia, el tamaño de los cristales. Las muestras sintetizadas haciendo uso de alquilaminas como moduladores presentan además una gran cantidad de nanopartículas de ZnO sin reaccionar tal como se puede observar en las correspondientes micrografías electrónicas de transmisión (**Figura 33 d-f**).

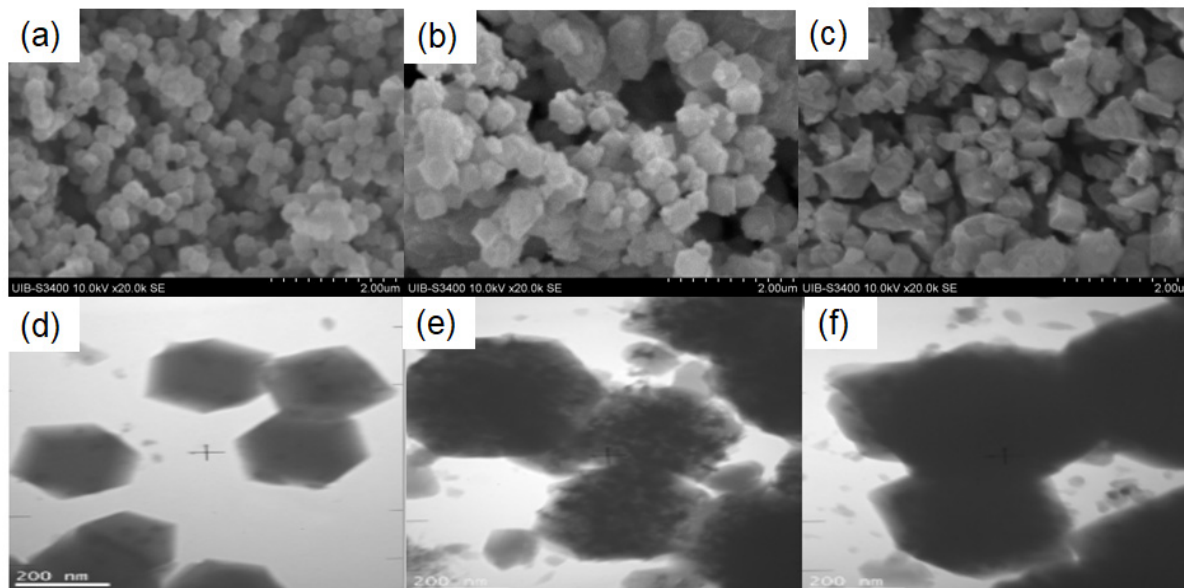


Figura 33. Micrografías electrónicas de barrido (20 000 X) de cristales de las muestras ZIF-8 (a), ZIF-8-BA (b) y ZIF-8-OA (c), escala: 2 μ m. Micrografías electrónicas de transmisión de las muestras ZIF-8 (d), ZIF-8-BA (e) y ZIF-8-OA (f), escala: 200 nm.

Finalmente, con el objetivo de estudiar la estabilidad térmica de las redes metal-orgánicas preparadas y determinar la cantidad de óxido de zinc incorporada, se llevó a cabo su análisis termogravimétrico. Los termogramas obtenidos para las tres muestras (**Figura 34**) demuestran que todos los materiales preparados son estables hasta aproximadamente 400 °C ya que la masa permanece casi constante, con una pérdida de masa aproximada del 10 %, lo cual se debió a posible presencia de remanentes de H₂O y CH₃OH en el material, temperatura a partir de la cual se produce una importante pérdida de peso debida a la combustión del ligando. Dicha combustión va acompañada además de la formación de un residuo de óxido de zinc que es el responsable de la masa residual existente tras el calentamiento a 600 °C. La masa residual es del 38 % para la muestra ZIF-8, 51 % para la muestra ZIF-8-BA y 56 % para la muestra ZIF-8-OA, observándose una pérdida de masa de entre 50 y 60 %, lo que corrobora la presencia de una mayor cantidad de óxido de zinc en el caso de las muestras preparadas en presencia de modulador.

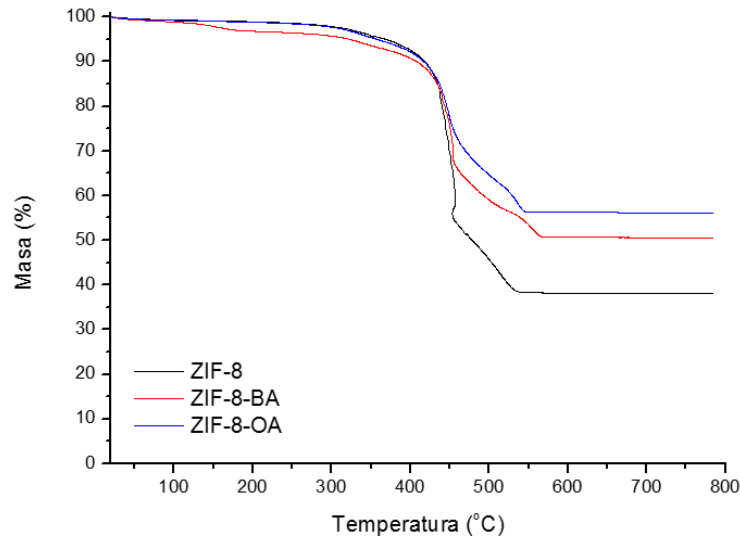


Figura 34. Termogramas de las muestras ZIF-8, ZIF-8-BA y ZIF-8-OA.

9.5.2. Carbonización de materiales híbridos ZIF-8/ZnO

Los cristales híbridos ZIF/ZnO se carbonizaron calentando las diversas muestras en atmósfera de nitrógeno. En la **Figura 35** se muestran los difractogramas de estos carbones obtenidos, los cuales presentan una banda ancha centrada en torno a los 26° (2θ) que se asigna a la familia de planos (002) de una estructura grafitica.⁸⁴ En el caso de los carbones obtenidos a partir de las redes metalo-orgánicas sintetizadas en presencia de un modulador se observa además una serie de picos que se han asignado a la fase wurtzita del ZnO (JCPDS 36-1451) que indica la presencia de partículas de ZnO provenientes de la red metalo-orgánica precursora. En el caso de los carbones de ZIF-8 sintetizados en ausencia de moduladores, no se observó ninguna señal adicional. La posibilidad de modular la cantidad de nanopartículas de ZnO en los cristales resultantes permitirá el ajuste de las propiedades de textura de los carbones derivados.

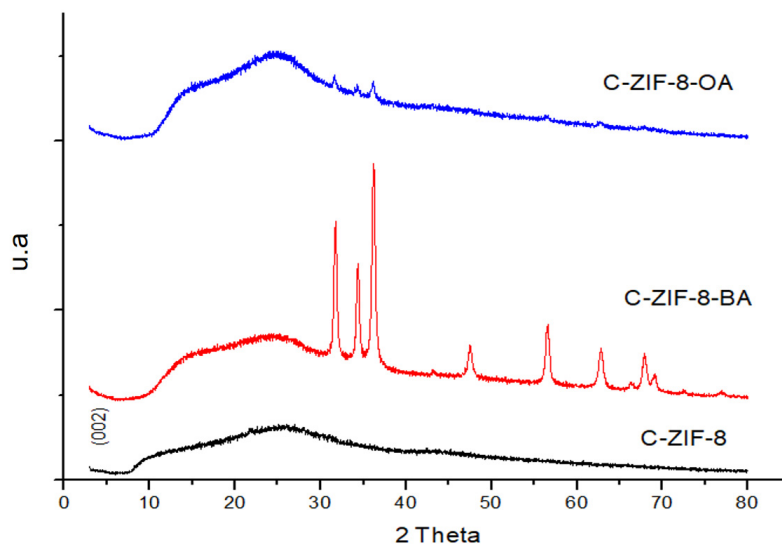


Figura 35. Difractogramas de rayos X de los carbones obtenidos a partir de las diferentes muestras de ZIF-8 sintetizadas en ausencia (CZIF-8), y en presencia de butilamina (CZIF-8-BA) y octilamina (CZIF-8-OA) como moduladores.

Los carbones derivados mostraron isoterma de tipo III de acuerdo a la IUPAC,¹⁵⁰ lo que sugiere que se trata de materiales macroporosos o no porosos. Las áreas superficiales, determinadas a partir del análisis BET de las correspondientes isotermas, resultaron ser en todos los casos muy bajas, independientemente del tipo de síntesis: $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en el caso del CZIF-8, $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en el caso del CZIF-8-BA y $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en el caso del CZIF-8-OA (**Figura 36 a**), lo que se ha atribuido al colapso de la estructura de los MOF precursores lo cual fue confirmado mediante las curvas de distribución de poro (**Figura 36 b**).

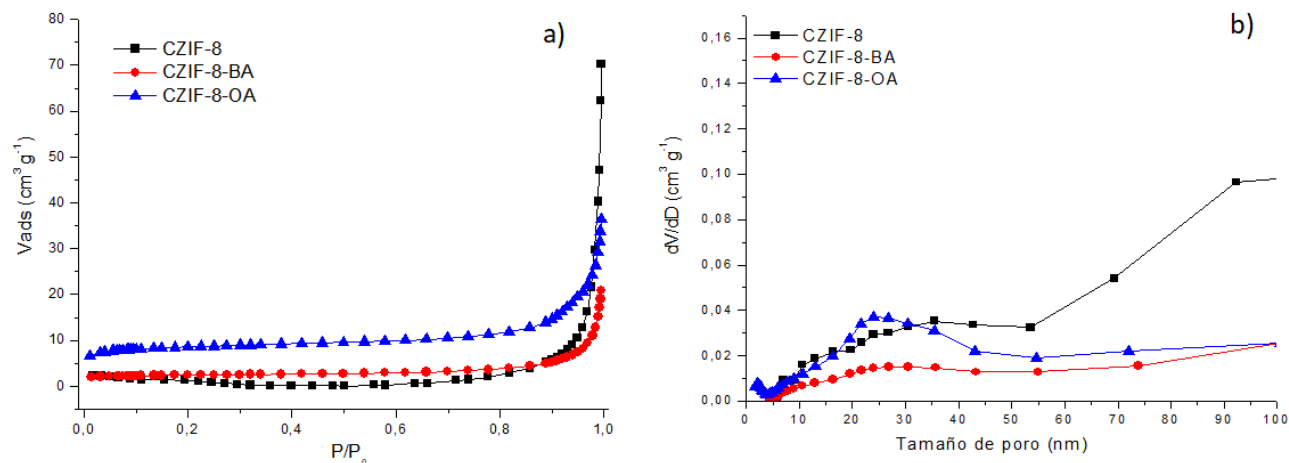


Figura 36. a) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, b) curvas de distribución de tamaño de poro de los carbones obtenidos a partir de las diferentes muestras de ZIF-8 sintetizadas en ausencia (CZIF-8), y en presencia de butilamina (CZIF-8-BA) y octilamina (CZIF-8-OA) como moduladores.

Las micrografías electrónicas de barrido muestran que el proceso de carbonización no modificó ni la morfología ni el tamaño de las partículas (**Figura 37 a-c**). Sin embargo, tal como se puede observar en las correspondientes imágenes de TEM, en el caso de los carbones derivados de las redes metalo-orgánicas sintetizadas en presencia de moduladores, se vio afectada la textura de los materiales que, una vez carbonizados, adquirieron un aspecto de esponja (**Figura 37 e-f**). Estos resultados sugieren la existencia, tanto en el carbón CZIF-8-BA como en el CZIF-8-OA, de una estructura mesoporosa en la que, sin embargo, teniendo en cuenta los valores tan bajos de superficie específica y porosidad, los poros deben estar obstruidos por la presencia de residuos de ZnO. Los carbones de CZIF-8 no sufrieron ningún cambio textural significativo después de la carbonización como se muestra en la **Figura 37 d**.

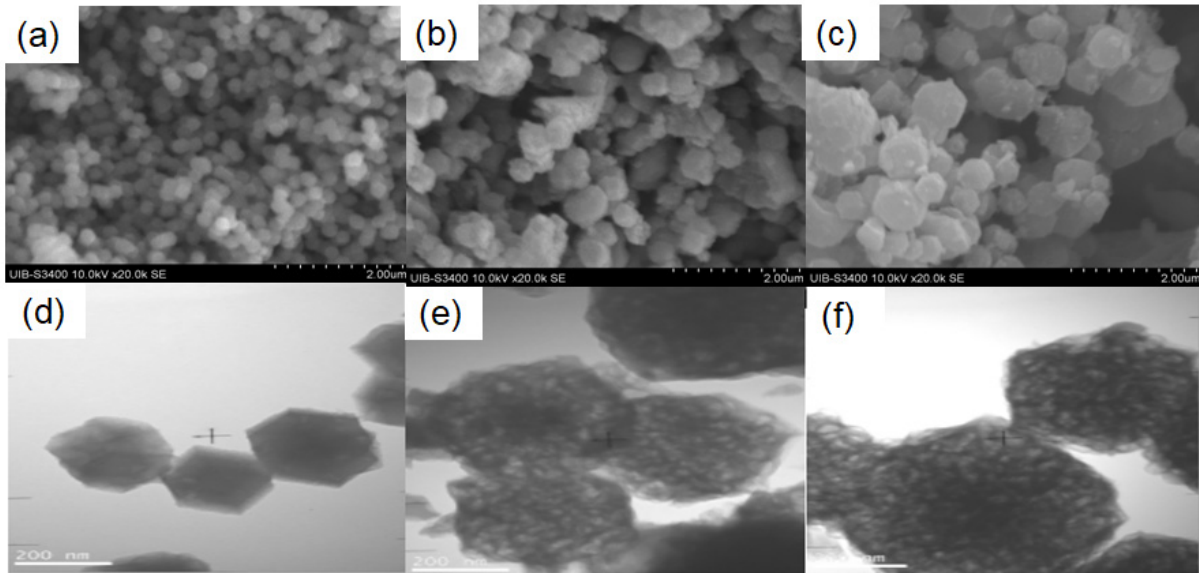


Figura 37. Micrografías electrónicas de barrido (20 000 X) de los carbonos obtenidos a partir de las diferentes muestras de ZIF-8 sintetizadas: a) en ausencia (CZIF-8), y en presencia de b) butilamina (CZIF-8-BA) y c) octilamina (CZIF-8-OA), escala: 2 μm . Bajo cada una de las micrografías se muestran las correspondientes imágenes de TEM: d) CZIF-8, e) CZIF-8-BA y f) CZIF-8-OA, escala: 200 nm.

Finalmente, los correspondientes termogramas (**Figura 38**) demostraron que, al igual que los MOF precursores, los carbonos derivados son estables hasta alrededor de los 400 $^{\circ}\text{C}$, aunque en este caso, se observa una pérdida inicial de peso, de aproximadamente un 10 %, en torno a los 100 $^{\circ}\text{C}$, y que es debida a la pérdida de moléculas de agua y metanol. La pérdida de masa posterior, que presentan los diferentes termogramas entre los 300 $^{\circ}\text{C}$ y los 600 $^{\circ}\text{C}$, se puede atribuir a la combustión del carbón, combustión que va acompañada de la formación de un residuo de óxido de zinc que representa un 35 % de la masa en el caso del CZIF-8, del 29 % en el caso del CZIF-8-BA, y del 31 % en el caso del CZIF-8-OA.

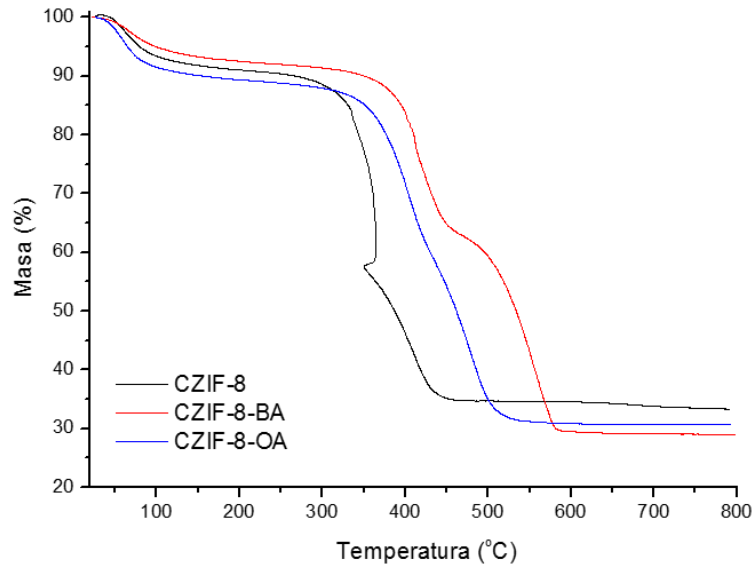


Figura 38. Termogramas de las muestras CZIF-8, CZIF-8-BA y CZIF-8-OA.

9.5.3. Carbones con porosidad jerárquica derivados de los carbones híbridos CZIF/ ZnO

A fin de aumentar la porosidad de los carbones obtenidos, se procedió a realizarles un tratamiento con una disolución de ácido clorhídrico 1 M. Los carbones resultantes fueron caracterizados haciendo uso de las mismas técnicas utilizadas en el caso de los materiales preparados previamente. En la **Figura 39** se muestran los correspondientes patrones de XRD en los que se puede observar la ausencia de los picos correspondientes a la fase wurtzita del ZnO y la presencia de una única banda ancha en torno a 26° (2θ) correspondiente al plano (002) indicativa, como se comentó anteriormente, de que el carbón resultante sigue teniendo estructura gráfica (JCPDS 01-0640). Estos resultados muestran así que el tratamiento con ácido produce la eliminación de las partículas de óxido de zinc presentes en los carbones precursores sin que aparentemente se haya visto afectada la estructura de los mismos.

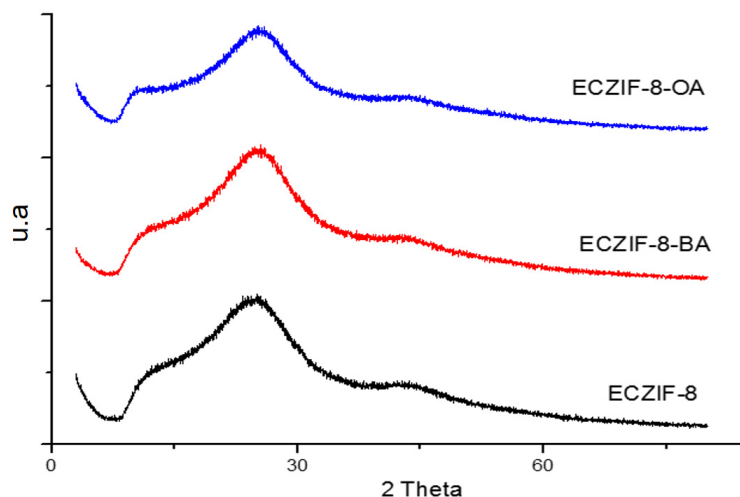


Figura 39. Difractogramas de rayos X de los carbonos tratados con ácido obtenidos a partir de las muestras de ZIF-8 sintetizadas en ausencia (ECZIF-8), y en presencia de butilamina (ECZIF-8-BA) y octilamina (ECZIF-8-OA) como moduladores.

Después del tratamiento con ácido clorhídrico, se observa un cambio importante en la forma de las isothermas de adsorción de los carbonos (**Figura 40 a**), que pasan de ser del tipo III al tipo IV de acuerdo a la IUPAC,¹⁵⁰ típica de materiales microporosos (**Figura 40 a**). Todas ellas presentan además un ciclo de histéresis, especialmente evidente en el caso de los carbonos obtenidos a partir de muestras de ZIF-8 sintetizadas en presencia de alquilaminas, lo que es indicativo de que en este último caso, tras el tratamiento con ácido, los carbonos presentan además mesoporos. Se puede observar que, a mayor contenido de alquilamina, menor conversión del óxido de zinc en MOF y mayor es el ciclo de histéresis presente en la isoterma del carbón derivado tras el tratamiento con ácido. El análisis BET de las isothermas reveló además que el tratamiento con ácido produjo un importante aumento del área superficial, en comparación con la que presentan los carbonos antes de dicho tratamiento, alcanzando valores de $645 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el carbón ECZIF-8, $578 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el carbón ECZIF-8-BA y $645 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el carbón ECZIF-8-OA. Estos resultados indican, por tanto, que tras el tratamiento con ácido, los carbonos obtenidos a partir de MOF sintetizados en presencia de alquilaminas combinan poros de diferentes rangos de tamaño los cuales fueron determinados por el método BJH (**Figura 40 b**). Los dos materiales modulados mostraron la presencia de microporos con tamaño inferior a 1 nm, también se pudo observa la presencia de mesoporos con un tamaño medio de 26 nm, y finalmente se obtuvieron macroporos con un tamaño mayor a los 125 nm. El fuerte aumento en la adsorción de nitrógeno a bajos valores de presión relativa ($P/P_0 < 0.1$), indica la presencia de microporos en los ECZIF. En el rango de valores de P/P_0 entre 0.45-0.95, se observa un ciclo de histéresis tipo H2 de acuerdo a la IUPAC, caracterizado por una meseta plana larga con una curva de desorción empinada, indica la

presencia de una red de mesoporos aunque también puede ser atribuido a la presencia de poros con forma de tintero.¹⁵¹ Además, el aumento de la adsorción de nitrógeno a una presiones relativas altas ($P/P_0 > 0.8$) es indicativo de la existencia de macroporos. Todo ello demuestra que tras el tratamiento con ácido de los carbones obtenidos se forman materiales con porosidad jerarquizada, resultado de la eliminación de los restos de óxido de zinc que quedaron atrapados en los poros de los carbones tras la carbonización de las redes metal-orgánicas precursoras.

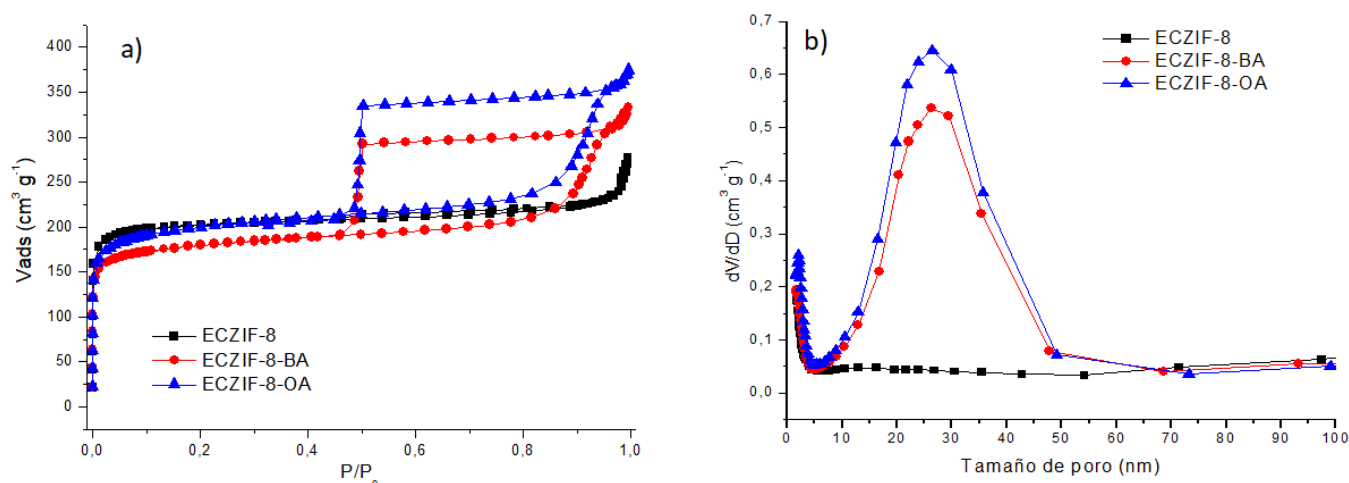


Figura 40. a) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, b) curvas de distribución de poro de los carbones tratados con ácido obtenidos a partir de las muestras de ZIF-8 sintetizadas en ausencia (ECZIF-8), y en presencia de butilamina (ECZIF-8-BA) y octilamina (ECZIF-8-OA) como moduladores.

El tratamiento con ácido no afectó, sin embargo a la morfología de los carbonos (**Figura 41**), siendo probablemente la principal diferencia con respecto a los carbones sin tratar el que, tras dicho tratamiento, el sistema poroso, que previamente estaba ocupado por los residuos de óxido de zinc provenientes de la descomposición del MOF o de la presencia de nanopartículas de ZnO sin reaccionar, es accesible gracias a la eliminación de partes de los mismo.

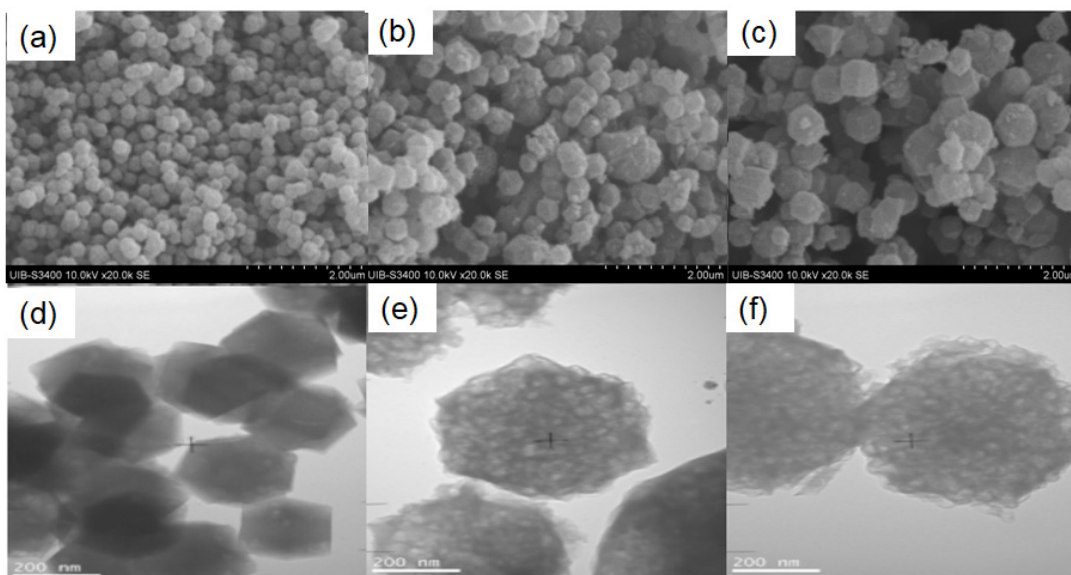


Figura 41. Micrográficas electrónicas de barrido (20 000 X) de las muestras: a) ECZIF-8, b) ECZIF-8-BA y c) ECZIF-8-OA, escala: 2 μm . Imágenes de TEM de las muestras: d) ECZIF-8, e) ECZIF-8-BA y f) ECZIF-8-OA, escala: 200 nm.

