



UNIVERSIDAD DE PANAMÁ

VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y TECNOLOGÍA

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

IDENTIFICACIÓN Y DETERMINACIÓN ANALÍTICA DEL DECLORANO PLUS
EN LODOS RESIDUALES UTILIZANDO EXTRACCIÓN POR ULTRASONIDOS Y
CROMATOGRAFÍA DE GASES

JAVIER JOAO LLOYD IGLESIAS

**TESIS PRESENTADA COMO UNO DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL
GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS QUÍMICAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA ANALÍTICA**

ASESORES

DOCTOR ABDIEL APONTE

MAGISTER JORGE OLMOS

PANAMÁ, REPÚBLICA DE PANAMÁ

2024

Título de la Tesis

***“IDENTIFICACIÓN Y DETERMINACIÓN ANALÍTICA DEL DECLORANO PLUS
EN LODOS RESIDUALES UTILIZANDO EXTRACCIÓN POR ULTRASONIDOS Y
CROMATOGRAFÍA DE GASES”***

TESIS

Sometida para optar al título de Maestría en Ciencias Químicas con orientación en
Química Analítica

Vicerrectoría de Investigación y Posgrado

Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología

APROBADO POR:

**Doctor Abdiel Aponte
Presidente**

**Magister Orlando Leone
Miembro**

**Doctor Mario Miranda
Miembro**

REFRENDADO POR:

**REPRESENTANTE DE LA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y
POSGRADO**

FECHA: viernes 13 de diciembre de 2024

DEDICATORIA

A Dios por ser mi baluarte, guía y luz en la consecución de cada una de mis metas alcanzadas hasta esta fecha en mi vida.

A mis padres, Jonathan y Rosa por estar para mí y siempre darme sus precisos consejos para salir adelante en este camino constante de aprendizaje llamado vida.

A mis familiares por la estima, el cariño y aprecio que me han manifestado.

A mis amistades por alegrarse de cada una de las metas que he logrado por el momento.

A los futuros colegas que deseen y tengan el interés en continuar esta maravillosa rama de la química analítica que permite extender y maximizar los conocimientos existentes.

A la comunidad científica en general que manifiesten la iniciativa en seguir contribuyendo a la construcción de nuevos saberes dentro del campo ambiental.

AGRADECIMIENTO

Primeramente, deseo agradecer a Dios por permitirme llegar a esta meta académica tan deseada y anhelada.

A mi compañero y mentor, Jorge Olmos por orientarme de manera desprendida desde el inicio de este trabajo y darme la idea inicial de desarrollar este interesante trabajo investigativo y facilitarme con su paciencia y don de gente, todos los conocimientos necesarios para la culminación de este paso en mi vida.

Al Doctor Abdiel Aponte por aceptar colaborarme con la asesoría de este trabajo académico y brindarme sus atinados consejos y mentoría ante cada duda que tuve durante la realización de esta tesis.

Al Doctor Arthur James por ofrecerme siempre de forma desinteresada sus consejos y ver en mi persona, el potencial para desarrollarme como Profesional de la Investigación en el campo de las Ciencias Básicas y Aplicadas.

A mi compañera de vida, Sthefani Aparicio por su amor, tiempo, comprensión y cariño que me ha brindado en cada objetivo que me he trazado en mi vida.

A la Universidad Tecnológica de Panamá, ya que a través del Centro Experimental de Ingeniería y el Laboratorio de Análisis Industriales y Ciencias Ambientales se me permitió la confianza y el espacio libre de sus instalaciones físicas para realizar y desarrollar nuevos conocimientos en sus instalaciones académicas.

A cada uno de los Profesores del Programa de Maestría en Ciencias Químicas de la Universidad de Panamá por darnos nuevas oportunidades y espacios de aprendizaje en este importante pero tan necesario campo de las Ciencias Exactas.

A mis estimados y apreciados colegas del Laboratorio de Calidad de Agua del Instituto de Acueductos y Alcantarillados Nacionales (IDAAN) por ser ese brazo de apoyo y pilar esencial para la obtención de los resultados experimentales de esta investigación.

A cada persona, que me extendieron su apoyo de la manera más desinteresada posible para alcanzar esta apreciada y necesaria meta.

A la secretaria nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (SENACYT) por facilitarme la asistencia y soporte, por medio de los fondos financieros y económicos de los Proyectos APY-NI2017b-08, EIE17-021 y mi membresía en el Sistema Nacional de Investigación (SNI) para la puesta en marcha y terminación de esta investigación.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTO	iii
ÍNDICE GENERAL	v
ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ABREVIATURAS UTILIZADAS.....	xiv
RESUMEN.....	xxi
Palabras claves:	xxii
ABSTRACT	xxiii
Keywords:	xxiv
CAPÍTULO I.....	26
1.1. INTRODUCCIÓN	26
1.2. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	29
1.3. HIPÓTESIS	32
1.4. OBJETIVOS.....	32
1.4.1. OBJETIVO GENERAL	32
1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO.....	35
CONTAMINACIÓN AMBIENTAL	35
RETARDANTES DE LLAMA	40
DECLORANO PLUS	46
TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN	50
EXTRACCIÓN SOXHLET	51
EXTRACCIÓN POR LÍQUIDOS PRESURIZADOS.....	53
EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA	54
EXTRACCIÓN ULTRASÓNICA.....	55
TÉCNICAS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL	57
ESTUDIOS REALIZADOS DE DECLORANO EN MATRICES AMBIENTALES	60
VALIDACIÓN Y CONTROL DE CALIDAD	61
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA.....	65
3.1. REVISIÓN DE LA LITERATURA	65

3.2. MUESTREO.....	65
3.2.1. SELECCIÓN DE MUESTRA BLANCO.....	65
3.2.2. SELECCIÓN DE MUESTRAS COLECTADAS Y ANALIZADAS.....	66
3.3. REACTIVOS, DISOLVENTES Y ESTÁNDARES.....	69
3.4. MATERIALES Y EQUIPOS.....	71
3.5. ACONDICIONAMIENTO DE LOS MATERIALES Y EQUIPOS	74
3.6. PROCEDIMIENTO.....	75
3.6.1. OPTIMIZACIÓN INSTRUMENTAL	75
3.6.1.1. SELECCIÓN DE IONES MAYORITARIOS.....	77
3.6.1.2. SELECCIÓN DE MEJOR TEMPERATURA EN LA FUENTE DE IONIZACIÓN DEL ESPECTRÓMETRO DE MASAS	78
3.6.1.3. SELECCIÓN DE MEJOR TEMPERATURA EN EL PUERTO DE INYECCIÓN DEL CROMATÓGRAFO DE GASES.....	79
3.6.1.4. SELECCIÓN DE FLUJO DE GAS ACARREADOR EN LA COLUMNA ANALÍTICA DEL CROMATÓGRAFO DE GASES	80
3.6.1.5. SELECCIÓN DE RAMPA DE TEMPERATURA EN EL HORNO DEL CROMATÓGRAFO DE GASES	81
3.6.1.6. SELECCIÓN DE TIEMPO DE RESIDENCIA EN EL HORNO DEL CROMATÓGRAFO DE GASES	81
3.6.1.7. SELECCIÓN DE ESTÁNDAR INTERNO EN EL GC-MS.....	82
3.6.1.8. SELECCIÓN DE SUBROGADO EN EL GC-MS.....	82
3.7. ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE CALIDAD DE LA OPTIMIZACIÓN INSTRUMENTAL	82
3.8. OPTIMIZACIÓN DE LA LIMPIEZA	85
3.9. OPTIMIZACIÓN DE LA EXTRACCIÓN ULTRASÓNICA.....	86
3.9.1. SELECCIÓN DE TIPO DE MUESTRA	87
3.9.2. SELECCIÓN DE TIPO DE SOLVENTE.....	88
3.9.3. SELECCIÓN DE COMPOSICIÓN DE TIPO DE SOLVENTE.....	89
3.9.4. SELECCIÓN DE TIPO DE POTENCIA DE EXTRACCIÓN	89
3.9.5. SELECCIÓN DE TIEMPO DE EXTRACCIÓN.....	90
3.9.6. SELECCIÓN DE VOLUMEN DE EXTRACCIÓN	90
OPTIMIZACIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA	91
VALIDACIÓN ANALÍTICA.....	91
ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS	92
TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LA INVESTIGACIÓN.....	94

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	96
4.1. OPTIMIZACIÓN INSTRUMENTAL	96
4.1.1. SELECCIÓN DE IONES MAYORITARIOS.....	96
4.1.2. SELECCIÓN DE TEMPERATURA EN LA FUENTE DE IONIZACIÓN DEL ESPECTRÓMETRO DE MASAS	98
4.1.3. SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA EN EL PUERTO DE INYECCIÓN DEL GC-MS.....	101
4.1.4. SELECCIÓN DE FLUJO DE GAS ACARREADOR EN LA COLUMNA ANALÍTICA DEL CROMATÓGRAFO DE GASES	105
4.1.5. SELECCIÓN DE RAMPA DE TEMPERATURA EN EL HORNO DEL CROMATÓGRAFO DE GASES	108
4.1.6. SELECCIÓN DEL TIEMPO DE LA CROMATOGRFÍA EN EL HORNO DEL GC-MS.....	112
4.1.7. SELECCIÓN DE ESTÁNDAR INTERNO, SUBROGADO Y MÉTODO FINAL INSTRUMENTAL	116
4.1.8. PARÁMETROS DE CALIDAD	120
5.1. OPTIMIZACIÓN DE LA LIMPIEZA EN COLUMNA.....	125
5.2.1. TIPO DE MUESTRA	127
5.2.2. SELECCIÓN DE SOLVENTES DE EXTRACCIÓN.....	129
5.2.3. PROPORCIÓN DE SOLVENTE	131
5.2.4. POTENCIA DE LA EXTRACCIÓN	132
5.2.5. TIEMPO DE LA EXTRACCIÓN	135
5.2.6. VOLUMEN DE LA EXTRACCIÓN	136
5.2.7. CONDICIONES Y COMENTARIOS FINALES DE OPTIMIZACIÓN ANALÍTICA.....	138
5.3. VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO	138
5.3.1. SELECTIVIDAD Y ESPECIFICIDAD.....	139
5.3.2. VERACIDAD	139
5.4. ANÁLISIS DE MUESTRAS	140
Lodo comercial	143
Lodo Hotelero	144
Lodo municipal.....	145
Lodo municipal deshidratado.....	145
Lodo Municipal Digerido.....	146
Lodo municipal espesado.....	147

CAPÍTULO V:	151
CONCLUSIONES	151
RECOMENDACIONES	154
CAPÍTULO VI	157
REFERENCIAS	157
ANEXOS	170

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.....	48
Tabla 2.....	66
Tabla 3.....	69
Tabla 4.....	70
Tabla 5.....	75
Tabla 6.....	78
Tabla 7.....	79
Tabla 8.....	80
Tabla 9.....	80
Tabla 10.....	81
Tabla 11.....	82
Tabla 12.....	83
Tabla 13.....	84
Tabla 14.....	86
Tabla 15.....	87
Tabla 16.....	88
Tabla 17.....	89
Tabla 18.....	91
Tabla 19.....	92
Tabla 20.....	97
Tabla 21.....	100
Tabla 22.....	103
Tabla 23.....	107
Tabla 24.....	111
Tabla 25.....	115
Tabla 26.....	117
Tabla 27.....	118
Tabla 28.....	119
Tabla 29.....	121
Tabla 30.....	123
Tabla 31.....	125
Tabla 34.....	126
Tabla 35.....	128

Tabla 36.....	129
Tabla 37.....	131
Tabla 38.....	133
Tabla 39.....	135
Tabla 40.....	136
Tabla 41.....	138
Tabla 42.....	139
Tabla 43.....	143
Tabla 44.....	144
Tabla 45.....	145
Tabla 46.....	146
Tabla 47.....	147
Tabla 48.....	170
Tabla 49.....	171
Tabla 50.....	172
Tabla 51.....	173
Tabla 52.....	178

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.....	36
Figura 2.....	37
Figura 3.....	38
Figura 4.....	41
Figura 5.....	42
Figura 6.....	43
Figura 7.....	44
Figura 8.....	45
Figura 9.....	46
Figura 10.....	48
Figura 11.....	52
Figura 12.....	53
Figura 13.....	56
Figura 14.....	58
Figura 15.....	62
Figura 16.....	69
Figura 17 a.....	72
Figura 17 b.....	72
Figura 17 c.....	73
Figura 17 d.....	73
Figura 17 e.....	73
Figura 17 f.....	73
Figura 17 g.....	74
Figura 17 h.....	74
Figura 17 i.....	74
Figura 17 j.....	74
Figura 18.....	75
Figura 19.....	86
Figura 20.....	92
Figura 21.....	94
Figura 22 a.....	96
Figura 22 b.....	97

Figura 23 a.....	98
Figura 22 b.....	99
Figura 22 c.....	99
Figura 23.....	101
Figura 24 a.....	102
Figura 24 b.....	102
Figura 24 c.....	102
Figura 25.....	104
Figura 26 a.....	105
Figura 26 b.....	105
Figura 26 c.....	106
Figura 26 d.....	106
Figura 26.....	108
Figura 27 a.....	109
Figura 27 b.....	109
Figura 27 c.....	110
Figura 27 d.....	110
Figura 27 e.....	110
Figura 28.....	112
Figura 29 a.....	113
Figura 29 b.....	114
Figura 29 c.....	114
Figura 29 d.....	114
Figura 30.....	116
Figura 31.....	117
Figura 32.....	118
Figura 33.....	119
Figura 34 a.....	122
Figura 34 b.....	122
Figura 35 a.....	124
Figura 35 b.....	124
Figura 36.....	129
Figura 37.....	130
Figura 38.....	132

Figura 39.....	134
Figura 40.....	136
Figura 41.....	137
Figura 42.....	141
Figura 43.....	141
Figura 44.....	174
Figura 45.....	174
Figura 46.....	175
Figura 47.....	176
Figura 48.....	177
Figura 49.....	177

ABREVIATURAS UTILIZADAS

GC	Cromatografía de Gases
EM	Espectrometría de Masas
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
GC-MS/MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en tándem
Tr	Tiempo de retención
SIM	Monitoreo de iones selectivos
SCAN	Monitoreo de barrido de iones
PB	Pico Base
IM	Ion Molecular
PM	Peso molecular
Ci	Concentración inicial
Cf	Concentración final
Vi	Volumen inicial
Vf	Volumen final
mL	mililitro
L	Litro
uma	Unidad de masa atómica
Dec 602	Declorano 602
Dec 603	Declorano 603

Dec 604	Declorano 604
DP	Declorano Plus o Declorano 605
s-DP	Sin-Declorano Plus
a-DP	Anti-Declorano Plus
Σ DP	Sumatoria de sin-DP y anti-DP
PBDE	Eteres Difenil Polibromados
PCB	Bifenilo Policlorados
COP	Contaminantes Orgánicos Persistentes
COE	Contaminantes Orgánicos Emergentes
r	Coeficiente de correlación
R ²	Coeficiente de determinación
m	Pendiente
b	Ordenada con el origen
[]	Concentración
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
Cu	Cobre
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia
HPLC-MS	Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia acoplada a Espectrometría de Masas

HPLC-MS/MS	Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia acoplada a Espectrometría de Masas en Tandém
LDM	Límite de detección del método
LCM	Límite de cuantificación del método
% de R	Porcentaje de recuperación
LLE	Extracción Líquido-Líquido
SPE	Extracción en Fase Sólida
spme	Microextracción en fase sólida
MAE	Extracción por microondas
UAE	Extracción por Ultrasonido
OCN	Octacloronaftaleno
PCB-209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-PCB, Decachlorobiphenyl
ppm	Partes por millón
ppb	Partes por billón
ppt	Partes por trillón
mg/L	miligramos por litro
µg/L	microgramos por litro
mg/kg	miligramos por kilogramo
µg/kg	microgramos por kilogramos
ww	Peso húmedo

d_w	Peso seco
$\log K_{OW}$	Coeficiente de partición octano-agua
$\log K_{OA}$	Coeficiente de partición octano-aire
$\log K_p$	Coeficiente de partición sedimento-agua
PTAR	Planta de Tratamiento de Agua Residual
% de humedad	Porcentaje de humedad
S/R	Relación Señal-Ruido
s	Desviación estándar absoluta
IC	Intervalo de confianza
LC	Límite de confianza
ANOVA	Análisis de Varianza
$\bar{X}$	Promedio
Ea	Error Absoluto
Er	Error relativo
RDS	Desviación Estándar Relativa
CV	Coeficiente de Variación
MPLC1	Muestra de Planta de Lodo Comercial No. 1
MPLC2	Muestra de Planta de Lodo Comercial No. 2
MPLC3	Muestra de Planta de Lodo Comercial No. 3

MPLC4	Muestra de Planta de Lodo Comercial No. 4
MPLC5	Muestra de Planta de Lodo Comercial No. 5
MPLC6	Muestra de Planta de Lodo Comercial No. 6
MPLH1	Muestra de Planta de Lodo Hotelero No. 1
MPLH2	Muestra de Planta de Lodo Hotelero No. 2
MPLH3	Muestra de Planta de Lodo Hotelero No. 3
MPLH4	Muestra de Planta de Lodo Hotelero No. 4
MPLH5	Muestra de Planta de Lodo Hotelero No. 5
MPLH6	Muestra de Planta de Lodo Hotelero No. 6
MPLMDES1	Muestra de Planta de Lodo Municipal Deshidratado No. 1
MPLMDES2	Muestra de Planta de Lodo Municipal Deshidratado No. 2
MPLMDES3	Muestra de Planta de Lodo Municipal Deshidratado No. 3
MPLMDES4	Muestra de Planta de Lodo Municipal Deshidratado No. 4
MPLMDES5	Muestra de Planta de Lodo Municipal Deshidratado No. 5

MPLMDES6	Muestra de Planta de Lodo Municipal Deshidratado No. 6
MPLMDI1	Muestra de Planta de Lodo Municipal Digerido No. 1
MPLMDI2	Muestra de Planta de Lodo Municipal Digerido No. 2
MPLMDI3	Muestra de Planta de Lodo Municipal Digerido No. 3
MPLMDI4	Muestra de Planta de Lodo Municipal Digerido No. 4
MPLMDI5	Muestra de Planta de Lodo Municipal Digerido No. 5
MPLMDI6	Muestra de Planta de Lodo Municipal Digerido No. 6
MPLMES1	Muestra de Planta de Lodo Municipal Espesado No. 1
MPLMES2	Muestra de Planta de Lodo Municipal Espesado No. 2
MPLMES3	Muestra de Planta de Lodo Municipal Espesado No. 3
MPLMES4	Muestra de Planta de Lodo Municipal Espesado No. 4

MPLMES5	Muestra de Planta de Lodo Municipal Espesado No. 5
MPLMES6	Muestra de Planta de Lodo Municipal Espesado No. 6
UTP	Universidad Tecnológica de Panamá
LABAICA	Laboratorio de Análisis Industriales y Ciencias Ambientales
CEI	Centro Experimental de Ingeniería
MINSA	Ministerio de Salud
IDAAN	Instituto de Acueductos y Alcantarillados Nacionales
SNI	Sistema Nacional de Investigación
SENACYT	Secretaria Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación

RESUMEN

El Declorano Plus es una sustancia química policlorada, que por sus características xenobióticas y tóxicas al medioambiente, ha sido considerada por la Convención de Estocolmo como un Contaminante Orgánico Persistente.

En esta investigación se realizó la optimización, desarrollo, puesta a punto, validación y aplicación de una metodología analítica para el estudio de este contaminante ambiental en muestras de lodos producidos en diferentes Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales en la ciudad de Panamá, mediante el empleo de la técnica de Extracción Ultrasónica y la Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas.

La metodología analítica para el estudio de s-DP y a-DP logró alcanzar buenos resultados de especificidad, selectividad, precisión expresada como coeficiente de variación $< 20 \%$ y exactitud como porcentaje de recuperación en el rango de 47% a 58% en matriz y $89,57 \%$ a $96,22$ en solvente, respectivamente. La linealidad de la curva de calibración para ambas formas isoméricas de Declorano Plus, s-DP y a-DP fue de $r > 0.995$ y unos residuales por debajo de un 20% , aceptable para la correlación entre la señal analítica y la concentración de los analitos de interés para la recta de calibración.

Finalmente, la metodología aplicada en muestras de blanco fortificadas y en muestras reales, logró demostrar la presencia ubicua y ocurrencia de DP en sus dos formas isoméricas (s-DP y a-DP) en concentraciones de LDM a $4240,75 \text{ ng/g}$, lo que confirma que los lodos residuales son una matriz indicadora de contaminación ambiental por sustancias orgánicas prioritarias y emergentes de este tipo con probabilidad de migración y toxicidad a la salud humana y a los distintos estratos ambientales.

Palabras claves: Lodos residuales, Declorano Plus, Retardante de Llama, Extracción Ultrasónica, Cromatografía de Gases, Contaminación Ambiental.

ABSTRACT

Decolorane Plus is a polychlorinated chemical substance, which due to its xenobiotic and toxic characteristics to the environment, has been considered by the Stockholm Convention as a Persistent Organic Pollutant.

In this research, the optimization, development, fine-tuning, validation and application of an analytical methodology for the study of this environmental pollutant in samples of sludge produced in different Wastewater Treatment Plants in Panama City was carried out, using the Ultrasonic Extraction technique and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry.

The analytical methodology for the study of s-DP and a-DP achieved good results of specificity, selectivity, precision expressed as coefficient of variation $< 20\%$ and accuracy as percentage of recovery in the range of 47% to 58% in matrix and 89.57% to 96.22% in solvent, respectively. The linearity of the calibration curve for both isomeric forms of Decolorane Plus, s-DP and a-DP was $r > 0.995$ and residuals below 20% , acceptable for the correlation between the analytical signal and the concentration of the analytes of interest for the calibration line.

Finally, the methodology applied on fortified blank and real samples was able to demonstrate the ubiquitous presence and occurrence of DP in its two isomeric forms (s-DP and a-DP) at MLD concentrations at 4240.75 ng/g , confirming that sewage sludge is an indicator matrix of environmental contamination by priority and emerging organic substances of this type with probability of migration and toxicity to human health and different environmental strata.

Keywords: Sewage sludge, Dechlorane Plus, Flame Retardant, Ultrasonic Extraction, Gas Chromatography, Environmental Pollution.

I. MARCO INTRODUCITORIO

CAPÍTULO I

1.1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental, indudablemente, es un proceso inusitado y cíclico que ha traído producto del desarrollo industrial y crecimiento poblacional en el mundo, el ingreso de nuevas sustancias químicas con efectos nocivos al medioambiente y la salud humana.

De acuerdo a Orozco, Pérez, Gónzales, Rodríguez y Alfayate (2011), la contaminación se define como la introducción o ingreso de compuestos generados por actividades naturales y antropogénicas. La contaminación se divide en física, biológica y química. La contaminación química, a su vez, es causada por sustancias químicas orgánicas e inorgánicas. Los contaminantes químicos se dividen en prioritarios y emergentes. Los contaminantes prioritarios son aquellos regulados por normativas ambientales como la Convención de Estocolmo, la cual norma a los contaminantes orgánicos persistentes, porque tienen características de estabilidad, morbilidad, transportabilidad de largo alcance, biomagnificación y bioacumulación en los sistemas bióticos (W. Xu, Wang, & Cai, 2013).

En cambio, los emergentes son aquellos de reciente aparición, que no tienen un marco legal de regularización y pueden ocasionar, de igual manera, daños deletéreos y perturbadores a los sistemas ambientales (Pérez-Lemus, López-Serna, Pérez-Elvira, & Barrado, 2019).

Sobre estos contaminantes prioritarios y emergentes, podemos mencionar a los retardantes de llama, sustancias que se emplean con fines de mitigar el desarrollo y propagación del fuego en una variedad de bienes de producción de uso y consumo humano (Xiong et al., 2019). Los retardantes de llama se dividen en organobromados, organofosforados y organoclorados (Guo, Venier, Salamova, & Hites, 2017). Dentro de los retardantes de

llama organoclorados podemos mencionar al Declorano Plus. El Declorano Plus es un compuesto producido desde los años de 1960 en reemplazo de la sustancia conocida como Mirex, plaguicida prohibido por sus características conocidas perjudiciales y tóxicas (Betts, 2006).

El Declorano Plus llamado también como DechPlus o Declorano 605, pertenece a la familia de los Decloranos, entre los que podemos mencionar al Declorano 602, 603 y 604 (X. Chen et al., 2018). El Declorano Plus ha sido encontrado desde el año 2006 en múltiples matrices, lo cual ha despertado la atención por la comunidad científica internacional por sus propiedades perturbadoras y conocida de un contaminante orgánico persistente (COP) (Ghelli, Cariou, Dervilly, Pagliuca, & Gazzotti, 2021). Esta sustancia química ha sido analizada por varias técnicas de extracción, entre las que podemos mencionar a la Extracción Soxhlet, Extracción acelerada por Solventes (ASE), Extracción por Microondas (MAE) y Extracción Líquido-Líquido (L-L) (Xian et al., 2011). En cuanto, a la técnica instrumental usada para el análisis de Declorano Plus en muestras ambientales, la Cromatografía de Gases con Detector de Captura de Electrones (GC-ECD), Espectrometría de Masas simple cuadrupolo (GC-MS) y Espectrometría de Masas triple cuadrupolo (GC-MS/MS) es la más empleada, debido a las características fisicoquímicas y estructurales de este compuesto (P. Wang et al., 2016).

Para esta investigación, se ha propuesto un desarrollo integral para el estudio de Declorano Plus en sus variaciones isoméricas, usando como muestra de análisis a los lodos residuales y biosólidos, materiales obtenidos del proceso de depuración de las aguas residuales en sistemas de tratamiento de agua residual (Deago, 2020). Para el cumplimiento de los

objetivos de esta investigación, se evaluó el proceso analítico desde la colecta de muestras, la limpieza con cromatografía en columna por gravedad, optimización de las mejores condiciones en el tratamiento de las muestras en la Extracción Ultrasónica con muestra blanco matriz y la Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas para el mejoramiento de las señales analíticas, producto del análisis de las muestras de lodos comerciales, hoteleros y municipales de Plantas de Tratamiento de Agua Residual, localizadas en la Ciudad de Panamá.