El análisis termogravimétrico, corroboró los resultados del análisis textural (**Figura 42**), ya que se observó un incremento drástico en el área superficial de los materiales la cual se debió a la modificación de la porosidad de los mismos a causa del tratamiento ácido realizado sobre los carbones, lo cual permitió eliminar moléculas de ZnO, y esto se vio reflejado por una disminución en la masa residual en el TG. El perfil de los termogramas es muy similar a los carbones precursores. Sin embargo, el porcentaje en masa representado por el residuo final es muy diferente, siendo del 11 % para el carbón ECZIF-8, 8 % para el carbón ECZIF-8-BA y 9 % para el carbón ECZIF-8-OA, lo que demuestra que el tratamiento ácido conlleva la eliminación de buena parte de los residuos de óxido de zinc presentes en los carbones precursores. El residuo sólido final existente todavía en todos los casos se atribuye a restos de óxido de zinc que quedaron sin reaccionar, las cuales no fueron removidas durante el tratamiento con el mismo.

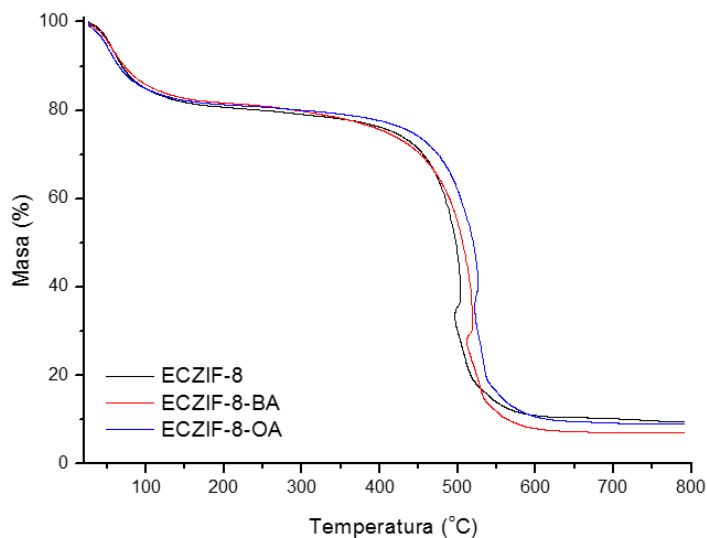


Figura 42. Termogramas de las muestras ECZIF-8, ECZIF-8-BA y ECZIF-8-OA.

9.5.4. Membranas para extracción elaboradas con carbones de porosidad jerárquica

Los ZIF y, especialmente sus carbones derivados, gracias a su estructura grafitica y gran área superficial, son materiales interesantes para su uso en la extracción de contaminantes del agua. Sin embargo, su pequeño tamaño de partícula dificulta su uso directo por lo que en el presente trabajo fueron procesados en forma de membranas, lo que permitió la remoción de contaminantes en agua con mayor velocidad y en volúmenes mayores. Cuando el agua es filtrada a través de membranas a caudales altos, difícilmente la totalidad de la estructura microporosa del material adsorbente se encuentra accesible, lo que puede disminuir la eficiencia en el proceso de remoción. Sin embargo, los ECZIF presentan, como se ha demostrado anteriormente, además de la microporosidad típica de los ZIF, una red de mesoporos resultado de la eliminación mediante tratamiento con ácido de las nanopartículas de ZnO sin reaccionar lo que convierte en candidatos prometedores para la extracción altamente eficiente de contaminantes del agua, de ahí que fueran estos, de todos los obtenidos, los materiales seleccionados para la preparación de las membranas.

Las membranas de matriz mixta con ECZIF se prepararon usando PVDF como aglutinante polimérico, y un filtro comercial de nylon con un tamaño de poro de 0.45 μm como soporte. Como era de esperar, los soportes de nylon sin recubrir presentan poros grandes de varias decenas de micrómetros (**Figura 43 a**). Tras la deposición de la mezcla de ECZIF/polímero se observa el recubrimiento homogéneo del soporte, sin grietas o defectos aparentes, con una capa de partículas de carbón de tamaño submicrométrico (**Figura 43 b-d**). La sección transversal de las membranas ECZIF muestra dos partes diferenciadas que comprenden el soporte de nylon y el revestimiento de ECZIF/polímero (**Figura 43 f-h**). El espesor del

recubrimiento de ECZIF/polímero es de aproximadamente 80 μm , junto con el soporte de nylon hacen que el espesor total de la membrana sea de 155 μm .

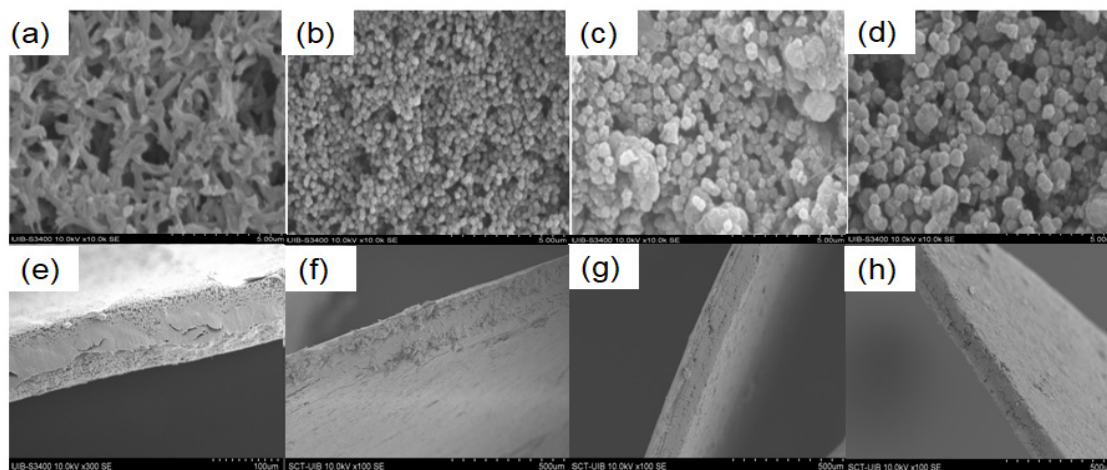


Figura 43. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie (10 000 X) y sección transversal (100 X) del (a, e) soporte de nylon, y una vez recubierto con las muestras (b, f) ECZIF-8, (c, g) ECZIF-8-BA, (d, h) ECZIF-8-OA. Escala: 5 μm (a-d), 100 μm (e) y 500 μm (f-h).

9.5.5. Extracción de ftalatos del agua utilizando las membranas ECZIF

Se evaluó el comportamiento de las membranas ECZIF para la extracción de microcontaminantes, concretamente ftalatos del agua. Para ello, 500 mL de una disolución que contenía cuatro ftalatos (DMP, DEP, DBP y DEHP) en una concentración relativamente alta (300 $\mu\text{g L}^{-1}$, cada uno) se filtró al vacío a través de las membranas de ECZIF/polímero (**Figura 11**).

Las membranas preparadas con los carbones ECZIF mostraron una alta eficiencia para la eliminación de contaminantes trabajando a caudales altos, incluso cuando se simuló una concentración elevada de los mismos (1200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ftalatos filtrados simultáneamente). En la **Figura 44** se presenta un gráfico del caudal para cada una de las membranas preparadas determinado mediante el paso de 100 mL de una disolución de la mezcla de PAE (300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada uno) teniendo en cuenta el área de contacto de la disolución de PAE con la membrana. Se puede observar que, como resultado de la diferente afinidad de los carbones preparados por la disolución de ftalatos los caudales de las 4 membranas obtenidas a partir de los mismos son distintos.

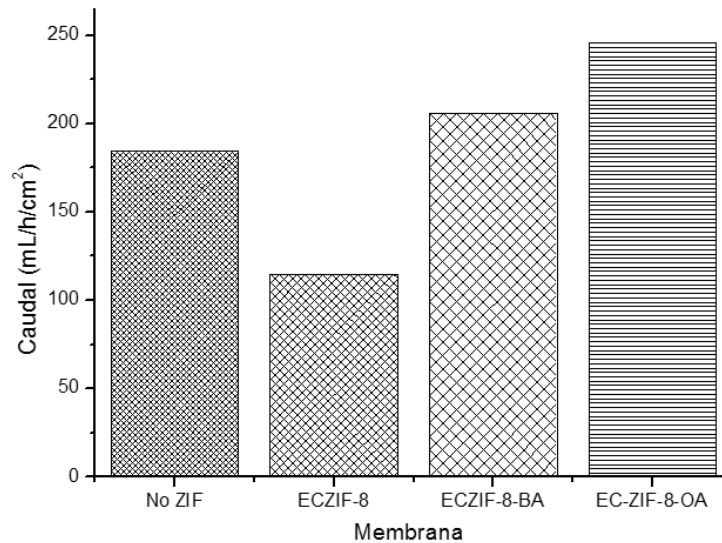


Figura 44. Caudal de las membranas preparadas con los carbones ECZIF.

Para el caso de las membranas preparadas a partir del carbón ECZIF-8, derivado de la red metalo-orgánica sintetizada en ausencia de modulador, después de filtrar un volumen de 100 mL, los valores de retención para DMP y DEP fueron del 75 y del 80 % respectivamente, mientras que para el DBP y el DEHP fueron del 97 y del 94 %. En el caso de las membranas preparadas a partir de los carbones obtenidos a partir de los ZIF sintetizados en presencia de moduladores, ambas mostraron una pobre retención tanto para el DMP y como para el DEP, por debajo del 40 %, pero superiores al 97 % para el DBP y DEHP. Para mostrar claramente el efecto de la presencia en la membrana de los carbones ECZIF en la filtración de ftalatos, el experimento se repitió usando una membrana realizada mediante el depósito sobre el soporte de nylon de exclusivamente el polímero puro en ausencia de ECZIF. En este caso, después de filtrar 100 mL de la disolución de ftalato, para DMP y DEP la retención fue nula y de sólo el 17 % para el DBP, mostrando una mayor eficiencia para la retención del DEHP que fue del 80 % de la concentración total. Estos resultados mostraron el alto rendimiento de los ECZIF para retener eficientemente los microcontaminantes orgánicos elegidos para este estudio, incluso cuando se aplican caudales elevados.

Con el fin de evaluar el efecto del volumen de disolución sobre la capacidad de extracción de ftalatos de las membranas de ECZIF, se hicieron pasar diferentes volúmenes de la disolución de ftalatos a través de las mismas. Tras el paso de 500 mL de disolución, la membrana preparada a partir del carbón ECZIF-8 retuvo cerca del 50 % de la concentración total de DMP, DEP y DEHP, y siguió presentando una retención aceptable para el DBP, alcanzando valores del 70 %. En el caso de la membrana preparada a partir del carbón ECZIF-8-BA, la retención de los cuatro ftalatos fue baja tras el paso de 500 mL de la disolución, con porcentajes retenidos del 10 % para el DMP, del 19 % para el DEP, y algo superiores, del 40 y 50 % para el DBP y el DEHP, respectivamente. Finalmente, la membrana preparada a partir

del carbón ECZIF-8-OA se comportó de manera similar a la de ECZIF-8-BA, mostrando una pobre retención para tres de los cuatro ftalatos, reteniendo el 4, el 7 y el 18 % del DMP, DEP y DEHP, respectivamente, y algo superior, cercana al 50 % en el caso del DBP. En cualquier caso, el comportamiento de las membranas recubiertas con los carbones ECZIF fue siempre superior al de la membrana recubierta sólo con el polímero que mostró una retención nula para cualquiera de los ftalatos tras el paso de 500 mL de disolución de los mismos (**Figura 45**). Estos resultados demuestran, por tanto, que los carbones ECZIF preparados en forma de membrana presentan una alta capacidad de extracción incluso en el caso de disoluciones que contienen concentraciones de contaminante superiores a las encontradas en el ambiente^{152, 153}.

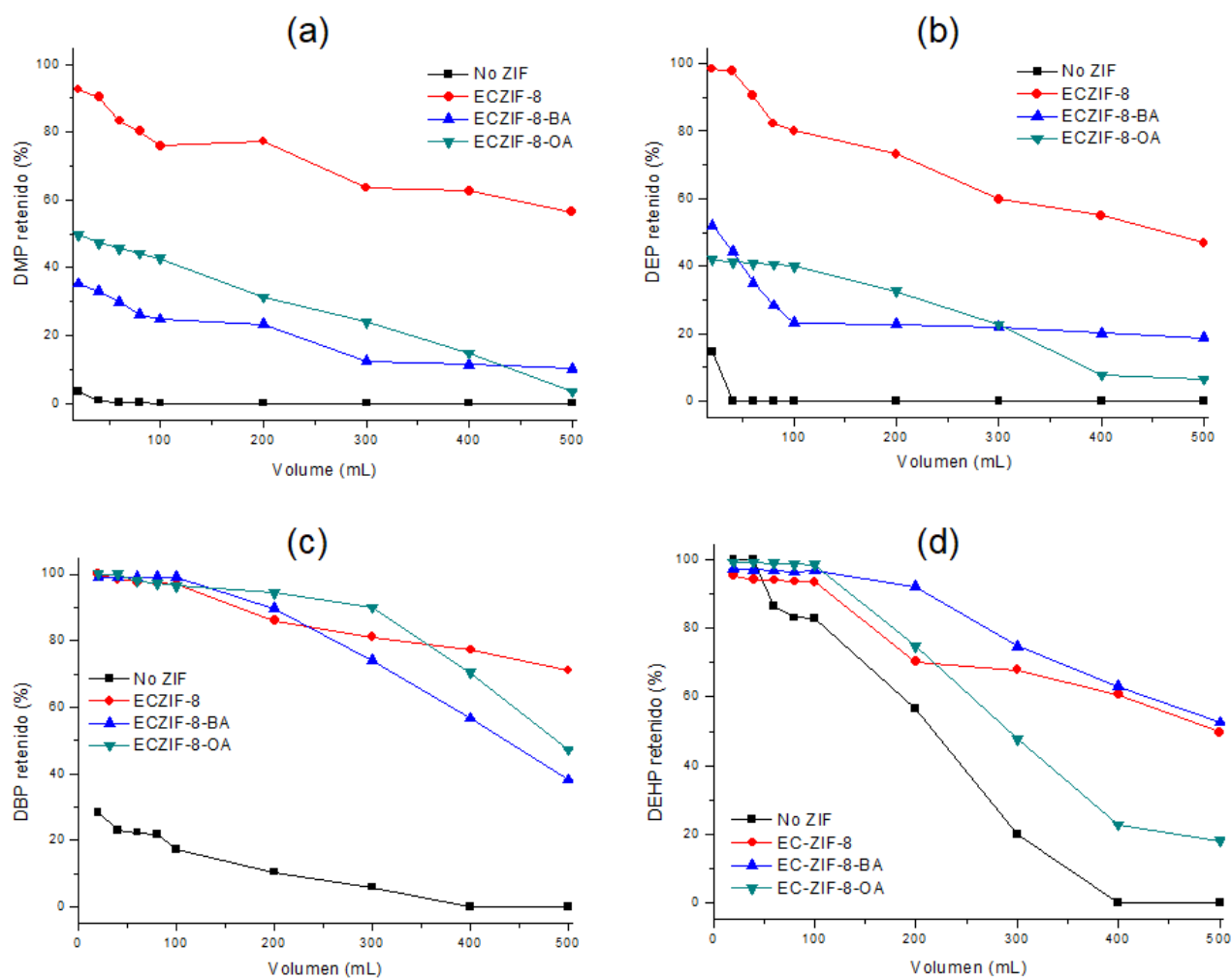
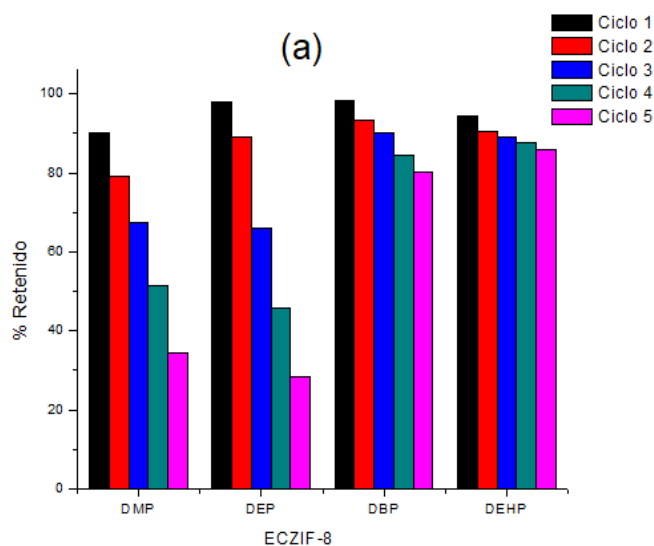


Figura 45. Porcentaje de a) DMP, b) DEP, c) DBP y d) DEHP extraído de una disolución de ftalatos de $1200 \mu\text{g L}^{-1}$ ($300 \text{ DMP } \mu\text{g L}^{-1} + 300 \text{ DEP } \mu\text{g L}^{-1} + 300 \text{ DBP } \mu\text{g L}^{-1} + 300 \text{ DEHP } \mu\text{g L}^{-1}$) haciendo uso de las membranas preparadas con los carbones ECZIF.

Una característica importante a tener en cuenta al momento de utilizar un material como adsorbente es su capacidad de ser regenerado para poder ser utilizado repetidas veces. Con el objetivo de evaluar la reusabilidad de las membranas preparadas se llevaron a cabo cinco extracciones consecutivas de 40 mL de una disolución mezcla de los cuatro ftalatos con una concentración de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada uno de ellos. Tras cada ciclo de adsorción, los ftalatos fueron eluidos utilizando 10 mL de diclorometano. La membrana fue posteriormente reacondicionada con metanol y se lavó con agua. Este procedimiento de extracción se repitió cinco veces (**Figura 46**). La eficiencia en la retención del DMP y DEP fue disminuyendo significativamente entre cada uno de los ciclos para todas las membranas, siendo el porcentaje de retención inferior al 30 % en todos los casos tras el quinto ciclo. Mejores resultados se obtuvieron para el DBP y DEHP para los que la retención fue en todos los casos superior al 80 y al 85 %, respectivamente. Especialmente buenos fueron los resultados obtenidos para el DEHP para la recuperación tras 5 ciclos de adsorción fue del 95 % en el caso de la membrana preparada a partir de los carbones derivados de los ZIF sintetizados en presencia de moduladores (ECZIF-8-BA y ECZIF-8-OA).

De los estudios de extracción podemos concluir que los carbones con porosidad jerarquizada preparados son un tipo novedoso de materiales para la rápida y eficiente extracción de contaminantes del agua incluso cuando estos se encuentran en baja concentración y que se pueden aplicar además a grandes volúmenes de muestra y altos caudales de muestra, lo que los convierte en candidatos ideales para la purificación de agua.



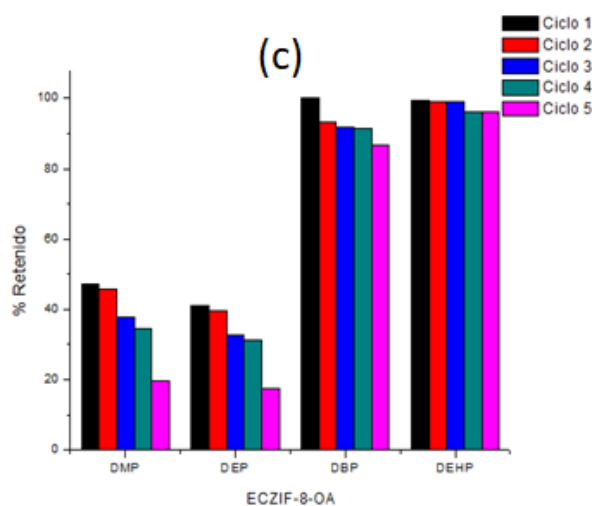
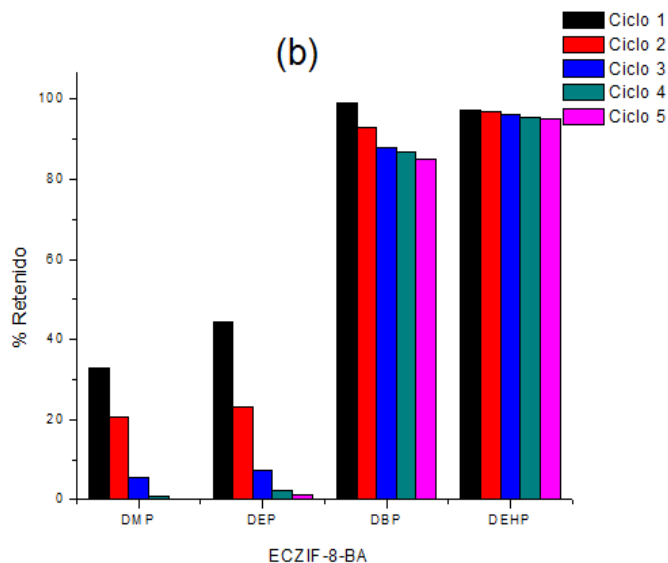


Figura 46. Representación de la cantidad de DMP, DEP, DBP y DEHP extraída en función de los diferentes ciclos de adsorción realizados con las membranas a) ECZIF-8, b) ECZIF-8-BA, c) ECZIF-8-OA.

9.6. Extracción asistida por microondas en muestras de PET

La cantidad de muestra utilizada durante el proceso de extracción fue definida con base en trabajos encontrados en la literatura en matrices similares,^{44, 50} sin embargo se utilizaron 5 mL de solvente, siendo esta la mínima cantidad de solvente que se puede utilizar para la extracción en el equipo comercial de microondas donde se realizaron los experimentos, ya que estos compuestos se encuentran a muy bajas concentraciones en matrices poliméricas (menor al 5 %) ^{6, 21} y con el fin de obtener un extracto con mayor concentración de ftalatos, el

cual pudiera ser analizado mediante el sistema propuesto en el presente trabajo utilizando LC y una columna C18, la fase móvil fue acetonitrilo:agua (CH₃CN:H₂O) a un caudal de 1 mL min⁻¹ con el siguiente gradiente de elución: 0-5.5 min (70:30,v/v), 5.5-12 (100:0, v/v) y finalmente 12-16 min (70:30, v/v); se utilizó un detector UV a una longitud de onda de 230 nm, (LOD 0.024 ,0.012 y 0.029 mg L⁻¹ para DMP, DEP y DBP).

Como agente extractante se evaluaron dos solventes, metanol y acetonitrilo debido a que estos solventes son compatibles con el método cromatográfico propuesto de análisis mediante cromatografía de fase reversa, lo que favorece al no incluir una etapa de evaporación y de cambio de solvente. El acetonitrilo fue seleccionado como agente extractante debido a varias razones, la gran afinidad de éste por los ftalatos, la cual fue observada en la etapa de preconcentración antes desarrollada, la baja viscosidad del acetonitrilo (0.37 cP) en comparación del metanol (0.60 cP), lo cual permite una mayor penetración del solvente en la matriz polimérica promoviendo una extracción más eficiente, la temperatura alcanzada por el acetonitrilo dentro de los viales de extracción bajo radiación de microondas es superior (194 °C) a la del metanol (151 °C), lo cual evita que el solvente se evapore durante la extracción, debido a que la temperatura de ebullición del metanol es muy cercana al nivel superior definido dentro del diseño de experimentos. Finalmente, el acetonitrilo fue seleccionado con el fin de poder homogeneizar el uso de solventes a lo largo de todo el procedimiento analítico.

Las temperatura y tiempos de extracción propuestas en la matriz del diseño de experimentos fueron definidos utilizando como punto de referencia en trabajos publicados en la literatura, realizando algunas variaciones a las condiciones presentadas por los autores.^{44, 50, 59}

9.6.1. Análisis del diseño Box-Behnken

El diseño Box-Behnken es un diseño de experimentos cuadrático sin puntos axiales incorporados, donde las combinaciones de las variables están en los puntos medios del espacio variable y en el centro.^{154, 155} En el presente estudio se empleó un diseño de experimentos Box-Behnken y gráficos de superficie de respuesta para determinar el efecto de tres variables independientes (temperatura de extracción de 100 a 140 °C (Temp), porcentaje de acetonitrilo de 70 a 100 % (ACN) y tiempo de extracción de 20 a 30 min (tiempo)) empleando como respuesta el área del pico cromatográfico de DBP para poder determinar las condiciones óptimas de extracción y así maximizar la variable de respuesta.

Los experimentos se establecieron sobre la base de un diseño de experimentos Box-Behnken con tres factores y dos niveles; cada una de las variables independientes fue codificada en dos niveles entre -1 y +1, y 0 como punto central. La codificación de las variables fue hecha mediante la siguiente ecuación (5):

$$C_i = \left(\frac{x_i - \bar{x}_i}{Cx_i} \right) * k \quad (5)$$

Donde, C_i es el valor codificado, x_i el valor real, \bar{x}_i el valor central del planteamiento, Cx_i la variación del valor real superior y el valor central del planteamiento, y k el valor codificado máximo que asume la variable en el planteamiento

El diseño de experimentos consistió en 12 experimentos con 3 puntos centrales con el fin de estimar el error puro y estudiar el comportamiento de la función de respuesta en el nivel intermedio, permitiendo estimar el rendimiento del sistema en cualquier punto dentro del dominio experimental. El número total de experimentos fue calculado utilizando la siguiente ecuación (6):

$$N = K^2 + K + Cp \quad (6)$$

Donde, N es el número total de experimentos, K es el número de factores y Cp el número de puntos centrales (25 a 30 % de N)

Todos los experimentos fueron realizados por triplicado utilizando el área del DBP como respuesta. Los experimentos resultantes del diseño de experimentos se muestran en la **Tabla 12**, donde se incluyen los valores experimentales y los predichos por el modelo.

Tabla 12. Diseño Box-Behnken codificado con la respuesta observada y predicha por el modelo.

Exp	Temp (°C)	ACN (%)	Tiempo (min)	Área		Error residual	Error (%)	Error absoluto
				Experimental	Predicha			
1	0	-1	-1	0.9823	0.9925	-0.010	-1.040	0.009
2	1	1	0	0.9620	0.9709	-0.009	-0.922	0.004
3	0	0	0	0.9702	0.9727	-0.002	-0.254	0.004
4	1	-1	0	1.5761	1.5726	0.003	0.221	0.009
5	1	0	-1	1.1631	1.1565	0.007	0.568	0.001
6	0	1	1	0.8287	0.8185	0.010	1.227	0.007
7	-1	0	-1	0.4545	0.4532	0.001	0.296	0.007
8	0	1	-1	0.7225	0.7204	0.002	0.298	0.001
9	-1	-1	0	0.4699	0.4610	0.009	1.888	0.010
10	-1	1	0	0.2413	0.2448	-0.004	-1.470	0.002
11	0	-1	1	1.3621	1.3643	-0.002	-0.162	0.010
12	1	0	1	1.6056	1.6069	-0.001	-0.084	0.003
13	0	0	0	0.9947	0.9727	0.022	2.215	0.022
14	0	0	0	0.9531	0.9727	-0.020	-2.053	0.022
15	-1	0	1	0.4660	0.4727	-0.007	-1.432	0.020

Se utilizó regresión no lineal para ajustar el polinomio de segundo orden a los datos experimentales y para identificar los términos significativos del modelo, considerando todos los términos lineales, términos cuadráticos y sus interacciones. Para comprobar que el modelo se ajustaba adecuadamente a los datos experimentales se realizaron pruebas de falta de ajuste y así concluir sobre la adecuación del modelo.

Una relación empírica expresada por una ecuación polinomial de segundo orden con interacción se ajustó a los valores experimentales. La ecuación final obtenida (7) en términos de valores codificados se muestra a continuación:

$$\text{Área} = 0.9733 + 0.4594 \text{ Temp} - 0.2045 \text{ ACN} + 0.1175 \text{ tiempo} - 0.0964 \text{ Temp ACN} + 0.1077 \text{ Temp tiempo} - 0.0684 \text{ ACN tiempo} - 0.1063 \text{ Temp}^2 - 0.0547 \text{ ACN}^2 + 0.0553 \text{ tiempo}^2 \quad (7)$$

Los datos experimentales fueron analizados por análisis de varianza (ANOVA) y gráfico de Pareto y la significancia de los coeficientes de la regresión fueron evaluados por su correspondiente valor de p los cuales se presentan en la **Tabla 13**.

Tabla 13. ANOVA del modelo de regresión para la predicción de la extracción de ftalatos

Fuente	Coefficiente estimado	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Error estándar	Media de cuadrados	F	P
Modelo	0.97327	2.30	9	0.0095	0.26	941.26	<0.0001
Temp	0.45939	1.69	1	0.0058	1.69	6213.00	<0.0001
ACN	-0.20449	0.33	1	0.0058	0.33	1231.05	<0.0001
Tiempo	0.11750	0.11	1	0.0058	0.11	406.46	<0.0001
Temp ACN	-0.09637	0.037	1	0.0082	0.037	136.72	<0.0001
Temp tiempo	0.10775	0.046	1	0.0082	0.046	170.90	<0.0001
ACN tiempo	-0.06840	0.019	1	0.0082	0.019	68.87	0.0004
Temp²	-0.10627	0.042	1	0.0085	0.042	153.45	<0.0001
ACN²	-0.05467	0.011	1	0.0085	0.011	40.61	0.0014
tiempo²	0.05530	0.011	1	0.00856	0.011	41.56	0.0013
Residuo		0.0013	5		0.0002		
Falta de ajuste		0.0004	3		0.0001	0.38	0.7828
Error puro		0.0008	2		0.0004		
Correlación Total		2.30	14				

De los valores de p de cada uno de los términos del modelo se puede concluir que los coeficientes lineales (Temp, ACN y tiempo), los coeficientes cuadráticos (Temp², ACN² y tiempo²) y las tres interacciones entre los términos lineales (Temp×ACN, Temp×tiempo y ACN×tiempo) fueron significativos, siendo la temperatura el factor que tiene mayor influencia

sobre la variable de respuesta, seguida de la composición del agente extractante (**Figura 47**). El valor de F del modelo (941.26) indica que el modelo fue significativo a un valor de $p < 0.0001$. El valor de F de la falta de ajuste (0.38) y su valor de p de 0.7828 indican que no es significativa lo cual nos indica que el modelo de regresión describe de manera adecuada la relación funcional entre los factores experimentales y la variable de respuesta. La bondad de ajuste del modelo fue evaluada mediante el coeficiente de determinación (R^2), el coeficiente de correlación y el coeficiente de variación (CV). El valor del coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9994$) del modelo de regresión cuadrática indica que solo el 0.0006 % del total de los valores no puede ser descrito por el modelo. El valor del coeficiente de determinación ajustado es alto ($R^2_a = 0.9983$) lo cual confirma que el modelo es altamente significativo. Se puede observar que el valor de R^2 es muy cercano al valor de R^2 ajustado, además de que se obtuvo un valor alto del coeficiente de correlación ($R = 0.9996$) lo cual muestra una excelente correlación entre los valores experimentales y los valores de la respuesta predicha. El valor bajo del CV (1.8) indica claramente que las desviaciones entre los valores experimentales y los predichos por el modelo son bajas, lo cual no solo muestra un alto grado de precisión sino también una gran confiabilidad en los experimentos realizados.

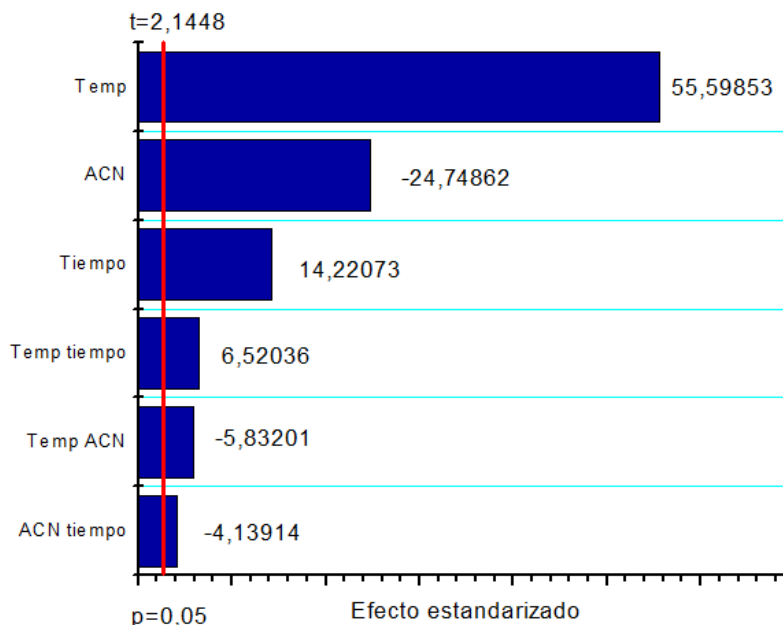


Figura 47. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.

Para determinar si existía diferencia significativa entre los valores experimentales y los predichos por el modelo, se prosiguió a realizar una prueba de chi-cuadrado (χ^2) para demostrar la significancia estadística del modelo matemático desarrollado. El valor calculado

de X^2 (0.001) fue menor que el tabulado (23.684) lo cual indica que no existe diferencia significativa entre los valores experimentales y los predichos.

9.6.2. Condiciones óptimas del proceso en la extracción de ftalatos del PET

En este estudio se utilizó un diseño de experimentos Box-Behnken de tres factores y dos niveles para investigar la influencia de diferentes variables como temperatura de extracción, porcentaje de acetonitrilo en el agente extractante y tiempo de extracción en el proceso de extracción asistido por microondas de los ftalatos presentes en el PET. Del modelo desarrollado se obtuvieron tres gráficos de superficie de respuesta para ilustrar el efecto de las variables independientes sobre la variable de respuesta. Esto se realiza manteniendo constante un factor y variando los otros dos, este tipo de gráficos ayuda a encontrar las condiciones óptimas del proceso.

9.6.2.1. Efecto de la temperatura de extracción

Se realizaron estudios para evaluar el efecto de la temperatura sobre la variable de respuesta. De los resultados obtenidos se puede concluir que la temperatura de extracción es el factor que mayor efecto tiene sobre la variable de respuesta. La temperatura de extracción tiene un efecto positivo tanto lineal como cuadrático sobre el área del DBP, lo que indica que a mayor temperatura mayor el área obtenida para este analito (**Figura 47**). Lo cual concuerda con lo descrito por Cano *et al.* en el 2002, que concluyeron que a mayores temperaturas de extracción mayor porcentaje de extracción.⁴⁴ La temperatura es un factor muy importante para incrementar la recuperación de los analitos, esto se debe a que a temperaturas altas incrementa la desorción de los analitos de los sitios activos dentro de la matriz. Adicionalmente, los solventes tienen mayor capacidad de solubilizar a los analitos a temperaturas altas debido a que disminuye tanto la tensión superficial como la viscosidad del solvente lo que ayuda a que el solvente penetre más fácilmente en la matriz. En la **Figura 48 a y b** se puede observar que conforme se incrementa la temperatura de extracción se obtiene un mayor efecto sobre la variable de respuesta, alcanzado las mayores áreas a la temperatura de 140 °C.

9.6.2.2. Efecto del porcentaje de acetonitrilo como agente extractante

En los estudios realizados, se determinó el efecto del porcentaje de acetonitrilo en la disolución extractante. En la **Figura 47** se puede observar claramente que el porcentaje de acetonitrilo es el segundo factor con mayor efecto sobre la variable de respuesta. En las **Figuras 48 b y c** se puede ver claramente que el área del DBP aumenta conforme disminuye el porcentaje de acetonitrilo contenido en el agente extractante, obteniendo las mayores áreas

a un porcentaje del 70 % de acetonitrilo, lo cual indica que este tiene un efecto negativo. Esto concuerda con lo publicado por Cortázar *et al.* en el 2005, los cuales obtienen mayor efecto en la variable de respuesta utilizando mezclas binarias de solventes.⁵¹ La selección adecuada del solvente o combinación de solventes es fundamental para conseguir las condiciones óptimas de extracción. Se deben tener diferentes consideraciones al momento de la selección como lo son: la interacción del solvente con la matriz, la afinidad de los analitos por el solvente y la capacidad del solvente para absorber microondas.

9.6.2.3. Efecto del tiempo de extracción

El área del DBP incrementó conforme incrementa el tiempo de extracción de 20 a 30 min lo cual se puede observar en las **Figuras 48 b y c**, esto indica que el tiempo de extracción tiene un efecto positivo en el proceso de extracción; sin embargo está comprobado que si el tiempo de extracción supera el tiempo óptimo, la recuperación deja de incrementar. Lo cual concuerda con lo establecido por Liang *et al.* en el 2010, los cuales concluyeron que a mayor tiempo de extracción mayor es el efecto sobre la variable de respuesta hasta llegar a un punto donde la eficiencia de extracción permanece constante.⁵² Esto se debe que a tiempos largos la viscosidad del polímero se incrementa, lo que hace que los analitos queden encapsulados en el polímero y sea más difícil que el solvente penetre en la matriz. En la **Figura 47** podemos observar que el tiempo es el factor con menor efecto sobre la variable de respuesta. Los tiempos de extracción en MAE son más cortos en comparación de otros procedimientos de extracción.

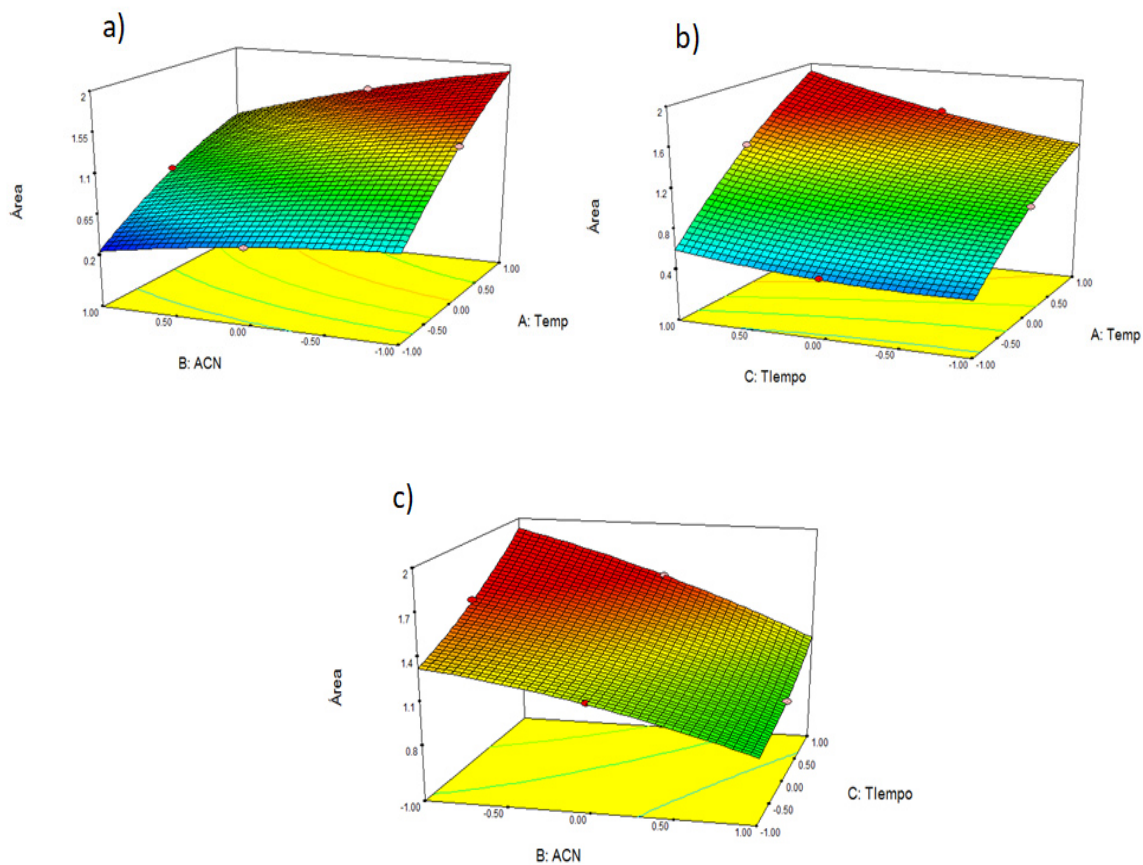


Figura 48. Gráfico de superficie de respuesta representando el efecto de las condiciones de extracción sobre la variable de respuesta.

Con el fin de identificar los valores de configuración de las variables que, en combinación, optimizaran la respuesta, se utilizó un optimizador de respuesta y así maximizar el área del DBP. Los valores óptimos para el proceso de extracción de ftalatos del PET se muestran en la **Figura 49**. Donde se indica que a una temperatura de extracción de 140 °C, un porcentaje de acetonitrilo del 70 % y un tiempo de extracción de 30 min, se obtiene un área del DBP de 1.9218.

Para la validación de las condiciones óptimas, se realizó por triplicado la extracción de DBP del PET bajo estas condiciones y el área promedio obtenida fue de 1.9142 ± 0.01 . El resultado obtenido fue muy cercano al calculado por el modelo con un porcentaje de error del 0.39 %, lo que indica que el diseño Box-Behnken puede ser utilizado efectivamente para la optimización los parámetros de extracción de ftalatos del PET.

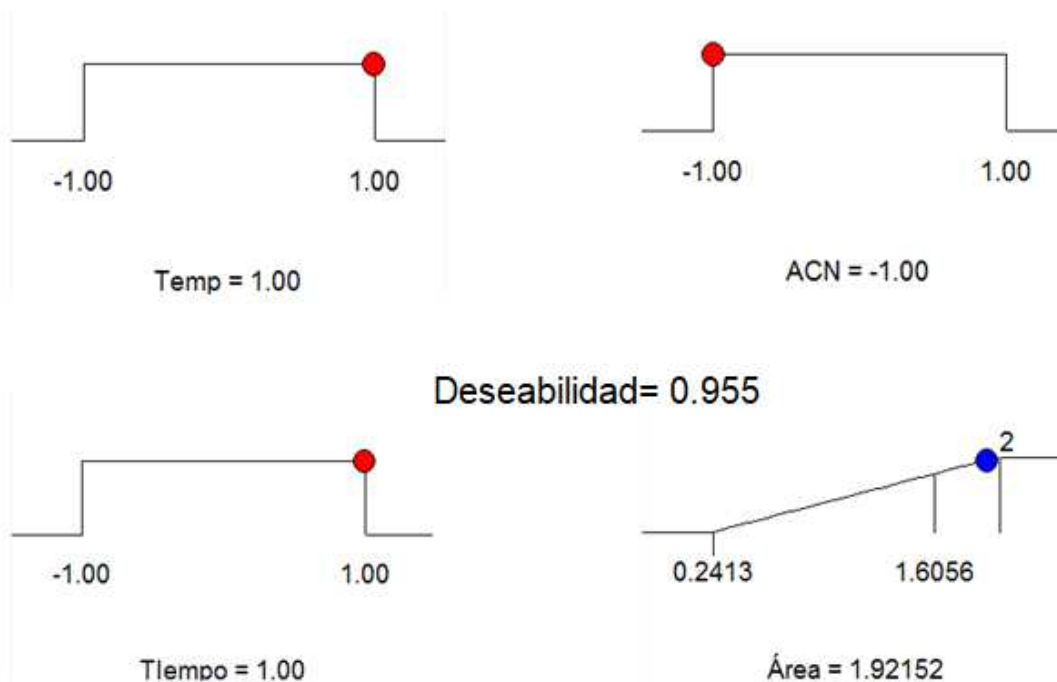


Figura 49. Rampas de deseabilidad para la optimización de la extracción de PAE en PET.

9.6.3. Validación del método de extracción

Para la validación del método de extracción, se enriquecieron muestras de PET comercial (S.P2 y S.P5) y un blanco (Bco), el cual fue pellets de PET virgen libre de plastificantes con una solución de PAE a una concentración de 0.8 mg L^{-1} . Las muestras fueron extraídas utilizando las condiciones óptimas de extracción obtenidas mediante el diseño de experimentos ($T=140 \text{ }^\circ\text{C}$, % ACN=70 y $t=30 \text{ min}$). Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 14**.

Tabla 14. Recuperación ($\% \pm \text{D.S.}$) de diferentes PAE obtenidos por MAE ($n=3$)

Muestra	DMP	DEP	DBP
Bco	100 ± 2	101 ± 1	97 ± 3
S.P2	98 ± 2	94 ± 2	92 ± 1
S.P5	93 ± 4	89 ± 1	92 ± 1

Se puede observar que los porcentajes de recuperación se encontraron en un rango de 89 a 101 % y valores de DSR menores al 5 % en todos los casos, lo que indica que los analitos se

recuperan satisfactoriamente y comprueba que no ocurre degradación de estos compuestos causada por la extracción asistida por microondas, por lo tanto el procedimiento propuesto es aplicable para muestras reales.

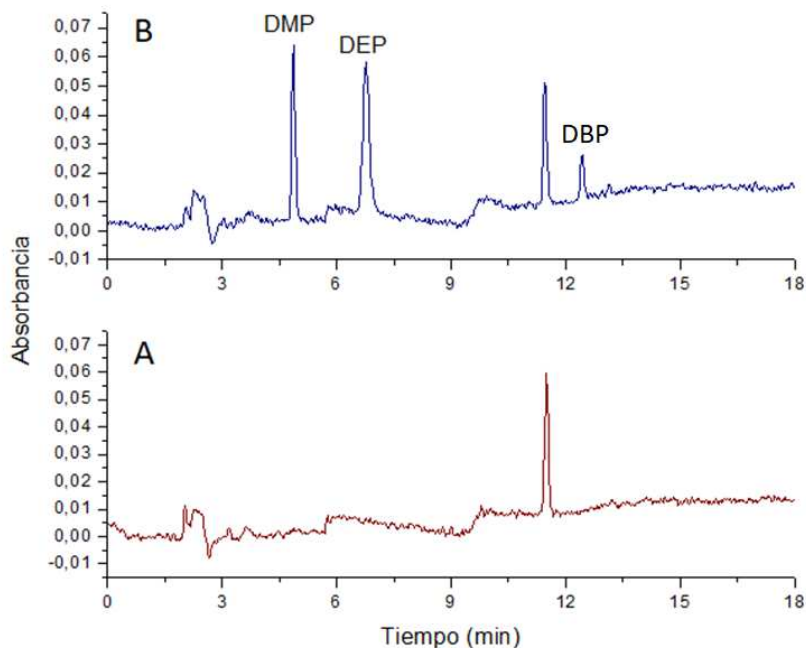


Figura 50. Cromatograma de MAE, (A) Bco, (B) Bco enriquecido con una mezcla de PAE a una concentración de 0.8 mg L^{-1} .

En la **Figura 50** se muestra un cromatograma obtenido del análisis de un blanco (PET virgen) así como de esta muestra enriquecida, los cuales fueron sometidos a la extracción por microondas. Se puede observar en la **Figura 50 A** que ninguno de los analitos se encontró en esta muestra original y al analizar la muestra enriquecida, se observaron los picos cromatográficos de los tres analitos (DMP, DEP y DBP).

9.6.4. Aplicación del proceso de extracción asistida por microondas a muestras reales

Bajo las condiciones óptimas de extracción descritas en el apartado anterior se procedió a realizar la extracción de ftalatos en 10 marcas comerciales de botellas de PET (**Tabla 15**).

En la **Tabla 15** se puede observar las concentraciones de ftalatos que se cuantificaron en las botellas de PET de diferentes marcas comerciales. El DBP se encontró en 9 de las 10 botellas analizadas alcanzando concentraciones entre 9.3 y 63.6 mg kg^{-1} , el segundo compuesto en abundancia fue el DMP, el cual se encontró en 6 de las 10 muestras analizadas, en un rango de concentraciones entre 1.1 y 14.8 mg kg^{-1} . Finalmente, el DEP solamente se cuantificó en 1 de las 10 muestras analizadas, a una concentración de 3.1 mg kg^{-1} . Li *et al.* en el 2004, determinaron la concentración de DEHP en bolsas de polietileno mediante UAE durante 40

min, usando metanol como agente extractante, alcanzando concentraciones de 230 mg kg^{-1} .⁴² Shen (2005) determinó el contenido de PAE en vasos de poliestireno, utilizando UAE y hexano como agente extractante durante 30 min, encontrando concentraciones de 1.12 mg kg^{-1} para DBP, 2.88 para DEHP y el DEP no fue detectado.⁴³

Se puede ver que en todas las muestras analizadas se encontró por lo menos uno de los tres analitos, aunque la concentración de ftalatos encontrada en las botellas de PET estuvieron muy por debajo del 5 % que es el límite establecido por la Unión Europea.^{6, 21} Sin embargo, debido a que está comprobado que estos compuestos pueden migrar fácilmente de la matriz polimérica hacia el agua, representa un riesgo para la salud humana.

Tabla 15. Concentraciones de ftalatos extraídos del PET (n=3).

Muestra	DMP ($\text{mg kg}^{-1} \pm \text{D.S.}$)	DEP ($\text{mg kg}^{-1} \pm \text{D.S.}$)	DBP ($\text{mg kg}^{-1} \pm \text{D.S.}$)
S.P1	14.8 ± 0.1	N.D.	N.D.
S.P2	N.D.	N.D.	60.8 ± 0.5
S.P3	8.9 ± 0.2	N.D.	48.2 ± 0.3
S.P4	7.2 ± 0.3	N.D.	63.6 ± 1.6
S.P5	4.9 ± 0.3	N.D.	49.9 ± 0.2
S.P6	N.D.	N.D.	38.1 ± 0.6
S.P7	N.D.	N.D.	45.3 ± 0.5
S.P8	11.9 ± 0.4	N.D.	9.3 ± 0.4
S.P9	N.D.	3.1 ± 0.1	24.8 ± 0.1
S.P10	1.1 ± 0.04	N.D.	16.6 ± 0.4

LOD: 0.024 DMP, 0.012 DEP y 0.029 mg kg^{-1} DBP.

N.D. No detectado

D.S. Desviación estándar

9.6.5. Caracterización de muestras de PET

Con el fin de asociar las concentraciones obtenidas del análisis de migración y las concentraciones extraídas de las diferentes muestras de PET, se prosiguió a caracterizar dichas muestras de PET por espectroscopia de infrarrojo con el fin de encontrar bandas características de los ftalatos en la matriz de los polímeros, análisis termogravimétrico con el fin de observar las temperaturas a las cuales existen pérdidas de masa y así mismo observar el porcentaje de masa final después de la descomposición y microscopía electrónica de barrido para determinar el espesor de cada muestra.

En la espectroscopia de infrarrojo, se observaron las bandas características de los ftalatos, las cuales se encuentran a 3000 cm^{-1} por las hibridaciones sp^3 y sp^2 , a 1700 cm^{-1} debida a los grupos carbonilo, a 1200 cm^{-1} por los grupos ésteres y a 741 cm^{-1} debido a las uniones orto

del anillo aromático (**Figura 51**), ya que tanto las muestras de plástico como los analitos presentan los mismos grupos funcionales es difícil diferenciar la presencia de estos compuestos en las muestras de PET.