Por tal motivo, la estructura documental de la presente memoria académica e investigativa se divide en el capítulo I, donde se expone la base primaria de la investigación con la hipótesis formulada, el objetivo general, los objetivos específicos, el planteamiento del problema y justificación de la investigación. El capítulo II, detalla una visión y realidad general del tema expuesto, donde se presenta el estado del arte relacionado a la contaminación ambiental, el Dieldrino Plus como xenobiótico y contaminante de interés ambiental, las técnicas de tratamiento e instrumentales más usadas para el estudio de este contaminante en la matriz lodos y otros estratos ambientales. El capítulo III, presenta el marco metodológico utilizado en la investigación, donde se muestra los reactivos, disolventes, cristalería, acondicionamiento de la cristalería, los pasos de optimización instrumental, de tratamiento de las muestras compuesto por la limpieza de los extractos y extracción por ultrasonidos, la validación, aplicación de la metodología analítica a muestras ambientales reales y tratamiento de datos mediante análisis estadístico descriptivo e inferencial. El capítulo IV muestra los resultados logrados, discusión y comparación con otros estudios realizados en lodos residuales y otras matrices sólidas como suelo y sedimentos. El capítulo V, detalla las conclusiones con las principales reflexiones

generadas y lecciones aprendidas de esta investigación. El capítulo VI ofrece oportunidades futuras de estudio y perspectivas esperadas para el campo de investigación de Declorano Plus y otros retardantes de llama. El capítulo VII contiene toda la referencia bibliográfica utilizada para la escritura y generación de los conocimientos alcanzados en este estudio.

1.2. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

De acuerdo con los indicadores económicos y demográficos, Panamá ha tenido un crecimiento importante en la región. Esto ha traído como consecuencia, el ingreso de productos de distintos tipos para satisfacer las diferentes necesidades que tiene la población (Informe Económico MEF, 2017, 2018, 2019).

Como corolario al párrafo anterior, estas acciones han provocado de manera insospechada y desafortunada, la introducción de sustancias químicas con características de contaminantes ambientales por las actividades antropogénicas causadas por el ser humano (Pizzochero et al., 2019). Un ejemplo claro, para poner en contexto la problemática, son los retardantes de llama, compuestos que se emplean para fines de seguridad comerciales con el objetivo de mitigar y reducir el desarrollo del fuego en su fase inicial en bienes electrónicos, eléctricos, plásticos, muebles, telas y vehículos (J. P. Wu et al., 2008).

Los retardantes de llama organoclorados han despertado la atención de la comunidad investigativa a nivel internacional, porque han sido el reemplazo de los PCB, PBDEs y PBB, y debido a su amplia utilización han logrado ser encontrados en diferentes matrices ambientales (Zhang et al., 2020).

Dentro de los retardantes de llama, el Decolorano Plus es un ejemplo importante de estos compuestos, sustancia química policlorada, perteneciente a la familia de los Decoloranos (Feo, Barón, Eljarrat, & Barceló, 2012). Su fabricación data de la década de 1960, en reemplazo por la prohibición del Mirex. Se emplea en monitores de computadora, conectores plásticos de televisión, recubrimiento de alambre y cables. Se logró encontrar en el medioambiente en el año 2006 y desde ese momento, ha sido identificado en zonas remotas y en diferentes matrices, lo cual demuestra ubicuidad en diversos estratos ambientales (Hoh, Zhu, & Hites, 2006). También, comparte características estructurales de COPs similares a plaguicidas organoclorados como el Heptacloro, Eldrin y Aldrin por su bioacumulación, biomagnificación, resistencia a la biodegradación y fotodegradación, alta hidrofobicidad, liposolubilidad, alto contenido de átomos de cloro y capacidad para transportarse largas distancias (De la Torre, Sverko, Alaee, & Martínez, 2011).

Una matriz ambiental, de amplio interés y necesidad de análisis fisicoquímico profundo, son los lodos residuales, conocidos también como fangos de depuradoras porque pueden ofrecer una radiografía y una línea base sobre la situación actual de nuestros recursos naturales, debido a su capacidad de retención y acumulación de contaminantes organohalogenados como el DP por sus características de riqueza analítica en materia orgánica (Zeng et al., 2014). Aunado a esto, los lodos residuales también llamados como biosólidos pueden ser utilizados como enmendador de las propiedades agrícolas de los suelos, producción de biogás, compostaje en rellenos sanitarios y fabricación de bloques (Deago & Ramírez, 2019). Este vasto uso de los biosólidos puede traer eventos de contaminación en distintas escalas como contaminación de las fuentes hídricas, subterráneas y atmosféricas.

Para el estudio de este compuesto, se emplean diferentes técnicas de extracción, entre las que podemos destacar la Extracción Soxhlet, conocida por sus tiempos largos de operación, laboriosidad y consumo energético y de solvente altos (Picó, 2013).

Por tal motivo, en la presente investigación, queremos hacer empleo de la Extracción Ultrasónica, técnica con enfoque verde, ecológico y amigable con el ambiente (McDonnell & Tiwari, 2017), a través de la validación de una metodología analítica, que considere la optimización, ajuste de condiciones, puesta a punto y aplicación del proceso metrológico en su conjunto, en muestras de lodos de Plantas de Tratamiento de Agua Residual de la Ciudad de Panamá, por Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas (CG-MS).

Esta investigación permitirá obtener información analítica de contaminantes ambientales pocos estudiados en Latinoamérica y Panamá como el DP, la cual, por la falta de capacidad analítica y recursos, no han sido considerados para evaluación analítica. Adicionalmente, se pretende ofrecer insumo documental para la actualización de las normativas nacionales actuales relacionadas a los lodos, la cual no contempla límites permisibles para contaminantes orgánicos (Ministerio de Comercio e Industrias, 2000).

En términos generales, este estudio está alineado con el Plan Estratégico de Ciencia y Tecnología 2015-2019 (PENCYT, 2015-2019), Plan Estratégico de Ciencia y Tecnología 2019-2024 (Consejo de Gabinete, 2020), Plan Nacional de Residuos Sólidos (INECO & AAUD, 2017), Plan Nacional de Seguridad Hídrica (CONAGUA, 2016), los objetivos de desarrollo sostenible en los puntos de educación de calidad, agua y saneamiento y alianza para lograr estos objetivos y las líneas de investigación de Química Analítica de la Facultad de Ciencia Naturales, Exactas y Tecnología de la Universidad de Panamá.

1.3. HIPÓTESIS

La aplicación de una metodología analítica no normalizada compuesta por Extracción por Ultrasonidos y Cromatografía de Gases optimizada y validada en su totalidad posibilita la identificación, detección y determinación de los isómeros s-DP y a-DP del contaminante no regularizado por las leyes ambientales, Declorano Plus en muestras de lodos residuales de Plantas de Tratamiento de Agua Residuales en la ciudad de Panamá.

1.4. OBJETIVOS

Con el desarrollo del diseño teórico y experimental de este documento académico consolidado para la puesta a punto de la metodología analítica compuesta por la Extracción Ultrasónica y la Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas para el estudio cualitativo y cuantitativo de Declorano Plus en sus formas isoméricas, s-DP y a-DP en lodos de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales, se plantea el siguiente objetivo general, desglosado en sus respectivos objetivos específicos que guían la presente investigación.

1.4.1. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología analítica innovadora y ecoamigable con el ambiente para el estudio, identificación, cuantificación y evaluación del comportamiento del Declorano Plus presente en lodos residuales, mediante la aplicación de las técnicas analíticas de extracción Ultrasónica por Sonda y CG-MS, en la modalidad de Simple Cuadrupolo.

1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Optimizar los parámetros instrumentales del Cromatógrafo de Gases y del Espectrómetro de Masas, mediante ensayo de las características internas de separación y fragmentación de ambas unidades analíticas, con el empleo de estándares de s-DP y a-DP, de concentraciones analítica apreciable.
- Optimizar el comportamiento de elución de los analitos en estudio, mediante la configuración de una columna de vidrio con una conformación definida para la limpieza de los extractos de las muestras, previo a la inyección en el Cromatógrafo de Gases acoplado a masas.
- Optimizar las condiciones del sistema de extracción por ultrasonido para su aplicación en el aislamiento de las formas isoméricas de Declorano Plus en una muestra blanco, que posee propiedades similares a la matriz de lodo residual en estudio.
- Validar la metodología analítica de extracción Ultrasónica y CG-MS, con base en las diferentes características de desempeño documentadas en la literatura científica.
- Comparar los resultados de la validación analítica con estudios similares realizados en otras partes del mundo en lodos residuales.
- Aplicar la metodología analítica validada en la evaluación, identificación y cuantificación de las formas isoméricas de DP, s-DP y a-DP en 5 tipos de muestras de lodos residuales de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales de la ciudad de Panamá.

II. MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

La creciente demanda por parte de la población y la fabricación diaria de productos tecnológicos ha causado el incremento e introducción sin control de sustancias químicas en el ambiente (Rocha-Gutierrez et al., 2015). Adicionalmente, nuestros recursos naturales y ecosistemas se encuentran de forma intensamente impactados por sustancias químicas de características tóxicas (Alharbi et al, 2018).

En este sentido, nuestros recursos naturales han sufrido un efecto deletéreo por las actividades antropogénicas, las cuales son las principales causantes de la contaminación ambiental. Por lo que, este efecto se ha mantenido de forma sistemática porque a mayor producción o consumo de un determinado bien, mayor nivel de contaminación ambiental se genera (Chormey et al., 2018).

Las actividades antropogénicas de tipo industrial, doméstica, médica y agrícola son causantes de contaminación ambiental (El-Shahawi et al., 2010).

F. Xu, 2014 afirma que este fenómeno de contaminación ambiental (Figura 1) es cíclico y está condicionado a distintos fenómenos de transporte como uso y depósito de sustancias químicas más la aplicación y deposición en los distintos sistemas ambientales existentes, provocando múltiples problemas que afectan el ciclo del agua, ciclo atmosférico, la cadena alimenticia y por último la salud humana.

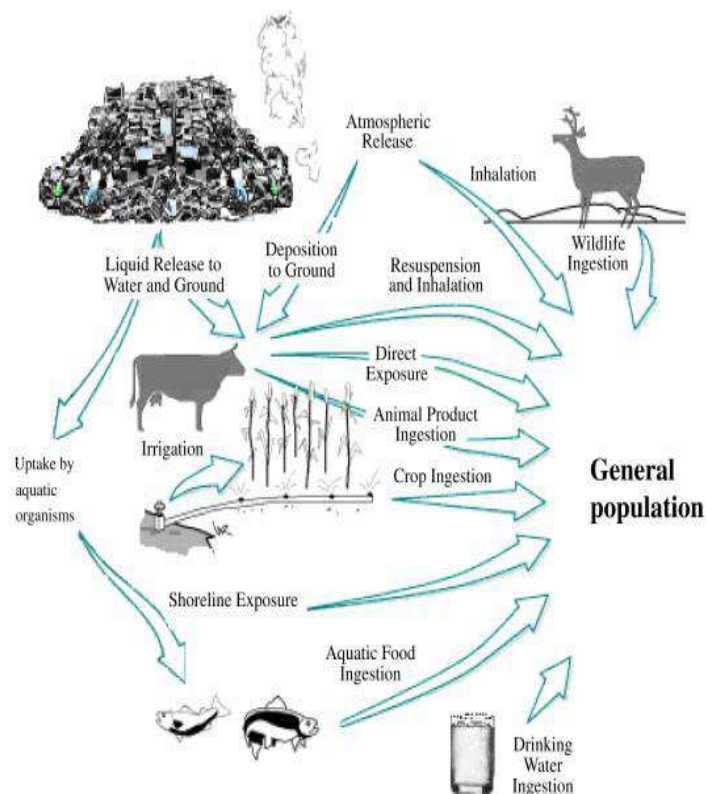


Figura 1. Transporte de contaminantes entre los diferentes sistemas ambientales y los seres humanos

Fuente: F. Xu, 2014

La contaminación Ambiental tiene múltiples definiciones. Sobre este particular, como podemos ver en la figura 2 y para contar con un significado integrador, podemos decir que la contaminación ambiental es la alteración del agua, suelo, aire, fauna, flora y seres humanos (Ajibade et al., 2020).

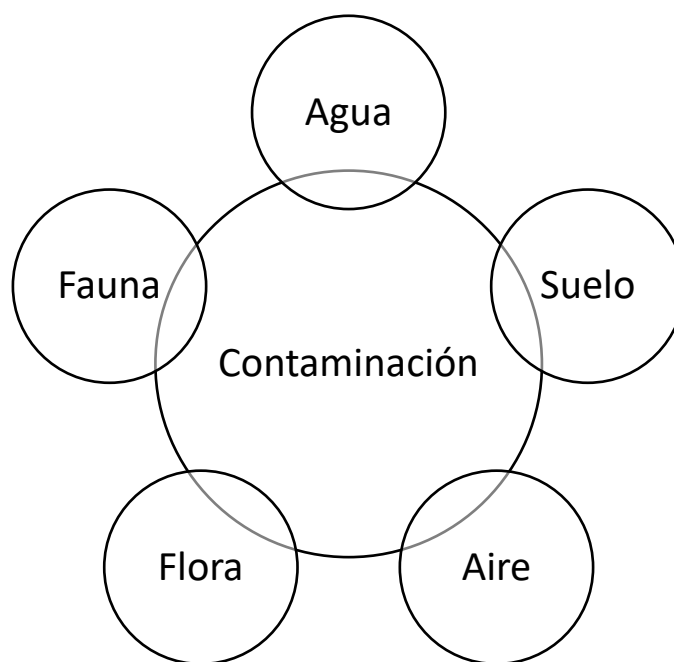


Figura 2. Contaminación Ambiental y sus principales tipos

Fuente: Ajibade et al., 2020

La contaminación ambiental vista desde la química se divide en orgánica e inorgánica. En el caso de la contaminación causada por sustancias químicas de naturaleza orgánica, se hará énfasis en los contaminantes orgánicos persistentes.

Los contaminantes orgánicos persistentes son aquellos que cuentan con las características de alta estabilidad, capacidad para viajar grandes distancias, facilidad para bioacumularse en los tejidos vivos, habilidad para biomagnificarse en la cadena alimenticia y altamente tóxicos (H. P. on Tang, 2013).

Como puede verse en la figura 3, los contaminantes orgánicos persistentes son un grupo heterogéneo de sustancias que incluyen a los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), dibenzoparadioxinas policloradas, dibenzofuranos policloradas, bifenilos

policlorados (PCBs) y productos agroquímicos como los plaguicidas de distintos tipos (Xie, Paau, Li, Xiao, & Choi, 2010).

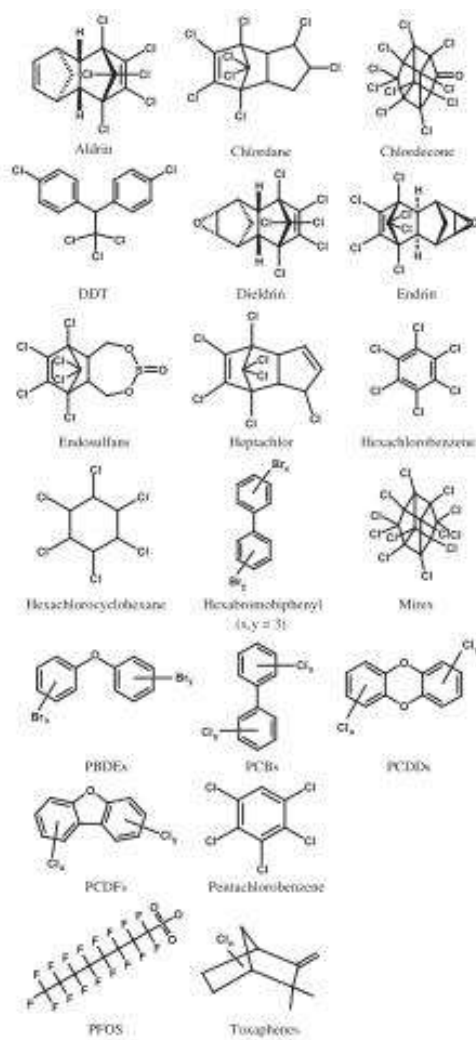


Figura 3. Estructuras químicas de ciertos contaminantes orgánicos persistentes

Fuente: H. P. on Tang, 2013

Sobre la figura 3, los contaminantes orgánicos persistentes se dividen en dos grupos: los que se producen de forma intencional y los no intencional (Talreja et al., 2023).

Desde el punto de vista fisicoquímico, los contaminantes orgánicos persistentes son altamente liposolubles con definida semivolatilidad con una presión de vapor que va entre 10^{-4} y 10^{-11} atm a una temperatura de 25 °C, coeficiente de partición agua-octanol ($\log K_{ow}$) >5 , Factor de bioconcentración/factor de biomagnificación >5000 en especies acuáticas, ubicuidad ambiental, vida media de más de dos meses en agua, vida media de más de seis meses en suelo/sedimento, poca degradación fotolítica, química y biológica (Fitzgerald & Wikoff, 2014).

Las afectaciones a la salud humana y a la fauna por los contaminantes orgánicos persistentes van desde la disrupción endocrina, problemas reproductivos, problemas cardiovasculares, obesidad, problemas neurológicos y diabetes (Alharbi et al., 2018; W. Xu et al., 2013).

Para normar los contaminantes orgánicos persistentes, se estableció la Convención de Estocolmo, que se ratificó en el año 2001 por 150 países y entró en vigor desde el 2004. La Convención de Estocolmo busca proteger la salud de las personas y los recursos naturales en torno al comportamiento, distribución y efectos toxicológicos de estas sustancias (Xie et al., 2010).

De acuerdo con esta Convención, los contaminantes se dividen en cuatro categorías: los sujetos a eliminación de producción y uso, los restringidos en producción y uso, los producidos de forma no intencional y los que se encuentran bajo investigación (O'Sullivan & Megson, 2013).

Desde el 2001 a la fecha actual, hay aproximadamente más de 28 compuestos enlistados dentro de esta Convención, entre los que podemos mencionar como por ejemplo a los

plaguicidas organoclorados, PAHs, pentaclorofenol, pentaclorobenceno y los PBDEs como retardantes de llama (H. Wang et al., 2018).

RETARDANTES DE LLAMA

Los retardantes de llama forman parte de los compuestos químicos que han ayudado al desarrollo tecnológico de los países por sus propiedades de reducir el fuego en su fase inicial, debido a que este último es el causante de innumerables pérdidas materiales y económicas (Barón González, 2015). De hecho, en países como Estados Unidos y en el continente europeo, estas pérdidas han logrado ser reducidas, gracias a la incorporación de estos compuestos en los bienes materiales (Birnbaum & Staskal, 2004).

La historia en el uso de los retardantes de llama viene desde los egipcios, cuando aproximadamente en el año 450 a.C., utilizaban alumbre para mitigar el desarrollo del fuego en la madera. Luego de 200 años, los romanos, potenciaron esta acción adicionando vinagre al alumbre en materiales de construcción de madera (Alaee & Wenning, 2002).

No obstante, el uso moderno de los retardantes de llama radica desde el siglo XX, cuando en la segunda guerra mundial se aplicaron sobre materiales poliméricos y se logró demostrar su efectividad, lo que llevó su uso extendido hasta la actualidad (De la Torre Haro, 2010).

Ahora bien, los retardantes de llama se usan ampliamente en múltiples productos de consumo como por ejemplo material polimérico, equipamiento electrónico y eléctrico,

alfombras, materiales de construcción, telas, muebles y automóviles (Guerra et al., 2011; Xiong et al., 2019).

Vahabi, Sonnier, & Ferry, 2015 reafirma este hecho del uso extendido de estos compuestos químicos, cuando para el año 2016, la demanda creció en el uso de retardantes de llama a 2,6 millones de toneladas.

En un sentido más amplio, como se puede ver en la Figura 4 los retardantes de llama se pueden clasificar, de acuerdo a su lugar de acción, modo de acción, medios de incorporación y naturaleza química (Hull et al., 2014).

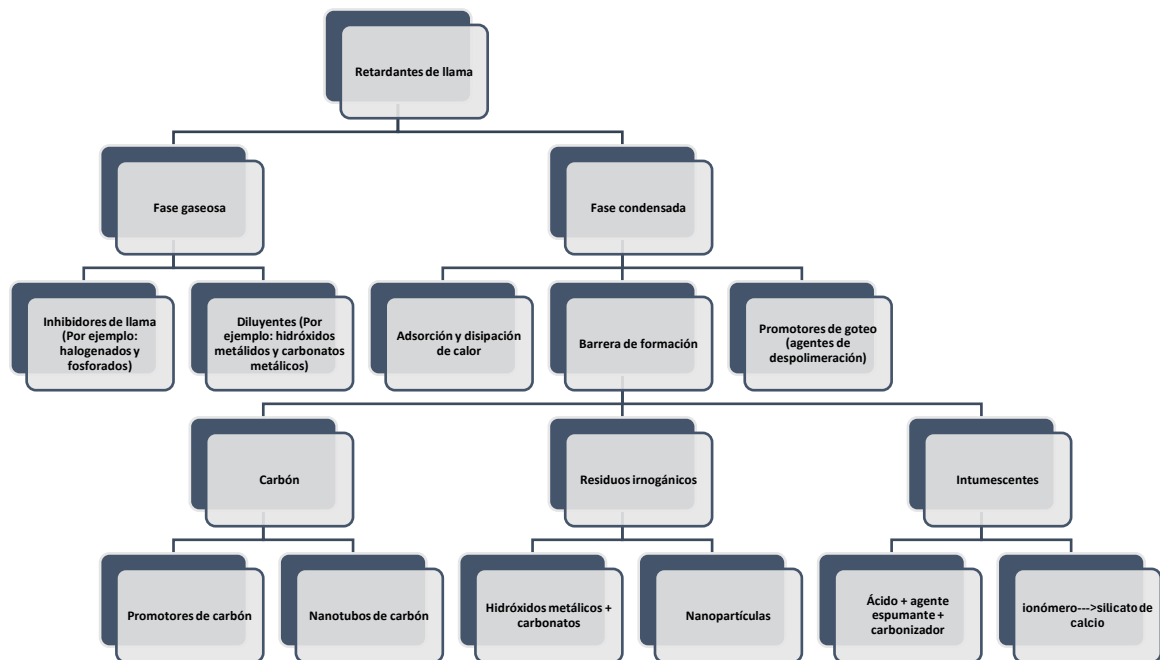


Figura 4. Clasificación general de los retardantes de llama

Fuente: Hull et al., 2014

En función de su acción, los retardantes de llama se dividen en los retardantes reactivos y los de carácter aditivo (Alaee & Wenning, 2002). La diferencia entre uno radica en que los primeros se incorporan al material por medio de enlaces covalentes mientras en que los de carácter aditivo se disuelven únicamente en el material (Thoma & Hutzinger, 1987).

Ahora bien, en un sentido práctico, a la fecha, se conocen más de 175 retardantes de llama y estos se clasifican químicamente en retardantes de llama clorados (CFR), retardantes de llama bromados (BFR), retardantes de llama fosforados (OFR) y otros retardantes de llama inorgánicos (D. G. Wang et al., 2011).

Respecto al mecanismo o lugar de acción, los retardantes de llama halogenados (Figura 5) actúan en fase de vapor, donde en el proceso de combustión de un determinado material, los retardantes de llama liberan radicales halógeno que reaccionan con los radicales de alta energía, lo que propicia el detenimiento o la ralentización del proceso de propagación del fuego (Hull et al., 2014)

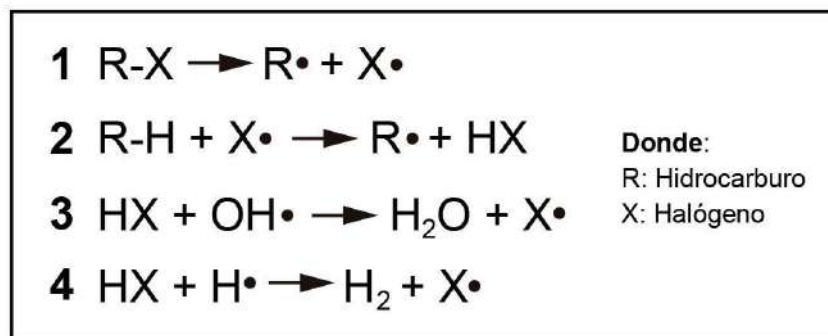


Figura 5. Mecanismo de reacción de retardantes de llama halogenados
Fuente: (Liscano & Calderón, 2022)

Los retardantes de llama clorados y bromados pertenecen a la categoría de halogenados, donde los retardantes de llama bromados son los que tienen mayor demanda en el mercado mundial (D. Chen et al., 2012).

Los retardantes de llama halogenados pueden entrar como contaminantes al medioambiente durante el proceso de fabricación, uso y el reciclado de los distintos productos que los contienen, causando con esto, afectaciones a las personas y la fauna (García, 2019).

Respecto, a los retardantes de llama bromados, los PBDEs (Figura 6) son de los más utilizados y representan un conjunto de 209 congéneres con una cadena hidrocarbonada que se compone de dos anillos de benceno sustituidos por el grupo central éter de estos compuestos (Corella, 2022).

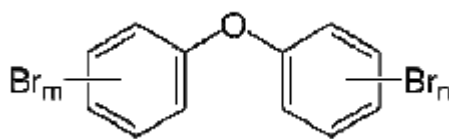


Figura 6. Estructura general de los PBDEs

Fuente: Corella, 2022

Los PBDEs fueron los primeros retardantes de llama halogenados, que se encontraron en el ambiente (Alaee & Wenning, 2002) y su toxicidad va desde desarrollo de cáncer, daño al sistema hepático, inmunitario, endocrino y reproductivo, haciendo relevancia a que su efecto nocivo se potencia en sus metabolitos de congéneres bromados (Søfteland et al., 2011).

En la actualidad, por su daño ambiental y a la salud, mezclas de PBDEs como penta-BDE, octa-BDE y deca-BDE han sido prohibidos en cuanto a su uso en países de la Comunidad Europea y Norteamérica (Siddique et al., 2012).

Referente, a los retardantes organofosforados (OPFRs) podemos mencionar, que pueden actuar como sustitutos de los retardantes bromados por sus características técnicas y se usan igualmente de forma extensa en la industria del plástico, textil, la del mueble, electrónica y automovilística (Brandsma et al., 2013).

Los OPFRs (Figura 7) se dividen químicamente en función de su estructura general y su utilización amplia se fundamenta en la capacidad de combinar las propiedades de los halógenos y el fósforo (García, 2019).

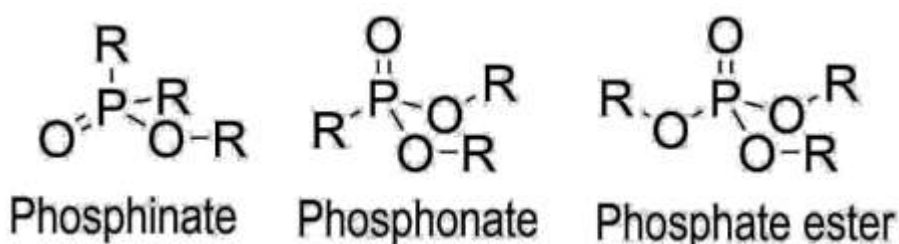


Figura 7. Estructura general de los OPFRs

Fuente: García, 2019

Los datos de toxicidad de los OPFRs muestran evidencia de neurotoxicidad, carcinogenicidad, bioacumulación y biomagnificación en el ambiente (Brandsma et al., 2013).

Este hecho se ha reflejado en su ubicuidad presente en diferentes estratos ambientales como polvo, agua de río, agua subterránea, sedimento y biota (Brommer et al., 2012; Marklund et al., 2003; Reemtsma et al., 2008; van der Veen & de Boer, 2012).

En relación con los retardantes de llama clorados (ClFRs), los Bifenilos Policlorados (PCBs) son un ejemplo de esta clase de compuestos. Los PCBs se usaron como retardantes de llama y en capacitadores y transformadores eléctricos desde finales de 1920 hasta mediados de 1980, donde su uso comenzó a prohibirse y limitarse por su toxicidad comprobada (Bergman et al., 2012).

Los PCBs (Figura 8) son un conglomerado de sustancias químicas formados por un aproximado de 209 congéneres compuestos por diferentes átomos de cloro unidos a un grupo orgánico bifenilo (Lundberg et al., 2006).

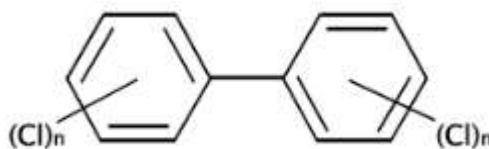


Figura 8. Estructura general de los PCBs

Fuente: F. Xu, 2014

Los PCBs como los otros retardantes de llama mencionados anteriormente poseen características de COP (Alaee & Wenning, 2002) y han sido encontrados en varios sistemas ambientales como aire, suelo, sedimento y agua, así como también en el cuerpo humano y matrices bióticas (Lyche et al., 2004).

Por estos hallazgos descritos y sus características de contaminante orgánico persistente, los PCBs fueron eliminados en Estados Unidos desde los años 1970 y en lo sucesivo en Europa, aunque a pesar de esta proscripción, su presencia ambiental sigue siendo de atención para la comunidad científica y académica (Müller et al., 2017).

Otros compuestos retardantes de llama organoclorados y de interés ambiental son los Decloranos, Clordeno Plus y Mirex (Ekpe, Choo, Barceló, & Oh, 2020).

DECLORANO PLUS

El Declorano Plus (Figura 9) es un compuesto policlorado creado en 1970 y surgido como reemplazo del Mirex (D. Chen et al., 2013) y que pertenece a la familia de sustancias químicas llamadas Decloranos, conformado por el Declorano 601, Declorano 602, Declorano 603 y Declorano 604 (Feo et al., 2012).

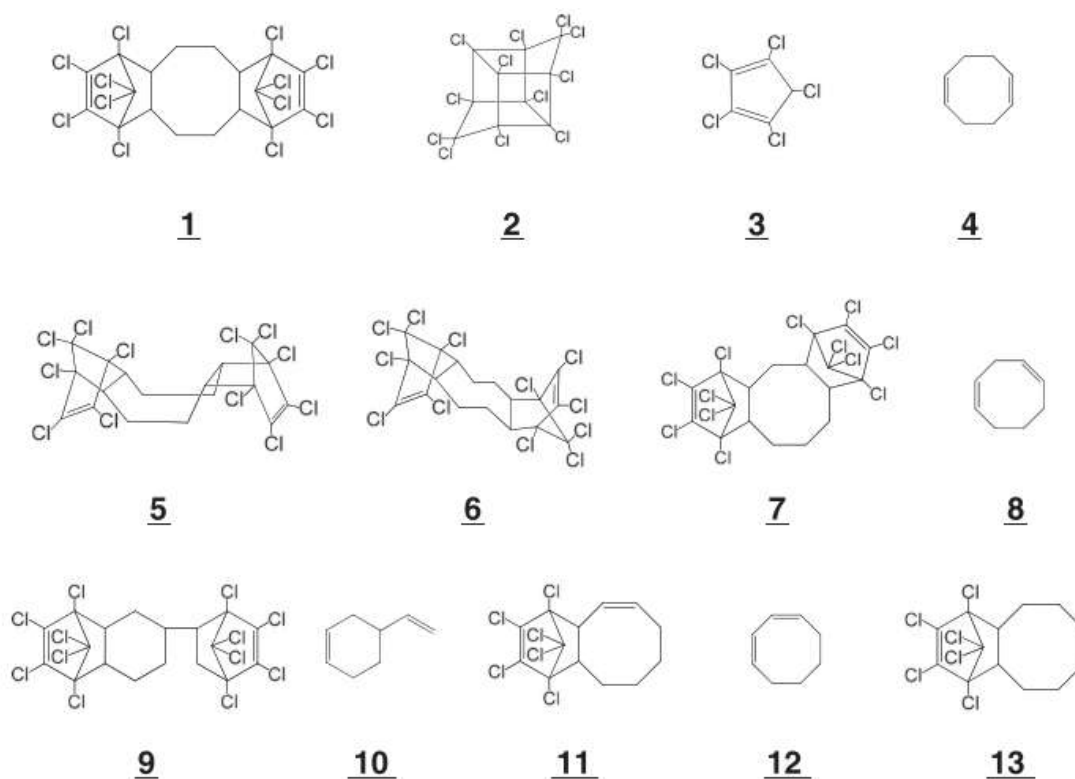


Figura 9. Estructura del Declorano Plus y compuestos relacionados.

Fuente: Xian et al., 2011

Las características químicas vistas en la Figura de Declorano Plus y sus compuestos relacionados sustentan que por su alto grado de estructuras cíclicas y presencia elevada de

átomos halogenados como el cloro permiten su efecto de reducción en la propagación del fuego como retardantes de llama (Q. Wu et al., 2017).

El Declorano Plus conocido también como DechPlus o Declorano 605 fue creado por las empresas Oxychem en Estados Unidos desde 1960 y Jiangsu Anpon Electrochemical desde 2003 (Xian et al., 2011).

El Declorano Plus es un sustituto por excelencia del compuesto retirado y retardante de llama bromado Deca-BDE, declarado por la Comisión Europea (Salamova & Hites, 2011) y es una sustancia química de alto volumen de producción en los Estados Unidos, mientras que en el continente europeo es un compuesto con bajo volumen de producción (Ghelli et al., 2021).

Comercialmente, el Declorano Plus contiene dos estereoisómeros, el s-DP y a-DP, en una proporción aproximado de 1:3, donde el isómero a-DP constituye el 75 % del total y actualmente se encuentran en presentaciones denominadas DP-25, DP-35 y DP-515, con un tamaño de partícula diferente dependiendo de la aplicación, que se le vaya a dar al compuesto (Sverko et al., 2011).

El Declorano Plus comparte una estructura de un biciclo (2,2,1) hepteno y se forma a través de una reacción de Diels-Alder (Figura 10), en el que dos equivalentes de hexaclorociclopentadieno reacciona con un equivalente de 1,5-ciclooctadieno (Brasseur et al., 2014).

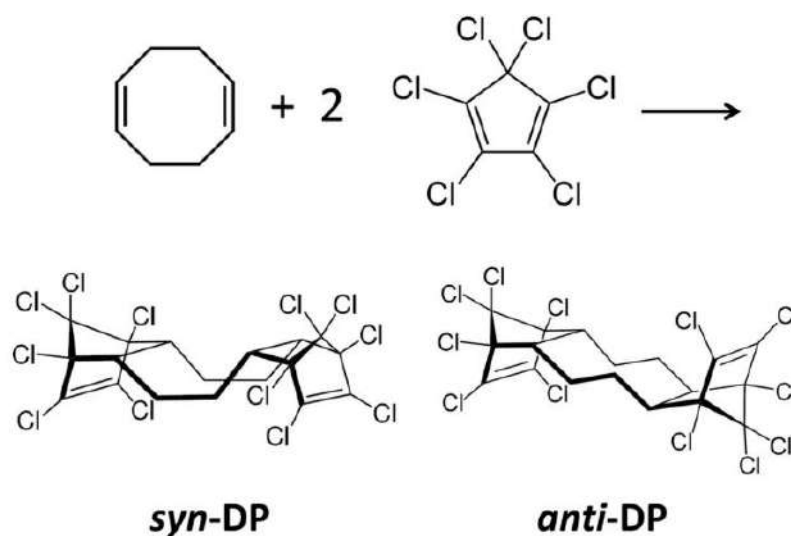


Figura 10. Reacción de Diels-Alder productora de los isómeros s-DP y a-DP

Fuente: P. Wang et al., 2016

El Declorano Plus de acuerdo a la nomenclatura química del sistema IUPAC se le conoce con el nombre de 1,2,3,4,7,8,9,10,13,13,14,14-dodecachloro 4,4a,5,6,6a,7,10,10a,11,12,12a-dodecahydro-1,4:7,10-dimethanodibenzo[a,e]cyclooctene y con un número CAS 13560-89-9 (Xian et al., 2011).

En la tabla 1 se presenta las características fisicoquímicas generales referentes a este compuesto.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de Declorano Plus. Fuente: OxyChem, 2007

Propiedad	Valor
Peso molecular	653,70 u
Fórmula química	C ₁₈ H ₂₂ Cl ₁₂
Punto de fusión	350 °C
Densidad	1,8 g/cm ³

Presión de vapor	0,006 mm Hg
Coeficiente de partición octano-agua (logk _{ow})	9,3
Coeficiente de partición octano-aire (logk _{oa})	12,26
Coeficiente de partición sedimento-agua (logk _{sp})	6,65

Sus características fisicoquímicas apuntan a que el Declorano Plus presenta liposolubilidad, hidrofobicidad, bioacumulación, biomagnificación, estabilidad y persistencia en el ambiente (Hoh et al., 2006). A este respecto, De la Torre et al., 2011 reafirma que el Declorano Plus tiene características de COP similares a los plaguicidas organoclorados Aldrin, Endrin, Dieldrin, Clordano y Mirex, prohibidos por la Convención de Estocolmo.

Por más de 40 años, el Declorano Plus por sus beneficios de baja densidad, bajo costo, poca degradación térmica y fotoquímica (Feo et al., 2012), le ha permitido tener amplia aplicabilidad en los materiales poliméricos que incluyen al nylon, tereftalato butileno, polipropileno, ABS y resinas epóxicas, que se usan en recubrimiento de cables, alambres eléctricos, materiales plásticos de techo, conectores de computadora y televisión (Gauthier & Letcher, 2009; Xian et al., 2011).

TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN

Las técnicas de extracción para el aislamiento del Declorano Plus forman parte de lo que se conoce como pretratamiento o tratamiento de las muestras. Se entiende por tratamiento de muestra a un conjunto de procesos concatenados que incluye la extracción, limpieza y preconcentración pero que depende inicialmente del muestreo, acondicionamiento de la muestra y posterior análisis instrumental por técnicas cromatográficas (Nováková & Vlčková, 2009). De acuerdo a Nováková & Vlčková, 2009, la preparación de muestras es el eslabón considerado como el cuello de botella en la tarea analítica por el tiempo consumido y laboriosidad dada en esta etapa. La escogencia de la mejor técnica de preparación de muestras depende de un gran número de factores, entre los que podemos destacar las propiedades fisicoquímicas del analito de interés, el nivel de concentración en la muestra y la complejidad o interferencias asociadas en la matriz (Berton et al., 2016).

Rubinson, 2001 menciona que la preparación de la muestra debe considerar la transformación del analito en la mejor forma posible, la eliminación de interferentes en la matriz y la necesidad de concentración o dilución del analito, que permita una determinación específica dentro del intervalo del método analítico desarrollado.

Para el estudio de Declorano Plus, una variedad de técnicas de preparación de muestras han sido utilizadas como la Extracción Soxhlet (Kolic et al., 2009), Extracción por líquidos presurizados (Sverko et al., 2008), Extracción Líquido-Líquido (L. Wang et al., 2012), Extracción en Fase Sólida (X. Chen et al., 2018) y la Extracción Ultrasónica (M. J. He et al., 2014) con una combinación de solventes, entre los que podemos enunciar mezcla de

solvente de acetona-hexano 1:1 (Salamova & Hites, 2013) y diclorometano-hexano 1:1 (Barón, Eljarrat, & Barceló, 2012). Los extractos en cada una de las técnicas de extracción se purifican empleando sorbentes en columna como sulfato de sodio, florisil, cobre y alúmina (Sverko et al., 2011).

A continuación, se presentan una breve descripción teórica de cada una de estas técnicas de extracción, donde haremos hincapié en las más utilizadas hasta el momento.

EXTRACCIÓN SOXHLET

La Extracción Soxhlet es una técnica ampliamente utilizada en la separación de analitos en múltiples matrices de interés ambiental, que debe su nombre a Von Soxhlet, quién en 1879 desarrolló este sistema (Luque de Castro & Priego-Capote, 2010) y ha sido documentada por diversas agencias de interés ambiental como la EPA (P. Wang et al., 2010).

En esta técnica (Figura 11), una muestra finamente molida se coloca en un cartucho llamado dedal dentro del sistema Soxhlet y se somete a múltiples reflujos con disolvente caliente hasta lograr la extracción completa (Nn, 2015).

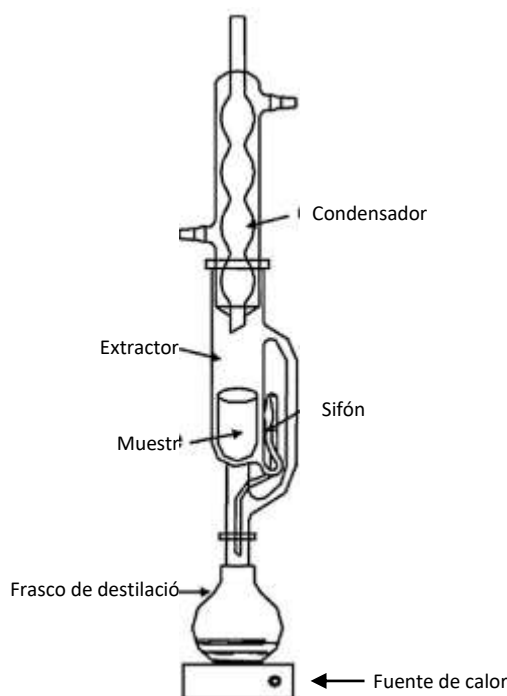


Figura 11. Extractor Soxhlet
Fuente: (Luque de Castro & Priego-Capote, 2010)

La Extracción Soxhlet no requiere equipamiento costoso y su uso está dedicado ampliamente al tratamiento de muestras de difícil manejo (Xie et al., 2010).

A la fecha ha sido usada en el estudio de otros contaminantes orgánicos persistentes como plaguicidas organoclorados (Ashesh et al., 2022), PBDEs (Ashesh et al., 2022) y PCB (Halfadji et al., 2013).

La Extracción Soxhlet a pesar de ser considerada como una técnica estándar por su rendimiento y gran recuperación de los analitos, presenta desventajas como largos tiempos de operación y generación de elevados volúmenes de desechos (Tadeo et al., 2010), lo que la ha hecho perder espacio en los procesos analíticos de química verde.

EXTRACCIÓN POR LÍQUIDOS PRESURIZADOS

La extracción por líquidos presurizados también conocida como extracción acelerada por solventes (Figura 12) se desarrolló e introdujo al mercado en el año 1996 por la empresa Dionex Corporation, con la comercialización de la primera unidad de extracción llamada ASE™ 200 (Björklund et al., 2000).

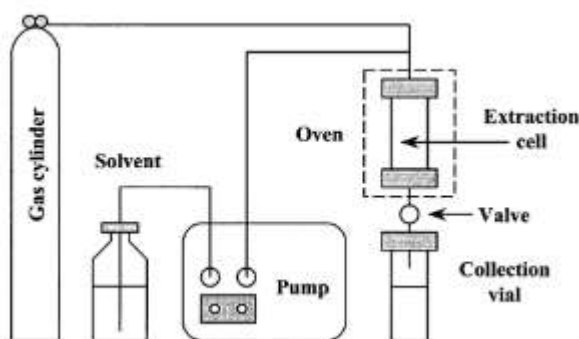


Figura 12. Sistema de Extracción de Líquidos Presurizados
Fuente: Björklund et al., 2000

En la literatura, el sistema de extracción de líquidos presurizados puede encontrarse con los nombres de Extractor de fluidos presurizados, extractor de solvente caliente presurizado, extractor de solvente a alta presión y extractor de solvente subcrítico (Luque-Garcia & Luque De Castro, 2004).

La extracción de líquidos presurizados es una técnica capaz de extraer una ventana amplia de analitos como contaminantes orgánicos persistentes y emergentes en matrices semisólidas y sólidos, mediante el uso de solventes orgánicos llevados a alta temperatura de 40-200 °C y presión de 500-3000 psi (Subedi et al., 2015).

Esta técnica ventila ventajas sobre otras como la Extracción Soxhlet como reducción de tiempo de trabajo, bajo consumo de solvente y menos exposición del usuario a los químicos, lo que redundaría en impactos positivos para el laboratorio (Subedi et al., 2011).

EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA

La extracción en fase sólida conocida por sus siglas SPE cuenta con una historia que data de 1960 a inicios de 1980 y consiste en el uso de una fase líquida con una sólida, para el aislamiento de uno o más analitos presentes en una solución (Zwir-Ferenc & Biziuk, 2006).

La extracción en fase sólida goza de popularidad por su rapidez y selectividad en la preparación de las muestras, que se ha visto reflejada en el amplio espectro de materiales sorbentes usados en los diversos procedimientos analíticos (Rawa-Adkonis et al., 2003).

El principio teórico de la SPE es similar a la extracción líquido (LLE). No obstante, en esta técnica a diferencia de la LLE, donde se mezcla dos líquidos inmiscibles, en la SPE, el proceso se fundamenta en el acondicionamiento de una fibra sólida, la carga de la muestra, lavado y elución, donde la fase extractiva queda sujeta en la fibra (Hemmati et al., 2018).

La SPE por su principio teórico, rapidez, económico y alto factor enriquecimiento es la técnica analítica predilecta para el tratamiento de muestras líquidas (Qin et al., 2018). No obstante, a pesar de los beneficios de esta técnica, la SPE presenta ciertas desventajas como la variabilidad de las tasas de flujo y la probabilidad de taponamiento en los filtros,

que puede ocasionar bajos porcentajes de recuperación en los analitos de estudio (Wierucka & Biziuk, 2014).

Sin embargo, en los últimos años se han dado unas modificaciones en la configuración de la SPE, lo que ha permitido una mejora en la técnica en términos de velocidad, simplicidad, recuperación y manejo de volúmenes de solvente, en el que podemos mencionar como ejemplo la microextracción en fase sólida dispersiva (Khezeli & Daneshfar, 2017) y la extracción magnética en fase sólida (Capriotti et al., 2019).

EXTRACCIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDOS

La Extracción Ultrasónica conocida también como Extracción asistida por ultrasonidos se representa por sus siglas como UAE y se utiliza particularmente en la extracción de matrices sólidas y distintas moléculas de interés, lo que le ha dado amplia aplicación en diferentes campos (Tadeo et al., 2010).

Este tipo de extracción se fundamenta en el principio de sonicación, en el que la muestra entra en contacto íntimo con el analito y el solvente, resultando en una separación de la sustancia de interés de la matriz (Albero et al., 2015). También, como parte de este proceso, se crea un fenómeno de cavitación, traducida en la formación de burbujas, que permite la penetración del solvente en la matriz y una mejor transferencia de masa en el medio, lo que conlleva a una eficiencia óptima de la técnica (Albero et al., 2019).

La extracción ultrasónica (Figura 13) se puede realizar en sonda o baño ultrasónico (H. M. Santos & Capelo, 2007).

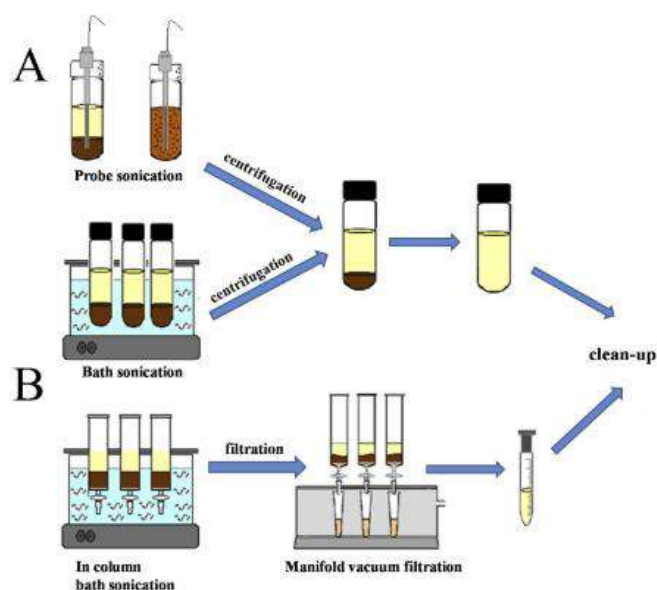


Figura 13. Diagrama esquemático de extracción ultrasónica por sonda (A) o baño ultrasónico (B).

Fuente: Albero et al., 2019

Los baños ultrasónicos son los más económicos y disponibles en el mercado analítico, pero las sondas ultrasónicas ofrecen un sistema más eficiente en términos de una extracción más óptima y efectiva, acortando con esto los tiempos de operación en el aislamiento de los analitos bajo estudio (Pérez & Albero, 2023).

En la extracción ultrasónica, intervienen factores que influyen en la analítica, entre los que se pueden mencionar a la frecuencia, amplitud, intensidad, tiempo y velocidad (McDonnell & Tiwari, 2017).

Las ventajas en el uso de la UAE radican en los principios establecidos de Química Verde, que incorporan los conceptos de reducción de desechos, disminución de riesgos a los operarios, acortamiento en los tiempos de extracción y atenuación en el consumo de energía eléctrica (Gałaszka, Migaszewski, & Namieśnik, 2013).

De hecho, Hidalgo-Serrano, Borrull, Marcé, & Pocurull, 2022 han enunciado que la UAE ha ganado un sitio en el campo de la extracción de analitos en matrices ambientales, llegando a alcanzar a técnicas consolidadas como QUECHERS y SPE.

Esto ha permitido que la UAE haya logrado ser empleada en el estudio de diversos contaminantes como los productos de aseo personal, residuos farmacéuticos y retardantes de llama PBDEs en matrices ambientales (García-Córcoles et al., 2019).

TÉCNICAS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL

En cuanto a las técnicas de análisis instrumental para el estudio de Decolorano Plus, la Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas (GC-MS) es la indicada por las características fisicoquímicas de este compuesto.

La Cromatografía de Gases es una técnica analítica donde la muestra con la ayuda de un gas acarreador pasa a través de una columna capilar o empacada, donde los componentes de interés separados en esta sección, se dividen entre la fase móvil gaseosa y la fase estacionaria, hasta llegar al detector donde se da el proceso de detección y cuantificación (Harvey, 2000).

Gary, 2009 indica que la cromatografía de gases (Figura 14) es una de las técnicas más versátiles y con amplia presencia en los laboratorios analíticos, para el estudio de contaminantes orgánicos volátiles y con estabilidad térmica.

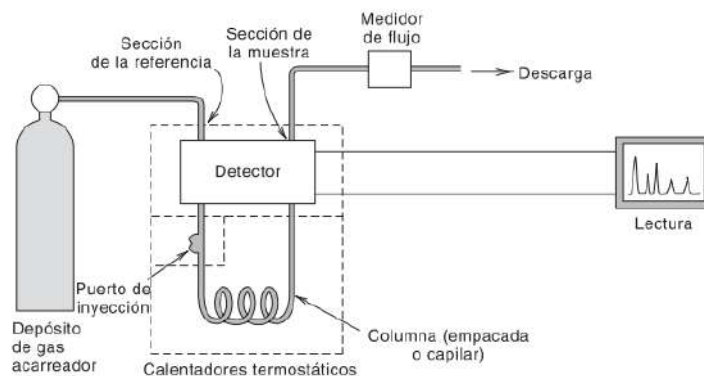


Figura 14. Diagrama esquemático de un Cromatógrafo de Gases

Fuente: (Gary, 2009)

En la Cromatografía de Gases, existen diferentes sistemas de detección entre los que podemos mencionar los detectores de Ionización de Llama, Captura de electrones, Termoiónico de llama, Fotométrico de Llama y Espectrometría de Masas (McNair & Miller, 1998).

De todos estos sistemas de detección en Cromatografía de Gases, la GC-MS es una poderosa herramienta analítica que proporciona selectividad y especificidad para el estudio de un gran número de moléculas orgánicas (Chormey et al., 2018).

El advenimiento de la GC-MS se debe a Gohlke, cuando en 1959 describió la introducción de un efluente del cromatógrafo de gases dentro de un sistema de tiempo de vuelo, que se encontraba equipado con un osciloscopio (Gohlke, 1959).

La cromatografía de gases haciendo uso de la espectrometría de masas como sistema de detección se basa en la separación de iones presentes en una determinada molécula en función de su relación masa-carga (m/z) (Thomas et al., 2022). La GC-MS como técnica acoplada permite la identificación inequívoca de cualquier analito volátil, mediante la

confirmación de la identidad de la banda cromatográfica, produciendo con esto una huella dactilar de la molécula (Castillo Alanís, 2009).

En el caso de la cromatografía de gases con espectrometría de masas se trabaja con dos tipos de fuentes de ionización: ionización química e impacto electrónico (Barón González, 2015). El modo de ionización de impacto electrónico es el más empleado y este tipo de ionización, la molécula separada se bombardea con un haz de electrones en fase gaseosa, creando fragmentos de iones, propiciando un mayor grado de información estructural. En cambio, la ionización química es un modo de fragmentación más suave, lo que permite menor información estructural, pero mayor ganancia en sensibilidad para algunas moléculas (F. J. Santos & Galceran, 2003).

En este orden de ideas, existen sistemas adicionales fundamentados en analizadores de masas de alta potencia, que trabajan adicional al GC-MS en forma secuencial como la Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas en Tándem (GC-MS/MS), los cuales mejoran la sensibilidad y selectividad del proceso analítico para el estudio de Declorano Plus y otros COPs (Barón et al., 2012).

En cuanto a los estudios cromatográficos para el estudio de Declorano Plus por Cromatografía de Gases, se han hecho diversas investigaciones, utilizando los sistemas GC-MS y GC-MS/MS (Klosterhaus et al., 2012; Xiang et al., 2014).