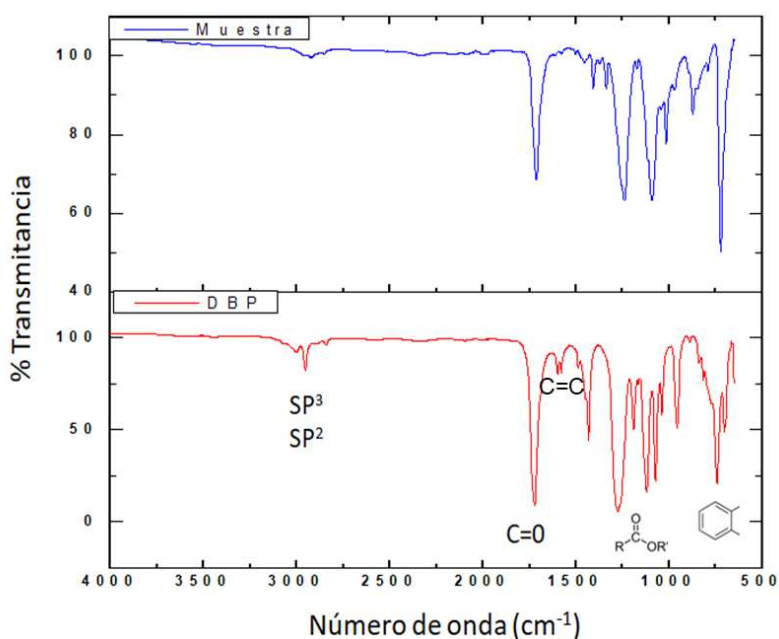


Figura 51. Espectro de infrarrojo (ATR) de muestra de PET (S.P4) y estándar puro de DBP.

Se realizó un análisis termogravimétrico TGA en las muestras de PET. Los termogramas de descomposición involucran una pérdida de peso en la muestra de estudio debido principalmente a un cambio a nivel químico. En la **Figura 52** se puede observar el termograma de la muestra S.P5 donde la masa inicial se mantiene prácticamente constante hasta que inicia el proceso de descomposición alrededor de 400 °C, esto se debe a la transformación de la materia orgánica a CO₂, todas las muestras analizadas presentaron un comportamiento similar, la masa residual de las muestras varió entre 7 y 12 % en comparación a la masa inicial.

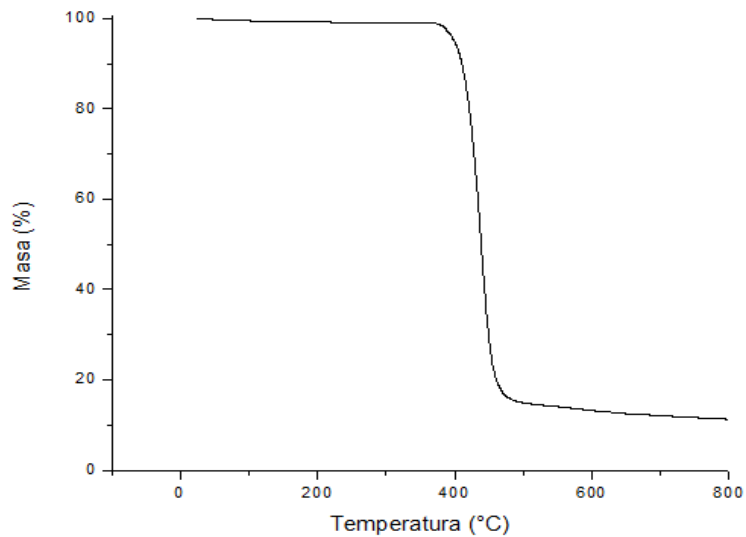


Figura 52. Termogramas de muestras de PET ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

En la **Figura 53** se puede observar una curva de DSC de una de las muestras de PET analizadas, donde es posible apreciar la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m), siendo estos dos procesos endotérmicos. Este tipo de análisis no modifica la masa de la muestra y solamente se pueden observar transformaciones estructurales de las mismas (cambios físicos).

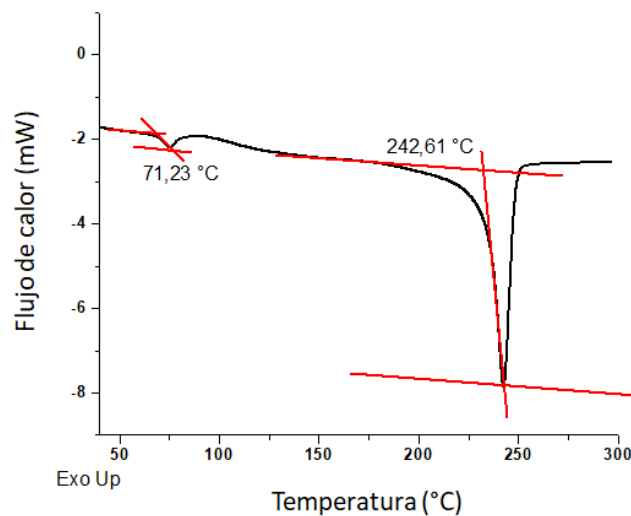


Figura 53. Curva de DSC de muestra de PET S.P5 ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

La T_g en muestras de PET comúnmente se encuentran en un rango de 67 a $81\text{ }^{\circ}\text{C}$, polímeros con mayor porcentaje de cristalinidad tienen mayor T_g (T_g cercana a $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ para PET amorfo y T_g cercana a los $81\text{ }^{\circ}\text{C}$ para PET cristalino) y la T_m cercana a los $260\text{ }^{\circ}\text{C}$.¹⁵⁶ En las muestras

analizadas los valores de la Tg se encontraron en un rango de 72 a 83 °C y los valores de Tm en un rango de 243 a 248 °C.

Otro parámetro analizado, fue el espesor de las 10 muestras de PET mediante microscopía electrónica de barrido, en la **Figura 54** se puede observar una microscopía de la muestra S.P1.

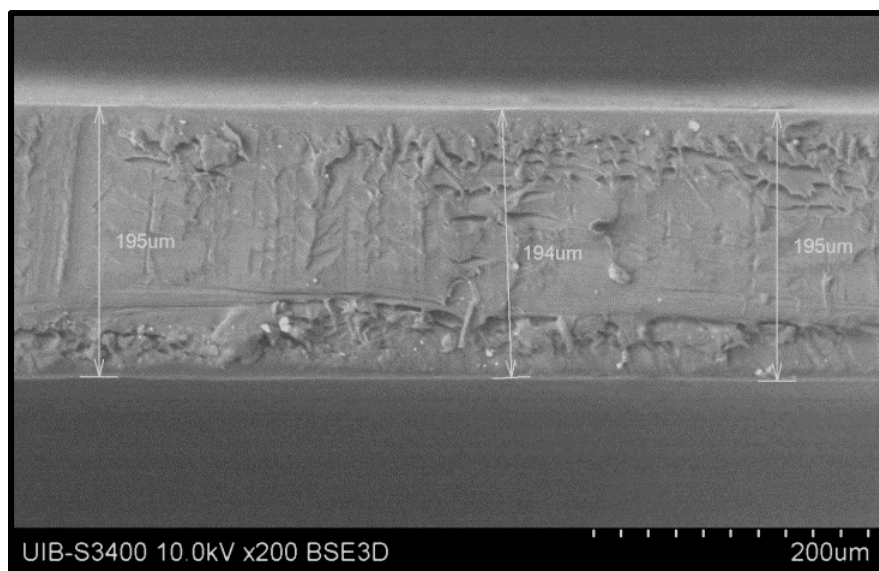


Figura 54. Micrografía SEM de muestra de PET (S.P1) a 200 ampliificaciones.

Los espesores de las muestras de PET se presentan en la **Tabla 16**. Se puede observar que los espesores se encuentran en un rango de 0.15 a 0.35 mm. También se puede ver que conforme incrementa el espesor del PET incrementa el porcentaje de masa residual del TG, lo cual se puede deber que a mayor espesor, los polímeros tengan mayor resistencia a la temperatura.^{157, 158}

Tabla 16. Resultados de análisis de TGA (n=2) y espesor de las diferentes muestras de PET (n=3).

Muestra	Masa residual (%±D.S.)	Espesor (mm±D.S.)	Tg (°C)	Tm (°C)
S.P1	10.33±0.12	0.19±0.0006	78.97	244.87
S.P2	7.49±0.14	0.15±0.002	72.66	245.44
S.P3	12.13±0.17	0.31±0.003	73.91	243.06
S.P4	12.38±0.14	0.35±0.008	82.50	245.68
S.P5	11.57±0.03	0.23±0.003	73.53	242.61
S.P6	10.72±0.12	0.20±0.003	75.34	245.11
S.P7	11.56±0.09	0.29±0.003	71.71	247.60
S.P8	10.26±0.22	0.17±0.001	75.82	244.62
S.P9	10.92±0.18	0.22±0.0006	75.49	244.31
S.P10	9.11±0.06	0.16±0.005	73.42	247.58

Finalmente se calculó el coeficiente de correlación de Pearson en las variables evaluadas durante este estudio (**Tabla 16**) para determinar si existía correlación entre ellas y se obtuvieron los resultados que se muestran en la **Tabla 18**.

Tabla 17. Variables evaluadas por el coeficiente de correlación de Pearson

Muestra	Residuo (%)	Espesor (mm)	DBP PET (mg kg ⁻¹)	PAE PET (mg kg ⁻¹)	DBP migrado (mg kg ⁻¹)	PAE migrado (mg kg ⁻¹)	Tg (°C)	Tm (°C)
S.P1	10.33	0.19	0.03	14.84	0.02	0.54	78.97	244.87
S.P2	7.49	0.15	60.80	60.83	0.21	0.23	72.66	245.44
S.P3	12.13	0.31	48.20	57.11	0.15	0.20	73.91	243.06
S.P4	12.38	0.35	63.60	70.81	0.20	0.27	82.5	245.68
S.P5	11.57	0.23	49.90	4.94	0.25	0.51	73.53	242.61
S.P6	10.72	0.20	38.10	38.13	0.06	0.04	75.34	245.11
S.P7	11.56	0.29	45.30	45.33	0.26	0.26	71.71	247.60
S.P8	10.26	0.17	9.30	21.21	0.02	0.04	75.82	244.62
S.P9	10.92	0.22	24.80	27.92	0.02	0.04	75.49	244.31
S.P10	9.11	0.16	16.60	17.71	0.02	0.14	73.42	247.58

Con un intervalo de confianza del 95 % (valores de $p < 0.05$), se puede observar claramente que existe una correlación positiva ($r = 0.854$) entre el espesor y el porcentaje de masa residual, y entre el contenido de DBP en muestras de PET y la concentración total de PAE en muestras de PET ($r = 0.710$), así como también entre la concentración de DBP en muestras de PET y la concentración de DBP que migró de las botellas hacia el agua ($r = 0.840$). Los resultados demuestran que estos compuestos pueden migrar fácilmente de la matriz polimérica al agua.

En un intervalo de confianza del 90 %, también se encontró una correlación significativa ($r = 0.551$) entre el espesor de las muestras de PET y la concentración total de PAE en PET. Por lo tanto, también se puede relacionar el grosor de las botellas de PET y la concentración de PAE presentes en el polímero.

Tabla 18. Coeficiente de correlación de Pearson.

	Residuo (%)	Espesor (mm)	DBP PET (mg kg ⁻¹)	PAE PET (mg kg ⁻¹)	DBP migrado (mg kg ⁻¹)	PAE migrado (mg kg ⁻¹)	Tg (°C)	Tm (°C)
Residuo (%)	1.000	0.854	0.199	0.108	0.232	0.151	0.359	-0.317
Espesor (mm)	0.854*	1.000	0.543	0.551**	0.510	0.154	0.353	-0.099
DBP PET (mg kg ⁻¹)	0.199	0.543	1.000	0.710	0.840	0.062	-0.083	-0.093
PAE PET (mg kg ⁻¹)	0.108	0.551	0.710*	1.000	0.439	-0.243	0.194	0.182
DBP migrado (mg kg ⁻¹)	0.232	0.510	0.840*	0.439	1.000	0.429	-0.230	-0.029
PAE migrado (mg kg ⁻¹)	0.151	0.154	0.062	-0.243	0.429	1.000	0.156	-0.211
Tg (°C)	0.359	0.353	-0.083	0.194	-0.230	0.156	1.000	-0.091
Tm (°C)	-0.317	-0.099	-0.093	0.182	-0.029	-0.211	-0.091	1.000

n=10

*p=0.05

**p=0.1

9.7. Aplicación de fotocátalisis heterogénea para la degradación de PAE

En este trabajo, se evaluó la aplicación de la fotocátalisis heterogénea para la degradación de una mezcla binaria de DMP y DEP bajo radiación UV-Vis. El seguimiento de la reacción durante el tratamiento por fotocátalisis heterogénea se basa comúnmente en la toma de muestras de manera manual, por lo que el control analítico a menudo lleva mucho tiempo, ya que es necesario recolectar un número considerable de muestras en momentos fijos durante la evolución del proceso y posteriormente analizar en el equipo de LC con detección UV.^{94, 95} Por lo que en este trabajo se propuso monitorizar en tiempo real y automatizado la concentración de ftalatos en muestras de agua durante el proceso de degradación de estos contaminantes emergentes. En este sentido, el análisis por inyección secuencial ha demostrado ser una técnica adecuada para el análisis en línea debido a su alta frecuencia de muestreo y facilidad de automatización.⁹⁸ El monitoreo en línea y en tiempo real de la degradación de los contaminantes se llevó a cabo utilizando un sistema SIA equipado con un fotoreactor, el cual a su vez se acopló a un sistema LC-UV. Se estudió el efecto del tipo de catalizador, la cantidad de catalizador y el pH de la disolución comparando la actividad fotocatalítica de tres materiales diferentes a base de TiO₂. Bajo las condiciones de degradación seleccionadas, se realizaron pruebas complementarias, tales como el porcentaje de mineralización y el índice de biodegradabilidad. Finalmente, se aplicó la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) para identificar los subproductos de degradación. Sobre la base de los intermedios detectados, se propusieron las rutas de degradación fotocatalítica del DMP y del DEP.

9.7.1. Montaje del reactor fotocatalítico/SIA

El sistema SIA permitió manejar todas las soluciones durante el monitoreo de la degradación de las PAE en un modo totalmente automatizado. Se tomaron diez alícuotas durante la reacción fotocatalítica y se analizaron por triplicado. Se tomaron alícuotas de 2 mL de la dispersión de PAE/TiO₂ cada 30 min y fueron analizadas después de eliminar las partículas de TiO₂ mediante filtración. No fue necesario reemplazar el filtro durante la reacción fotocatalítica ya que no se observaron cambios en la forma de los picos ni en la resolución de estos. El seguimiento en línea de la degradación se comparó con seguimiento manual, y se obtuvieron valores de desviación estándar relativa en las áreas de pico de los analitos inferior al 3.9 % en el caso del análisis manual e inferior al 1.6 % en el caso del sistema automatizado, lo que demuestra la precisión del sistema automatizado propuesto.

9.7.2. Caracterización de los catalizadores

Se utilizaron tres materiales de TiO₂, dos de los cuales se encuentran disponibles comercialmente (Degussa P25 y Hombikat) y otro fue sintetizado mediante el método sol-gel asistido por microondas usando un procedimiento de síntesis reportado previamente, que emplea como precursores isopropóxido de titanio e isopropanol.¹⁵⁹ Los materiales fueron caracterizados por diferentes técnicas y a continuación se muestran los resultados.

9.7.2.1. Difracción de rayos X

La cristalinidad y la orientación de crecimiento de los materiales de TiO₂ se examinaron mediante difracción de rayos X. En la **Figura 55** se presentan los difractogramas de los materiales empleados en la degradación de PAE. Los tres materiales presentaron señales de difracción atribuidos a los planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) de la fase cristalina anatasa del TiO₂ (JCPDS n° 21-1272), también se puede observar que los materiales comerciales presentan señales adicionales en los planos (110), (101) y (111) los cuales se atribuyen a la fase rutilo del TiO₂ (JCPDS n° 21-1276). Esto sugiere que las fases de rutilo y anatasa del TiO₂ coexisten en los materiales que fueron adquiridos comercialmente, y el material sintetizado por el método sol-gel presentó únicamente la fase anatasa. Sin embargo, se puede observar también que la intensidad del pico (101) correspondiente a la fase anatasa fue la más fuerte en todos los casos. Este resultado indica que el crecimiento de TiO₂ está orientado a lo largo de este plano y por comparación con las otras señales presentes, se puede decir que la fase anatasa es la fase cristalina predominante en los 3 materiales.

Se determinó el porcentaje de fase anatasa y rutilo presente en los materiales comerciales mediante la ecuación (8):

$$A (\%) = \frac{100}{\left[1 + 1.265 \left(\frac{I_R}{I_A}\right)\right]} \quad (8)$$

donde I_R e I_A son las intensidades de los picos de anatasa y rutilo respectivamente¹⁶⁰.

Se encontró que Degussa P25 tiene un 82 % anatasa y 18 % rutilo, y el Hombikat un 76 % de anatasa y 24 % de rutilo. Esto se determinó con las intensidades de los picos a valores de 2θ de 25.29 ° (plano 101) para anatasa y 27.42 ° (plano 110) para rutilo.

Los porcentajes de cada fase obtenidos son similares a los publicados por Karunakaran *et al.* en el 2015, ellos calcularon el porcentaje de fase anatasa y rutilo en los catalizadores Degussa P25 y Hombikat, encontrando porcentajes de anatasa y rutilo de 81 y 19 % para el Degussa P25 y de 69 y 31 % para el Hombikat.¹⁶⁰

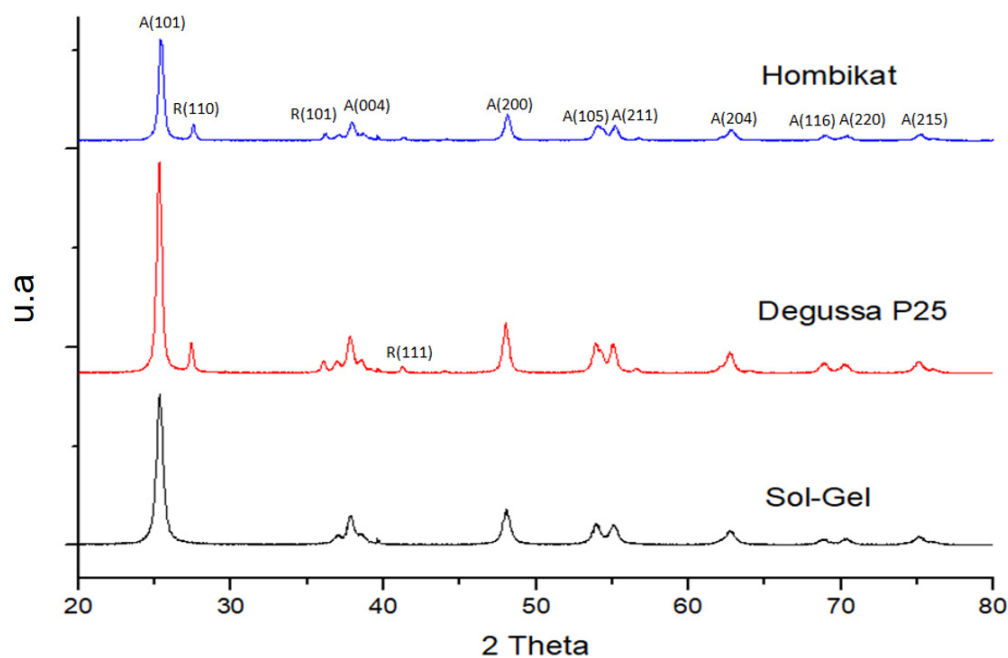


Figura 55. Patrones de difracción de rayos X de los materiales de TiO_2 .

Con los difractogramas (**Figura 55**) y la ecuación de Scherrer (ecuación 9) se calculó el tamaño de cristalito de la fase anatasa:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

donde: K es una constante de la forma del cristal (0.9), D es la dimensión cristalina media normal a los planos difractados, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho del pico a la altura máxima media y θ es el ángulo de Bragg.

El tamaño promedio obtenido fue de 19.49, 20.70 y 20.67 nm para sol-gel, Degussa P25 y Hombikat, respectivamente. El tamaño de cristalito está relacionado con el área superficial de los materiales, al obtener valores similares de tamaño de cristalito nos da indicios que el área superficial de los 3 materiales es muy similar. Los materiales comerciales presentaron valores ligeramente mayores en comparación del material preparado por el método sol-gel.

9.7.2.2. Microscopía electrónica de barrido

En la **Figura 56** se incluyen las imágenes de SEM de los catalizadores. Se puede observar que las partículas de los tres catalizadores presentaron una morfología generalmente esférica forman aglomerados, con tamaños de partícula cercanos a 50 nm para el sol-gel, inferiores a 50 nm para el Degussa P25 y cercanos a 100 nm para Hombikat.

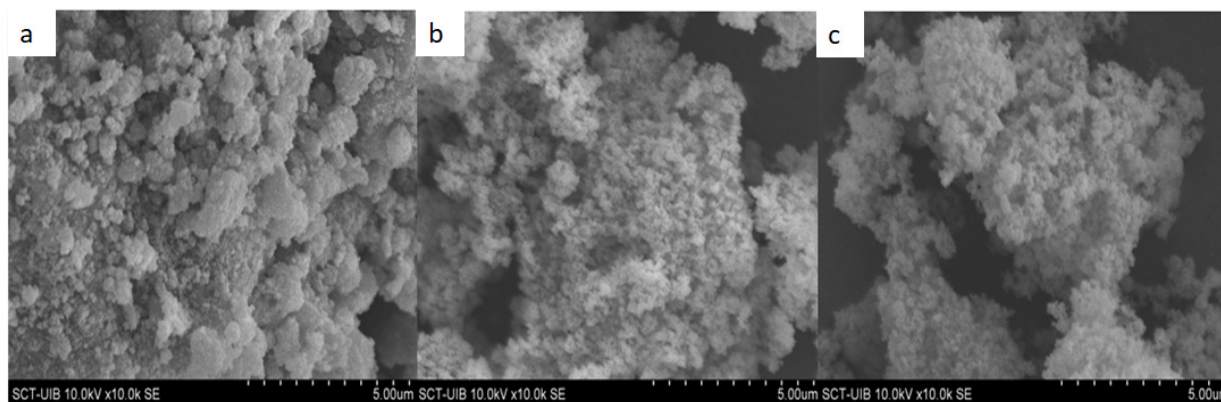


Figura 56. Micrografías electrónicas de barrido (10 000 X) de los catalizadores: a) sol-gel, b) Degussa P25, y c) Hombikat.

9.7.2.3. Análisis textural por adsorción de N₂

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K se presentan en la **Figura 57**. Los materiales comerciales (Degussa P25 y Hombikat) presentaron isothermas tipo III¹⁵⁰ de acuerdo a la IUPAC, características de materiales macroporosos. Las isothermas exhiben una región de baja adsorción para presiones relativas menores a 0.5 y de alta adsorción a valores de P/P₀ superiores a 0.8 lo que indica la presencia de macroporos, también se puede observar que presentan un ciclo de histéresis tipo H3 característico de redes macroporosas. En cambio el catalizador sintetizado por el método sol-gel presentó una isoterma tipo V,¹⁵⁰ característica de materiales micro y mesoporosos, en el que se puede observar baja adsorción a valores de P/P₀ inferiores a 0.6 y superiores a 0.8, también se observa un ciclo de histéresis tipo H2 característico de materiales mesoporosos ordenados. Las áreas superficiales fueron calculadas por el método BET a partir de las isothermas de adsorción, los catalizadores presentaron áreas superficiales de 49.2, 51.4 y 56.9 m² g⁻¹ para el sol-gel, el Degussa P25 y el Hombikat, respectivamente. Se puede observar que el área superficial de los tres materiales fue muy similar, sin embargo, los materiales comerciales presentaron un pequeño incremento en comparación con sol-gel. En cuanto al tamaño de poro calculado por el método BJH se observó un tamaño de 8 nm para sol-gel, 22.7 nm para Degussa P25 y 26 nm para Hombikat. El hecho de que los materiales comerciales presenten tamaño de poro tres veces mayor al sintetizado por el método sol-gel, y los tres presenten áreas superficiales similares, se puede deber a que el material sol-gel presente un bloqueo de poros por un proceso de percolación (ciclo de histéresis tipo H2). Los materiales comerciales presentaron un tamaño de poro tres veces mayor al material sintetizado en el laboratorio. Un tamaño de poro mayor puede originar que estos sean más accesibles para las moléculas de PAE y exista una mayor adsorción del contaminante.¹⁶¹

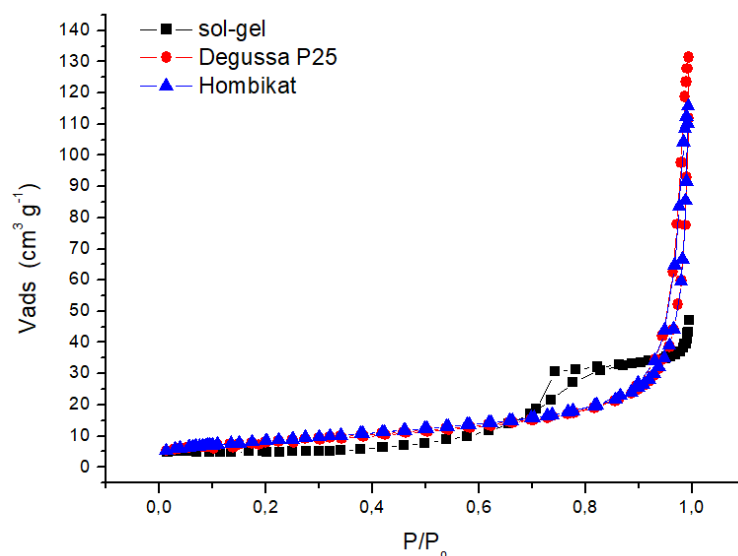


Figura 57. Isothermas de adsorción de N₂ de los catalizadores de TiO₂.