ESTUDIOS REALIZADOS DE DECLORANO EN MATRICES AMBIENTALES

Diversos estudios para la detección y cuantificación de Declorano Plus han sido realizados extensivamente en diversas matrices ambientales, lo cual evidencia su presencia global y ubicua (Ji et al., 2018).

En el año 2006, se realizó el primer estudio de Declorano Plus en el área de los Grandes Lagos, lo cual marcó el hito analítico para la investigación pormenorizada de este compuesto (Hoh et al., 2006).

Después de esto, se han hecho evaluaciones analíticas de DP en múltiples matrices como aire (S. J. Chen et al., 2011; Möller, Xie, Sturm, & Ebinghaus, 2010; Qiu, Zhu, & Hu, 2010; N. Ren et al., 2008; Vorkamp et al., 2015), agua (X. Chen et al., 2018; Möller et al., 2012; J. P. Wu et al., 2010), lodos residuales de estaciones de depuradora (Barón et al., 2012; De la Torre et al., 2011; Guardia et al., 2010; Kolic et al., 2009; Shanmuganathan et al., 2018; Zeng et al., 2014), sedimentos (Barón et al., 2014; Matsukami et al., 2017; Sühring et al., 2015; Sverko et al., 2008; Zhao et al., 2011), suelo (Gao et al., 2018; Li et al., 2018; Someya et al., 2016; Syed et al., 2013; Yu et al., 2010), musgos y líquenes (J. T. Kim et al., 2018), cabello humano (W. Chen et al., 2019; Zheng et al., 2010), corteza de árbol (C. He et al., 2014; Peverly et al., 2015; Qiu & Hites, 2008; Salamova & Hites, 2010, 2013), productos alimenticios (J. Kim et al., 2014), polvo (Cao et al., 2014; Fan et al., 2016; Sun et al., 2018; S. Tang et al., 2019; Zhu et al., 2007), suero sanguíneo (Brasseur et al., 2014; G. F. Ren et al., 2011; G. Ren et al., 2009; Yan et al., 2012), leche (Siddique et al., 2012) y biota (Abdel Malak et al., 2018; Kakimoto et al., 2012; Kang et al., 2010; Rjabova et al., 2016; L. Wang et al., 2012).

También, se han logrado hacer estudios sobre los productos de degradación de DP, los cuales por ser metabolitos de este compuesto, pueden tener el efecto tóxico en un nivel superior en términos de bioacumulación y biomagnificación (Sverko et al., 2015).

Por las características fisicoquímicas del DP y los reportes analíticos realizados en diversas matrices a la fecha, la comunidad científica internacional ha llegado a considerar este compuesto como un contaminante orgánico persistente, de acuerdo a la Convención de Estocolmo (Ghelli et al., 2021; Ji et al., 2018; Sverko et al., 2011; P. Wang et al., 2016; Xian et al., 2011).

VALIDACIÓN Y CONTROL DE CALIDAD

Durante la optimización, desarrollo, implementación y posterior aplicación de un método analítico cromatográfico, la validación de métodos analíticos resulta necesaria para establecer la viabilidad y factibilidad del procedimiento químico de medición en su conjunto, a través de la estimación de ciertos parámetros de desempeño como linealidad, idoneidad, veracidad, linealidad, límite de detección, límite de cuantificación y robustez (Kupiec, 2004).

En este orden de ideas, se entiende por validación como el ejercicio científico que provee evidencia de que un método analítico cuando cumple con ciertos requisitos se ajusta o es adecuado a un propósito particular (Feinberg, 2007).

Hubert et al., 2004 afirma que la validación analítica de métodos busca que cada medición de rutina se encuentre lo más cercana posible al valor real de una muestra desconocida.

Por tal motivo, la validación de método no es solamente establecer precisión y exactitud en términos de veracidad sino también evaluar los pro y contras asociados a la emisión de un resultado analítico (González et al., 2005).

En este sentido, se ha establecido (Figura 15) criterios para la validación de métodos, que va a depender del tipo de ensayo que se esté realizando en los laboratorios (Rambla-Alegre et al., 2012).

Table 1
Criteria to establish for different categories of methods of analysis.

Method-performance parameter	Type of assay			
	Identification test	Impurity test		Assay test – dissolution (measurement only) – content/potency
		Limit impurity test	Quantitative impurity test	
Specificity ^a	Yes	Yes	Yes	Yes
Accuracy	No	Yes	No	Yes
Precision	No	Yes	No	Yes
Repeatability	No	Yes	No	Yes
Intermediate precision	No	Yes ^b	No	Yes ^b
Reproducibility	No	Yes	No	Yes
Linearity	No	Yes	No	Yes
Range	No	Yes	No	Yes
Limit of detection	No	No ^c	Yes	No
Limit of quantitation	No	Yes	No	No

Figura 15. Criterios para el establecimiento de parámetros de validación de métodos de análisis.

Fuente: (Rambla-Alegre et al., 2012).

Sobre este tema, existen guías que ofrecen una idea base sobre el tema de la validación de métodos (Rambla-Alegre et al., 2012). Por ejemplo, la norma ISO-IEC 17025:2017 indica en el requisito 7.2.2 sustenta en una forma sucinta que la validación de métodos es necesaria realizarse cuando se desarrolla métodos que no se encuentra normalizados (Comité Técnico CTN, 2018).

De esta forma, la validación de métodos logra ser realizada mediante el empleo de controles de calidad soportados en un programa de aseguramiento de calidad, donde se

utilizan herramientas como blancos de reactivos, estándares de verificación, duplicados, subrogados, estándares internos y blancos fortificados (APHA, AWWA, & WEF, 2017).

Olivares & Lopes, 2012 menciona que el control de calidad es un insumo necesario en el programa de aseguramiento de calidad de cualquier laboratorio, donde estas herramientas permiten demostrar que un método analítico tiene la capacidad de producir resultados confiables.

En el caso de Declorano Plus, a la fecha no se cuenta con metodologías normalizadas. Sin embargo, en las diversas investigaciones publicadas se han utilizado herramientas de control de calidad interno que permiten sustentar los resultados generados.

III. MARCO METODOLÓGICO

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

3.1. REVISIÓN DE LA LITERATURA

Se realizó una revisión exhaustiva de la literatura científica relacionada al tema para la preparación del estado del arte y comparación de los resultados con los datos existentes en estudios anteriores de matrices sólidas como el Lodo de Plantas de Tratamiento de Agua Residual, utilizando las palabras claves escogidas y combinaciones de elementos booleanos como “Decolorano Plus” and “Sewage Sludge”, “Dechlorane Plus” and “Gas Chromatography”, “Flame Retardant” and “Ultrasonic Extraction” y “Environmental Pollution” and “Sewage Sludge”, para el desarrollo de este trabajo investigativo, buscando en los repositorios académicos como Google Scholar, Elsevier, MPDI y Scielo.

3.2. MUESTREO

3.2.1. SELECCIÓN DE MUESTRA BLANCO

Con una pala metálica pequeña se colectó en un envase ámbar de boca ancha, una muestra de sedimento de río del área de Coiba, provincia de Veraguas, Panamá, para la puesta a punto, optimización, desarrollo y validación de la metodología analítica. La selección de esta muestra obedece a las características necesarias que debe cumplir como blanco matriz, el cual no debe contener el analito en estudio, para evitar la presencia de interferencias que lleven a la generación de resultados analíticos sesgados aunado al hecho de la lejanía del lugar de la muestra, caracterizada por ser un área con bajo impacto ambiental por contaminantes de naturaleza orgánica.

3.2.2. SELECCIÓN DE MUESTRAS COLECTADAS Y ANALIZADAS

Para la aplicación del método validado, se analizaron un total de treinta muestras de lodos (Tabla 2) de tres plantas de tratamiento de agua residual de diferente actividad y procedencia, localizadas en la ciudad de Panamá. Las muestras fueron colectadas a lo largo de seis meses, de octubre de 2018 a marzo de 2019, que corresponde a las dos estaciones que posee el país, seca y lluviosa, con la finalidad de evaluar la concentración, distribución, perfil y comportamiento de s-DP y a-DP.

Tabla 2. Información de las muestras colectadas durante el período de duración del estudio.

Identificación de muestra	Tipo de muestra	Fecha	Hora	Condiciones Ambientales en el lugar de muestreo		Temperatura de transporte del lugar del muestreo al laboratorio (°C)
				T (°C)	H.R. (%)	
MPLC1	Lodo de Planta de tratamiento de Agua Residual comercial	2018-10-11	09:05 a.m.	32,5	70	5
MPLC2		2018-11-07	09:05 a.m.	29,2	85	4
MPLC3		2018-11-27	09:30 a.m.	33,8	63	5
MPLC4		2019-01-08	09:42 a.m.	31,4	72	4
MPLC5		2019-02-19	09:33 a.m.	30,9	81	3
MPLC6		2019-03-28	09:22 a.m.	31,1	79	4

MPLH1	Lodo de Planta de Tratamiento de Agua Residual Hotelero	2018-10-11	10:00 a.m.	31,6	63	5
MPLH2		2018-11-07	09:30 a.m.	29,6	74	4
MPLH3		2018-11-27	09:50 a.m.	30,9	67	5
MPLH4		2019-01-08	09:55 a.m.	30,5	54	4
MPLH5		2019-02-19	09:53 a.m.	30,2	59	3
MPLH6		2019-03-28	09:45 a.m.	31,1	55	4
MPLMDES1	Planta de Tratamiento de Agua Residual Municipal (Espesado)	2018-10-29	10:42 a.m.	32,8	69	3
MPLMDES2		2018-11-20	09:39 a.m.	29,6	72	3
MPLMDES3		2019-01-14	10:55 a.m.	32,4	37	4
MPLMDES4		2019-02-04	09:41 a.m.	30,6	46	5
MPLMDES5		2019-02-26	09:58 a.m.	30,3	60	5
MPLMDES6		2019-03-12	10:30 a.m.	31,8	53	4
MPLMDI1	Planta de Tratamiento de Agua Residual Municipal	2018-10-29	11:08 a.m.	33,1	65	3
MPLMDI2		2018-11-20	09:55 a.m.	31,8	67	3
MPLMDI3		2019-01-14	11:00 a.m.	32,4	37	4

MPLMDI4	(Lodo Digerido)	2019-02-04	09:50 a.m.	30,6	47	5
MPLMDI5		2019-02-26	10:05 a.m.	31,8	56	5
MPLMDI6		2019-03-12	10:35 a.m.	31,8	52	4
MPLMES1	Planta de Tratamiento de Agua Residual Municipal (Lodo Estabilizado)	2018-10-29	10:12 a.m.	35,5	53	3
MPLMES2		2018-11-20	10:00 a.m.	31,5	68	3
MPLMES3		2019-01-14	10:45 a.m.	32,4	37	4
MPLMES4		2019-02-04	09:39 a.m.	30,7	46	5
MPLMES5		2019-02-26	09:46 a.m.	30,6	56	5
MPLMES6		2019-03-12	10:23 a.m.	31,7	53	4

Las muestras se colectaron (Figura 16) en frascos de vidrio ámbar, con una pala de metal pequeña para evitar contaminación cruzada, fueron georreferenciadas con GPS, codificadas con etiquetas para evitar confusión durante su procesamiento, transportadas a 4 °C y almacenadas en un congelador a -20 °C en el laboratorio, hasta su análisis.



Figura 16. Colecta de muestra de lodo en Planta de Tratamiento de Agua Residual Comercial.

3.3. REACTIVOS, DISOLVENTES Y ESTÁNDARES

Los reactivos utilizados como sorbentes con sus características y funciones para la preparación de las columnas de limpieza de los extractos de las muestras ambientales de lodos residuales, previo al análisis instrumental por Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Sorbentes utilizados en la preparación de las columnas de limpieza

Nombre	Marca	CAS/ Lote/Batch	Función
Sulfato de sodio Anhidro	Merck	7757-82-6/AM1160849832/1.06649.0500	Eliminación del agua residual en los extractos
Cobre granular	Merck	7440-50-8/K50653803911/1.02703.0250	Eliminación de azufre elemental
Florisil	Sigma -	1343-88-0/BCBW7887/1.02013.113	Eliminación de grasas

	Aldrich		
Silicagel	Merck	7631-86-9/TA2097611816/1.1511.1000	Retención de compuestos polares
Ácido sulfúrico	Merck Supelco	7664-93-9/K52505131024/1.00731.2500	Preparación de silicagel ácida en la conformación de la columna de limpieza

La tabla 4 presenta los disolventes orgánicos, grado cromatográfico y estándares utilizados para el desarrollo, extracción de las muestras y aseguramiento de la calidad de los resultados analíticos obtenidos.

Tabla 4. Disolventes Orgánicos y Estándares Analíticos

Nombre	Marca	CAS/Lote/Batch	Función
Diclorometano	Merck Suprasolv	75-09-2/I0978212842/1.00012.4000	Optimización de la metodología analítica y extracción de las muestras de lodo.
Hexano		110-54-3/I0954671818/1.04371.4000	
Acetona		75-09-2/I0978212842/1.00012.4000	Optimización de la metodología analítica

Ciclohexano		110-82-8/I0934117805/1.02817.4000	Solvente de reconstitución y de inyección
s-DP de 50 ug/mL	AccuStandard	FRS-061S-0.5X/219061163	Optimización, validación,
a-DP de 50 ug/mL		FRS-061S-0.5X/218051037	aplicación y cuantificación analítica de las muestras de lodo
OCN de 100 µg/mL		N-003S/219051610-01	Control de calidad interno de la metodología analítica como subrogado
PCB-209 de 100 µg/mL		219011064	Control de calidad interno de la metodología analítica como estándar interno

3.4. MATERIALES Y EQUIPOS

Para la ejecución de la metodología analítica propuesta, se utilizaron los siguientes insumos científicos.

- Vasos químicos de borosilicato de 50 y 100 mL.
- Viales ámbar de 1,5 mL con taparosca, marca Agilent.

- Viales ámbar de 1,5 mL con cierre de encapsulado, marca Agilent.
- Tubos de ensayo grande de vidrio borosilicato para concentración de extractos de muestras.
- Columnas de vidrio de boro 3.3 con una altura de 20 cm.
- Pipetas Pasteur.
- Probetas de vidrio 10 y 25 mL.
- Encapsulador de viales, marca Agilent.
- Jeringas de vidrio de diferentes capacidades nominal.
- Cápsula de porcelana con una capacidad aproximada de 125 mL.
- Jabón grado analítico, marca Liquinox.
- Gas Nitrógeno UHP
- Gas Helio UHP

Adicionalmente, la figura 17 presenta el equipamiento empleado para todo el desarrollo experimental.



Figura 17 a. Concentrador de muestras con evaporador, marca Biobase

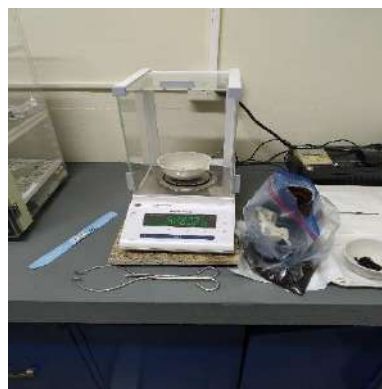


Figura 17 b. Balanza Analítica Mettler Toledo con sensibilidad de 0,0001 g

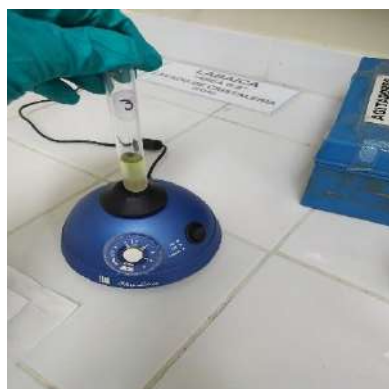


Figura 17 c. Vortex ELMi Sky Line, modelo V 3 y serie 181005, N1



Figura 17 d. Congelador Frigidaire, modelo FFCC05C3HQW y serie 82391009



Figura 17 e. Extractor Ultrasónico, marca Ultrasonics



Figura 17 f. Cromatógrafo de Gases acoplado a Espectrometría de Masas, simple cuadrupolo, Marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 Ultra



Figura 17 g. Termohigrómetro, marca Extech Instruments.



Figura 17 h. Medidor de posicionamiento geográfico (GPS), marca Garmin



Figura 17 i. Horno de convección, marca Thermo Scientific



Figura 17 j. Mufla, marca Thermo Scientific

3.5. ACONDICIONAMIENTO DE LOS MATERIALES Y EQUIPOS

Los reactivos adsorbentes utilizados en la limpieza de los extractos fueron tratados térmicamente en una mufla a 300 °C (Figura 18) por espacio de 12 horas para la eliminación de componentes que pudieran causar interferencias en la preparación de las columnas y el análisis final de las muestras con el método puesto a punto y validado.



Figura 18. Acondicionamiento de los adsorbentes en la Mufla

Por otra parte, toda la cristalería como vasos químicos, columnas de limpieza, cápsulas de porcelana y tubos de ensayo de concentración de extractos, usada para los experimentos y ensayos se limpiaron con agua de grifo, jabón grado laboratorio, agua grado laboratorio libre de orgánicos y acetona grado cromatográfico.

3.6. PROCEDIMIENTO

3.6.1. OPTIMIZACIÓN INSTRUMENTAL

A partir de las condiciones establecidas en un estudio realizado por Fuchao, 2013, se procedió a realizar la optimización del Cromatógrafo de Gases y el Espectrómetro de Masas (Tabla 5) para conocer el comportamiento de separación y fragmentación de las moléculas estudiadas, s-DP y a-DP en conjunto con el subrogado OCN y estándar interno PCB-209.

Tabla 5. Condiciones cromatográficas establecidas iniciales para optimización instrumental del sistema.

CONDICIONES DEL GC	CONDICIONES DEL MS
--------------------	--------------------

a. Lavadas del inyector: una lavada con solvente antes de la corrida, una lavada con solvente después de la corrida y dos lavadas con la muestra. b. Temperatura del horno de la columna: 100,0 °C con un tiempo mantenido de 1 min, y 300,0 °C con un tiempo mantenido de 28,33 min. c. Temperatura de inyección: 280,0 °C d. Modo de inyección: splitless e. Tiempo de muestreo: 3,00 min f. Gas portador: Helio g. Presión de flujo: 174,3 kPa h. Flujo total: 130,5 mL/min i. Flujo de columna: 2,50 mL/min j. Velocidad lineal: 58,8 cm/s k. Flujo de purga: 3,0 mL/min l. Relación de Split: 50,0 m. Tiempo total del programa para cada inyección: 36,00 min.	a. Temperatura de la fuente de iones: 200 °C b. Temperatura de la interfaz: 280 °C c. Tiempo de corte de solvente: 3,5 min d. Voltaje del detector: 1,1 kV e. Programa general: el primer programa empezó a los 5,00 min y terminó a los 35,00 min con un modo de adquisición de datos SCAN. f. Tiempo de evento (s): 0,10 g. Velocidad de barrido: 10 000 h. Rango de masas estudiadas (m/z): 50,00-700,00
---	---

n. Columna: Rtx-5MS; longitud de 30,0 m; grosor de 0,25 μm , diámetro de 0,25 mm; composición difenil dimetil polisiloxano.	
--	--

Las variables estudiadas en esta etapa fueron la selección de los iones mayoritarios y temperatura de la fuente de ionización en el espectrómetro de masas. En el cromatógrafo de gases, se evaluó la temperatura del puerto de inyección, flujo de gas acarreador, rampa de temperatura en el horno de la columna cromatográfica, tiempo de residencia en la columna cromatográfica. En lo sucesivo, se evaluó el comportamiento del subrogado y estándar interno seleccionados en este estudio. Por último, se preparó una curva de calibración, para estimar el límite de detección instrumental, límite de cuantificación, rango lineal, precisión en términos de repetibilidad y precisión intermedia más las recuperaciones con el fin de conocer la veracidad del método en evaluación. Cada una de estas variables, se estudiaron realizando variaciones a partir de las consideraciones analíticas mostradas en la Tabla 5.

3.6.1.1. SELECCIÓN DE IONES MAYORITARIOS

De acuerdo con las condiciones de separación y fragmentación descritas en la Tabla 5 y con la finalidad de seleccionar los iones mayoritarios utilizados en la etapa de cuantificación del analito en las muestras, se realizó la inyección de un 1 μL por separado de 50 000 ppb de estándar de s-DP y a-DP en el sistema cromatográfico en la modalidad

de barrido de iones (SCAN) en el GC-MS. La Tabla 6 muestra la concentración y el disolvente de preparación de los estándares empleados en estas pruebas.

Tabla 6. Concentración de estándares de DP utilizados para la selección de iones mayoritarios.

Estándar	Concentración (µg/mL)	Disolvente de preparación
s-DP	50000	Tolueno
a-DP	50000	

3.6.1.2. SELECCIÓN DE MEJOR TEMPERATURA EN LA FUENTE DE IONIZACIÓN DEL ESPECTRÓMETRO DE MASAS

Después de seleccionar los iones para la cuantificación y confirmación, se procedió a optimizar las condiciones del espectrómetro de masas para ambos analitos, modificando la temperatura de la fuente de ionización en tres ensayos distintos y manteniendo las condiciones descritas en la Tabla 6. En la tabla 7 se presentan las modificaciones realizadas en esta parte de los experimentos, donde se inyectó 1 µL de una mezcla de 5000 ppb de s-DP y a-DP en ciclohexano, a partir de los estándares individuales de 50000 ppb de s-DP y a -DP.

Tabla 7. Estudio de la variación de la temperatura de la fuente de ionización del espectrómetro de masas.

Tipo de experimento	Volumen individual de preparación tomado a partir de los estándares de 50000 ppb de s-DP y a-DP (μL)	Volumen total de disolvente de preparación en CHX (μL)	Temperatura de la fuente de ionización (°C)
A	100	1000	200
B			180
C			150

3.6.1.3. SELECCIÓN DE MEJOR TEMPERATURA EN EL PUERTO DE INYECCIÓN DEL CROMATÓGRAFO DE GASES

Posterior a la selección de la temperatura de la fuente de ionización, se estudió la temperatura del puerto de inyección del GC para s-DP y a-DP en la modalidad de SCAN en el espectrómetro de masas. Para tales fines, se realizaron tres experimentos denominados

D, E y F con el estándar mix de DP de 5000 ppb (Tabla 8). La tabla 8 muestra los cambios realizados tomando como referencia la información previa de la Tabla 7.

Tabla 8. Selección de Temperatura en el Puerto de Inyección del Cromatógrafo de Gases.

Experimento	Temperatura en el Puerto de Inyección de GC (°C)
D	260
E	270
F	280

3.6.1.4. SELECCIÓN DE FLUJO DE GAS ACARREADOR EN LA COLUMNA ANALÍTICA DEL CROMATÓGRAFO DE GASES

Con la selección de la mejor temperatura en el puerto de inyección del GC para el estudio de s-DP y a-DP, se realizaron cuatro experimentos identificados como G, H, I y K para la evaluación del flujo de gas acarreador en la columna analítica. Tomando en cuenta la información de la Tabla 8, en la Tabla 9 se presentan los cambios realizados sobre el sistema instrumental, utilizando una mezcla de s-DP y a-DP de 500 ppb en CHX.

Tabla 9. Selección de Flujo de Gas Acarreador

EXPERIMENTO	FLUJO DE GAS ACARREADOR (mL/min)
G	1.00
H	1.50
I	2.00
K	2.50

3.6.1.5. SELECCIÓN DE RAMPA DE TEMPERATURA EN EL HORNO DEL CROMATÓGRAFO DE GASES

Seleccionando el mejor flujo de gas acarreador para la optimización instrumental, se realizaron cuatro experimentos identificados como G, H, I y K, para la evaluación de la rampa de temperatura en el horno del GC con una mezcla de 500 ppb de s-DP y a-DP en la modalidad de SIM en el espectrómetro de masas. La Tabla 10 muestra los cambios realizados en esta etapa del desarrollo de la metodología.

Tabla 10. Selección de rampa de temperatura en el horno del Cromatógrafo de Gases

EXPERIMENTO	RAMPA DE TEMPERATURA EN EL HORNO DE GC (°C/min)
L	20
M	25
N	35
O	40

3.6.1.6. SELECCIÓN DE TIEMPO DE RESIDENCIA EN EL HORNO DEL CROMATÓGRAFO DE GASES

Considerando la mejor rampa de temperatura en el horno del GC, se realizaron cuatro experimentos identificados como P, Q, R y S para la selección del mejor tiempo de residencia con el objetivo de acortar los tiempos de la cromatografía. La Tabla 11 presenta los cambios hechos, utilizando una mezcla de s-DP y a-DP de 500 ppb en Ciclohexano en la modalidad de SIM en el espectrómetro de masas.

Tabla 11. Selección de tiempo de residencia en el horno del cromatógrafo de gases

EXPERIMENTO	TIEMPO DE RESIDENCIA (min)
P	25,00
Q	22,50
R	20,00
S	17,50

3.6.1.7. SELECCIÓN DE ESTÁNDAR INTERNO EN EL GC-MS

Con la selección del mejor tiempo de residencia en la cromatografía, se procedió a realizar el estudio de separación y fragmentación del estándar interno PCB-209 utilizado en la investigación, inyectando 1 μ L de 100 μ g/mL de PCB-209 en la modalidad SCAN en el espectrómetro de Masas.

3.6.1.8. SELECCIÓN DE SUBROGADO EN EL GC-MS

Conocido el comportamiento del estándar interno de PCB-209, se realizó el estudio del subrogado de igual manera, inyectando 1 μ L de OCN de 100 μ g/mL en la modalidad SCAN en el espectrómetro de masas.

3.7. ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE CALIDAD DE LA OPTIMIZACIÓN INSTRUMENTAL

La Tabla 12 muestra el método instrumental final del Cromatógrafo de Gases y del Espectrómetro de Masas, optimizado para el estudio de s-DP y a-DP y considerando los controles de calidad internos, tanto el estándar interno PCB-209 como el subrogado OCN.