9.7.2.4. Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

A partir del espectro de absorción UV-visible y aplicando la ecuación de Kubelka-Munk se examinó el ancho de la banda de energía prohibida (E_g). En el gráfico obtenido $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$ vs energía (**Figura 58**) se extrapola la línea recta obtenida hacia el eje de la abscisa, el valor de energía obtenido corresponde a la E_g del material. Se encontraron valores de 3.0, 3.1 y 3.1 eV para sol-gel, Degussa P25 y Hombikat, respectivamente; así como la longitud de onda en la que absorben (408 nm sol-gel, 400 nm Degussa P25 y 400 nm Hombikat). Se puede observar que no existe una gran diferencia entre los valores de la E_g , ya que los tres materiales absorben a las longitudes de onda que se encuentran en el límite entre las regiones UV y el visible.

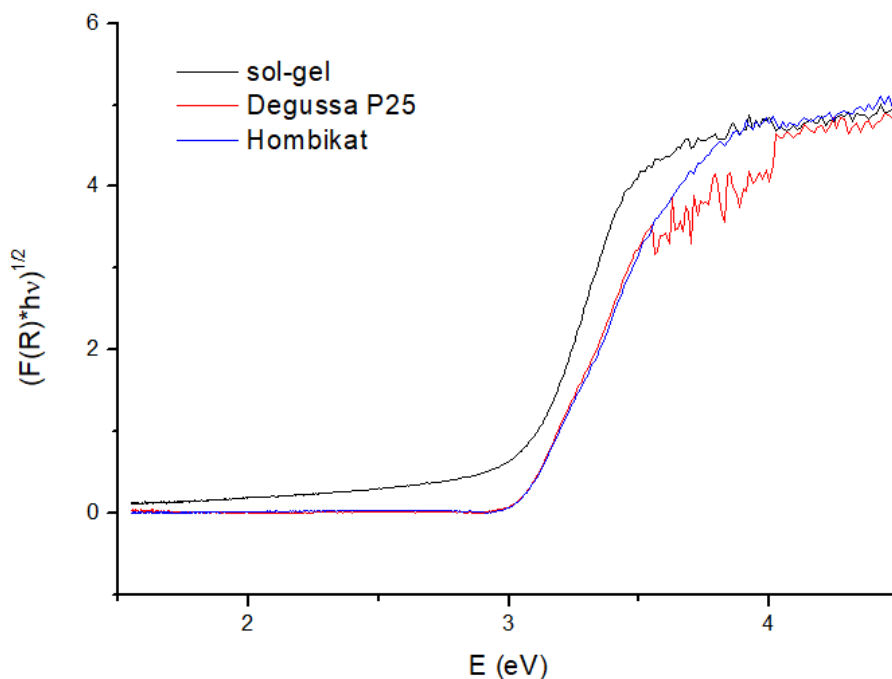


Figura 58. Función Kubelka-Munk en función de la energía (eV) para los catalizadores de TiO_2

9.7.2.5. Punto isoeléctrico

Finalmente se obtuvo el punto isoeléctrico de los tres catalizadores. Se puede observar en la **Figura 59** que los materiales presentaron un punto isoeléctrico entre valores de pH de 6 y 7, siendo el catalizador sintetizado por el método sol-gel el que presentó un valor menor (6.1), seguido del Degussa P25 (6.5) y finalmente el Hombikat (6.9), lo cual nos indica que a valores

de pH inferiores al punto isoeléctrico la superficie del catalizador se encuentra cargada positivamente y a valores de pH superiores, se encuentra cargada negativamente.

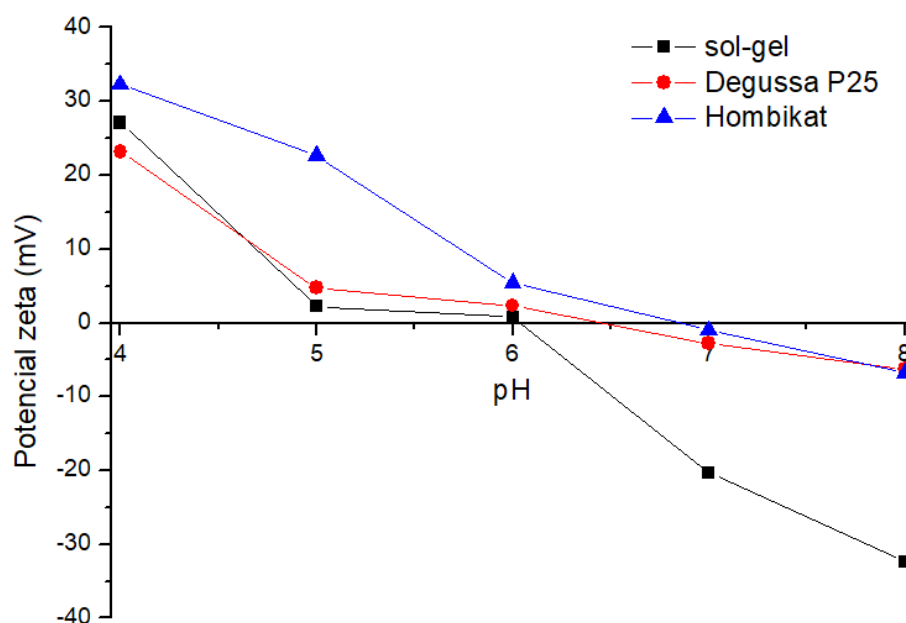


Figura 59. Gráfica de potencial zeta vs pH de los catalizadores de TiO₂.

9.7.3. Evaluación de la actividad fotocatalítica

Se usó un diseño factorial fraccional de tres niveles con tres réplicas en el punto central para investigar el efecto de las variables del proceso, así como para identificar las mejores condiciones para el proceso fotocatalítico. Se evaluaron tres variables independientes: tipo de catalizador (TC) sol-gel, Degussa P25 y Hombikat; concentración de catalizador (CC) 0.5, 1 y 1.5 g L⁻¹; y pH de la disolución 3, 7 y 10. Las variables de respuesta fueron el porcentaje de degradación de DMP y DEP a los 150 min de reacción, se utilizaron los porcentajes a este tiempo de reacción debido que a los 300 min de reacción todos los experimentos realizados con los catalizadores comerciales llegaron a porcentajes de degradación superiores al 95 % y no se observaba diferencia significativa entre los factores evaluados. Cada uno de los factores se codificó en dos niveles entre -1 y +1, y 0 como el punto central. Los experimentos resultantes del diseño experimental se muestran en la **Tabla 19**.

Tabla 19. Diseño de experimentos codificado con la respuesta observada, n=3.

Exp	TC	CC	pH	Degradación de DMP (%)	Degradación de DEP (%)
1	-1	-1	-1	15.42±0.24	20.16±0.84
2	-1	0	1	26.03±0.06	29.50±0.31
3	-1	1	0	25.45±0.06	25.84±0.18
4	0	-1	1	64.26±0.12	65.98±0.21
5	0	0	0	63.10±0.09	66.09±0.21
6	0	1	-1	61.11±0.10	63.69±0.12
7	1	-1	0	51.23±0.05	55.61±0.18
8	1	0	-1	55.07±0.14	57.38±0.55
9	1	1	1	60.23±0.19	62.32±0.34
10	0	0	0	59.03±0.08	62.42±0.11
11	0	0	0	63.32±0.04	65.67±0.08

Se evaluó la significancia de las variables del proceso en términos de efectos lineales y cuadráticos mediante gráficos de Pareto a un nivel de confianza del 95 % (**Figura 60**). El tipo de catalizador (TC) afectó considerablemente el porcentaje de degradación de ambos PAE seguido del término cuadrático de TC. La cantidad de catalizador (CC) y el pH de la solución por sí mismas tuvieron poca influencia positiva en el porcentaje de degradación de ambos compuestos.

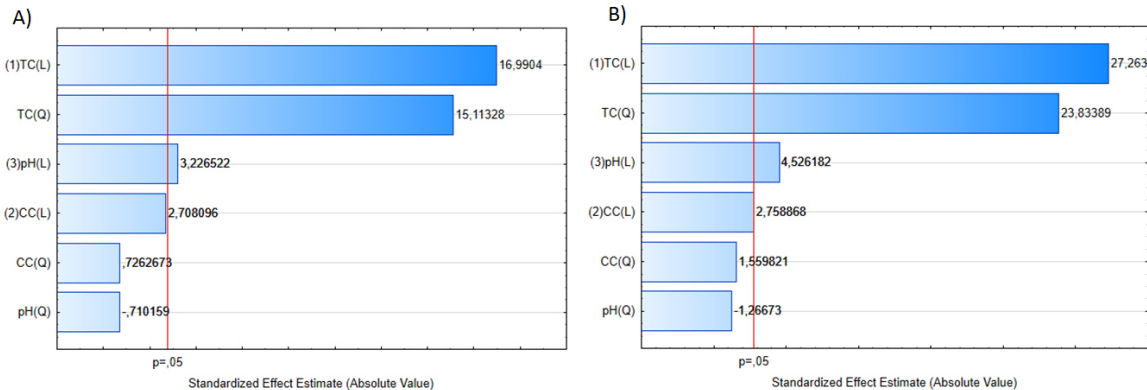


Figura 60. Gráficos de Pareto de las variables de respuesta en la degradación de A) DMP y B) DEP.

En el ANOVA realizado para el modelo de regresión, se obtuvieron los valores de R^2 de 0.9929 y 0.9971 para DMP y DEP, respectivamente. Estos resultados indicaron que los valores predichos y experimentales fueron similares con un error inferior al 5 %.

Se construyeron gráficos de superficie de respuesta en términos de deseabilidad para definir las mejores condiciones para la degradación de DMP y DEP (**Figura 61**). Con respecto al tipo de catalizador (**Figura 61 a-b**), se observó que la eficiencia de degradación fue mayor utilizando el semiconductor Degussa P25, alcanzando porcentajes superiores al 60 % para ambos compuestos después de 150 min de reacción, seguido del Hombikat que alcanzó porcentajes cercanos al 55 %, y finalmente, el TiO₂ sintetizado por el método sol-gel que mostró un menor porcentaje de degradación (cerca del 25 %). La actividad fotocatalítica del TiO₂ depende de la superficie y las propiedades estructurales que incluyen la composición cristalina, el área superficial, la distribución del tamaño de las partículas, la porosidad y la energía de la banda prohibida. La mayor eficiencia fotocatalítica en la degradación de DMP y DEP utilizando los catalizadores Degussa P25 y Hombikat puede deberse al hecho de que estos materiales presentan una mezcla de fases cristalinas de anatasa y rutilo, y tienen un tamaño de poro más grande, que lo hace más accesibles para las moléculas de PAE, en comparación al sintetizado por el método sol-gel que cuenta solo con fase anatasa y un tamaño de poro considerablemente menor. Los estudios relacionados con la actividad fotocatalítica de las fases mixtas del TiO₂, proponen que la transferencia de electrones de la fase anatasa a la fase rutilo de energía más baja actúa como una trampa de electrones, lo que sirve para reducir la tasa de recombinación de los pares de electrones en la fase anatasa, y mejorar la fotoactividad y la fotoeficiencia de los catalizadores de TiO₂. Además, la fase rutilo ayuda cambiando la fotorrespuesta de la fase anatasa a la región visible en materiales de fase mixta.^{162, 163} Entre los catalizadores comerciales, se obtuvieron los mayores porcentajes de degradación de DMP y DEP al usar Degussa P25, esto puede deberse a la composición de sus fases (relación anatasa-rutilo), mientras que Hombikat presentó un mayor porcentaje de fase de rutilo que puede favorecer la recombinación de pares electrón-hueco.¹⁶² Muneer *et al.* compararon la actividad fotocatalítica Degussa P25 y Hombikat para la degradación de DEP, concluyendo que ambos materiales mostraron un comportamiento similar en eficiencia fotónica; sin embargo, se obtuvo un mayor porcentaje de degradación al usar Degussa P25.¹¹⁶

Se investigó el efecto de la cantidad de catalizador (**Figura 61 b-c**). Se evaluaron diferentes cargas de catalizador (de 0.5 a 1.5 g L⁻¹). La cantidad de catalizador en fotorreactores batch se describe comúnmente entre 0.2 y 2.5 g L⁻¹. Este límite depende de la geometría y las condiciones de trabajo del fotorreactor, y corresponde a la cantidad máxima de TiO₂ en la que toda la superficie expuesta está totalmente irradiada. Superando esta concentración máxima de catalizador, se produce un efecto de enmascaramiento de la superficie fotosensible debido al exceso de partículas.¹²⁵⁻¹²⁷ La eficiencia de degradación se mejoró al aumentar la cantidad de catalizador hasta 1.5 g L⁻¹. El aumento en la eficiencia de degradación de DMP y DEP se debió al aumento en el área de superficie total del catalizador (sitios activos) disponible para la reacción fotocatalítica. Este resultado concuerda con el presentado por Xu *et al.*, quienes

evaluaron el catalizador Degussa P25 para degradar el butilbencil ftalato (BBP) variando la concentración entre 0.5 y 5 g L⁻¹, concluyendo que la eficiencia en la degradación de BBP aumentó con al aumentar la carga del TiO₂ hasta 2.0 g L⁻¹.⁹³

Finalmente, se evaluó el efecto del pH sobre la degradación de DMP y DEP (**Figura 61 a-c**). En sistemas de fotocatalisis heterogénea, el pH es uno de los parámetros operativos que afectan la carga superficial del catalizador.¹²⁵ El pH de la solución modifica la carga superficial del catalizador, mientras que DMP y DEP permanecen en forma molecular en todo el rango de pH, por lo tanto, no exhiben interacciones electrostáticas con la superficie del catalizador.¹⁶⁴ El porcentaje de degradación aumentó con el aumento de los valores de pH para los tres catalizadores, alcanzando el mayor porcentaje de degradación a pH 10. En general, los cambios en el pH pueden ser no significativos sobre la adsorción de PAE en la superficie de TiO₂, así como en las reacciones de fotodegradación que se producen en la superficie de las partículas.¹³⁸ Sin embargo, los tres catalizadores presentaron su mayor eficiencia de degradación a pH 10, esto podría deberse al hecho de que a un pH inicial alto, hay más iones hidróxido (OH⁻) presentes en la solución, lo que promueve la formación de radicales hidroxilo (•OH), ya que se producen por la fotooxidación de los iones OH a través de los huecos formados en la superficie del TiO₂. Dado que los radicales OH son las principales especies oxidantes en el proceso fotocatalítico, la degradación de DMP y DEP se puede acelerar en un medio alcalino.¹²⁴

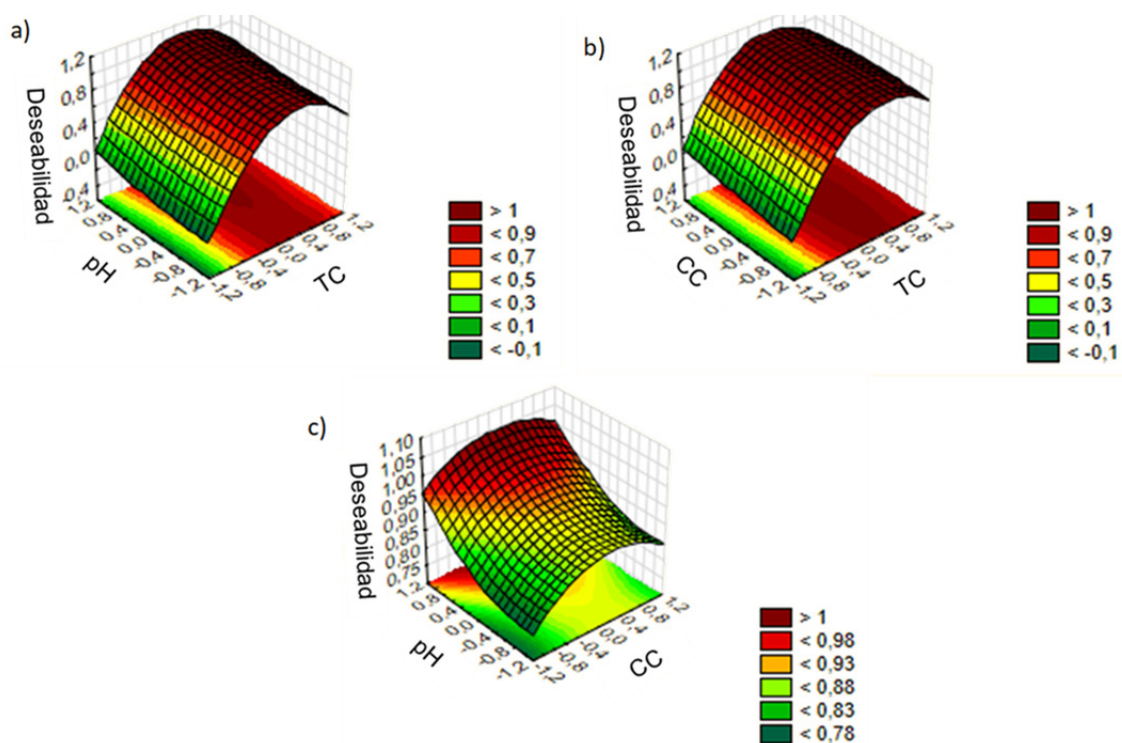


Figura 61. Superficie de respuesta de la función de deseabilidad en la degradación de DMP y DEP

Los parámetros estimados por los perfiles de deseabilidad indicaron que los mayores porcentajes de degradación de DMP y DEP fueron 82.7 y 81.3 %, respectivamente, a 150 min de reacción, obtenidos con 1.5 g L^{-1} de catalizador Degussa P25 y a un pH de 10.

La reacción fotocatalítica se llevó a cabo en estas condiciones experimentales y se obtuvieron porcentajes de degradación de 81.0 y 82.2 % para DMP y DEP con un error inferior al 2.1 %. Las pruebas de control, como la adsorción y la fotólisis, se realizaron bajo las condiciones operativas descritas por el diseño de experimentos y se compararon con los resultados de la fotocatalisis. La **Figura 62 a-b** muestra la degradación completa de DMP y DEP a los 250 min de reacción a través del proceso fotocatalítico, y la adsorción no contribuyó (menos del 2% para ambos compuestos) en la degradación. La fotodegradación de los PAE bajo radiación UV-Vis fue casi insignificante (aproximadamente el 5 %), lo que confirma la efectividad del proceso fotocatalítico durante la degradación de la mezcla de ftalatos.

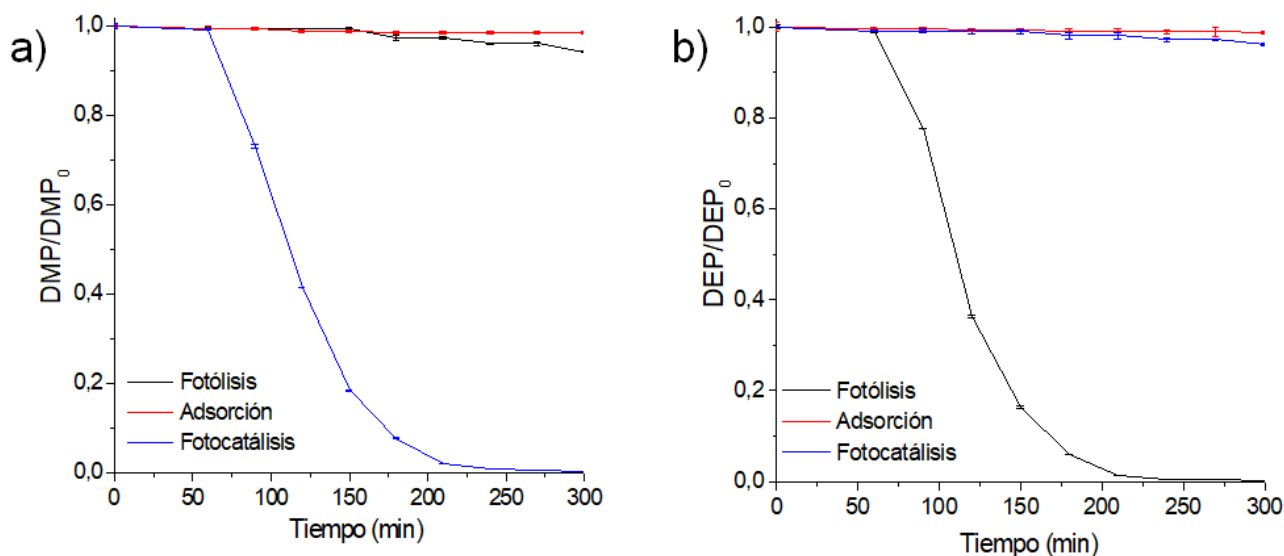


Figura 62. Gráfico de degradación de DMP y DEP con una concentración inicial de 5 mg L^{-1} de cada uno, a pH 10 con 1.5 g L^{-1} de catalizador.

De igual manera, bajo las condiciones antes descritas, se evaluó la mineralización de los contaminantes durante el proceso fotocatalítico y los resultados se presentan en la **Figura 63 a**. Se muestra claramente la eficiencia de la fotocatalisis utilizando TiO_2 , ya que se alcanzó un 92 % de mineralización después de 300 min de reacción.

Un alto porcentaje de mineralización ($\geq 70\%$) se relaciona con moléculas más pequeñas como productos de degradación, tales como los ácidos carboxílicos, en especial el ácido oxálico, el ácido fórmico y el ácido acético, los cuales son menos tóxicos que los PAE iniciales.^{138, 165, 166}

La biodegradabilidad de la materia orgánica es un factor importante en plantas tratadoras de agua para determinar el grado de tratabilidad y permite conocer el porcentaje de remoción de materia orgánica bajo procesos microbiológicos.¹³⁶ El índice de biodegradabilidad (relación DBO_5/DQO) se calculó a lo largo de todo el tratamiento fotocatalítico (**Figura 63 b**). Los resultados indicaron que las muestras antes de ser tratada tenían un índice de biodegradabilidad de 0.16, lo que describe que el efluente no es biodegradable. A medida que transcurrió el tiempo de reacción, se observó una disminución en el índice de biodegradabilidad, alcanzando un valor de 0.08 a los 180 min, lo que indica la formación de intermedios menos biodegradables que el DMP y el DEP. Sin embargo, el índice de biodegradabilidad aumentó hasta alcanzar un valor de 0.66 después de 300 min de reacción, lo que indica que la muestra es biodegradable. Los resultados obtenidos del análisis de DBO_5 , DQO y COT durante el proceso fotocatalítico demostraron la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de este tipo de contaminantes emergentes (DMP y DEP) que producen un efluente más biodegradable y menos tóxico.

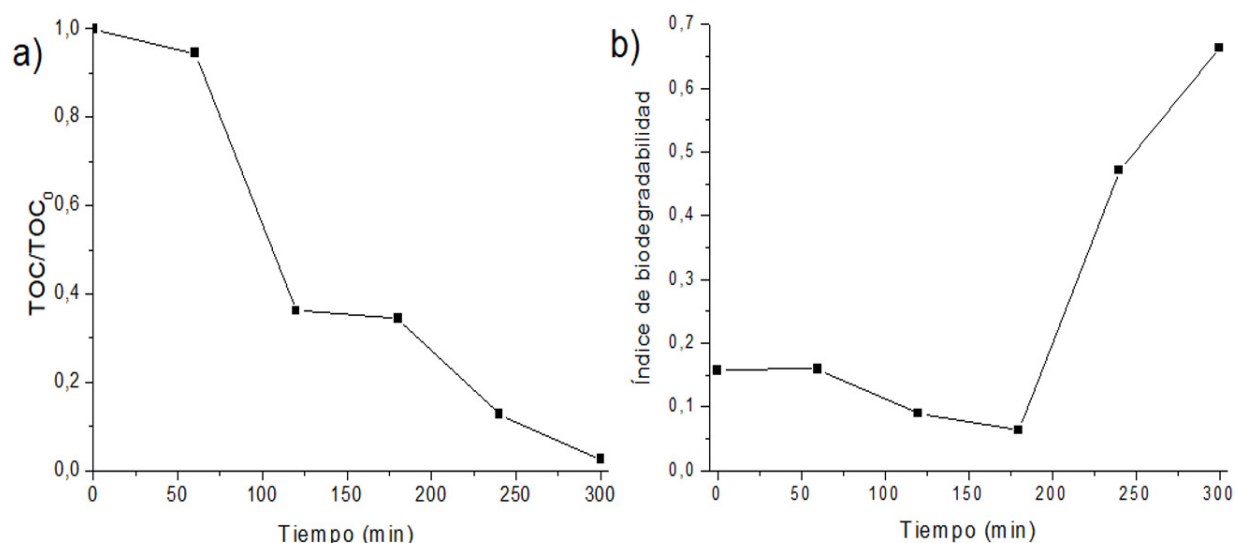


Figura 63. Seguimiento de a) la mineralización y b) el Índice de biodegradabilidad durante la degradación de DMP y DEP con una concentración inicial de 5 mg L^{-1} cada uno, a pH 10 con 1.5 g L^{-1} de catalizador.

Los intermediarios y los subproductos de la degradación fotocatalítica del DMP y el DEP fueron identificados por GC-MS. Se realizó una comparación con los compuestos estándar disponibles, búsquedas en las bibliotecas del equipo y los patrones de los fragmentos de masa para identificar intermediarios de degradación. La degradación fotocatalítica de (a) DMP y (b) DEP se produjo a través de la oxidación causada por el ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$ que producen la hidrólisis de la cadena alifática y la hidroxilación del anillo aromático (**Figura 64**). Según los productos identificados, el ataque con OH durante el tratamiento fotocatalítico se lleva a cabo principalmente a través de la hidroxilación del anillo aromático que produce (c) dimetil 4-hidroxifalato, (d) dietil 4-hidroxifalato, (e) ácido 5-hidroxi-2-(metoxicarbonil) benzoico, (g) ácido 2-(etoxicarbonil)-5-hidroxi benzoico, (i) ácido 4-hidroxiftálico y (k) productos intermedios del ácido 2,4-dihidroxibenzoico. A partir de la reacción de hidroxilación, los principales productos intermedios generados fueron (c) dimetil 4-hidroxifalato, (d) dietil 4-hidroxifalato, que concuerdan con los resultados publicados por otros autores.^{166, 167} También se observó una reacción de hidrólisis de la cadena alifática durante el proceso fotocatalítico. Los intermediarios formados fueron (f) ácido 2-(metoxicarbonil) benzoico, (h) ácido 2-(etoxicarbonil) benzoico, (j) ácido ftálico y (l) anhídrido ftálico. Otros autores también describen sobre la obtención de (j) ácido ftálico y (l) anhídrido ftálico por la hidrólisis.^{116, 165-167} Finalmente, se abre el anillo aromático, produciendo algunos ácidos carboxílicos, como (m) ácido glutárico, (n) ácido oxálico, y (o) ácido acético.

La presencia de ácidos carboxílicos fue comprobada por cromatografía de exclusión iónica (IEC). Se inyectaron en el sistema IEC una mezcla de estándares de los ácidos carboxílicos (ácido acético, ácido fórmico, ácido succínico y ácido oxálico) que se obtienen comúnmente después de la degradación de PAE, para identificar su tiempo de retención y cuantificarlos. Sin embargo, debido a los altos límites de detección de esta técnica instrumental y la baja concentración de subproductos generados, solo se detectó el ácido oxálico después de 300 min de reacción (4.55 mg L^{-1}).

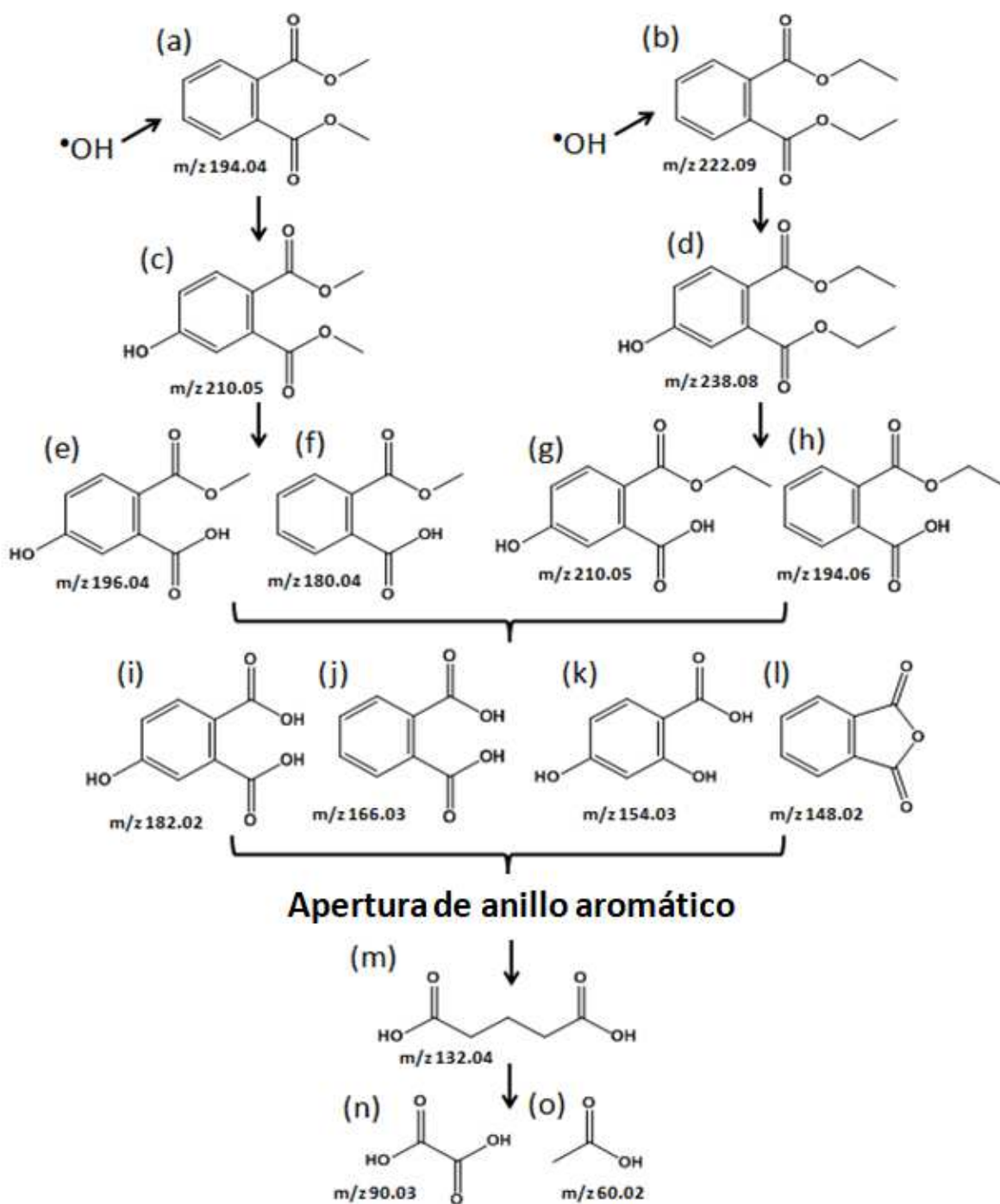


Figura 64. Rutas de degradación propuestas para el DMP y el DEP a una concentración inicial de 5 mg L^{-1} de cada uno ($V_{\text{reactor}}=250 \text{ mL}$, lámpara UV-visible con un rango de longitud de onda 340-380 nm y 540-620 nm, catalizador Degussa P25, $\text{pH}=10$, 1.5 g L^{-1} de catalizador).

10. Conclusiones

- Un método sencillo y de bajo costo SPE/LC-UV utilizando membranas C18 fue implementado y aplicado para la determinación de tres PAE (DMP, DEP y DBP) en agua embotellada de diez marcas comerciales.
- El sistema propuesto presentó no solo bajos límites de detección ($0.7-2.4 \mu\text{g L}^{-1}$), sino también porcentajes de recuperación satisfactorios para los tres analitos (80-115 %). Adicionalmente, los valores de DSR fueron por debajo de 5.2 %, empleando volúmenes bajos de solvente (18 mL) con un tiempo total de análisis de 48 min por muestra.
- El análisis de PAE en muestras de agua embotellada indicaron que DBP fue la especie mayoritaria detectada en todas las muestras analizadas en concentraciones entre 20.5 y $82.8 \mu\text{g L}^{-1}$.
- El estudio para determinar el grado de migración de DMP, DEP y DBP en botellas de PET utilizadas para almacenar agua fue realizado de acuerdo a la normativa 82/711/EEC de la EU, alcanzando concentraciones migradas entre 10.2 y $50.6 \mu\text{g L}^{-1}$, lo que indica que la presencia de estos contaminantes en los contenedores de plástico depende de la materia prima con la que son fabricados y las condiciones establecidas durante el proceso de producción.
- Con la finalidad de producir nuevos materiales adsorbentes con potencial aplicación en la extracción de PAE de agua, se sintetizaron carbones de porosidad jerárquica mediante la conversión de MOF ZIF-8 usando nanopartículas de ZnO como metal precursor y alquilaminas como moduladores de conversión.
- Los carbones de porosidad jerárquica fueron fácilmente obtenidos mediante la carbonización directa de los MOF precursores, seguido la remoción de ZnO sin reaccionar, mediante un tratamiento ácido. Como resultado se obtuvieron carbones submicrométricos altamente microporosos. La microporosidad de los ECZIF se hace altamente accesible debido a una gran red de mesoporos interconectados que crean una estructura similar a una esponja.
- Los ECZIF obtenidos se procesaron fácilmente en formato de membrana mostrando un excelente rendimiento para la extracción de los ftalatos (DMP, DEP, DBP y DEHP). Los ECZIF mostraron buena regenerabilidad y después de ciclos de reusabilidad manteniendo un rendimiento de extracción sobresaliente (superiores al 60 %). Estos resultados muestran por primera vez las características ventajosas del uso de nanopartículas de metal/MOF como precursores para la formación de carbones

porosos adsorbentes con un rendimiento superior para la extracción de ftalatos del agua.

- Se desarrolló un método basado en la extracción asistida por microondas para la determinación simultánea de DMP, DEP y DBP en muestras de PET. Se utilizó un diseño experimental Box-Behnken de tres factores con una metodología de superficie de respuesta para optimizar las condiciones de extracción.
- Los resultados mostraron que la temperatura de extracción fue el factor con mayor efecto en el proceso de extracción. Las condiciones de extracción establecidas al aplicar el modelo se validaron satisfactoriamente en términos de porcentajes de recuperación de PAE presentes en botellas de PET.
- La concentración de PAE en botellas de PET estuvo en el rango de 1.1 y 14.8 mg kg⁻¹ para DMP, 9.3 y 63.6 mg kg⁻¹ para DBP, mientras que DEP solo se detectó en una de las 10 muestras analizadas a una concentración de 3.1 mg kg⁻¹.
- El grosor de las botellas de PET se correlacionó significativamente con la masa residual y la concentración de PAE encontrados en las muestras de PET. También se encontró una correlación entre el contenido de DBP en muestras de PET y la concentración total de PAE en PET, así como entre la concentración de DBP en muestras de PET y la concentración de DBP migrado de las botellas al agua, lo que indicó que la migración de DPB está relacionada con el contenido de DBP en muestras de PET.
- Estos resultados muestran que la cantidad de PAE que migran de las matrices de polímeros al agua está relacionada con las características físicas de las botellas de PET, lo que demuestra la importancia del empleo de varios enfoques de la química analítica para proporcionar información inequívoca sobre la migración potencial de PAE al agua potable.
- El monitoreo en línea de la degradación fotocatalítica del DMP y DEP se automatizó acoplando el fotoreactor a un sistema de HPLC a través de un sistema SIA, lo que permitió una respuesta en tiempo real del proceso de degradación con valores de RSD inferiores al 1.6 %.
- De acuerdo con el diseño de experimentos, el catalizador Degussa P25 mostró la mayor actividad a valor de pH y cantidad de catalizador de 10 y 1.5 g L⁻¹, respectivamente, bajo estas condiciones experimentales, se logró una degradación completa y una mineralización del 92 % después de 300 min de reacción.

- Además, se observó una disminución drástica en la DQO (de $49.1 \text{ O}_2 \text{ L}^{-1}$ inicial a $3.8 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ después de 300 min de reacción) permitiendo una eliminación del 92 %. En el caso de la DBO_5 , se obtuvo una disminución del 67 %, con una concentración inicial y final de $7.7 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ y $2.5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, respectivamente. Por lo tanto, el tratamiento fotocatalítico parece ser útil para tener residuos fácilmente biodegradables que presentan un índice de biodegradabilidad de 0.66 al final de la reacción.
- Los resultados de caracterización indicaron que la composición de las fases en el material comercial P25 (anatasa/rutilo) fue la óptima para evitar la recombinación de pares electrón-hueco y asegurar una mayor actividad fotocatalítica en la degradación de PAE.
- Durante el proceso fotocatalítico ocurrieron tanto reacciones de hidrólisis de la cadena alifática, así como de hidroxilación del anillo aromático, obteniendo intermedios como dimetil 4-hidroxifalato, dietil 4-hidroxi ftalato, ácido ftálico y anhídrido ftálico. Sin embargo, después de 300 min de reacción, los principales subproductos identificados fueron ácidos carboxílicos como el ácido glutárico, el ácido oxálico y el ácido acético.
- Los resultados obtenidos durante la etapa de degradación demuestran la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea utilizando catalizadores a base de TiO_2 , para la eliminación de estos compuestos altamente tóxicos para la salud humana y el medio ambiente.

11. Referencias

- 1 S. Magdoui, R. Daghri, S. K. Brar, P. Drogui, and R. D. Tyagi, 'Di 2-Ethylhexylphthalate in the Aquatic and Terrestrial Environment: A Critical Review', *J Environ Manage*, 127 (2013), 36-49.
- 2 M. S. Álvarez, J. M. Esperança, F. J. Deive, M. A. Sanromán, and A. Rodríguez, 'A Biocompatible Stepping Stone for the Removal of Emerging Contaminants', *Sep Purif Technol*, 153 (2015), 91-98.
- 3 K. Khosravi, and G. W. Price, 'Determination of Phthalates in Soils and Biosolids Using Accelerated Solvent Extraction Coupled with Spe Cleanup and Gc–Ms Quantification', *Microchem J*, 121 (2015), 205-12.
- 4 M. J. Silva, A. R. Slakman, J. A. Reidy, J. L. Preau, A. R. Herbert, E. Samandar, L. L. Needham, and A. M. Calafat, 'Analysis of Human Urine for Fifteen Phthalate Metabolites Using Automated Solid-Phase Extraction', *J Chromatogr B*, 805 (2004), 161-67.
- 5 W. J. Peijnenburg, and J. Struijs, 'Occurrence of Phthalate Esters in the Environment of the Netherlands', *Ecotox Environ Safe* 63 (2006), 204-15.
- 6 C. Wilkes, J. Summers, and C. Daniels, 'Plasticizers', in *Pvc Handbook*, ed. by HANSER (2005), pp. 172-93.
- 7 P. R. Graham, 'Phthalate Ester Plasticizers-Why and How They Are Used', *Environ Health Persp* (1973), 3-12.
- 8 M. Rahman, and C. Brazel, 'The Plasticizer Market: An Assessment of Traditional Plasticizers and Research Trends to Meet New Challenges', *Prog Polym Sci*, 29 (2004), 1223-48.
- 9 P. Serodio, and J. M. Nogueira, 'Considerations on Ultra-Trace Analysis of Phthalates in Drinking Water', *Water Res.*, 40 (2006), 2572-82.
- 10 B. Sailas, P. Selvanesan, S. J. Moolakkariyil, K. Sunil, and M. Eiji, 'A Monograph on the Remediation of Hazardous Phthalates', *J Hazard Mater*, 298 (2015), 58-72.
- 11 X. Li, W. Xiong, H. Lin, L. Zhuo, S. Lv, X. Tang, M. Chen, Z. Zou, Z. Lin, B. Qiu, and G. Chen, 'Analysis of 16 Phthalic Acid Esters in Food Simulants from Plastic Food Contact Materials by Lc-Esi-MS/MS', *J Sep Sci*, 36 (2013), 477-84.
- 12 A. K. Sakhi, I. T. Lillegaard, S. Voorspoels, M. H. Carlsen, E. B. Loken, A. L. Brantsaeter, M. Haugen, H. M. Meltzer, and C. Thomsen, 'Concentrations of Phthalates and Bisphenol a in Norwegian Foods and Beverages and Estimated Dietary Exposure in Adults', *Environ Int*, 73 (2014), 259-69.
- 13 L. Chang, P. Bi, X. Li, and Y. Wei, 'Study of Solvent Sublation for Concentration of Trace Phthalate Esters in Plastic Beverage Packaging and Analysis by Gas Chromatography-Mass Spectrometry', *Food Chem*, 177 (2015), 127-33.
- 14 P. Otero, S. K. Saha, S. Moane, J. Barron, G. Clancy, and P. Murray, 'Improved Method for Rapid Detection of Phthalates in Bottled Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry', *J Chromatogr B*, 997 (2015), 229-35.
- 15 J. Yang, Y. Li, Y. Wang, J. Ruan, J. Zhang, and C. Sun, 'Recent Advances in Analysis of Phthalate Esters in Foods', *Trac-Trend Anal Chem*, 72 (2015), 10-26.
- 16 K. L. Howdeshell, C. V. Rider, V. S. Wilson, and L. E. Gray, 'Mechanisms of Action of Phthalate Esters, Individually and in Combination, to Induce Abnormal Reproductive Development in Male Laboratory Rats', *Environ Res*, 108 (2008), 168-76.
- 17 M. A. Farajzadeh, S. M. Sorouraddin, and M. R. Afshar-Mogaddam, 'Microextraction Methods for the Determination of Phthalate Esters in Liquid Samples: A Review', *J Sep Sci*, 38 (2015), 2470-557.
- 18 W. Jianlong, Z. Xuan, and W. Weizhong, 'Biodegradation of Phthalic Acid Esters (Paes) in Soil Bioaugmented with Acclimated Activated Sludge', *Process Biochem*, 39 (2004), 1837-41.

- 19 Y. Guo, Q. Wu, and K. Kannan, 'Phthalate Metabolites in Urine from China, and Implications for Human Exposures', *Environ Int.*, 37 (2011), 893-98.
- 20 H. Fromme, L. Gruber, M. Schlummer, G. Wolz, S. Bohmer, J. Angerer, R. Mayer, B. Liebl, and G. Bolte, 'Intake of Phthalates and Di(2-Ethylhexyl)Adipate: Results of the Integrated Exposure Assessment Survey Based on Duplicate Diet Samples and Biomonitoring Data', *Environ Int.*, 33 (2007), 1012-20.
- 21 G. Wypych, 'Plasticizers Use and Selection for Specific Polymers', in *Handbook of plasticizers* (Toronto, Canada: ChemTec Publishing, 2012), pp. 273-379.
- 22 Y. Gao, T. An, Y. Ji, G. Li, and C. Zhao, 'Eco-Toxicity and Human Estrogenic Exposure Risks from Oh-Initiated Photochemical Transformation of Four Phthalates in Water: A Computational Study', *Environ Pollut.*, 206 (2015), 510-17.
- 23 S. Net, A. Delmont, R. Sempere, A. Paluselli, and B. Ouddane, 'Reliable Quantification of Phthalates in Environmental Matrices (Air, Water, Sludge, Sediment and Soil): A Review', *Sci Total Environ*, 515-516 (2015), 162-80.
- 24 H. M. Zhao, H. Du, L. Xiang, Y. L. Chen, L. A. Lu, Y. W. Li, H. Li, Q. Y. Cai, and C. H. Mo, 'Variations in Phthalate Ester (Pae) Accumulation and Their Formation Mechanism in Chinese Flowering Cabbage (*Brassica Parachinensis* L.) Cultivars Grown on Pae-Contaminated Soils', *Environ Pollut*, 206 (2015), 95-103.
- 25 U. Heudorf, V. Mersch-Sundermann, and J. Angerer, 'Phthalates: Toxicology and Exposure', *Int J Hyg Envir Heal*, 210 (2007), 623-34.
- 26 T. Fierens, K. Servaes, H. M. Van, L. Geerts, H. S. De, I. Sioen, and G. Vanermen, 'Analysis of Phthalates in Food Products and Packaging Materials Sold on the Belgian Market', *Food Chem Toxicol*, 50 (2012), 2575-83.
- 27 X. Liu, Z. Sun, G. Chen, W. Zhang, Y. Cai, R. Kong, X. Wang, Y. Suo, and J. You, 'Determination of Phthalate Esters in Environmental Water by Magnetic Zeolitic Imidazolate Framework-8 Solid-Phase Extraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography', *J Chromatogr A*, 1409 (2015), 46-52.
- 28 D. Gao, Z. Li, Z. Wen, and N. Ren, 'Occurrence and Fate of Phthalate Esters in Full-Scale Domestic Wastewater Treatment Plants and Their Impact on Receiving Waters Along the Songhua River in China', *Chemosphere*, 95 (2014), 24-32.
- 29 C. Pérez-Feás, M. C. Barciela-Alonso, and P. Bermejo-Barrera, 'Presence of Phthalates in Contact Lens and Cleaning Solutions', *Microchem J* 99 (2011), 108-13.
- 30 N. Domínguez-Morueco, S. González-Alonso, and Y. Valcárcel, 'Phthalate Occurrence in Rivers and Tap Water from Central Spain', *Sci Total Environ*, 500-501 (2014), 139-46.
- 31 US-EPA, 'Priority Pollutant List', (2014).
- 32 Y. Fan, S. Liu, and Q. Xie, 'Rapid Determination of Phthalate Esters in Alcoholic Beverages by Conventional Ionic Liquid Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography', *Talanta*, 119 (2014), 291-98.
- 33 I. T. Cousins, D. Mackay, and T. F. Parkerton, *Physical-Chemical Properties and Evaluative Fate Modelling of Phthalate Esters*. ed. by Springer. Vol. 3, *The Handbook of Environmental Chemistry* (2003), pp. 57-84.
- 34 X. Ni, X. Xing, Y. Cao, and G. Cao, 'Determination of Phthalates in Food Packing Materials by Electrokinetic Chromatography with Polymeric Pseudostationary Phase', *Food Chem*, 190 (2016), 386-91.
- 35 S. H. Liou, G. C. Yang, C. L. Wang, and Y. H. Chiu, 'Monitoring of Paems and Beta-Agonists in Urine for a Small Group of Experimental Subjects and Paes and Beta-Agonists in Drinking Water Consumed by the Same Subjects', *J Hazard Mater*, 277 (2014), 169-79.
- 36 X. Wu, H. Hong, X. Liu, W. Guan, L. Meng, Y. Ye, and Y. Ma, 'Graphene-Dispersive Solid-Phase Extraction of Phthalate Acid Esters from Environmental Water', *Sci Total Environ*, 444 (2013), 224-30.

- 37 I. Ustun, S. Sungur, R. Okur, A. Sumbul, S. Oktar, N. Yilmaz, and C. Gokce, 'Determination of Phthalates Migrating from Plastic Containers into Beverages', *Food Anal Methods*, 8 (2014), 222-28.
- 38 M. F. Zaater, Y. R. Tahboub, and A. N. Al Sayyed, 'Determination of Phthalates in Jordanian Bottled Water Using Gc-Ms and Hplc-Uv: Environmental Study', *J Chromatogr Sci*, 52 (2014), 447-52.
- 39 M. Gawlik-Jędrysiak, 'Determination of Phthalate Esters Content in Plastic Articles: Comparison of Extraction Methods', *J Anal Chem*, 68 (2013), 959-60.
- 40 M. Bonini, E. Errani, G. Zerbinati, E. Ferri, and S. Girotti, 'Extraction and Gas Chromatographic Evaluation of Plasticizers Content in Food Packaging Films', *Microchem J*, 90 (2008), 31-36.
- 41 L. Bernard, R. Cueff, D. Bourdeaux, C. Breyse, V. Sautou, and Group Armed Study, 'Analysis of Plasticizers in Poly(Vinyl Chloride) Medical Devices for Infusion and Artificial Nutrition: Comparison and Optimization of the Extraction Procedures, a Pre-Migration Test Step', *Anal Bioanal Chem*, 407 (2015), 1651-9.
- 42 X. Li, Z. Zeng, Y. Chen, and Y. Xu, 'Determination of Phthalate Acid Esters Plasticizers in Plastic by Ultrasonic Solvent Extraction Combined with Solid-Phase Microextraction Using Calix[4]Arene Fiber', *Talanta*, 63 (2004), 1013-22.
- 43 H. Y. Shen, 'Simultaneous Screening and Determination Eight Phthalates in Plastic Products for Food Use by Sonication-Assisted Extraction/Gc-Ms Methods', *Talanta*, 66 (2005), 734-39.
- 44 J.M. Cano, M.L. Marín, A. Sánchez, and V. Hernandis, 'Determination of Adipate Plasticizers in Poly(Vinyl Chloride) Bymicrowave-Assisted Extraction', *J Chromatogr*, 963 (2002), 401-09.
- 45 M. D. Luque de Castro, and F. Priego-Capote, 'Soxhlet Extraction: Past and Present Panacea', *J Chromatogr A*, 1217 (2010), 2383-92.
- 46 M. O. Punín Crespo, and M. A. Lage Yusty, 'Comparison of Supercritical Fluid Extraction and Soxhlet Extraction for the Determination of Pcb's in Seaweed Samples', *Chemosphere*, 59 (2005), 1407-20.
- 47 S. C. Eskilsson, and E. Bjorklund, 'Analytical-Scale Microwave-Assisted Extraction', *J chromatogr A*, 902 (2000), 227-50.
- 48 K. K Chee, M. K Wong, and H. K Lee, 'Microwave Extraction of Phthalate Esters from Marine Sediment and Soil', *Chromatographia*, 42 (1996), 378-84.
- 49 M. Letellier, and H. Budzinski, 'Microwave Assisted Extraction of Organic Compounds', *Analisis*, 27 (1999), 259-70.
- 50 J. Möller, E. Strömberg, and S. Karlsson, 'Comparison of Extraction Methods for Sampling of Low Molecular Compounds in Polymers Degraded During Recycling', *Eur Polym J*, 44 (2008), 1583-93.
- 51 E. Cortazar, L. Bartolomé, A. Delgado, N. Etxebarria, L. A. Fernández, A. Usobiaga, and O. Zuloaga, 'Optimisation of Microwave-Assisted Extraction for the Determination of Nonylphenols and Phthalate Esters in Sediment Samples and Comparison with Pressurised Solvent Extraction', *Anal Chim Acta*, 534 (2005), 247-54.
- 52 P. Liang, L. Zhang, L. Peng, Q. Li, and E. Zhao, 'Determination of Phthalate Esters in Soil Samples by Microwave Assisted Extraction and High Performance Liquid Chromatography', *Bull Environ Contam Toxicol*, 85 (2010), 147-51.
- 53 S. Keresztes, E. Tatar, Z. Czegeny, G. Zaray, and V.G. Mihucz, 'Study on the Leaching of Phthalates from Polyethylene Terephthalate Bottles into Mineral Water', *Sci Total Environ*, 458-460 (2013), 451-58.
- 54 G. Zhiyong, W. Danyi, W. Meili, and W. Sui, 'Determination of Six Phthalic Acid Esters in Orange Juice Packaged by Pvc Bottle Using Spe and Hplc-Uv: Application to the Migration Study', *J Chromatogr Sci*, 48 (2010), 760-65.
- 55 C. Bach, X. Dauchy, I. Severin, J. F. Munoz, S. Etienne, and M. C. Chagnon, 'Effect of Temperature on the Release of Intentionally and Non-Intentionally Added Substances from