Tabla 12. Método instrumental final en el Cromatógrafo de Gases con Espectrometría de Masas

CONDICIONES DEL GC	CONDICIONES DEL MS
a. Lavadas del inyector: una lavada con solvente antes de la corrida, una lavada con solvente después de la corrida y dos lavadas con la muestra. b. Temperatura del horno de la columna: 100,0 °C con un tiempo mantenido de 1 min, y 300,0 °C con un tiempo mantenido de 17,50 min. c. Temperatura de inyección: 260,0 °C d. Modo de inyección: splitless e. Tiempo de muestreo: 3,00 min f. Gas portador: Helio g. Presión de flujo: 112,2 kPa h. Flujo total: 79,5 mL/min i. Flujo de columna: 1,50 mL/min j. Velocidad lineal: 45,6 cm/s k. Flujo de purga: 3,0 mL/min l. Relación de Split: 50,0 m. Tiempo total del programa cromatográfico para cada inyección: 25,17 min. n. Columna: Rtx-5MS; longitud de 30,0 m; grosor de 0,25 µm, diámetro de 0,25 mm; composición difenil dimetil polisiloxano.	a. Temperatura de la fuente de iones: 180 °C b. Temperatura de la interfaz: 280 °C c. Tiempo de corte de solvente: 3,5 min d. Voltaje del detector: 1,1 kV e. Programa general: el primer programa empezó a los 5,00 min y terminó a los 15,00 min con un modo de adquisición SIM y con los iones 332, 356, 402, 404, 420 y 498 m/z. El segundo programa empezó a los 15,01 min y terminó a los 24,00 min con un modo de adquisición SIM y con los iones 237, 272, 274 y 297.

Bajo estas condiciones instrumentales optimizadas, se procedió a evaluar el rango lineal a partir de una curva de calibración de 1 ppb a 5000 ppb en ciclohexano con sus residuales, el límite de detección instrumental, límite de cuantificación instrumental, la precisión en condiciones de repetibilidad y precisión por un período de tres días más el porcentaje de recuperación en concentraciones seleccionados dentro del intervalo de linealidad.

La tabla 13 presenta la preparación de los estándares mix de s-DP y a- DP a partir de la solución madre de ambos analitos.

Tabla 13. Preparación de estándares mix de s-DP y a-DP.

Concentración mix de s-DP y a-DP (µg/mL)	V de solución madre de s-DP a -DP (µL)	Volumen de solución total preparada (µL)
1*	10	1000
5*	50	
10*	100	
25**	50	
50**	100	
75**	150	
100**	200	
500***	100	
750***	150	
1000***	200	

1500***	300	
2000***	400	
2500****	100	
3000****	120	
3500****	140	
4000****	160	
4500****	180	
5000****	200	

*Las soluciones fueron preparadas a partir de la solución mix de s-DP y a- DP de 100 ppb.

**Las soluciones fueron preparadas a partir de la solución mix de s-DP y a-DP de 500 ppb.

***Las soluciones fueron preparadas a partir de la solución mix de s-DP y a-DP de 5000 ppb.

****Las soluciones fueron preparadas a partir de las soluciones madre de s-DP y a-DP de 50000 ppb.

3.8. OPTIMIZACIÓN DE LA LIMPIEZA

Previo a la optimización de la extracción y posterior a la optimización de las condiciones instrumentales, se procedió a ajustar la etapa de la limpieza de los extractos, preparando una columna configurada con los adsorbentes tratados térmicamente a 300 °C en una mufla por doce horas, durante la noche e indicados en la Figura 19.

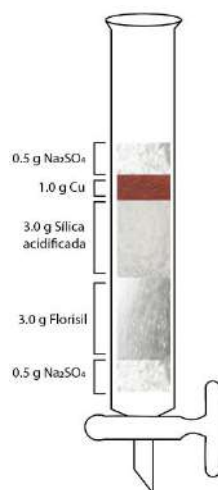


Figura 19. Configuración de columna de limpieza de extractos

A la columna preparada con los sorbentes, se le adicionó 1 mL de de s-DP y a-DP de 500 ppb y se dejó reposar durante toda la noche. Con la columna preparada y fortificada, se procedió a la elución de los extractos con una mezcla 70:30 de hexano: diclorometano (Tabla 14).

Tabla 14. Preparación de Hexano-Diclorometano 70:30

Solvente	Volumen utilizado (mL)	Volumen preparado (mL)
Hexano	700	1000
Diclorometano	300	

3.9. OPTIMIZACIÓN DE LA EXTRACCIÓN ULTRASÓNICA

Con la optimización de la limpieza de los extractos, se tomó una muestra blanco de sedimento de textura parecida a las muestras de lodos y se fortificó con un 1 mL de una solución mix de DP y OCN a una concentración de 500 ppb (Tabla 15) en acetona grado cromatográfico, para la puesta a punto y ajuste de la etapa de aislamiento de s-DP y a-DP, mediante extracción ultrasónica.

Tabla 15. Preparación de solución mix de 500 ppb de s-DP, a-DP y OCN

Compuesto	Ci (ppb)	Cf (ppb)	Vi (μL)	Vt (μL)
s-DP	50 000	500	100	9 750
a-DP	50 000	500	100	
OCN	100 000	500	50	

Para la realización de la optimización analítica, se dividieron una serie de experimentos compuestos por las siguientes variables:

- Selección de tipo de muestra
- Selección de tipo de solvente
- Selección de composición de tipo de solvente
- Selección de volumen de solvente
- Selección de tiempo de extracción
- Selección de tipo de potencia

3.9.1. SELECCIÓN DE TIPO DE MUESTRA

En este primer experimento de optimización de tipo de muestra (muestra húmeda con sulfato de sodio y muestra tratada térmicamente), se tomaron dos cápsulas de porcelana, pesaron 10 g de muestra húmeda de blanco de sedimento y fortificó con 1 mL de la solución mix de 500 ppb de s-DP, a-DP y OCN. La primera cápsula con la muestra se trató térmicamente a 105 °C en un horno de convección, durante toda la noche y la segunda, se mezcló con 10 g de sulfato de sodio anhidro y se dejó igualmente durante la noche. Pasado

este tiempo, las muestras se sometieron a extracción ultrasónica a 50 % de pulso, 25 mL de Hexano-Diclorometano 1:1, 5 min de proceso con un tiempo de descanso de 5 s y de trabajo de 5 s. Luego, se sometieron a una concentración inicial con gas nitrógeno hasta 1 mL y posterior, se pasó cada extracto en la columna de limpieza con 2 secuencias de 10 mL de Hexano-Diclorometano 70:30, concentró a sequedad incipiente y reconstituyó a 1 mL con Ciclohexano más 100 µL de 100 ppb de PCB-209 en un vial ámbar. Por último, cada vial preparado se inyectó en el GC-MS para conocer el tipo de muestra más viable de optimización y seguir con los siguientes experimentos de esta etapa analítica.

3.9.2. SELECCIÓN DE TIPO DE SOLVENTE

La tabla 16 presente los sistemas de solvente utilizados en esta etapa.

Tabla 16. Sistemas de solvente usados en Optimización de Extracción.

SISTEMA DE SOLVENTE	PROPORCIÓN
Hexano-Diclorometano	1:1
Acetona-Diclorometano	
Acetona-Hexano	

Con la selección del mejor tipo de muestra de trabajo, se pesaron 10 g de muestra de blanco de sedimento en tres cápsulas de porcelana, respectivamente, se fortificaron con 1 mL de la solución mix de s-DP, a-DP y OCN de 500 ppb y cada una se extrajo con 25 mL de una de las mezclas siguientes: hexano-diclorometano, acetona-diclorometano y acetona-hexano. Posteriormente las tres muestras se trataron bajo las mismas condiciones detalladas en el acápite anterior, hasta realizar el análisis instrumental por GC-MS.

3.9.3. SELECCIÓN DE COMPOSICIÓN DE TIPO DE SOLVENTE

La tabla 17 muestra la composición de tipo de solvente utilizada en el desarrollo de esa secuencia de experimentos.

Tabla 17. Composición de tipo de solvente

Tipo de solvente	Proporción de solvente
Hexano-Diclorometano	50:50
	60:40
	70:30
	80:20

Con la selección de la mejor mezcla de solventes, se procedió con la determinación de la proporción de solventes. Se pesaron 10 g de muestra de blanco de sedimento en cada una de 4 cápsulas de porcelana, se fortificaron con 1 mL de la solución mix de s-DP, a-DP y OCN de 500 ppb, se trataron térmicamente durante la noche en un horno de convección a 105 °C. Posteriormente, cada muestra se extrajo con 25 mL de hexano-diclorometano en las proporciones 50:50, 60:40, 70:30 y 80:20. Seguidamente, se continuó con las etapas de limpieza, concentración y análisis instrumental por GC-MS.

3.9.4. SELECCIÓN DE TIPO DE POTENCIA DE EXTRACCIÓN

Establecida la proporción hexano-diclorometano adecuada, se continuó con la etapa de selección de la mejor potencia de extracción ultrasónica, para lo cual se pesaron 10 g de muestra de blanco de sedimento en cada una de 5 cápsulas de porcelana, se fortificaron con 1 mL de la solución mix de s-DP, a-DP y OCN de 500 ppb y se trataron térmicamente durante la noche en un horno de convección a 105 °C. Luego, cada muestra se extrajo con

25 mL de hexano-diclorometano 1:1 bajo una potencia ultrasónica de 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % y 100 %. Por último, se procedió con todas las etapas anteriormente descritas hasta la realización del análisis por GC-MS.

3.9.5. SELECCIÓN DE TIEMPO DE EXTRACCIÓN

Luego de fijar la potencia de extracción, se procedió a determinar el tiempo de extracción. En esta fase, se pesaron 10 g de muestra de blanco de sedimento en cada una de 5 cápsulas de porcelana, se fortificaron con 1 mL de la solución mix de s-DP, a-DP y OCN de 500 ppb y se trataron térmicamente durante la noche en un horno de convección a 105 °C. Después a esto, cada muestra se extrajo con 25 mL de hexano-diclorometano 1:1 a una potencia de 50 % y se probó con tiempos de 1 min, 2 min, 3 min, 4 min y 5 min. Finalmente, se procedió con todas las etapas anteriormente descritas hasta la realización del análisis por GC-MS.

3.9.6. SELECCIÓN DE VOLUMEN DE EXTRACCIÓN

Definida la etapa de extracción ultrasónica, se prosiguió con la determinación del volumen de extracción. Para estos experimentos, pesaron 10 g de muestra de blanco de sedimento en cada una de tres cápsulas de porcelana, se fortificaron con 1 mL de la solución mix de s-DP, a-DP y OCN de 500 ppb y se trataron térmicamente durante la noche en un horno de convección a 105 °C. A continuación, cada muestra se extrajo con 25 mL, 50 mL y 75 mL de hexano-diclorometano 1:1 a una potencia de 50 % y 5 min de extracción. Finalmente, todas las muestras fueron procesadas de acuerdo con el procedimiento establecido e inyectadas en el GC-MS.

OPTIMIZACIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA

VALIDACIÓN ANALÍTICA

Luego de optimizada la etapa de tratamiento de las muestras, tanto la limpieza como la extracción por ultrasonidos, se procedió con la validación de la metodología analítica en su conjunto, donde se probaron los parámetros de desempeño de precisión, exactitud, especificidad, selectividad, linealidad, efecto matriz y estimación de la incertidumbre como parámetro de calidad de los resultados.

Para esto, se pesaron 10 g de muestra de blanco de sedimento en cada una de 5 cápsulas de porcelana y se fortificaron a diferentes niveles de concentración con el objetivo de realizar las valoraciones analíticas. La Tabla 18 describe la preparación de los estándares utilizados para la fortificación de las muestras.

Tabla 18. Preparación de estándares de fortificación para las muestras

Ci DP (ppb)	Cf DP (ppb)	Ci OCN (ppb)	Cf OCN (ppb)	Vi DP (μL)	Vi OCN (μL)	Vf de Acetona (μL)
500	25	5000	250	75	75	1 350
500	50			150	75	1 275
5000	250			75	75	1 350
5000	500			150	75	1 275

Por otra parte, la Tabla 19 muestra la preparación del estándar de fortificación de 100 ppb de s-DP y a-DP más 250 ppb de OCN.

Tabla 19. Preparación de estándar de fortificación de 100 ppb de DPs y 250 ppb de OCN.

Ci s- DP (ppb)	Cf s- DP (ppb)	Ci a- DP (ppb)	Cf a- DP (ppb)	Cf OCN (ppb)	Vi s- DP (μL)	Vi a- DP (μL)	Vi OCN (μL)	Vf Acetona (μL)
50 000	100	50 000	100	250	20	20	25	9 935

Con la información de las Tablas 18 y 19, se fortificaron las muestras (Figura 20), extrajeron cada una dos veces con 25 mL de Hexano-Diclorometano 1:1, al 50 % de potencia y por 5 min.



Figura 20. Fortificación de la muestra blanco para validación analítica

Cada extracto se concentró a 1 mL, se limpió en columna con sorbentes, se concentró a sequedad mínima y se reconstituyó 1 mL con ciclohexano para el análisis por CG-MS.

ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

Con el proceso analítico validado, las muestras fueron analizadas en un Cromatógrafo de Gases con Espectrometría de Masas Shimadzu GCSMS-QP2010 en la modalidad de

impacto electrónico (GC/MS-EI). El espectrómetro de masas se ajustó con perfluorterbutilamina (PFTA) utilizando el programa de auto sintonización de masas. Los compuestos detectados fueron separados en una columna capilar no polar (Rtx-5MS, espesor de película 0,25 μm , longitud de 30,0 m y diámetro interno de 0,25 mm). El horno se programó de 100,0 °C por 1 min y de 100,0 °C a 300,0 °C a una tasa de calentamiento de 30,0 °C por un tiempo de residencia de 17,5 min. El tiempo del programa total de la cromatografía fue de 25,17 min. El gas acarreador fue el Helio (He) de alta pureza a un flujo de columna de 1,50 mL/min, presión de 112,2 kPa, velocidad lineal de 45,6 cm/s y flujo de purga de 3,0 mL/min. El modo de inyección fue sin división (splitless), el volumen de inyección de 1 μL y una temperatura del inyector de 260 °C. La temperatura de la línea de transferencia fue de 280 °C y la temperatura de la fuente de ionización de 180 °C. Los iones monitoreados en el Espectrómetro de Masas en la modalidad de Monitoreo selectivo de iones (SIM) fueron 272.00 m/z y 274 m/z para la detección y cuantificación de s-DP y a-DP en esta investigación.

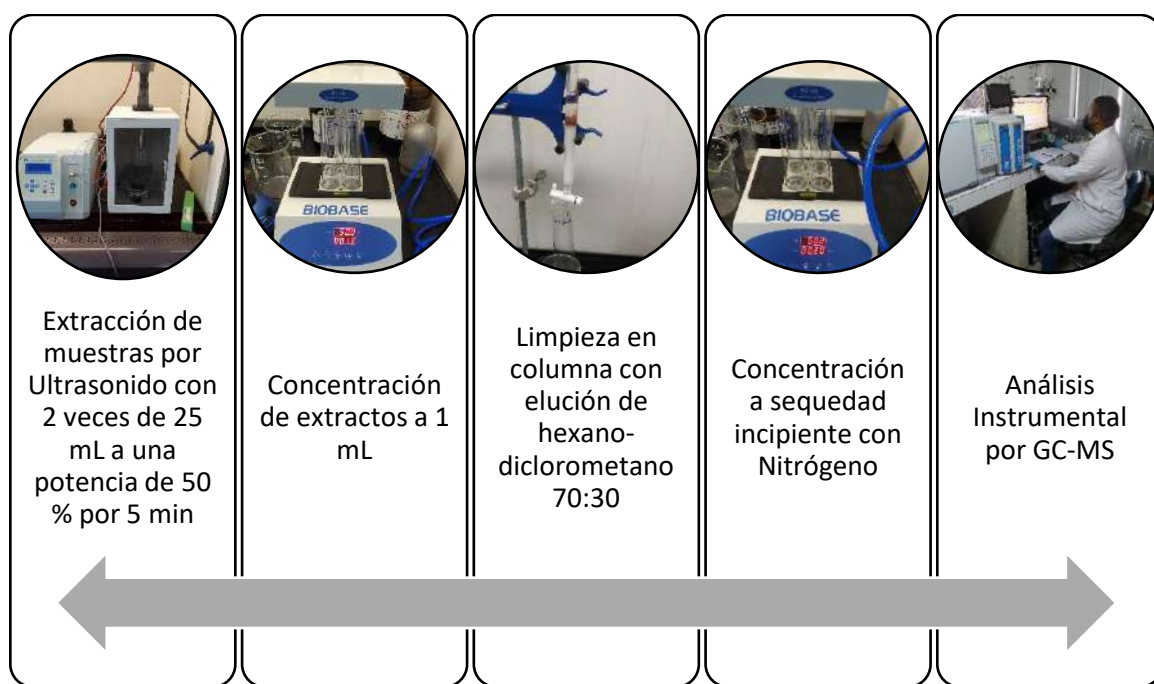


Figura 21. Diagrama simplificado del método validado y aplicado para el análisis de muestras de lodos residuales.

TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LA INVESTIGACIÓN

La adquisición y análisis de los datos para la muestra blanco y muestras de las diferentes muestras colectadas y analizadas en GC/MS-EI Shimadzu se realizó usando el Software Shimadzu Lab Solution (GC-MS Solutions).

Adicional, la curación de los datos y el análisis de cada una de las muestras, mencionadas en el párrafo anterior, se trataron por medio de estadística descriptiva y la elaboración de tablas y gráficas mediante el Software de Microsoft Office Excel 2016, para el empleo y evaluación de la línea de tiempo y variaciones temporales de la presencia, detección, identificación y determinación analítica de s-DP y a-DP en lodos y biosólidos de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. OPTIMIZACIÓN INSTRUMENTAL

La optimización instrumental en GC-MS permite conocer, en primera instancia, el comportamiento de los analitos de interés junto con los controles de calidad internos utilizados en el análisis final de las muestras (Król et al., 2012). Por tal razón, en esta sección se presentan los resultados generados con la optimización, desarrollo, puesta a punto, validación y aplicación de la metodología analítica por esta técnica de análisis instrumental.

4.1.1. SELECCIÓN DE IONES MAYORITARIOS

En la **Figura 22** se muestra el cromatograma y el espectro de masas, producto de la inyección en el GC-MS, por separado, de 1 μ L de s-DP y a-DP en concentración de 50.00 ppm, de acuerdo con las condiciones cromatográficas descritas en el capítulo de la metodología.

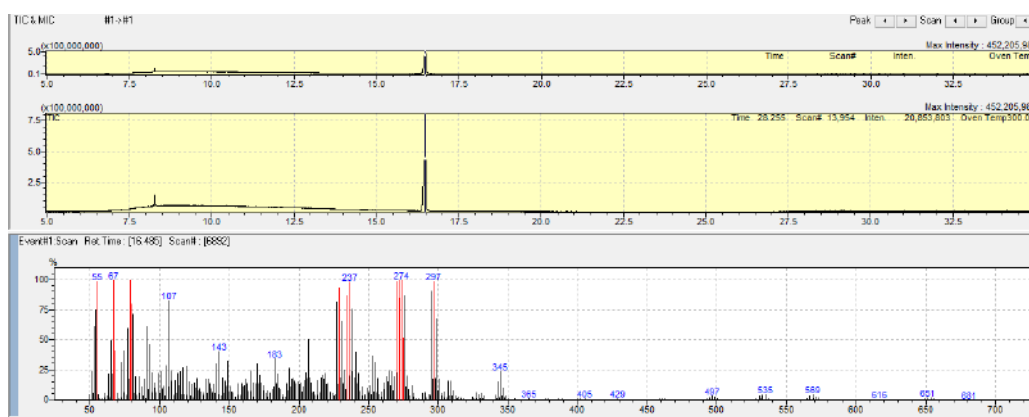


Figura 22 a. Cromatograma y espectro de masas para el s-DP

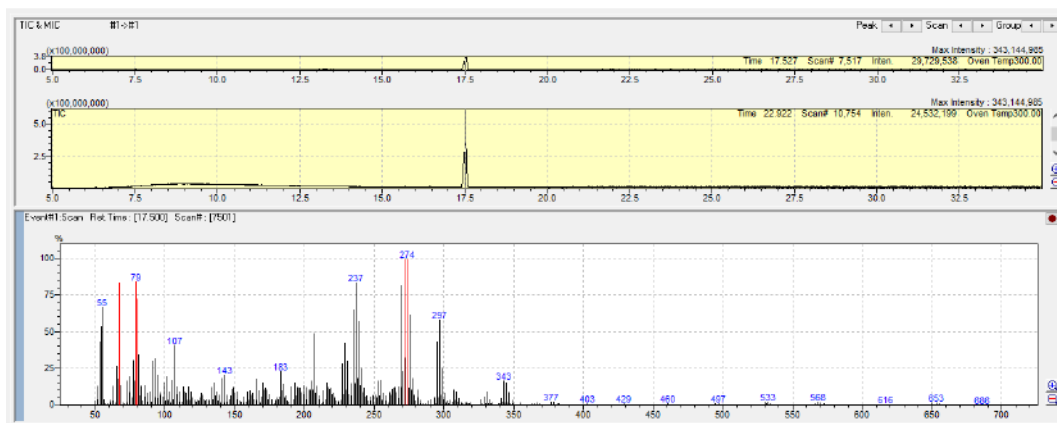


Figura 22 b. Cromatograma y espectro de masas para a-DP

En la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas es importante indicar que por cada cromatograma se produce un espectro de masas (Mcnair & Miller, 1998). Para este caso, en la **Tabla 20** se describen los iones seleccionados y utilizados para la cuantificación e identificación de los analitos de interés en esta investigación.

Tabla 20. Iones seleccionados para cuantificación e identificación de s-DP y a-DP.

Compuesto	Iones seleccionados (m/z)
s-DP	272, 297, 237
a-DP	272, 297, 237

Como se puede apreciar en la **Figura 22** y desde la **Tabla 20**, los iones seleccionados para ambos analitos fueron los mismos, debido a que el s-DP y el a-DP presentan características estructurales similares producto de la estereoisomería. Cabe destacar que cada señal seleccionada muestra un patrón isotópico característico de los compuestos halogenados con presencia de átomos de cloro, propio de los DP. Adicionalmente, los iones indicados sirven de referencia para los subsiguientes experimentos de optimización de la metodología analítica.

4.1.2. SELECCIÓN DE TEMPERATURA EN LA FUENTE DE IONIZACIÓN DEL ESPECTRÓMETRO DE MASAS

Luego de la selección de los iones de cuantificación e identificación, se procedió a escoger la mejor temperatura para la fuente de ionización del equipo de espectrometría de masas, inyectando 1 μL de una mezcla de s-DP y a-DP de 5.00 ppm en el GC-MS. La **Tabla 21** muestra las temperaturas ajustadas en el software que permiten operar el espectro de masas para cada experimento. La **Figura 23** presenta los cromatogramas y espectros de masas por cada valor de temperatura fijado en la fuente de ionización del GC-MS.

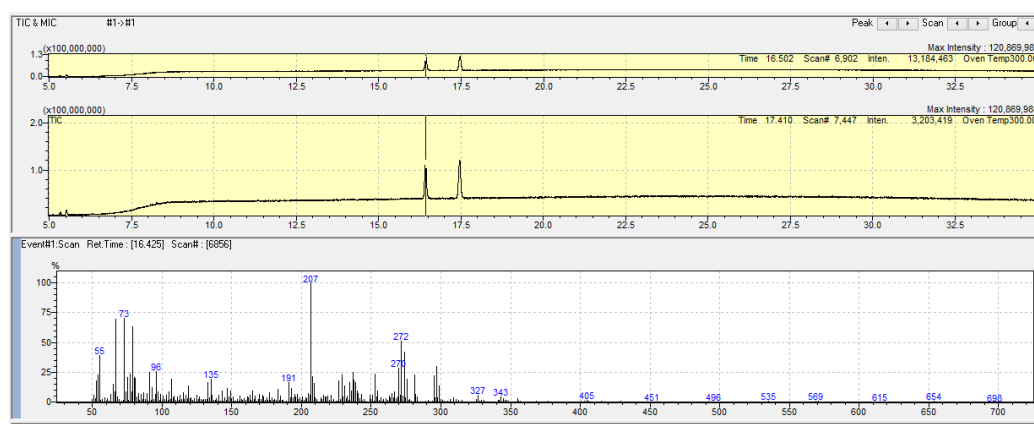


Figura 23 a. Experimento A con una temperatura de 200 °C en la fuente de ionización del GC-MS

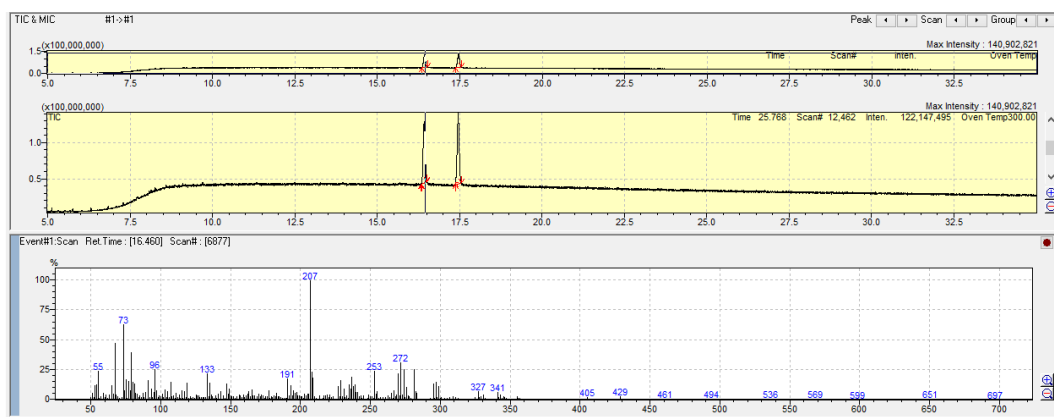


Figura 22 b. Experimento B con una temperatura de 180 °C en la fuente de ionización del GC-MS

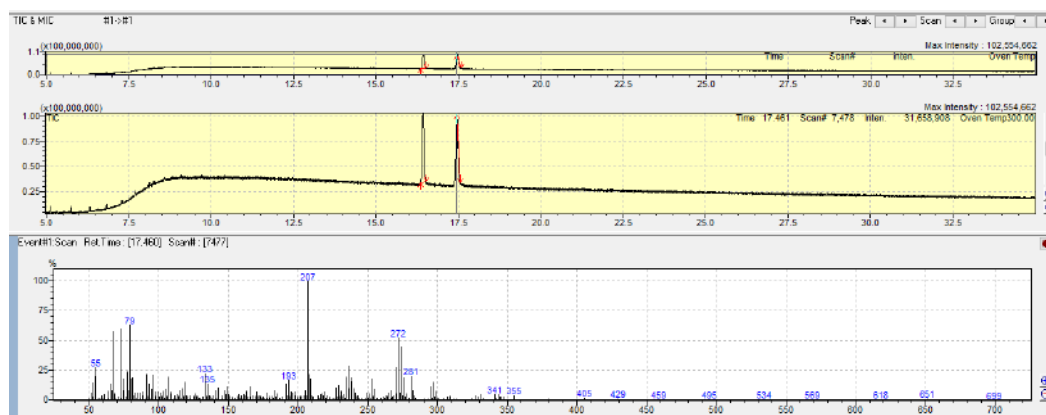


Figura 22 c. Experimento C con una temperatura de 150 °C en la fuente de ionización del GC-MS

Tabla 21. Resultados de la optimización de la temperatura de la fuente de ionización en el GC-MS

Compuesto	t _R (min)	Experimento	Temperatura en la fuente de ionización de GC-MS (°C)	Área Cromatográfica
s-DP	16,535	A	200	315465674
a-DP	17,537			309701668
s-DP	16,433	B	180	364120933
a-DP	17,462			412492163
s-DP	16,429	C	150	272648021
a-DP	17,460			325334669

Los resultados de la Tabla 21 muestran un comportamiento distinto en términos de área cromatográfica para cada valor de temperatura en los tres experimentos (A, B y C).

En la figura 23, se describe gráficamente el comportamiento con relación a la intensidad de la señal obtenida para cada especie de decolorano plus, en función de la temperatura de la fuente de ionización del espectrómetro de masas.

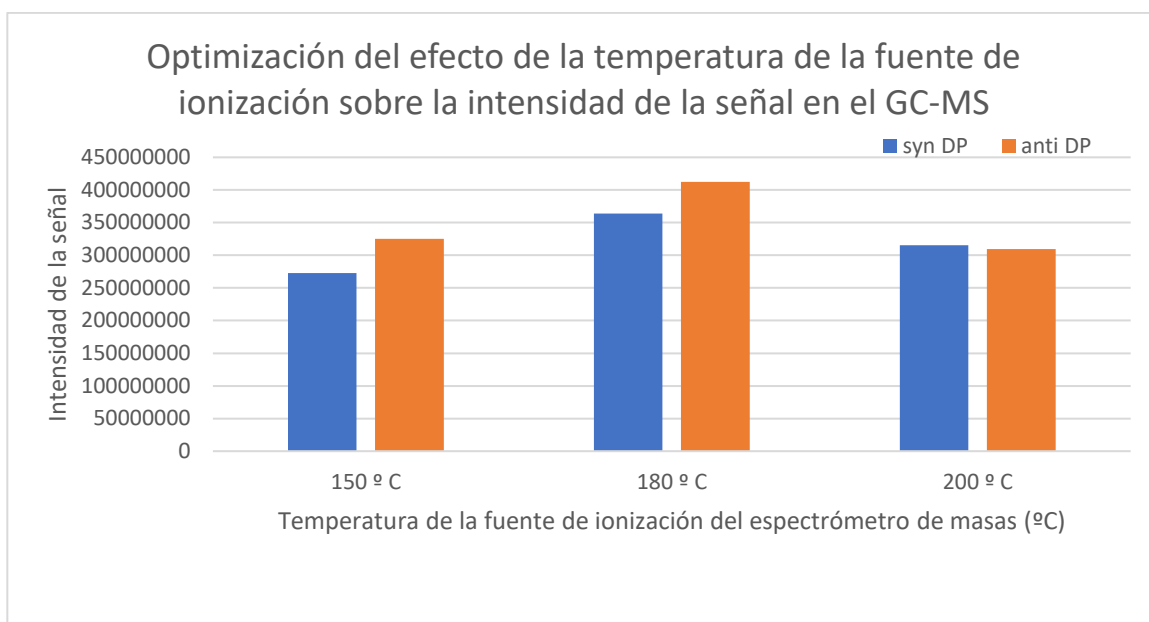


Figura 23. Gráfico de experimentos de optimización de efecto de la temperatura de la fuente de ionización sobre la intensidad de la señal en el GC-MS

Las áreas para el s-DP y el a-DP del experimento B tienen una mayor área cromatográfica a una temperatura de 180 °C, en comparación con los experimentos A y C. Esto permite una mayor sensibilidad analítica, crucial al momento de la aplicación final del método a las muestras. Por lo tanto, este valor de temperatura de 180 °C de la fuente de ionización se seleccionó para realizar las otras pruebas que conforman el desarrollo de la metodología.

4.1.3. SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA EN EL PUERTO DE INYECCIÓN DEL GC-MS

Con una inyección de 1 µL en el modo splitless (sin división) de una mezcla de 5000 ppb de s-DP y a-DP, se realizó la selección de la temperatura en el puerto de inyección, utilizando la temperatura de 180 °C en la fuente de ionización del GC-MS. La **Figura 24** presenta los cromatogramas y espectros de masas obtenidos en esta parte de la investigación.

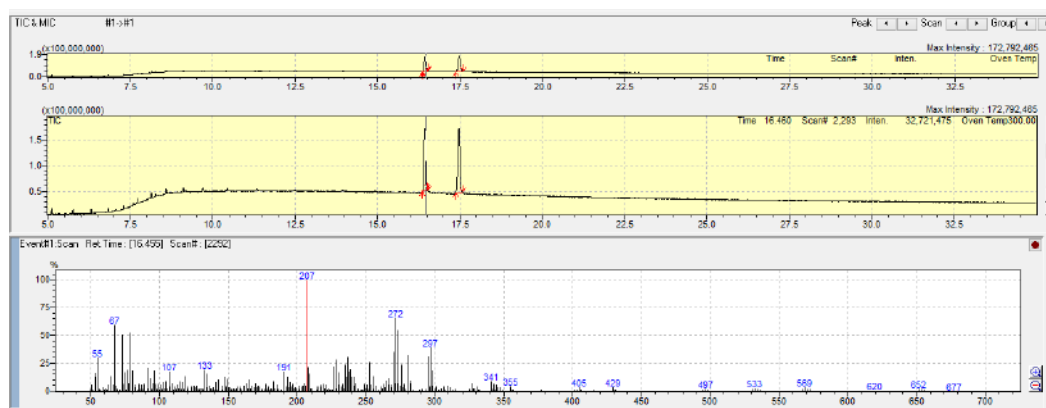


Figura 24 a. Experimento D con una temperatura de 260 °C en el puerto de inyección del GC-MS

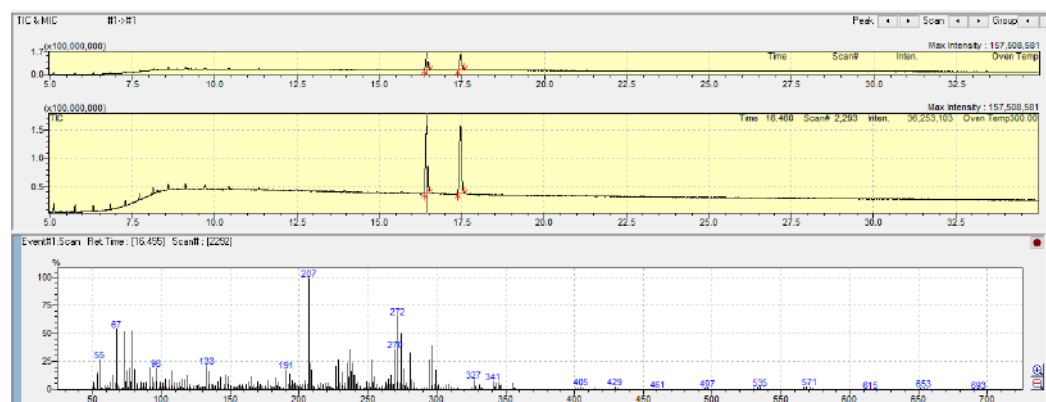


Figura 24 b. Experimento E con una temperatura de 270 °C en el puerto de inyección del GC-MS

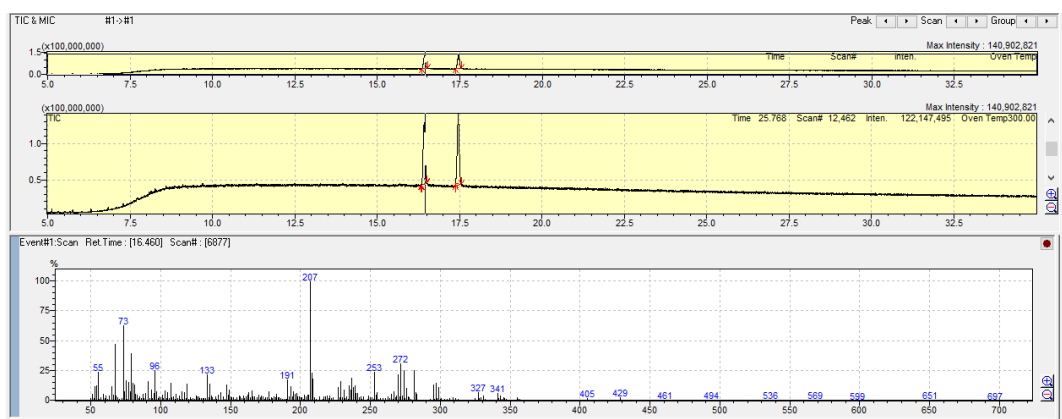


Figura 24 c. Experimento F con una temperatura de 280 °C en el puerto de inyección del GC-MS

La tabla 22 presenta los resultados obtenidos por cada tipo de experimento por integración de cada cromatograma.

Tabla 22. Resultados de optimización de temperatura en el puerto de inyección de GC-MS

Compuesto	t _R (min)	Experimento	Temperatura en el puerto de inyección del GC-MS (°C)	Área Cromatográfica
s-DP	16,441	D	260	496336196
a-DP	17,475			571287997
s-DP	16,434	E	270	476935907
a-DP	17,468			527328798
s-DP	16,433	F	280	366027060
a-DP	17,462			402800269

En la figura 25 se describen gráficamente los resultados de la Tabla 23.

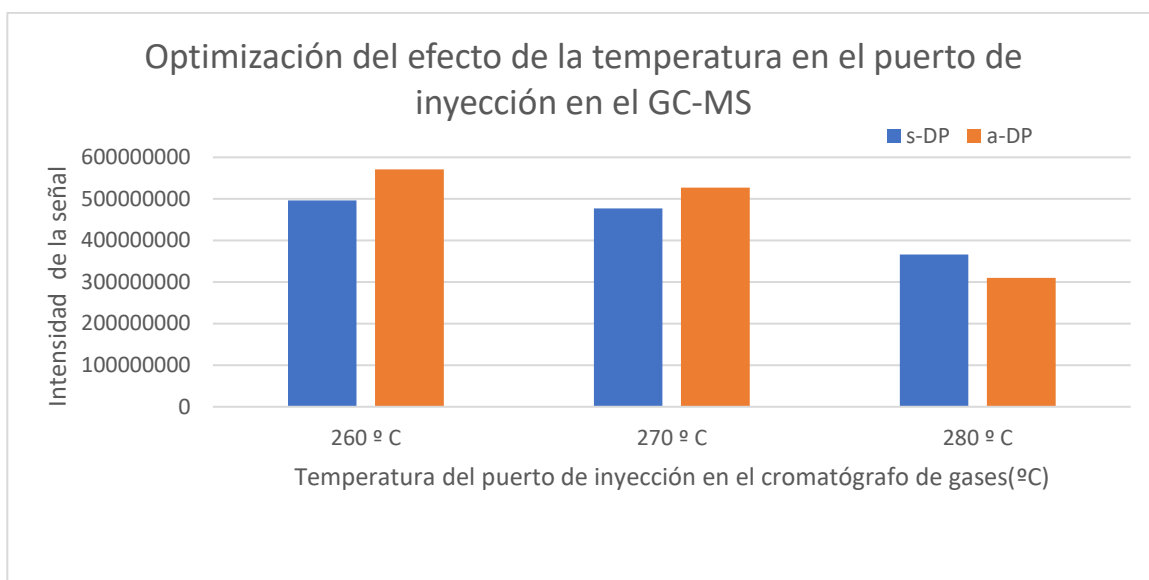


Figura 25. Gráfico de experimentos de optimización de la temperatura del puerto de inyección

La Tabla 22 y la Figura 25 evidencian que en el experimento D, a una temperatura del puerto de inyección de 260 °C, se obtiene una mayor señal analítica en términos del área cromatográfica para ambos analitos, en comparación con las pruebas E y F y considerando que no hubo mayor variabilidad en los tiempos de retención de los dos analitos. Adicionalmente, se puede mencionar que el experimento de optimización de la temperatura de la fuente de ionización mostró tiempos de retención dentro del mismo orden de magnitud que los obtenidos para los ensayos de temperatura del puerto de inyección. Esto confirma que el experimento D es el de mayor sensibilidad para utilización en los experimentos adicionales de optimización instrumental.

4.1.4. SELECCIÓN DE FLUJO DE GAS ACARREADOR EN LA COLUMNA ANALÍTICA DEL CROMATÓGRAFO DE GASES

El flujo de gas acarreador permite conocer la influencia en la separación de los analitos de estudio. Para esta secuencia, inyectamos 1 μL una mezcla de s-DP y a-DP de 500 ppb a una Temperatura de fuente de ionización de 180 $^{\circ}\text{C}$ y una de puerto de inyección de 260 $^{\circ}\text{C}$, en la modalidad de adquisición de datos de SIM en el GC-MS.

La Figura 26 presenta los cromatogramas y espectros de masas por experimento realizado en esta etapa.

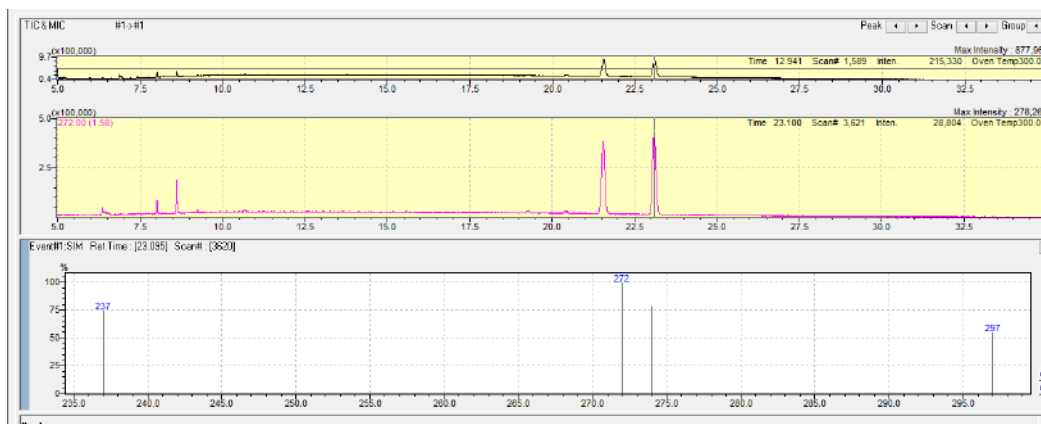


Figura 26 a. Experimento G con un flujo de gas acarreador de 1,00 mL/min

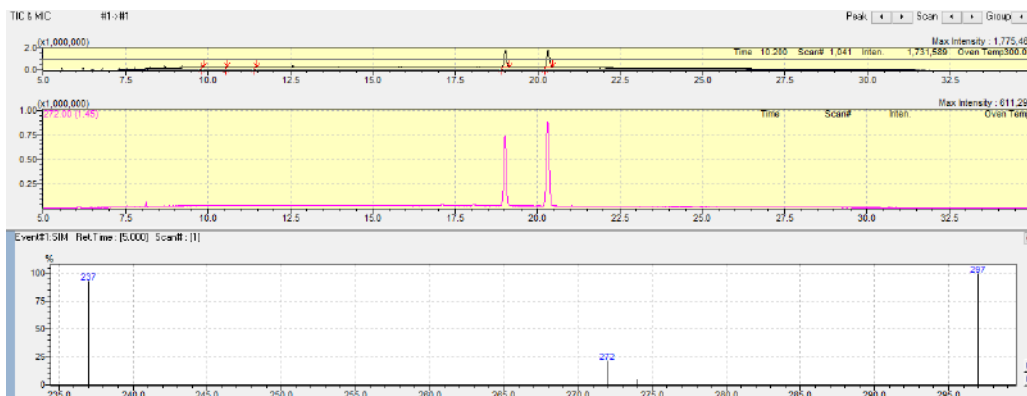


Figura 26 b. Experimento H con un flujo de gas acarreador de 1,50 mL/min

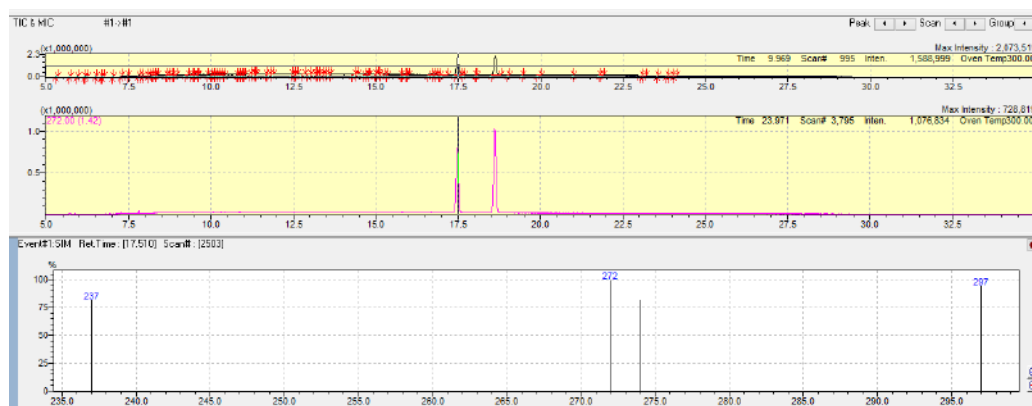


Figura 26 c. Experimento I con un flujo de gas acarreador de 2,00 mL/min



Figura 26 d. Experimento J con un flujo de gas acarreador de 2,50 mL/min

La Tabla 23 contiene las integraciones realizadas en cada cromatograma de los experimentos realizadas en esta sección de la optimización.

Tabla 23. Resultados de optimización de flujo de gas acarreador en el GC-MS

Compuesto	t _R (min)	Experimento	Flujo de gas acarreador en el GC-MS (mL/min)	Área Cromatográfica
s-DP	21,549	G	1.00	7158180
a-DP	23,112			6927227
s-DP	19,023	H	1.50	7444589
a-DP	20,314			8681482
s-DP	17,489	I	2.00	7960461
a-DP	18,625			9290178
s-DP	16,421	J	2.50	4216426
a-DP	17,451			4707756

En la Figura 26 se observa la representación gráfica de los resultados descritos en la Tabla 23.

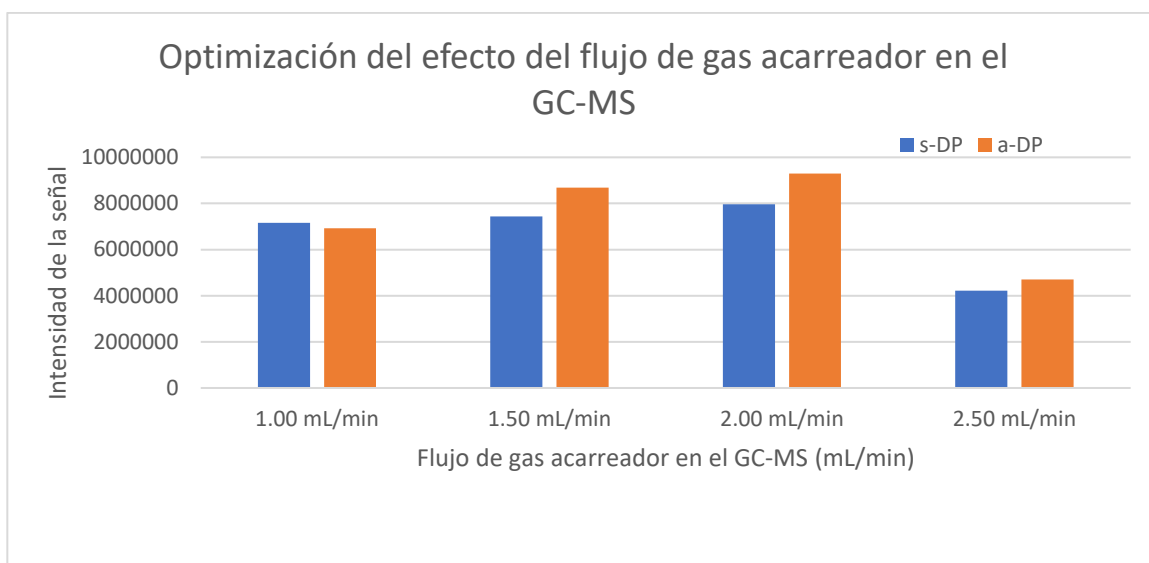


Figura 26. Gráfico de experimentos de la optimización del efecto del flujo de gas acarreador en el GC-MS

Los resultados presentados en la Tabla 23 y en la Figura 26 muestran que el Experimento I a un flujo de 2,00 mL/min se obtuvo mayores áreas cromatográficas que los experimentos G, H y J para s-DP y a-DP. Debido a que el flujo de gas tiene un efecto importante en la resolución cromatográfica, así como en la modificación del tiempo de retención y en la posible coelución de otras sustancias; y al no existir una variación significativa, se seleccionó el experimento a un flujo de gas de 1,50 mL/min.

4.1.5. SELECCIÓN DE RAMPA DE TEMPERATURA EN EL HORNO DEL CROMATÓGRAFO DE GASES

Con el ajuste de la Temperatura de la fuente de ionización, Temperatura de Puerto de Inyección y flujo de gas acarreador, se procedió a optimizar la rampa de temperatura de la columna en el horno de GC-MS. Para esto, se inyectó un 1 μ L de mezcla de 500 ppb de s-DP y a-DP, a una temperatura de fuente de ionización de 180 $^{\circ}$ C, Temperatura de puerto

de inyección de 260 °C, flujo de gas acarreador de 1,50 mL/min y en la modalidad de adquisición de datos de SIM en el GC-MS.

La Figura 27 muestra los cromatogramas y espectros de masa para el ensayo de selección de rampa de temperatura.

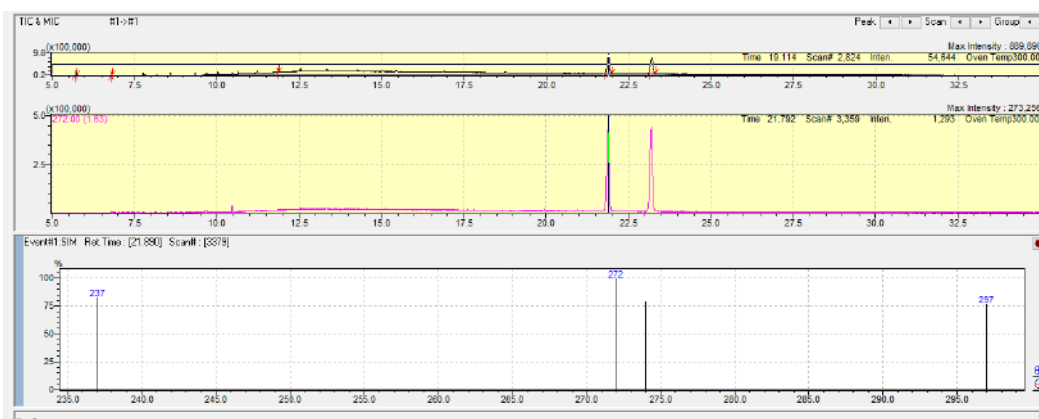


Figura 27 a. Experimento L con una rampa de temperatura de 20 °C/min en el horno de GC-MS.

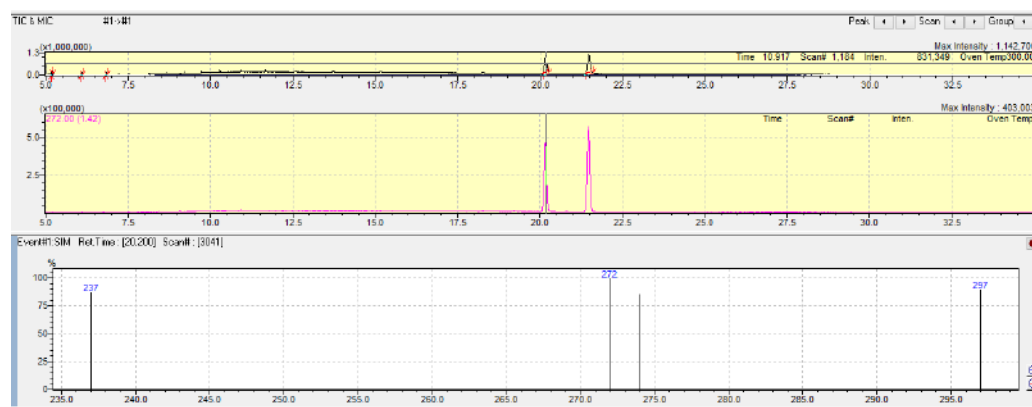


Figura 27 b. Experimento M con una rampa de temperatura de 25 °C/min en el horno de GC-MS.

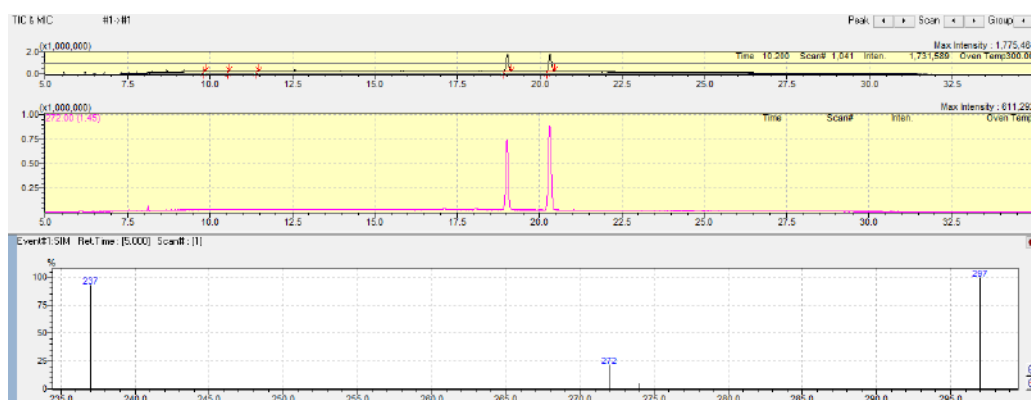


Figura 27 c. Experimento N con una rampa de temperatura de 30 °C/min en el horno de GC-MS.

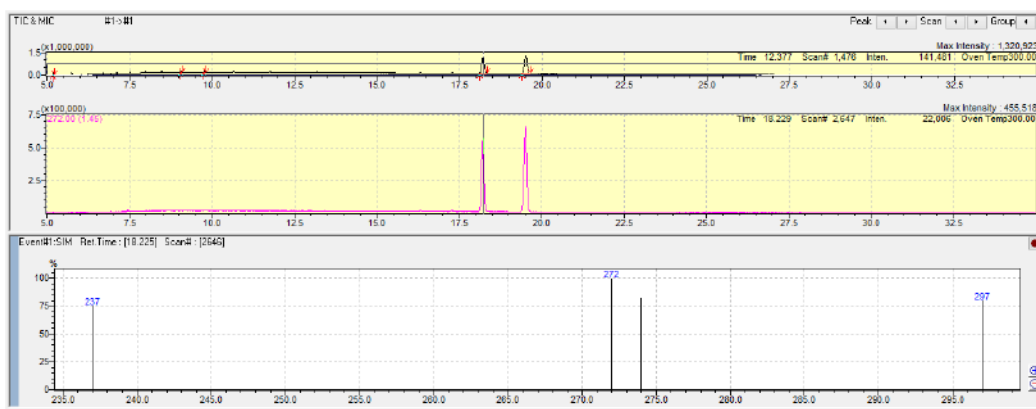


Figura 27 d. Experimento O con una rampa de temperatura de 35 °C/min en el horno de GC-MS.

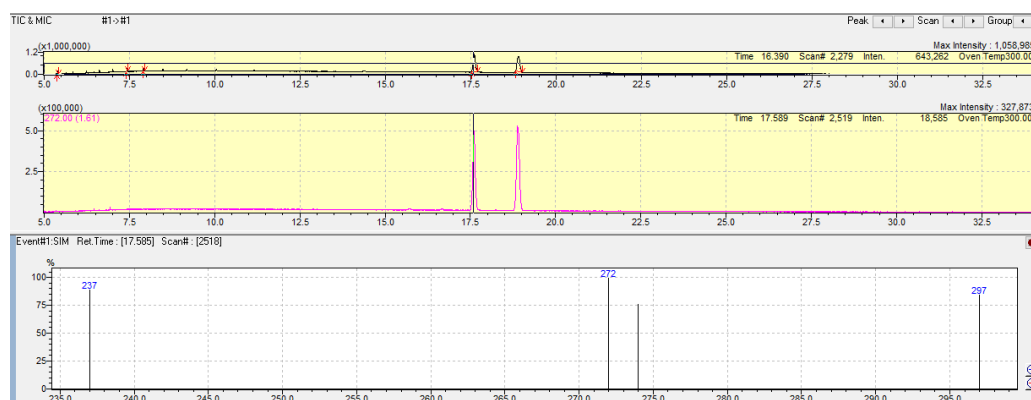


Figura 27 e. Experimento P con una rampa de temperatura de 40 °C/min en el horno de GC-MS.

La Tabla 24 contiene el área cromatográfica, producto de las integraciones realizadas en cada cromatograma de los experimentos de optimización realizados.

Tabla 24. Resultados de optimización del efecto de la rampa de temperatura en el horno del GC-MS

Compuesto	t _R (min)	Experimento	Área Cromatográfica	Rampa de temperatura en el horno del GC-MS (°C/min)	Tiempo de corrida cromatográfica (min)
s-DP	21,877	L	3 583 169	20	39,33
a-DP	23,194		3 764 510		
s-DP	20,166	M	4 749 064	25	37,33
a-DP	21,481		5 104 647		
s-DP	19,023	N	7 444 589	30	36,00
a-DP	20,314		8 681 482		
s-DP	18,223	O	5 859 729	35	35,04
a-DP	19,518		6 541 435		
s-DP	17,613	P	4 126 849	40	34,33
a-DP	18,890		4 314 886		

La Figura 28 muestra los resultados gráficos de la Tabla 24.

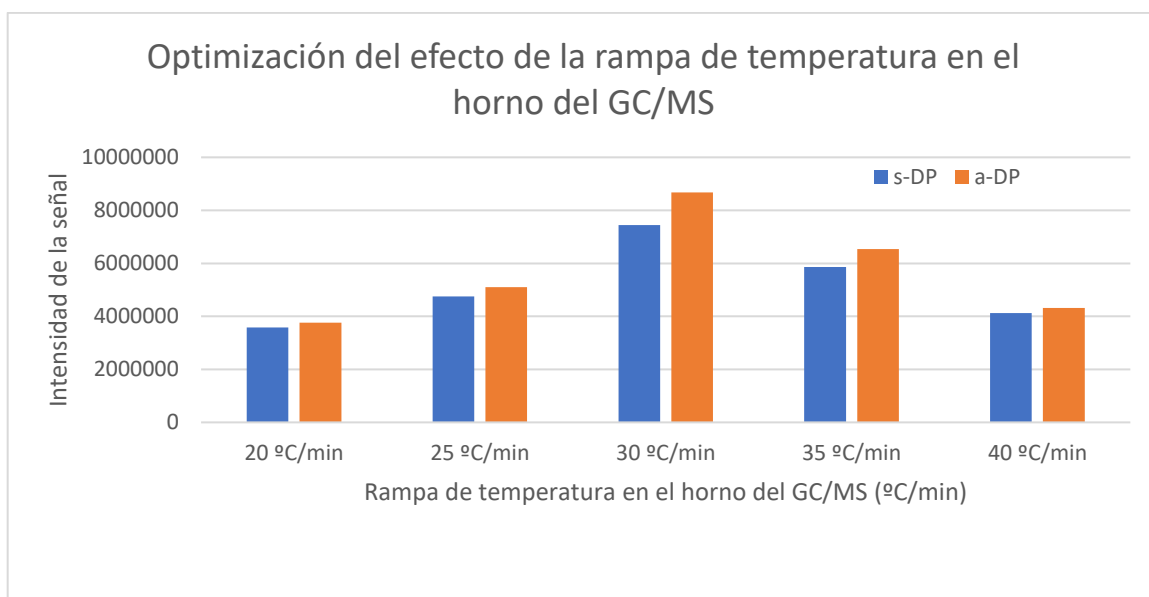


Figura 28. Gráfico de experimentos de optimización de la rampa de temperatura

Como se puede apreciar en la Tabla 24 y en la Figura 28, las áreas cromatográficas para ambos analitos varían en función del aumento de la rampa de temperatura en el horno, modificando con esto, los tiempos de retención y el tiempo total de la cromatografía. Los datos obtenidos en el experimento N, donde se utilizó una rampa de 30 °C/min para s-DP y a-DP, mostraron mayor área cromatográfica que aquellos obtenidos en los ensayos L, M, O y P, lo que permitió fijar la rampa de temperatura adecuada y continuar así con el resto de los experimentos de optimización.

4.1.6. SELECCIÓN DEL TIEMPO DE LA CROMATOGRAFÍA EN EL HORNO DEL GC-MS

Con la optimización previa de la temperatura de la fuente de ionización, la temperatura del puerto de inyección, el flujo de gas acarreador y la rampa de temperatura, se procedió a ajustar el tiempo del análisis cromatográfico en el horno del GC-MS, con la finalidad de

reducir los tiempos totales de la cromatografía y hacer más eficiente el uso de los insumos y recursos disponibles para la investigación.

En esta etapa, se inyectó un 1 μ L de la mezcla de s-DP y a-DP de 500 ppb en ciclohexano, fijando la temperatura de la fuente de ionización en 180 °C, la temperatura del puerto de inyección en 260 °C, el flujo de gas acarreador de 1,50 mL/min, la rampa de temperatura de 30 °C/min y la modalidad de adquisición de datos SIM en el GC-MS.

La Figura 29 muestra los cromatogramas y espectros de masa obtenidos durante los experimentos de optimización del tiempo de residencia en el GC-MS.

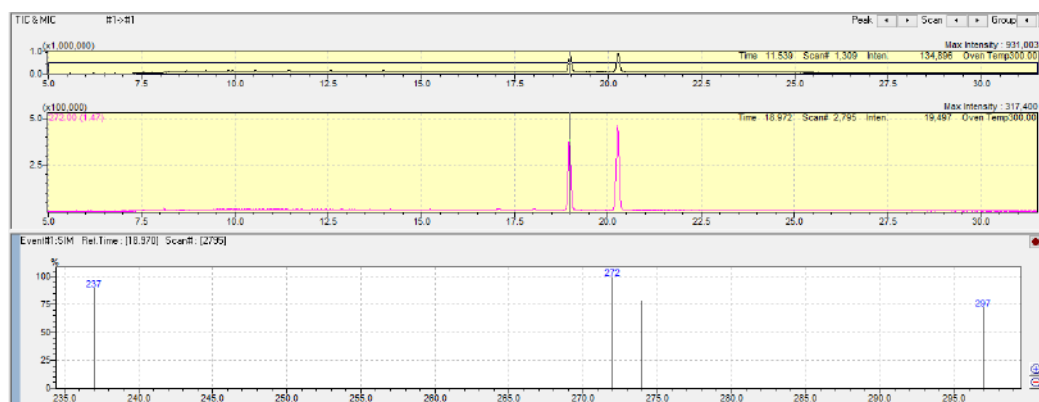


Figura 29 a. Experimento Q con un tiempo de residencia de 25,00 min en la rampa de temperatura del horno de GC-MS.

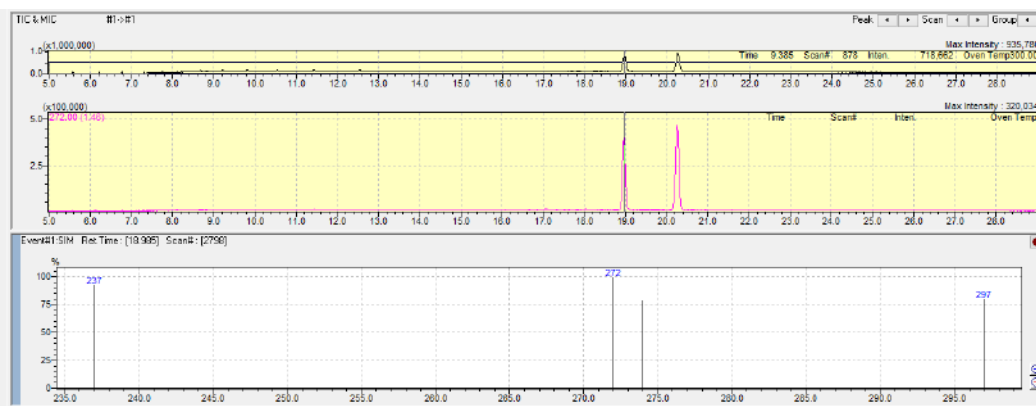


Figura 29 b. Experimento R con un tiempo de residencia de 22,50 min en la rampa de temperatura del horno de GC-MS.

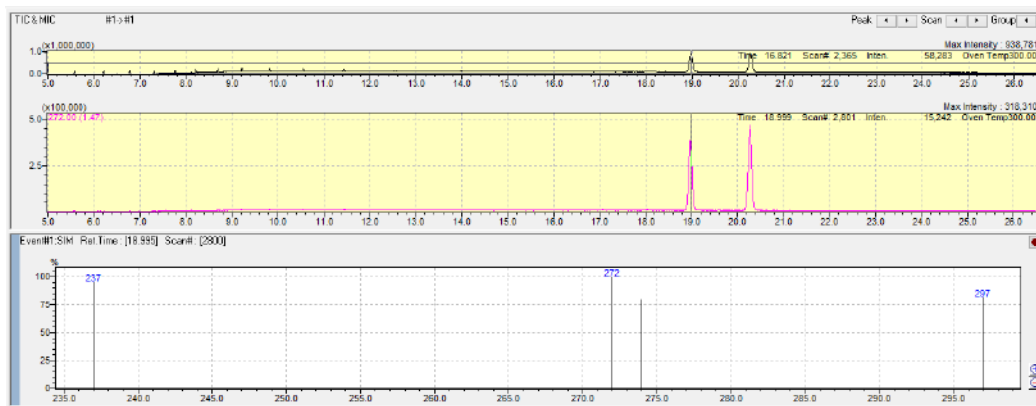


Figura 29 c. Experimento S con un tiempo de residencia de 20,00 min en la rampa de temperatura del horno de GC-MS.

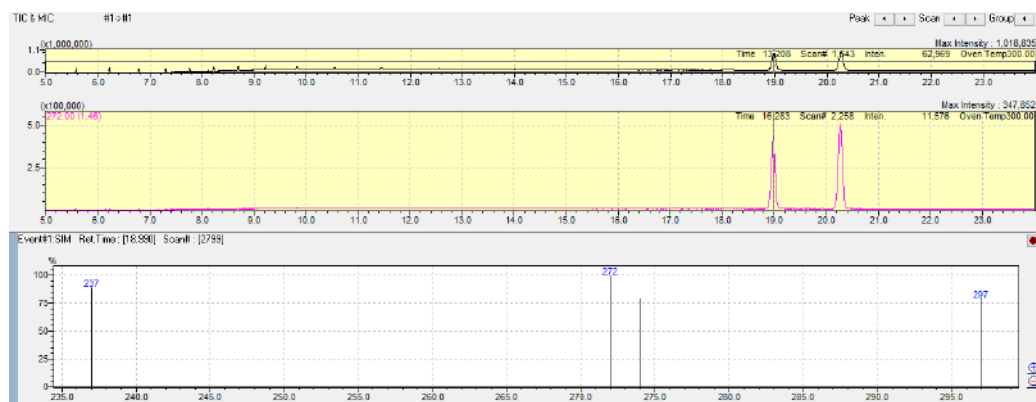


Figura 29 d. Experimento T con un tiempo de residencia de 17,50 min en la rampa de temperatura del horno de GC-MS.

La Tabla 25 resume la información de la integración de las señales de los cromatogramas mostrados en la Figura 29.

Tabla 25. Resultados de la optimización del tiempo de la cromatografía en el horno del GC-MS

Compuesto	t _R (min)	Experimento	Área Cromatográfica	Tiempo de residencia (min)	Tiempo de corrida cromatográfica (min)
s-DP	18,978	Q	3 977 257	25,00	32,67
a-DP	20,257		4 510 211		
s-DP	18,968	R	4 008 059	22,50	30,17
a-DP	20,252		4 526 692		
s-DP	18,972	S	3 586 890	20,00	27,67
a-DP	20,271		4 177 187		
s-DP	18,986	T	4 040 936	17,50	25,17
a-DP	20,262		4 577 614		

La Figura 30 ilustra gráficamente los resultados anotados en la Tabla 25.

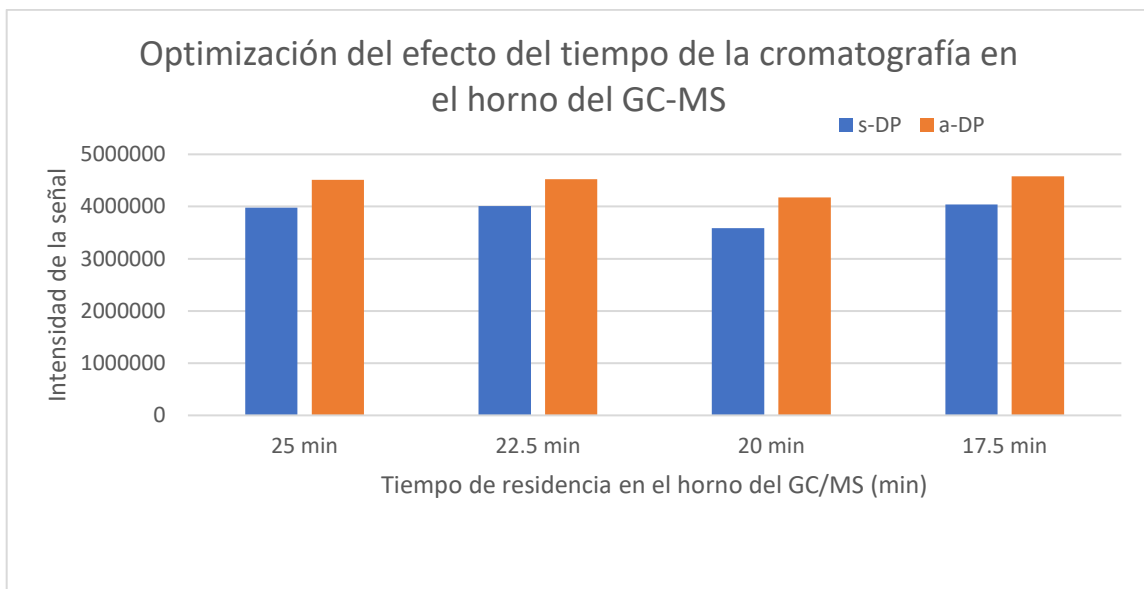


Figura 30. Optimización del efecto del tiempo de la cromatografía en el horno del GC-MS

En la Tabla 25 y la Figura 30 se puede notar visiblemente poca variabilidad de las áreas cromatográficas. No obstante, es destacable la reducción del tiempo de la corrida cromatográfica de 25,00 min a 17,50 min, como se puede apreciar en la Figura 29. Por tal razón, el experimento T (ver figura 29), a pesar de tener un comportamiento prácticamente igual al R (ver figura 29) con tiempos de corrida distintos, se seleccionó como el mejor experimento para utilizarlo en los ensayos finales de optimización instrumental por tener menor tiempo de corrida cromatográfica.

4.1.7. SELECCIÓN DE ESTÁNDAR INTERNO, SUBROGADO Y MÉTODO FINAL INSTRUMENTAL

Para la evaluación de los resultados obtenidos, se incorporó la utilización de PCB-209 como estándar interno y OCN como subrogado. El PCB-209 se empleó para corrección de la señal analítica ocasionada por variaciones instrumentales y la variabilidad de la

inyección. El OCN se utilizó para para monitorear y comprobar la validez de la metodología, desde el punto de vista de la extracción.

Para establecer los parámetros tanto para el estándar interno como para el sustituto, se realizaron los siguientes ensayos: se inyectó 1 μL de PCB-209 de 5 ppm en ciclohexano, fijando la temperatura de la fuente de ionización en 180 $^{\circ}\text{C}$, la temperatura del puerto de inyección en 260 $^{\circ}\text{C}$, flujo de gas acarreador de 1,50 mL/min, una rampa de temperatura de 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y con la modalidad de adquisición de datos de SCAN en el GC-MS, para determinar el tiempo de retención y los iones mayoritarios.

La Figura 31 presenta el cromatograma y espectro de masas de PCB-209.

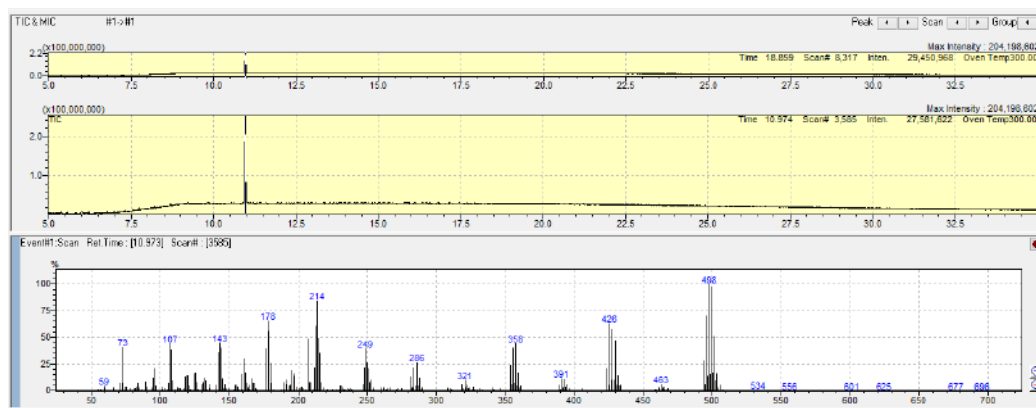


Figura 31. Cromatograma y espectro de masas de PCB-209.

La Tabla 26 contiene la información de los iones seleccionados para los procedimientos posteriores.

Tabla 26. Iones seleccionados para el PCB-209

Compuesto	Tr	Iones seleccionados (m/z)
PCB-209	10,708	356, 428, 498

A partir de la Figura 31 y la Tabla 26, se puede inferir que el PCB-209 al tiempo de retención de 10,708 contiene los iones de interés, donde el pico base o ion mayoritario es el 498 por ser el más abundante. Además, los iones 356 y 428, se escogieron como iones de confirmación de la señal analítica. También se puede indicar que cada espectro tiene un patrón isotópico similar al s-DP y a-DP por ser una sustancia halogenada.

En cuanto, a la optimización para el OCN, de igual manera, 1 μ L de 5000 ppb de OCN, bajo las mismas consideraciones cromatográficas señaladas a inicios del párrafo de este acápite.

La Figura 32 muestra el cromatograma y espectro de masas para el OCN.

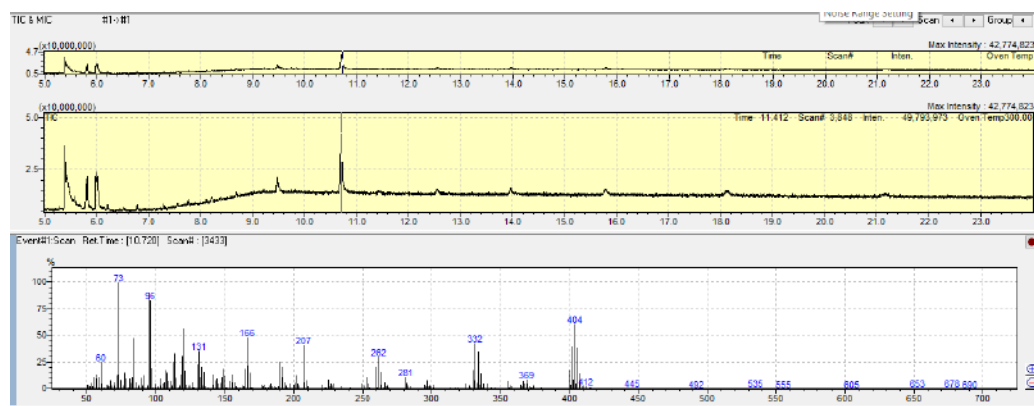


Figura 32. Cromatograma y Espectro de Masas para OCN

La Tabla 27 contiene la información de los iones seleccionados a partir del espectro de masas.

Tabla 27. Información de iones seleccionados para el OCN

Compuesto	Iones seleccionados (m/z)
OCN	404, 332 y 262

La información de la Figura 32 y de la Tabla 27, permite inferir que el OCN tiene como pico base al ion con (m/z) de 404, el cual se empleará como ion de cuantificación ya que tiene mayor abundancia, mientras que los iones con (m/z) de 332 y 262 se utilizarán como iones para la confirmación de la señal analítica.

Finalizada esta etapa, se realizó la inyección de 1 µL de s-DP, a-DP, PCB-209 y OCN de 500 ppb en el GC-MS con el objetivo de conocer el comportamiento cromatográfico de las cuatro sustancias, aplicando la misma metodología instrumental antes detallada, pero en la modalidad SIM.

La Figura 33 muestra el cromatograma con las señales de los cuatro compuestos analizados.

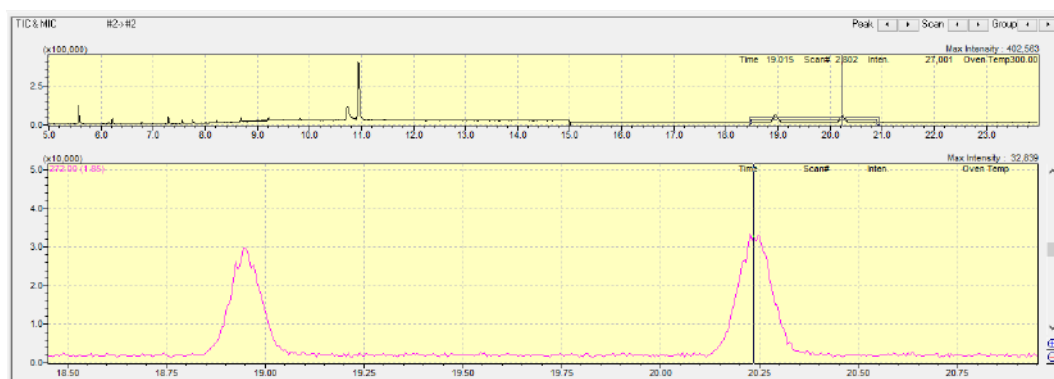


Figura 33. Cromatograma de s-DP, a-DP, PCB-209 y OCN

La Tabla 28 presenta los iones de cuantificación con los tiempos de retención para las cuatro sustancias.

Tabla 28. Tiempos de retención y iones de cuantificación de DPs, OCN y PCB-209.

Compuesto	t_R (min)	Iones de cuantificación (m/z)
OCN	10,708	404
PCB-209	10,940	498

s-DP	18,959	272
a-DP	20,236	272

Como se puede apreciar desde la Figura 33 y la Tabla 28, a partir de la inyección de la mezcla de las cuatro sustancias en dos ventanas se observó que, en la primera, aparecen las señales cromatográficas del OCN y el PCB-209 antes del minuto 15, sin embargo, con una pobre resolución entre las dos bandas, lo que llevó a excluir estos resultados para la continuidad del desarrollo metodológico, además de las limitaciones de tiempo impuestas en el momento para la utilización del GC-MS.

En el caso del s-DP y el a-DP, sin embargo, la situación fue distinta porque ambos compuestos eluyeron a tiempos de retención con una diferencia de 1 min, lo que se traduce en una resolución cromatográfica óptima y adecuada. Con base a estos resultados, resultó conveniente el estándar externo para los experimentos sucesivos de optimización del método analítico.

4.1.8. PARÁMETROS DE CALIDAD

Después del ajuste y optimización de la metodología instrumental, se procedió a realizar un estudio cuantitativo para conocer los parámetros de calidad, en términos de exactitud, precisión, límite de detección instrumental y límite de cuantificación instrumental.

En primera instancia, para evaluar estas características de desempeño analítico, se construyó una curva de calibración para evaluar la linealidad del método. Para esto, se prepararon mix de estándares en 1000 μ L desde 1 ppb hasta 5000 ppb de s-DP y a-DP en Ciclohexano, utilizando como ion de cuantificación, el $m/z = 272$ para ambos DPs.

La Tabla 29 presenta la información producto de la integración de las áreas cromatográficas para la construcción de la curva de calibración de s-DP y a-DP, respectivamente.

Tabla 29. Información de integración de las áreas cromatográficas para la construcción de la curva de calibración de s-DP y a-DP

Concentración de Estándar de s-DP y a-DP (µg/L)	Área (s-DP) m/z=272	Área (a-DP) m/z=272
1	2 951	5 005
5	9 877	16 332
10	13 160	27 278
25	46 840	57 460
50	84 541	108 646
75	96 922	138 587
100	101 036	145 399
500	330 088	470 291
750	1 265 599	2 025 478
1000	1 661 450	2 455 615
2000	5 417 283	9 222 400
3000	2 384 679	3 437 745
5000	17 778 634	28 010 644

A partir de los datos de la integración de las áreas cromatográficas, mostrados en la Tabla 29, se observa una correlación positiva entre la señal cromatográfica y la concentración de los estándares de s-DP y a-DP hasta 2000 ppb. No obstante, a niveles por encima de los 2000 ppb se pierde la linealidad por saturación del detector en el GC-MS. En la Figura 34 se ilustran las curvas de calibración inicial para los dos isómeros de los DP.

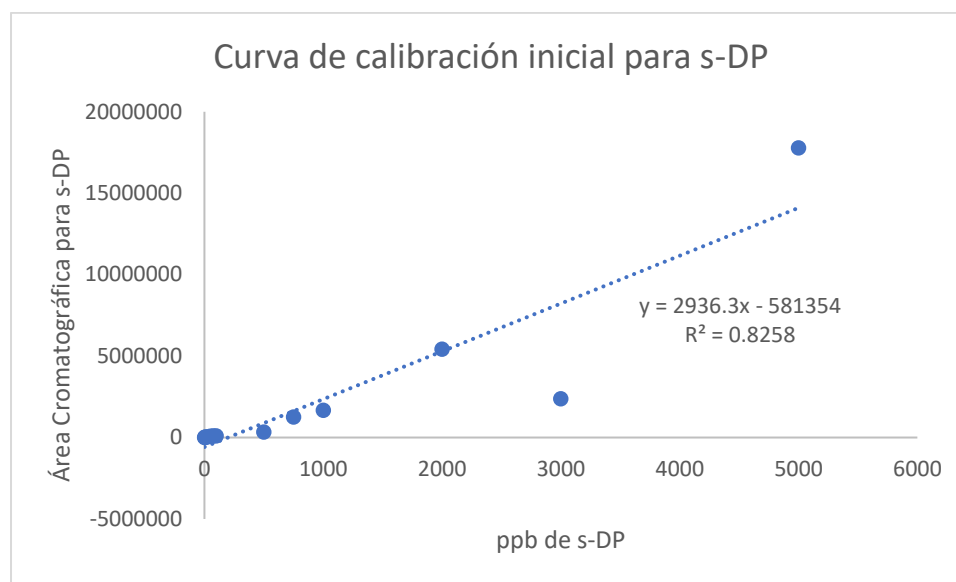


Figura 34 a. Curva de calibración inicial para s-DP

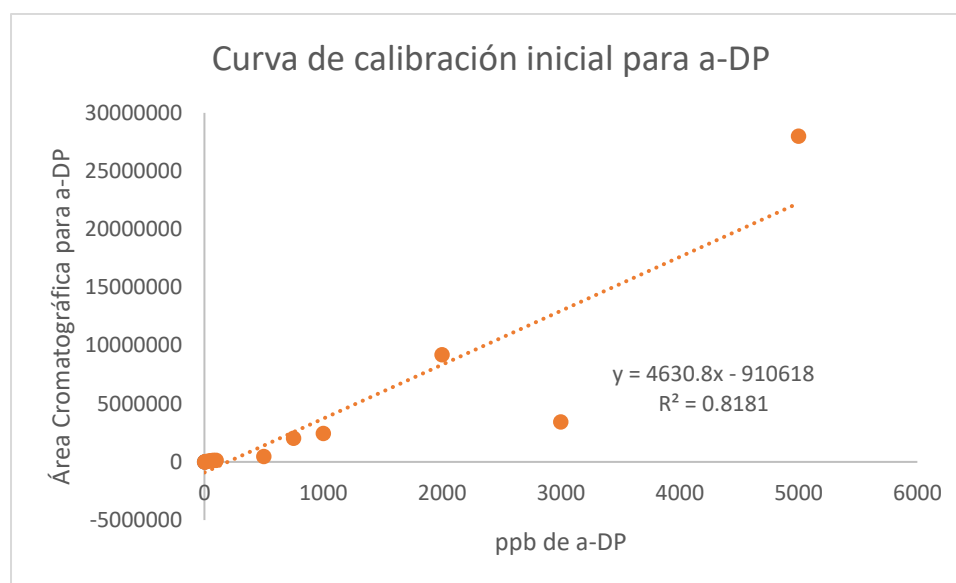


Figura 34 b. Curva de calibración inicial para a-DP

Las curvas de calibración de la Figura 34 corroboran la pérdida de linealidad, a partir de los 3000 ppb para el s-DP y el a-DP. Esta situación puede deberse a saturaciones en el sistema de detección del GC-MS, lo cual puede provocar la pérdida en la correspondencia de linealidad entre la variable dependiente e independiente en la recta analítica.

Por tal razón, se estableció un intervalo de linealidad de 25 ppb a 1000 ppb, para la estimación de los parámetros de calidad del método analítico en términos de precisión y exactitud.

La Tabla 30 contiene la información de la integración de las áreas para la construcción una nueva curva de calibración para el s-DP y a-DP, en función a los resultados iniciales obtenidos.

Tabla 30. Integración de las áreas cromatográficas de s-DP y a-DP para la construcción de curvas de calibración

Concentración de Estándar de s-DP y a-DP (µg/L)	Área (s-DP) m/z=272	Área (a-DP) m/z=272
25	1 003	1 740
50	2 765	2 947
75	4 624	4 328
100	4 781	5 401
200	8 366	8 800
300	15 826	16 204
500	24 152	29 009
1000	52 612	70 725

Con los datos de la Tabla 30 se evidencia una correlación lineal positiva entre la concentración y las áreas cromatográficas de s-DP y a-DP. Para confirmar este supuesto, en la Figura 35 se muestran las curvas de calibración para s-DP y a-DP, respectivamente.

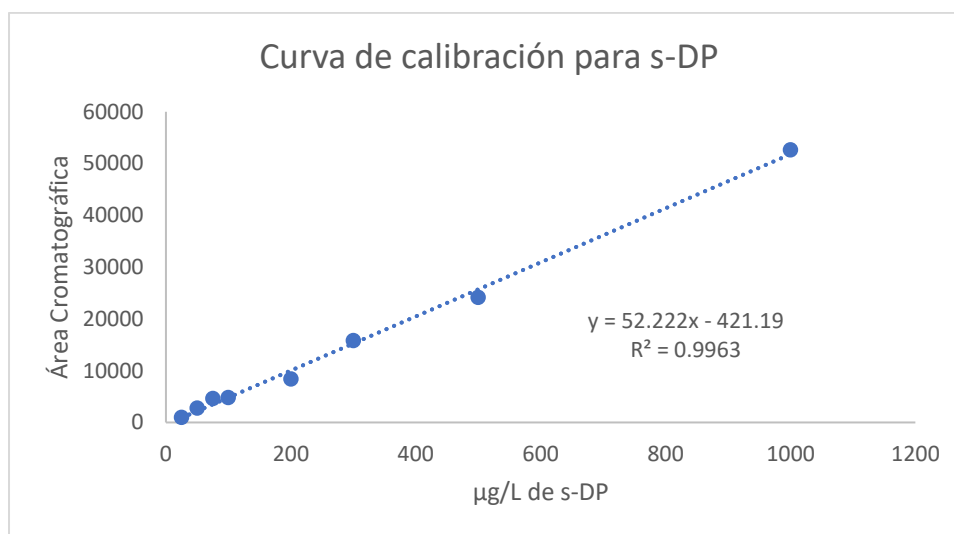


Figura 35 a. Curva de calibración para s-DP

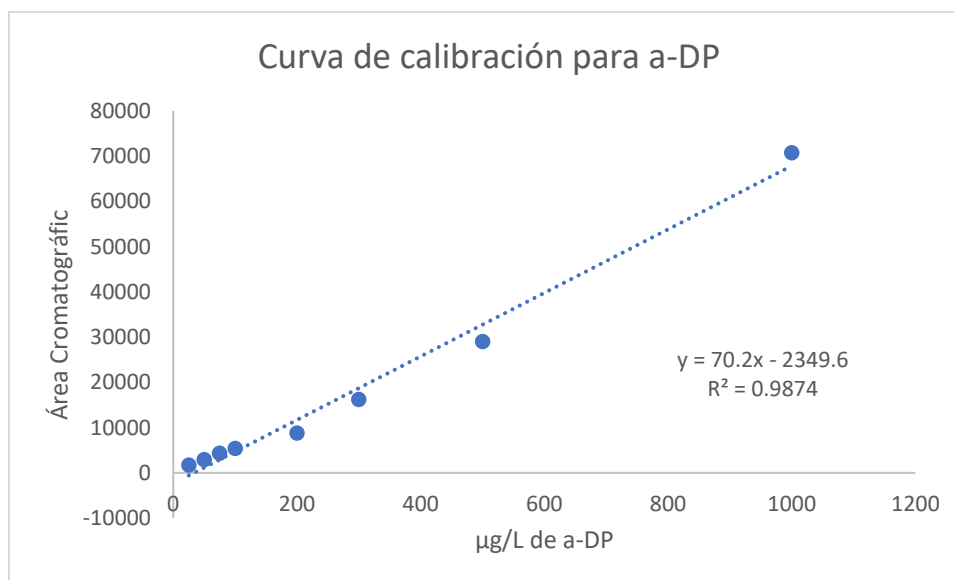


Figura 35 b. Curva de calibración para a-DP

Con la preparación de las curvas de calibración mostradas en las Figuras 36 a y 36 b, se prosiguió a la estimación de las figuras de mérito con sus correspondientes parámetros de calidad de ambos analitos.

La Tabla 31 presenta las variables estadísticas obtenidas para el s-DP y a-DP.

Tabla 31. Figuras de mérito y parámetros de calidad para s-DP y a-DP.

Analito	Ecuación de la recta	r	R ²	Intervalo de concentración (µg/L)	LD (µg/L)	LC (µg/L)	CV	% R
s-DP	Y = 52,2x – 421.19	0.998	0.996	25-1000	5	25	9,28	96,22
a-DP	Y = 70,2x - 2349.6	0.994	0.987	25-1000	5	25	6,58	89,57

Las figuras de mérito resumidas en la Tabla 31 se puede señalar que la linealidad para ambos analitos es aceptable, con $r > 0,99$, con una correspondencia ligeramente mejor para el s-DP. La concentración mínima detectable y cuantificable, en términos de LD y LC para el s-DP y a-DP fue de 5 y 25 µg/L, respectivamente. En cuanto a la evaluación de la precisión y exactitud (n=3) en términos de repetibilidad, utilizando una solución de s-DP y a-DP de 500 ppb, los datos obtenidos para ambos analitos mostrando un coeficiente de variación por debajo de 20 %, lo que representa una dispersión cónsona al desarrollo de metodologías analíticas por GC-MS. En cuanto a la veracidad, se utilizó el % R como criterio analítico y ambos analitos mantuvieron una concordancia entre el valor promedio obtenido y el valor de referencia, con resultados de porcentaje de recuperación en el rango de 70 % - 120 %, lo que indica una veracidad instrumental global buena y adecuada, de acuerdo con lo que indica la literatura de referencia (Rambla-Alegre et al., 2012).

4.2. OPTIMIZACIÓN DE LA LIMPIEZA EN COLUMNA

Después de haber logrado las condiciones de optimización instrumental para el estudio de s-DP y a-DP, se pasó a la etapa de optimización de la limpieza en columna, para lo cual se

realizó una preparación de cuatro columnas de vidrio, donde la primera funcionó como blanco para garantizar la calidad interna del desarrollo metodológico, empleando una configuración de adsorbentes como la mostrada en la Figura 19 de la sección 3.8 y como eluyente una mezcla de hexano-diclorometano 70:30, con una fortificación de 1 mL de ambos analitos a una concentración de 500 ppb.

Los resultados obtenidos en esta etapa de la limpieza en columna se presentan en la Tabla 34.

Tabla 34. Áreas de s-DP y a-DP producto de la optimización de la limpieza en columna

Compuesto	Número de elución de columna	Tr	Área (m/z= 272)
s-DP	E21	18,909	23 221
a-DP		20,185	28 704
s-DP	E31	18,905	13 750
a-DP		20,176	17 055
s-DP	E41	18,909	5 567
a-DP		20,175	6 937

En función de los resultados mostrados en la Tabla 34, se puede indicar, desde un punto de vista analítico semicuantitativo, que en los experimentos de optimización de la limpieza de la columna se logró eluir el s-DP y el a-DP en las tres columnas preparadas para tal fin, con tiempos de retención pocos dispersos y precisos. Sin embargo, se logra apreciar una oscilación entre los resultados de las áreas cromatográficas integradas de las tres columnas, que puede obedecer al empaquetamiento de las columnas y a la aparición de caminos preferenciales en el momento de la elución. No obstante, la finalidad de esta etapa era

verificar la funcionalidad de la columna para la elución de los analitos, lo cual se logró y permitió continuar con las fases de optimización y validación metodológica.

4.3. OPTIMIZACIÓN DE LA EXTRACCIÓN

Con la obtención de los resultados en los experimentos de elución de la columna, se procedió a la etapa de la optimización de la extracción, para lo cual se aplicó la extracción ultrasónica por sonda, lo que garantiza la eficiencia y confiabilidad de los resultados analíticos (Tadeo et al., 2010).

La Extracción Ultrasónica por Sonda depende de forma general de los parámetros de tipo de solvente, volumen de solvente, tiempo de extracción y potencia de extracción.

En general, la extracción ultrasónica por sonda depende, de forma general, del tipo de solvente, volumen de solvente de extracción, tiempo de extracción y potencia de extracción (Albero, Tadeo, & Pérez, 2019). Junto con estas variables, también se optimizó el tipo de muestra blanco a trabajar, como material de partida, 10 g de muestra blanco de sedimento con una fortificación de 1 mL de s-DP y a-DP de 500 ppb en acetona y un volumen de inyección de 1 μ L en el GC-MS, tal como se describió en la sección 4.1.

4.3.1. TIPO DE MUESTRA

La selección del tipo de muestra cuando se trabaja con matrices sólidas es fundamental para la eficiencia de la extracción. En este sentido, se utilizaron dos cápsulas independientes, pesándose en la primera 10 g de muestra blanco de sedimento con 10 g de sulfato de sodio anhidro más 1 mL de la mezcla de s-DP y a-DP de 500 ppb. En la segunda

cápsula, se pesó 10 g de muestra blanco-secada a 105 °C en un horno de convección más 1 mL de la mezcla de s-DP y a-DP de 500 ppb.

El proceso de la extracción de las muestras aparece detallado en la sección 3.9.1. La Tabla 35 presenta los resultados de la selección del tipo de muestra, considerando las áreas cromatográficas de los analitos en estudio.

Tabla 35. Resultados de selección de tipo de muestra

Analito	Tipo de Muestra	Área Cromatográfica (m/z= 272)
s-DP	Tratada térmicamente a 105 °C (MST)	53 777
a-DP		69 010
s-DP	Tratada con Sulfato de Sodio (MSH)	18 240
a-DP		21 583

A partir de los resultados de la Tabla 35, se preparó la gráfica presentada en la Figura 36.

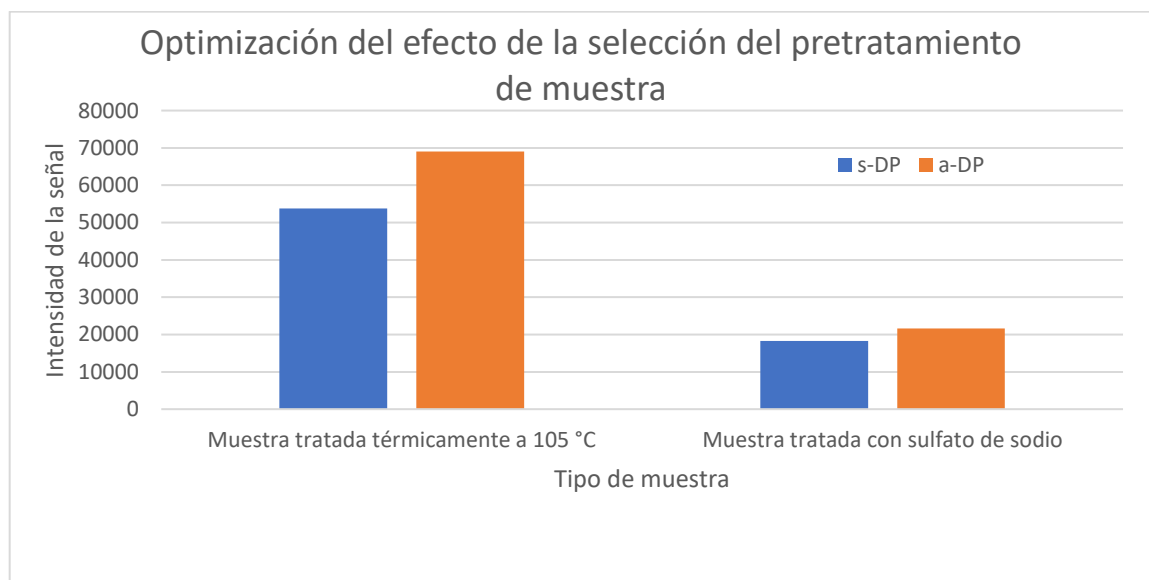


Figura 36. Selección de Tipo de Muestra de Trabajo. Condiciones experimentales de extracción: 10 g de muestra con fortificación de mix de 500 pbb de s-DP y a-DP, 25 mL de HX-DCM 50:50, 5 min de extracción y 50 % de potencia de extracción.

Como se puede ver en la Figura 36, existe una mayor área cromatográfica para ambos isómeros se obtiene cuando la muestra se trata térmicamente. Esto puede obedecer a que la temperatura utilizada durante el secado elimina algunas sustancias interferentes en el proceso que pueden causar resultados erróneos al momento de la aplicación del método optimizado final a las muestras reales, a diferencia de la muestra húmeda tratada con sulfato de sodio anhidro, que no brinda los mejores rendimientos analíticos. En virtud de este comportamiento, la muestra tratada térmicamente se utilizó para los experimentos adicionales de optimización de la extracción.

4.3.2. SELECCIÓN DE SOLVENTES DE EXTRACCIÓN

Luego de la selección de la muestra blanco de sedimento tratada térmicamente, se prosiguió a probar el mejor sistema de solventes para la extracción del analito. Los solventes que se utilizaron consistieron en una mezcla binaria de hexano-diclorometano, acetona-diclorometano y acetona-hexano. La Tabla 36 presenta los resultados alcanzados durante el desarrollo de estos experimentos.

Tabla 36. Resultados de los experimentos para la selección de los solventes de extracción

Analito	t _R (min)	Solventes de extracción	Área Cromatográfica (m/z= 272)
s-DP	18,870	HX-DCM	53 777
a-DP	20,147		69 010
s-DP	18,884	ACE-DCM	15 943

a-DP	20,156		19 403
s-DP	18,855	ACE-HX	14 574
a-DP	20,130		16 040

La Figura 37 ilustra los resultados que aparecen en la Tabla 36 con la gráfica correspondiente.

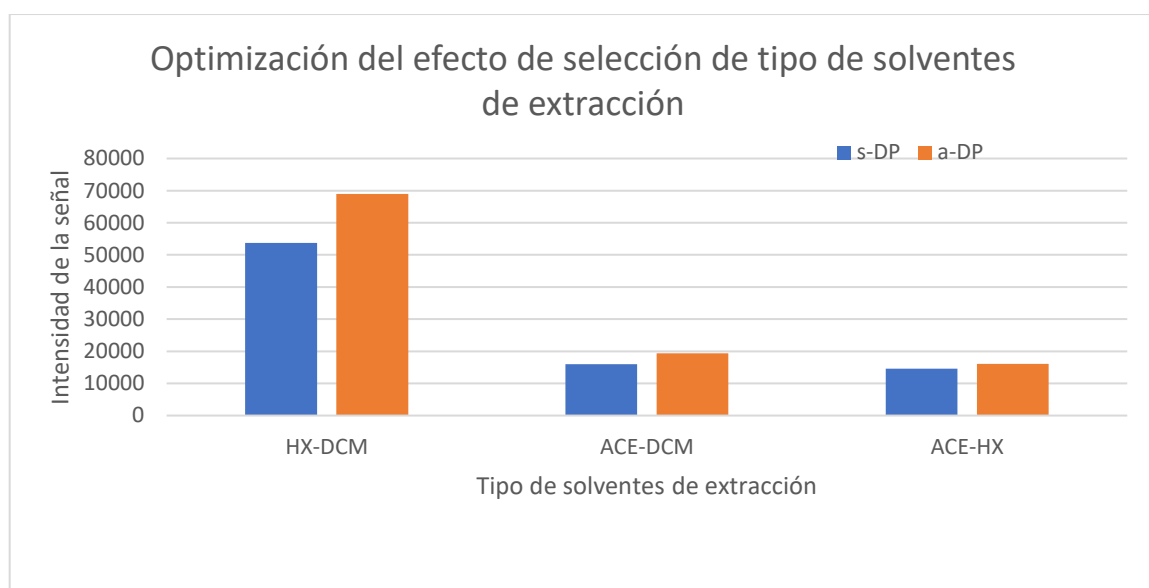


Figura 37. Selección de tipo de solventes de extracción. Condiciones experimentales de extracción: 10,0000 g de muestra tratada térmicamente y fortificada con mix de s-DP y a-DP de 500 ppb, 25 mL de volumen de disolvente, 5 min de tiempo de extracción y 50 % de potencia de extracción

Sobre la base de la Figura 37, los solventes HX: DCM 1:1 produce mejores rendimientos para ambos analitos, en comparación con los otros sistemas de extracción. Esto puede atribuirse a la diferencia de polaridad del hexano y diclorometano, que ofrece un adecuado aislamiento de los analitos estudiados. Por esta razón, los solventes hexano-diclorometano se estableció para los subsecuentes experimentos de extracción.

4.3.3. PROPORCIÓN DE SOLVENTE

Luego de la selección de los experimentos de mejor sistema de solvente, se continuó con la etapa de escogencia de proporción de solvente. En esta fase, se probaron distintas proporciones, cuya información y resultados se muestran en la Tabla 37.

Tabla 37. Resultados de experimentos de selección de proporción de solvente.

Analito	t _R (min)	Proporción de solvente	Área Cromatográfica (m/z= 272)
s-DP	18,849	Hx-DCM 50:50	10 720
a-DP	20,131		13 091
s-DP	18,870	Hx-DCM 60:40	6 980
a-DP	20,143		8 204
s-DP	18,860	Hx-DCM 70:30	8 291
a-DP	20,135		9 524
s-DP	18,854	Hx-DCM 80:20	4 194
a-DP	20,136		8 545

Con base en los resultados de la Tabla 37, en la Figura 38 se ilustran gráficamente los datos correspondientes.

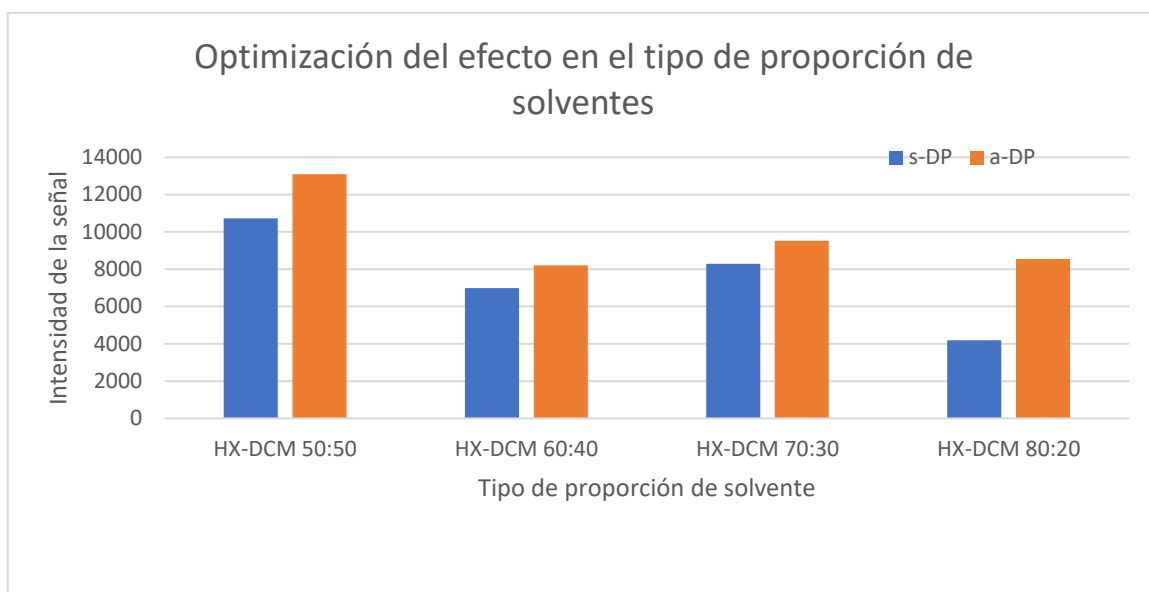


Figura 38. Selección de tipo de proporción de solventes. Condiciones de extracción: 10,0000 g de muestra tratada térmicamente y fortificada con s-DP y a-DP, 25 mL de HX: DCM, 5 min de tiempo de extracción y 50 % de potencia de extracción

Como puede observarse en la Figura 38, existe un mayor grado de eficiencia de extracción para la proporción de 50:50 de HX-DCM. Esto se atribuye a que la polaridad intermedia del sistema de solvente de HX-DCM ofrece una extracción más eficiente de los analitos, traducido en un mejor aislamiento del s-DP y a-DP en la matriz blanco, a diferencia de las otras proporciones utilizadas, donde se obtuvieron valores de áreas cromatográficas más bajas. Por ende, el sistema de solventes de HX-DCM en una proporción de 50:50 se configuró para los experimentos adicionales del desarrollo metodológico.

4.3.4. POTENCIA DE LA EXTRACCIÓN

La extracción ultrasónica por sonda depende de la potencia aplicada al sistema bajo estudio (Albero et al., 2019). Por tal razón, luego de seleccionar la mejor proporción de

solventes, se procedió a realizar 6 tipos de experimentos, donde se modifica la potencia de extracción aplicada, tal como se describe en la tabla 38.

Tabla 38. Resultados de experimentos de Potencia de Extracción

Analito	t_R (min)	Potencia de Extracción	Área Cromatográfica (m/z=272)
s-DP	18,849	50 %	10 720
a-DP	20,131		13 091
s-DP	18,866	60 %	12 421
a-DP	20,151		14 276
s-DP	18,861	70 %	8 579
a-DP	20,118		8 781
s-DP	18,872	80 %	6 673
a-DP	20,154		6 513
s-DP	18,859	90 %	12 015
a-DP	20,140		15 256
s-DP	18,869	100 %	4 580
a-DP	20,141		5 421

Con los datos de la Tabla 38 se preparó la gráfica de la Figura 39 para la visualización de la información.