- Polyethylene Terephthalate (Pet) Bottles into Water: Chemical Analysis and Potential Toxicity', *Food Chem*, 139 (2013), 672-80.
- 56 M. H. Banitaba, S. S. Davarani, and A. Pourahadi, 'Solid-Phase Microextraction of Phthalate Esters from Aqueous Media by Electrophoretically Deposited TiO₂ Nanoparticles on a Stainless Steel Fiber', *J Chromatogr A*, 1283 (2013), 1-8.
- 57 E. Psillakis, and N. Kalogerakis, 'Hollow-Fibre Liquid-Phase Microextraction of Phthalate Esters from Water', *J Chromatogr A*, 999 (2003), 145-53.
- 58 J. Xu, P. Liang, and T. Zhang, 'Dynamic Liquid-Phase Microextraction of Three Phthalate Esters from Water Samples and Determination by Gas Chromatography', *Anal Chim Acta*, 597 (2007), 1-5.
- 59 H. Sun, Y. Yang, H. Li, J. Zhang, and N. Sun, 'Development of Multiresidue Analysis for Twenty Phthalate Esters in Edible Vegetable Oils by Microwave-Assisted Extraction-Gel Permeation Chromatography-Solid Phase Extraction-Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry', *J Agr Food Chem*, 60 (2012), 5532-39.
- 60 D. Amiridou, and D. Voutsas, 'Alkylphenols and Phthalates in Bottled Waters', *J Hazard Mater*, 185 (2011), 281-87.
- 61 I. Komjarova, and R. Blust, 'Comparison of Liquid-Liquid Extraction, Solid-Phase Extraction and Co-Precipitation Preconcentration Methods for the Determination of Cadmium, Copper, Nickel, Lead and Zinc in Seawater', *Anal Chim Acta*, 576 (2006), 221-29.
- 62 D. Salazar-Beltrán, L. Hinojosa-Reyes, E. Ruiz-Ruiz, A. Hernández-Ramírez, and J. Luis Guzmán-Mar, 'Determination of Phthalates in Bottled Water by Automated on-Line Solid Phase Extraction Coupled to Liquid Chromatography with Uv Detection', *Talanta*, 168 (2017), 291-97.
- 63 S. Valsecchi, S. Polesello, M. Mazzoni, M. Rusconi, and M. Petrovic, 'On-Line Sample Extraction and Purification for the Lc–Ms Determination of Emerging Contaminants in Environmental Samples', *TrEAC*, 8 (2015), 27-37.
- 64 G. Tranfo, L. Caporossi, E. Paci, C. Aragon, D. Romanzi, C. De Carolis, M. De Rosa, S. Capanna, B. Papaleo, and A. Pera, 'Urinary Phthalate Monoesters Concentration in Couples with Infertility Problems', *Toxicol Lett*, 213 (2012), 15-20.
- 65 H. Farahani, M. R. Ganjali, R. Dinarvand, and P. Norouzi, 'Screening Method for Phthalate Esters in Water Using Liquid-Phase Microextraction Based on the Solidification of a Floating Organic Microdrop Combined with Gas Chromatography-Mass Spectrometry', *Talanta*, 76 (2008), 718-23.
- 66 X. Gao, B. Yang, Z. Tang, X. Luo, F. Wang, H. Xu, and X. Cai, 'Determination of Phthalates Released from Paper Packaging Materials by Solid-Phase Extraction-High-Performance Liquid Chromatography', *J Chromatogr Sci*, 52 (2014), 383-92.
- 67 W. Jia, X. Chu, Y. Ling, J. Huang, and J. Chang, 'Analysis of Phthalates in Milk and Milk Products by Liquid Chromatography Coupled to Quadrupole Orbitrap High-Resolution Mass Spectrometry', *J Chromatogr A*, 1362 (2014), 110-18.
- 68 X. Liu, W. Feng, C. Bao, and Q. Jia, 'Determination of Carbamate Pesticides and Phthalates in Vegetables by a Cloud Point Extraction Process Using Tergitol 15-S-7 and High Performance Liquid Chromatography', *Anal Lett*, 45 (2012), 2663-74.
- 69 A. Khedr, 'Optimized Extraction Method for Lc-Ms Determination of Bisphenol a, Melamine and Di(2-Ethylhexyl) Phthalate in Selected Soft Drinks, Syringes, and Milk Powder', *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 930 (2013), 98-103.
- 70 A. I. Zia, M. S. Abdul R., S. C. Mukhopadhyay, P. Yu, I.H. Al-Bahadly, P. Gooneratne C., J. Kosel, and T. Liao, 'Technique for Rapid Detection of Phthalates in Water and Beverages', *J Food Eng* 116 (2013), 515-23.
- 71 Q. Xu, X. Yin, M. Wang, H. Wang, N. Zhang, Y. Shen, S. Xu, L. Zhang, and Z. Gu, 'Analysis of Phthalate Migration from Plastic Containers to Packaged Cooking Oil and Mineral Water', *J Agric Food Chem*, 58 (2010), 11311-18.

- 72 M. Jeddi, N. Rastkari, R. Ahmadkhaniha, and M. Yunesian, 'Concentrations of Phthalates in Bottled Water under Common Storage Conditions: Do They Pose a Health Risk to Children?', *Food Res Int*, 69 (2015), 256-65.
- 73 European Union, 'Council Directive 82/711/Eec Laying Down the Basic Rules Necessary for Testing Migration of the Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs', ed. by European Economic Community (Official Journal of the European Union: 1982), pp. 1-10.
- 74 ———, 'Council Directive 85/572/Eec Laying Down the List of Simulants to Be Used for Testing Migration of Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs', ed. by European Economic Community (Official Journal of the European Union: 2007), pp. 17-36.
- 75 V. G. Mihucz, and G. Záray, 'Occurrence of Antimony and Phthalate Esters in Polyethylene Terephthalate Bottled Drinking Water', *Applied Spectroscopy Reviews*, 51 (2015), 183-209.
- 76 N. A. Khan, B. K. Jung, Z. Hasan, and S. H. Jhung, 'Adsorption and Removal of Phthalic Acid and Diethyl Phthalate from Water with Zeolitic Imidazolate and Metal-Organic Frameworks', *J Hazard Mater*, 282 (2015), 194-200.
- 77 Z. Hasan, J. Jeon, and S. H. Jhung, 'Adsorptive Removal of Naproxen and Clofibrilic Acid from Water Using Metal-Organic Frameworks', *J Hazard Mater*, 209-210 (2012), 151-57.
- 78 X. Liu, H. Jin, Y. W. Li, H. Bux, Z. Hu, Y. Ban, and W. Yang, 'Metal-Organic Framework Zif-8 Nanocomposite Membrane for Efficient Recovery of Furfural Via Pervaporation and Vapor Permeation', *Journal of Membrane Science*, 428 (2013), 498-506.
- 79 J. Q. Jiang, C. X. Yang, and X. P. Yan, 'Zeolitic Imidazolate Framework-8 for Fast Adsorption and Removal of Benzotriazoles from Aqueous Solution', *ACS Appl Mater Interfaces*, 5 (2013), 9837-42.
- 80 C. Chizallet, S. Lazare, D. Bazer-Bachi, F. Bonnier, V. Lecocq, E. Soyer, A. Quoineaud, and Bats N., 'Catalysis of Transesterification by a Nonfunctionalized Metal-Organic Framework: Acido-Basicity at the External Surface of Zif-8 Probed by Ftir and Ab Initio Calculations', *J Am Chem Soc*, 132 (2010), 12365-77.
- 81 U. P. N. Tran, K. K. A. Le, and N. T. S. Phan, 'Expanding Applications of Metal-Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework Zif-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction', *ACS Catalysis*, 1 (2011), 120-27.
- 82 B. Liu, H. Shioyama, T. Akita, and Q. Xu, 'Metal-Organic Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis', *J Am Chem Soc*, 130 (2008).
- 83 N. L. Torad, M. Hu, S. Ishihara, H. Sukegawa, A. A. Belik, M. Imura, K. Ariga, Y. Sakka, and Y. Yamauchi, 'Direct Synthesis of Mof-Derived Nanoporous Carbon with Magnetic Co Nanoparticles toward Efficient Water Treatment', *Small*, 10 (2014), 2096-107.
- 84 L. Zhang, Z. Su, F. Jiang, L. Yang, J. Qian, Y. Zhou, W. Li, and M. Hong, 'Highly Graphitized Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanopolyhedra Derived from Zif-8 Nanocrystals as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reactions', *Nanoscale*, 6 (2014), 6590-602.
- 85 X. Q. Yang, C. X. Yang, and X. P. Yan, 'Zeolite Imidazolate Framework-8 as Sorbent for on-Line Solid-Phase Extraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography for the Determination of Tetracyclines in Water and Milk Samples', *J Chromatogr A*, 1304 (2013), 28-33.
- 86 M. Ghani, M. F. Font Pico, S. Salehinia, C. Palomino Cabello, F. Maya, G. Berlier, M. Saraji, V. Cerda, and G. Turnes Palomino, 'Metal-Organic Framework Mixed-Matrix Disks: Versatile Supports for Automated Solid-Phase Extraction Prior to Chromatographic Separation', *J Chromatogr A*, 1488 (2017), 1-9.
- 87 D. Walter, L. Hsu-Chuen, C. Shu-Fei, T. K. Kuan, and H. Chihpin, 'Adsorption of Phthalates with Miltiwalled Carbon Nanotubes and Its Application', *J Environ Eng Landsc* 16 (2006), 275-82.
- 88 N. Adhoum, and L. Monser, 'Removal of Phthalate on Modified Activated Carbon: Application to the Treatment of Industrial Wastewater', *Sep Purif Technol*, 38 (2004), 233-39.

- 89 M. Julinova, and R. Slavik, 'Removal of Phthalates from Aqueous Solution by Different Adsorbents: A Short Review', *J Environ Manage*, 94 (2012), 13-24.
- 90 F. Ma, S. Zhang, X. Yang, W. Guo, Y. Guo, and M. Huo, 'Fabrication of Metallic Platinum and Indium Oxide Codoped Titania Nanotubes for the Simulated Sunlight Photocatalytic Degradation of Diethyl Phthalate', *Catal Commun*, 24 (2012), 75-79.
- 91 S. Anandan, N. Pugazhenthiran, T. Lana-Villarreal, G. Lee, and J. J. Wu, 'Catalytic Degradation of a Plasticizer, Di-Ethylhexyl Phthalate, Using Nx-TiO₂-X Nanoparticles Synthesized Via Co-Precipitation', *Chem Eng J*, 231 (2013), 182-89.
- 92 Y. Jing, L. Li, Q. Zhang, P. Lu, P. Liu, and X. Lu, 'Photocatalytic Ozonation of Dimethyl Phthalate with TiO₂ Prepared by a Hydrothermal Method', *J Hazard Mater*, 189 (2011), 40-47.
- 93 X. R. Xu, S. X. Li, X. Y. Li, J. D. Gu, F. Chen, X. Z. Li, and H. B. Li, 'Degradation of N-Butyl Benzyl Phthalate Using TiO₂/Uv', *J Hazard Mater*, 164 (2009), 527-32.
- 94 C. Chávez-Moreno, L. Ferrer, L. Hinojosa-Reyes, A. Hernández-Ramírez, V. Cerda, and J. Guzmán-Mar, 'On-Line Monitoring of the Photocatalytic Degradation of 2,4-D and Dicamba Using a Solid-Phase Extraction-Multisyringe Flow Injection System', *J Environ Manage*, 129 (2013), 377-83.
- 95 E. Guevara-Almaraz, L. Hinojosa-Reyes, A. Caballero-Quintero, E. Ruiz-Ruiz, A. Hernández-Ramírez, and J. L. Guzmán-Mar, 'Potential of Multisyringe Chromatography for the on-Line Monitoring of the Photocatalytic Degradation of Antituberculosis Drugs in Aqueous Solution', *Chemosphere*, 121 (2015), 68-75.
- 96 V. M. Uribe, *Los Polímeros. Síntesis, Caracterización, Degradación Y Reología*. 1 vols. Vol. 1 (México, D.F.: Instituto Politécnico Nacional, 2007), p. 375.
- 97 L. Sax, 'Polyethylene Terephthalate May Yield Endocrine Disruptors ', *Environ Health Persp*, 118 (2010), 445.
- 98 A. Cerda, and V. Cerda, *An Introduction to Flow Analysis* ed. by S.L. SCIWARE (Palma de Mallorca 2009), p. 218.
- 99 C. A. Chávez-Moreno, J. L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, A. Hernández-Ramírez, L. Ferrer, and V. Cerda, 'Applicability of Multisyringe Chromatography Coupled to on-Line Solid-Phase Extraction to the Simultaneous Determination of Dicamba, 2,4-D, and Atrazine', *Anal Bioanal Chem*, 403 (2012), 2705-14.
- 100 A. M. Serra, J. M. Estela, and V. Cerdà, 'A Msfia System for Selenium Speciation by Atomic Fluorescence Spectrometry', *J of Anal Atom Spectrom*, 27 (2012), 1858-62.
- 101 J. Ruzicka, and H. Hansen, 'Flow Injection Analyses', *Anal Chim Acta*, 78 (1975), 145-57.
- 102 T. Ghous, 'Flow Injection Analysis (Fia)', *Jour Chem Soc Pak*, 21 (1999), 375-81.
- 103 A. Economou, 'Sequential-Injection Analysis (Sia): A Useful Tool for on-Line Sample-Handling and Pre-Treatment', *TrAC-Trend Anal Chem*, 24 (2005), 416-25.
- 104 L. O. Leal, R. Forteza, and V. Cerda, 'Speciation Analysis of Inorganic Arsenic by a Multisyringe Flow Injection System with Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometric Detection', *Talanta*, 69 (2006), 500-08.
- 105 N. V. Semenova, L. O. Leal, R. Forteza, and V. Cerdà, 'Multisyringe Flow Injection System for Total Inorganic Selenium Determination by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry', *Anal Chim Acta*, 486 (2003), 217-25.
- 106 F. Maya, C. Palomino-Cabello, R. M. Frizzarin, J. M. Estela, G. Turnes-Palomino, and V. Cerdà, 'Magnetic Solid-Phase Extraction Using Metal-Organic Frameworks (Mofs) and Their Derived Carbons', *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 90 (2017), 142-52.
- 107 K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, 'Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks', *Proc Natl Acad Sci U S A*, 103 (2006), 10186-91.
- 108 Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, and Z. Lai, 'Rapid Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (Zif-8) Nanocrystals in an Aqueous System', *Chem Commun* 47 (2011), 2071-73.

- 109 Y. Yue, Z. Qiao, X. Li, A. J. Binder, E. Formo, Z. Pan, C. Tian, Z. Bi, and S. Dai, 'Nanostructured Zeolitic Imidazolate Frameworks Derived from Nanosized Zinc Oxide Precursors', *Crystal Growth & Design*, 13 (2013), 1002-05.
- 110 S. M. Meckler, C. Li, W. L. Queen, T. E. Williams, J. R. Long, R. Buonsanti, D. J. Milliron, and B. A. Helms, 'Sub-Micron Polymer–Zeolitic Imidazolate Framework Layered Hybrids Via Controlled Chemical Transformation of Naked ZnO Nanocrystal Films', *Chemistry of Materials*, 27 (2015), 7673-79.
- 111 M. Kim, D. Kim, J. Seo, O. Buyukcakir, and A. Coskun, 'Nanostructured ZnO as a Structural Template for the Growth of Zif-8 with Tunable Hierarchical Porosity for CO₂ Conversion', *CrystEngComm*, 19 (2017), 4147-51.
- 112 F. E. Smith, and E. A. Arsenault, 'Microwave-Assisted Sample Preparation in Analytical Chemistry', *Talanta*, 43 (1996), 1207-68.
- 113 A. Agazzi, and U. C. Pirola, 'Fundamentals, Methods and Future Trends of Environmental Microwave Sample Preparation', *Microchem J*, 67 (2000), 337-41.
- 114 C. Leonelli, and T. J. Mason, 'Microwave and Ultrasonic Processing: Now a Realistic Option for Industry', *Chem Eng Process*, 49 (2010), 885-900.
- 115 V. Mandal, Y. Mohan, and S. Hemalatha, 'Microwave Assisted Extraction – an Innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal Plant Research', *Phcog Rev*, 1 (2007), 7-18.
- 116 M. Muneer, J. Theurich, and D. Bahnemann, 'Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of 1,2-Diethyl Phthalate', *J Photoch Photobio A*, 143 (2001), 213–19.
- 117 K. Soutsas, V. Karayannis, I. Poullos, A. Riga, K. Ntampeglitis, X. Spiliotis, and G. Papapolymerou, 'Decolorization and Degradation of Reactive Azo Dyes Via Heterogeneous Photocatalytic Processes', *Desalination*, 250 (2010), 345-50.
- 118 M. Borges, D. García, T. Hernández, J. Ruiz-Morales, and P. Esparza, 'Supported Photocatalyst for Removal of Emerging Contaminants from Wastewater in a Continuous Packed-Bed Photoreactor Configuration', *Catalysts*, 5 (2015), 77-87.
- 119 J. Choi, H. Lee, Y. Choi, S. Kim, S. Lee, S. Lee, W. Choi, and J. Lee, 'Heterogeneous Photocatalytic Treatment of Pharmaceutical Micropollutants: Effects of Wastewater Effluent Matrix and Catalyst Modifications', *Appl Catal B-Environ* 147 (2014), 8-16.
- 120 J. Sin, S. Lam, A. R. Mohamed, and K. Lee, 'Degrading Endocrine Disrupting Chemicals from Wastewater by TiO₂ Photocatalysis: A Review', *Int J Photoenergy*, 2012 (2012), 1-23.
- 121 D. P. Macwan, P. N. Dave, and S. Chaturvedi, 'A Review on Nano-TiO₂ Sol–Gel Type Syntheses and Its Applications', *J Mater Sci*, 46 (2011), 3669-86.
- 122 C. Su, B. Y. Hong, and C. M. Tseng, 'Sol–Gel Preparation and Photocatalysis of Titanium Dioxide', *Catal Today*, 96 (2004), 119-26.
- 123 I. El-Saliby, A. McDonagh, L. Erdei, and H. K. Shon, 'Water Reclamation by Heterogeneous Photocatalysis over TiO₂', in *Heterogeneous Photocatalysis*.
- 124 S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, and M. A. Hashib, 'Influence of Parameters on the Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Pesticides and Phenolic Contaminants in Wastewater: A Short Review', *J Environ Manage*, 92 (2011), 311-30.
- 125 M. N. Chong, B. Jin, C. W. Chow, and C. Saint, 'Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review', *Water Res*, 44 (2010), 2997-3027.
- 126 D. Friedmann, C. Mendive, and D. Bahnemann, 'TiO₂ for Water Treatment: Parameters Affecting the Kinetics and Mechanisms of Photocatalysis', *Appl Catal B-Environ*, 99 (2010), 398-406.
- 127 J. M. Herrmann, 'Heterogeneous Photocatalysis: State of the Art and Present Applications in Honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill)', *Topics in Catalysis*, 34 (2005), 49-65.
- 128 J. W. Kim, Y. M. Kim, H. M. Moon, A. Hosaka, C. Watanabe, N. Teramae, E. K. Choe, and S. W. Myung, 'Comparative Study of Thermal Desorption and Solvent Extraction-Gas

- Chromatography–Mass Spectrometric Analysis for the Quantification of Phthalates in Polymers', *J Chromatogr A*, 1451 (2016), 33-40.
- 129 S. Jara, C. Lysebo, T. Greibrokk, and E. Lundanes, 'Determination of Phthalates in Water Samples Using Polystyrene Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography Quantification', *Anal Chim Acta* 407 (2000), 165–71.
- 130 B. Martin, 'Directiva 82/711/Cee', in *L 90/24*, ed. by Diario Oficial de las Comunidades Europeas (Bruselas: 1993).
- 131 F. Maya, C. Palomino-Cabello, S. Clavijo, J. M. Estela, V. Cerda, and G. Turnes-Palomino, 'Zeolitic Imidazolate Framework Dispersions for the Fast and Highly Efficient Extraction of Organic Micropollutants', *RSC Adv*, 5 (2015), 28203-10.
- 132 M. S. Denny, Jr., and S. M. Cohen, 'In Situ Modification of Metal-Organic Frameworks in Mixed-Matrix Membranes', *Angew Chem Int Ed Engl*, 54 (2015), 9029-32.
- 133 S. Mendiola-Alvarez, 'Degradación De Mcpa Por Fotocatálisis Heterogénea Bajo Luz Visible Usando Tio₂ Modificado Con Cr(II)' (Universidad Autonoma de Nuevo León 2016), p. 124.
- 134 A. Asha, Keerthi, A. Muthukrishnaraj, and N. Balasubramanian, 'Improvement of Biodegradability Index through Electrocoagulation and Advanced Oxidation Process', *Int J Ind Chem*, 5 (2014), 1-6.
- 135 L. Yang, H. S. Shin, and J. Hur, 'Estimating the Concentration and Biodegradability of Organic Matter in 22 Wastewater Treatment Plants Using Fluorescence Excitation Emission Matrices and Parallel Factor Analysis', *Sensors* 14 (2014), 1771-86.
- 136 K. Z. Abdallaa, and G. Hammamb, 'Correlation between Biochemical Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand for Various Wastewater Treatment Plants in Egypt to Obtain the Biodegradability Indices', *IJSBAR*, 13 (2014), 42-48.
- 137 APHA, AWWA, and WPCF, 'Determinación De Componentes Orgánicos ', in *Métodos Normalizados Para El Análisis De Aguas Potables Y Residuales*, ed. by Diaz de Santos (Madrid, España: 1992).
- 138 S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, and K. Ohta, 'Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Dibutyl Phthalate in Aqueous Solution—Kinetics, Mineralization and Reaction Mechanism', *Chem Eng J*, 125 (2006), 59-66.
- 139 D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, 'Principios De Análisis Instrumental', ed. by Mc Graw Hill (2001).
- 140 T. Wu, C. Wang, X. Wang, H. Xiao, Q. Ma, and Q. Zhang, 'Comparison of Uplc and Hplc for Analysis of 12 Phthalates', *Chromatographia*, 68 (2008), 803-06.
- 141 G. Zhiyong, W. Danyi, W. Meili, and W. Sui, 'Determination of Six Phthalic Acid Esters in Orange Juice Packaged by Pvc Bottle Using Spe and Hplc–Uv: Application to the Migration Study', *J Chromatogr Sci*, 48 (2010), 760-65.
- 142 J. Li, Y. Cai, Y. Shi, S. Mou, and G. Jiang, 'Analysis of Phthalates Via Hplc-Uv in Environmental Water Samples after Concentration by Solid-Phase Extraction Using Ionic Liquid Mixed Hemimicelles', *Talanta*, 74 (2008), 498-504.
- 143 V. Cerdà, L. Ferrer, J. Avivar, and A. Cerdà, 'Flow Analysis: A Practical Guide', ed. by Elsevier (2014), p. 278.
- 144 C. Erger, and T. C. Schmidt, 'Disk-Based Solid-Phase Extraction Analysis of Organic Substances in Water', *TrAC Trend Anal Chem*, 61 (2014), 74-82.
- 145 M. Sun, R. Tang, Q. Wu, C. Wang, and Z. Wang, 'Graphene Reinforced Hollow Fiber Liquid-Phase Microextraction for the Determination of Phthalates in Water, Juice and Milk Samples by Hplc', *Anal Methods*, 5 (2013), 5694-700.
- 146 J. M. Castor, L. Portugal, L. Ferrer, L. Hinojosa-Reyes, J. L. Guzmán-Mar, A. Hernández-Ramírez, and V. Cerda, 'An Evaluation of the Bioaccessibility of Arsenic in Corn and Rice Samples Based on Cloud Point Extraction and Hydride Generation Coupled to Atomic Fluorescence Spectrometry', *Food Chem*, 204 (2016), 475-82.

- 147 C. Cheng, and K. C. Chang, 'Sensitive Analysis of Phthalate Esters in Plastic Bottled Water Via on-Line Capillary Solid-Phase Microextraction Liquid Chromatography Electrospray Ionization-Ion Trap Mass Spectrometry', *Analytical Methods*, 8 (2016), 3910-19.
- 148 I. Al-Saleh, N. Shinwari, and A. Alsabbaheen, 'Phthalates Residues in Plastic Bottled Waters', *J Toxicol Sci*, 36 (2011), 469-78.
- 149 Y. Wang, S. Jin, Q. Wang, G. Lu, J. Jiang, and D. Zhu, 'Zeolitic Imidazolate Framework-8 as Sorbent of Micro-Solid-Phase Extraction to Determine Estrogens in Environmental Water Samples', *J Chromatogr A*, 1291 (2013), 27-32.
- 150 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, 'Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (Iupac Technical Report)', *Pure Appl Chem*, 87 (2015), 1-19.
- 151 Y. Zeng, C. Fan, D. D. Do, and D. Nicholson, 'Evaporation from an Ink-Bottle Pore: Mechanisms of Adsorption and Desorption', *I&EC*, 53 (2014), 15467-74.
- 152 J. Regueiro, M. Llompart, C. García-Jares, J. C. García-Monteagudo, and R. Cela, 'Ultrasound-Assisted Emulsification-Microextraction of Emergent Contaminants and Pesticides in Environmental Waters', *J Chromatogr A*, 1190 (2008), 27-38.
- 153 M. Polo, M. Llompart, C. Garcia-Jares, and R. Cela, 'Multivariate Optimization of a Solid-Phase Microextraction Method for the Analysis of Phthalate Esters in Environmental Waters', *J Chromatogr A*, 1072 (2005), 63-72.
- 154 S. L. Ferreira, R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brandao, E. G. da Silva, L. A. Portugal, P. S. dos Reis, A. S. Souza, and W. N. dos Santos, 'Box-Behnken Design: An Alternative for the Optimization of Analytical Methods', *Anal Chim Acta*, 597 (2007), 179-86.
- 155 Q. Zhang, Z. Zhang, X. Yue, X. Fan, T. Li, and S. Chen, 'Response Surface Optimization of Ultrasound-Assisted Oil Extraction from Autoclaved Almond Powder', *Food Chem* 116 (2009), 513-18.
- 156 B. Demirel, A. Yara, and H. Elcicek, 'Crystallization Behavior of Pet Materials', *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, 13 (2011), 26-35.
- 157 X. Dong, L. Chen, R. Duan, and Y. Wang, 'Phenylmaleimide-Containing Pet-Based Copolyester: Cross-Linking from $2\pi + \pi$ Cycloaddition toward Flame Retardance and Anti-Dripping', *Polym Chem*, 7 (2016), 2698-708.
- 158 R. E. Lyon, 'Pyrolysis Kinetics of Char Forming Polymers', *Polym Degrad Stab*, 61 (1998), 201-10.
- 159 S. Y. Mendiola-Alvarez, J. L. Guzmán-Mar, G. Turnes-Palomino, F. Maya-Alejandro, A. Hernández-Ramírez, and L. Hinojosa-Reyes, 'Uv and Visible Activation of Cr(III)-Doped TiO_2 Catalyst Prepared by a Microwave-Assisted Sol-Gel Method During Mcpa Degradation', *Environ Sci Pollut Res Int*, 24 (2017), 12673-82.
- 160 C. Karunakaran, D. Vasumathi, and P. Vinayagamoorthy, 'Enhanced Photocatalytic Fe^{3+} Reduction with H_2O_2 Generation by TiO_2 Anatase/Rutile Blend', *Indian J Chem*, 54A (2015), 1076-84.
- 161 K. He, C. Zhao, G. Zhao, and G. Han, 'Effects of Pore Size on the Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO_2 Prepared by a Sol-Gel Process', *J Sol-Gel Sci and Techn*, 75 (2015), 557-63.
- 162 D. C. Hurum, A. G. Agrios, Gray. K. A., T. Rajh, and M. C. Thurnauer, 'Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO_2 Using Epr', *J Phys Chem B*, 107 (2003), 4545-49.
- 163 G. Li, L. Chen, M. E. Graham, and K. A. Gray, 'A Comparison of Mixed Phase Titania Photocatalysts Prepared by Physical and Chemical Methods: The Importance of the Solid-Solid Interface', *J Mol Catal A-Chem*, 275 (2007), 30-35.
- 164 B. Cagnon, S. Chatelain, T. Ferreira de Oliveira, F. Versaveau, S. Delpoux, and O. Chedeville, 'Adsorption of Phthalates on Activated Carbons in Monosolute Solution and in Mix within Complex Matrices', *Water Air Soil Poll*, 228 (2017), 1-10.

- 165 Y. H. Chen, L. L. Chen, and N. C. Shang, 'Photocatalytic Degradation of Dimethyl Phthalate in an Aqueous Solution with Pt-Doped TiO₂-Coated Magnetic Pmma Microspheres', *J Hazard Mater*, 172 (2009), 20-29.
- 166 B. L. Yuan, X. Z. Li, and N. Graham, 'Reaction Pathways of Dimethyl Phthalate Degradation in TiO₂-Uv-O₂ and TiO₂-Uv-Fe(VI) Systems', *Chemosphere*, 72 (2008), 197-204.
- 167 Y. J. Jung, B. S. Oh, K. S. Kim, M. Koga, R. Shinohara, and J. W. Kang, 'The Degradation of Diethyl Phthalate (DEP) During Ozonation: Oxidation by-Products Study', *J Water Health*, 8 (2010), 290-98.
- 168 A. Shrivastava, and V. Gupta, 'Methods for the Determination of Limit of Detection and Limit of Quantitation of the Analytical Methods', *Chronicles of Young Scientists*, 2 (2011), 21.
- 169 International Conference on Harmonization (ICH), 'Validation of Analytical Procedures: Methodology', (Geneva: 1996).
- 170 G. Sposito, 'On Points of Zero Charge', *Environ Sci Technol*, 32 (1998), 2815-19.

12. Anexos

12.1. Anexo A. Curvas de calibración y cálculo de parámetros analíticos del sistema LC-UV.

Las ecuaciones de la recta y los valores del coeficiente de correlación lineal se calcularon a partir del análisis de ocho estándares de concentración entre 0.3-10 mg L⁻¹ con los que se construyeron las curvas de calibración que se muestran en las **Figuras 65-68**.

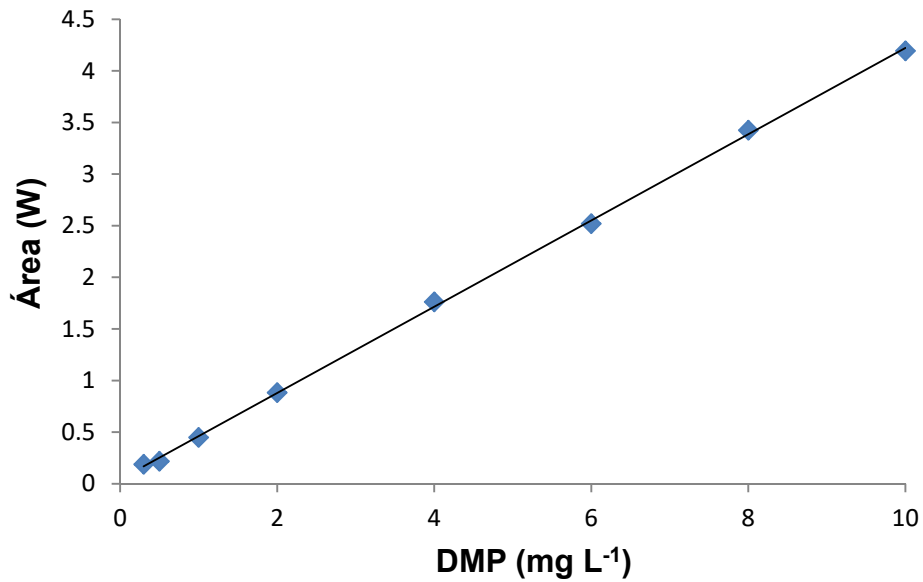


Figura 65. Curva de calibración del DMP.

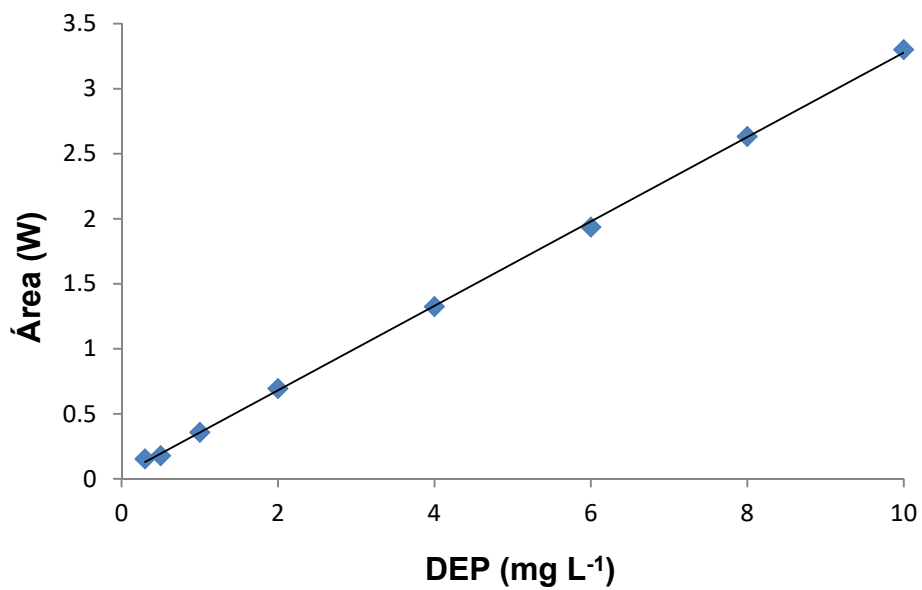


Figura 66. Curva de calibración del DEP.

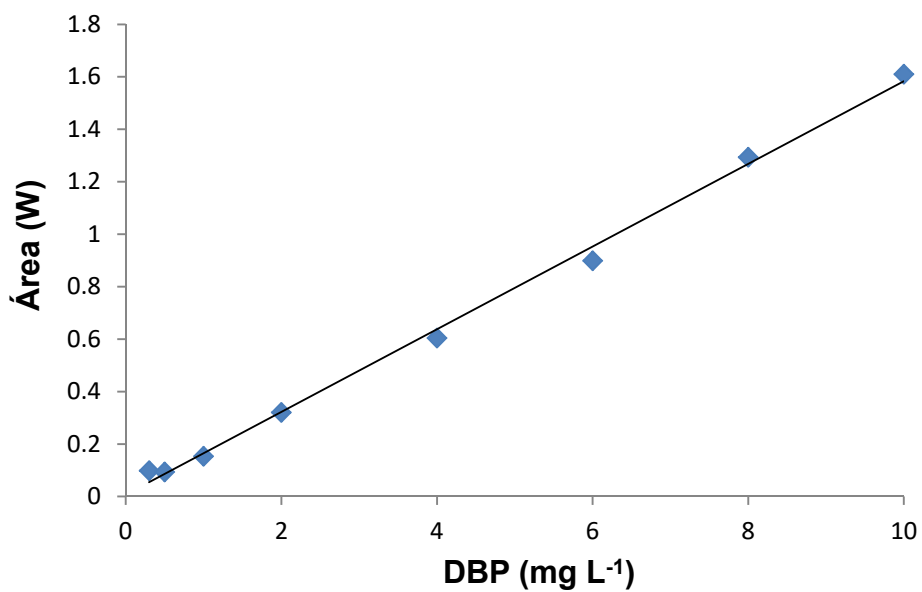


Figura 67. Curva de calibración del DBP.

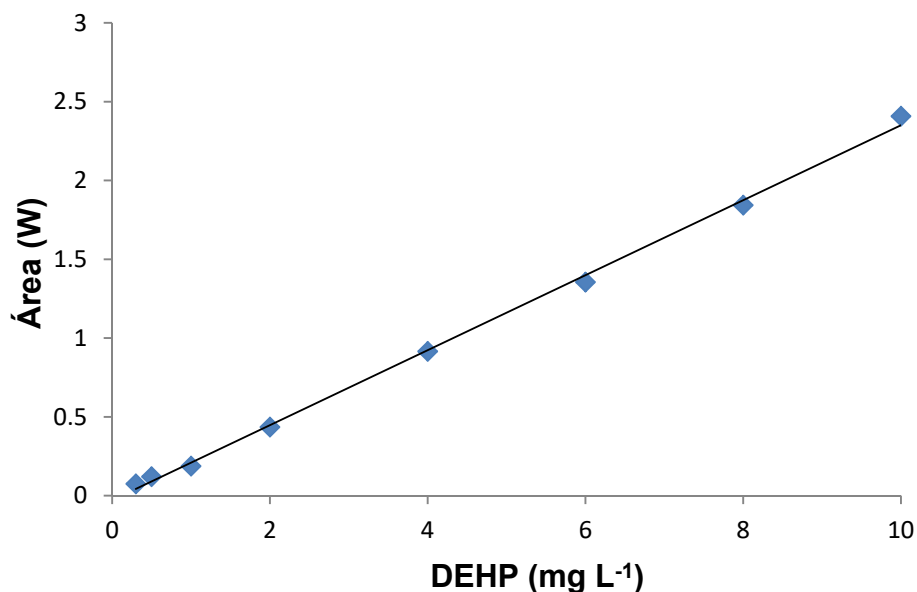


Figura 68. Curva de calibración del DEHP.

En la **Tabla 7** se muestran los parámetros analíticos obtenidos para cada uno de los PAE y que fueron de la siguiente forma:

La ecuación de la recta (1):

$$y = bx + a \quad (1)$$

Donde, y es la variable dependiente (área), b la pendiente de la recta, x la variable independiente (concentración), a la ordenada en el origen y r el coeficiente de correlación de ($\sqrt{R^2}$).

La desviación estándar relativa (DSR) viene descrita por la ecuación 2:

$$DSR = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad (2)$$

Donde, s es la desviación estándar y \bar{x} el promedio de las áreas de cada pico.

La DSR es una medida de dispersión relativa e indica cuan alejados están los datos de un valor medio (precisión). Según lo establecido por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), su valor debe ser menor al 5 %.

El límites de detección (LOD) que es la concentración mínima de sustancia cuya señal puede ser distinguida de la del ruido (3) y el de cuantificación (LOQ) que es la concentración mínima que puede ser determinada cuantitativamente de forma fiable (4), se calculan a partir de las siguientes ecuaciones:^{168, 169}

$$LOD = \frac{3.3s}{b} \quad (3)$$

$$LOQ = \frac{10s}{b} \quad (4)$$

Donde, s es la desviación estándar de la menor concentración medida 10 veces y b la pendiente de la curva de calibración.

12.2. Anexo B. Curvas de calibración del sistema On-line SPE/LC-UV.

Las ecuaciones de la recta y los valores del coeficiente de correlación lineal se calcularon a partir de los diez estándares en un rango de concentraciones entre 2.5 y 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ con los cuales se construyeron las curvas de calibración, que se muestran en las **Figuras 69-71**.

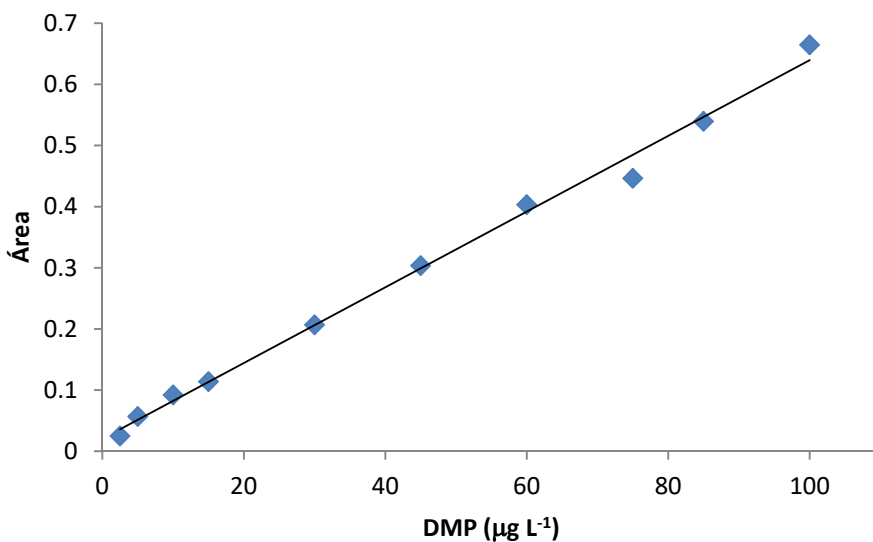


Figura 69. Curva de calibración del DMP.

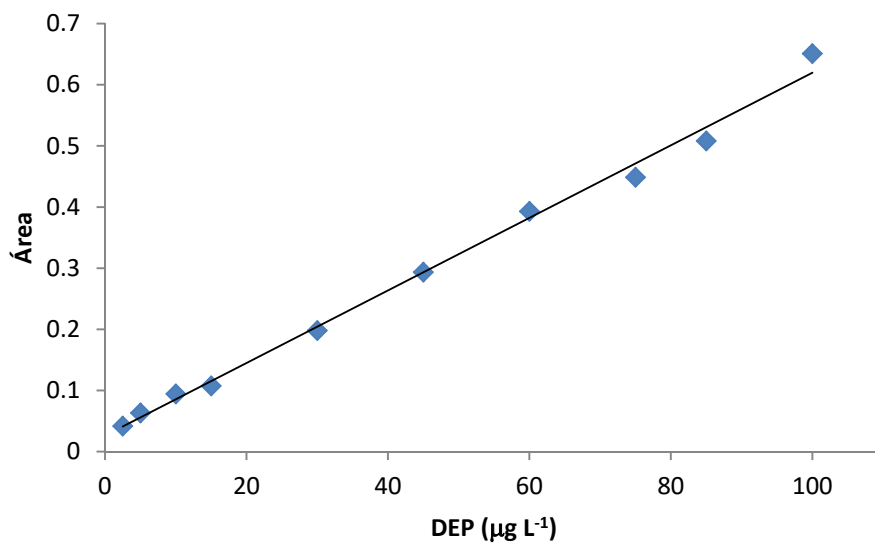


Figura 70. Curva de calibración del DEP.

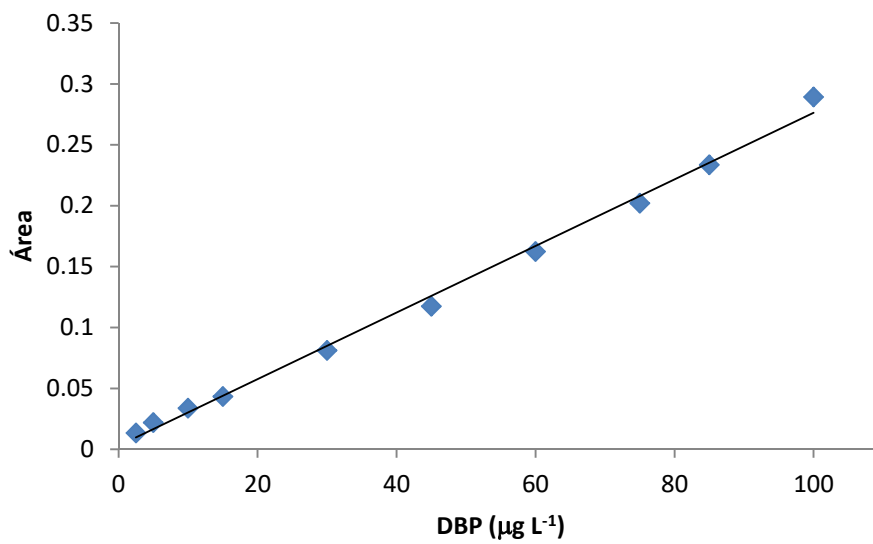


Figura 71. Curva de calibración del DBP.

12.3. Anexo C. Punto isoeléctrico

El punto isoeléctrico es uno de los parámetros fundamentales que controla la interacción de las partículas en suspensión. Cuando partículas con carga se aproximan entre ellas, el que se repelan depende del equilibrio entre las fuerzas de atracción experimentadas en todos los cuerpos, y de las fuerzas de repulsión determinadas por la magnitud del potencial en la capa de deslizamiento. El potencial zeta es el valor de pH en el cual la carga superficial neta es igual a cero, a temperatura y presión ambiente. Estudios han demostrado que el potencial zeta de una partícula depende de diversos factores como la composición química de la superficie de la partícula, la composición del disolvente, el pH del ambiente así como de los iones en suspensión.¹⁷⁰

Las medidas de potencial zeta son hechas usando la técnica llamada microelectroforesis. Dos electrodos colocados en los extremos de la cámara son conectados a una fuente de poder, creándose un campo eléctrico que cruza la celda. Los coloides cargados migran en el campo y su movimiento y dirección están relacionados con su potencial zeta, se mide la movilidad electroforética de las partículas, la cual es expresada como micrones/s por V/cm. El primer término, micrones por s, representa simplemente la velocidad, mientras que el segundo, V/cm, es una expresión de la fuerza eléctrica del campo. El potencial zeta se calcula a partir de las medidas de la movilidad electroforética.

Se realizaron suspensiones agregando 0.03 g de cada catalizador en 10 mL de una disolución de NaCl 1 mM, estas fueron ajustado a diferentes valores de pH en un rango entre 4 a 8 con NaOH 0.1 mM y HCl 0.1 mM, posteriormente se llevaron a ultrasonido por 30 min y fueron leídos en un Zeta-meter marca Malvern con ayuda del software Zetameter 3.0. Una vez obtenidos estos resultados se grafica el potencial Z contra pH y se obtiene el punto isoeléctrico.

12.4. Anexo D. Síntesis de TiO₂ por el método sol-gel asistido por microondas

El método de síntesis que se siguió fue desarrollado por Mendiola *et al.* (2017)¹⁵⁹ quienes describe las siguientes condiciones:

- La síntesis del TiO₂ se llevó a cabo disolviendo 12 mL de isopropanol y 5 mL de agua dejándose en agitación por 30 min. Se ajustó el pH a 3 con ácido acético glacial y se dejó en agitación por 1 h.
- Se agregó gota a gota isopropóxido de titanio y la solución de 4 mL de isopropanol, 5 mL de agua y se dejó en agitación por 2 h.
- Una vez obtenido el sol se transfiere a vasos de teflón los cuales se acomodaron en el carrusel y se realizó el programa de calentamiento en el horno de microondas bajo la siguiente rampa de calentamiento, de 25 a 150 °C durante 20 min, manteniendo a 150 °C durante 40 min y finalmente enfriamiento de 150 a 25 °C durante 30 min.
- El polvo obtenido se lavó con agua desionizada varias veces y se secó a 80°C por 20 h en una estufa.
- El proceso de calcinación se realizó en una mufla a una temperatura de 450°C durante 4 h.

13. Productos Derivados de Tesis

Publicaciones Indexadas:

1. **Daniel Salazar-Beltrán**, Laura Hinojosa-Reyes, Fernando Maya-Alejandro, Gemma Turnes-Palomino, Carlos Palomino-Cabello, Araceli Hernández-Ramírez, Jorge Luis Guzmán-Mar. Automated on-line monitoring of the TiO₂ based photocatalytic degradation of dimethyl phthalate and diethyl phthalate. **Photochemical & Photobiological Sciences**, **2019**, 18, 863-870. DOI: 10.1039/c8pp00307f (**Impact factor: 2.902**)
2. **Daniel Salazar-Beltrán**, Carlos Palomino Cabello, Jorge Luis Guzmán-Mar, Laura Hinojosa-Reyes, Gemma Turnes Palomino, Fernando Maya. Nanoparticle@Metal-Organic Frameworks as a Template for Hierarchical Porous Carbon Sponges. **Chemistry – A European Journal**, **2018**, 24, 13450-13456. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201802545> (**Impact factor: 5.160**)
3. **Daniel Salazar-Beltrán**, Laura Hinojosa-Reyes, Carlos Palomino-Cabello, Gemma Turnes-Palomino, Aracely Hernández-Ramírez, Jorge Luis Guzmán-Mar. Determination of phthalate acid esters plasticizers in polyethylene terephthalate bottles and its correlation with some physicochemical properties. **Polymer Testing**, **2018**, 68, 87-94. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.04.002> (**Impact factor: 2.247**)
4. **Daniel Salazar-Beltrán**, Laura Hinojosa-Reyes, Edgar Ruiz-Ruiz, Aracely Hernández-Ramírez, Jorge Luis Guzmán-Mar. Phthalates in beverages and plastic bottles: sample preparation and determination. **Food Analytical Methods**, **2018**, 11:1, 48-61. DOI: 10.1007/s12161-017-0961-8 (**Impact factor: 2.245**)
5. **Daniel Salazar-Beltrán**, Laura Hinojosa-Reyes, Edgar Ruiz-Ruiz, Aracely Hernández-Ramírez, Jorge Luis Guzmán-Mar. Determination of phthalates in bottled water by automated on-line solid phase extraction coupled to high performance liquid chromatography with UV detection. **Talanta**, **2017**, 168, 291-297. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.03.060> (**Impact factor: 4.244**)

Participación en Congresos:

1. **Daniel Salazar-Beltrán**, Carlos Palomino-Cabello, Jorge Luis Guzmán-Mar, Laura Hinojosa-Reyes, Gemma Turnes-Palomino, Fernando Maya-Alejandro. Hierarchical porous carbon sponges via MOF-nanoparticle hybrids for fast phthalates removal in membrane format. **XXVII International Materials Research**. August 19th-24th, **2018**. Presentación: Poster.
2. **Daniel Salazar-Beltrán**, Laura Hinojosa-Reyes, Fernando Maya-Alejandro, Gemma Turnes-Palomino, Carlos Palomino-Cabello, Aracely Hernández-Ramírez, Jorge Luis Guzmán-Mar. Photocatalytic Degradation of Phthalates Using TiO₂ Based Materials by an Automated SIA/Photocatalytic Reactor. **10th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications**. June 4th-8th, **2018**. Presentación: Poster.
3. **Daniel Salazar-Beltrán**, Laura Hinojosa-Reyes, Edgar Ruiz-Ruiz, Aracely Hernández-Ramírez, Jorge Luis Guzmán-Mar. Extracción asistida por microondas para la determinación de ftalatos en botellas de PET. **IV Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde**, 6 al 8 de septiembre de **2017**. Monterrey, N.L., México. Presentación: Poster.
4. **Daniel Salazar-Beltrán**, Laura Hinojosa-Reyes, Edgar Ruiz-Ruiz, Aracely Hernández-Ramírez, Jorge Guzmán-Mar. Preconcentration and determination of phthalates in bottled water by MSFIA-HPLC-UV. **20th International Conference on Flow Injection Analysis and Related Techniques**. Palma de Mallorca, España. October 2nd to 7th, **2016**. Presentación: Poster.

14. Resumen Autobiográfico

Daniel Salazar Beltrán

Candidato para el Grado de

Doctor en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental, UANL y

Doctor en Ciencias y Tecnología Química, UIB

Tesis: DETERMINACIÓN DE FTALATOS EN PET, SU GRADO DE MIGRACIÓN AL AGUA Y SU DEGRADACIÓN MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

EDAD: 30 años

Biografía:

Datos personales: Nacido en Chihuahua, Chihuahua el 29 de junio de 1988.

Hijo de Arturo Salazar Lagunas y María Elena Beltrán Castillo.

Educación: Egresado del Instituto Tecnológico de Chihuahua obteniendo el grado de Ingeniero Químico en diciembre 2010. Egresado del Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. obteniendo el grado de Maestro en Ciencia y Tecnología Ambiental en septiembre 2013.

Experiencia Profesional:

Enero 2014- Junio 2015. Universidad TecMilenio campus Chihuahua. Puesto: Docente bilingüe.

Noviembre 2018- Actual. Harman de México. Puesto: Materials Engineer: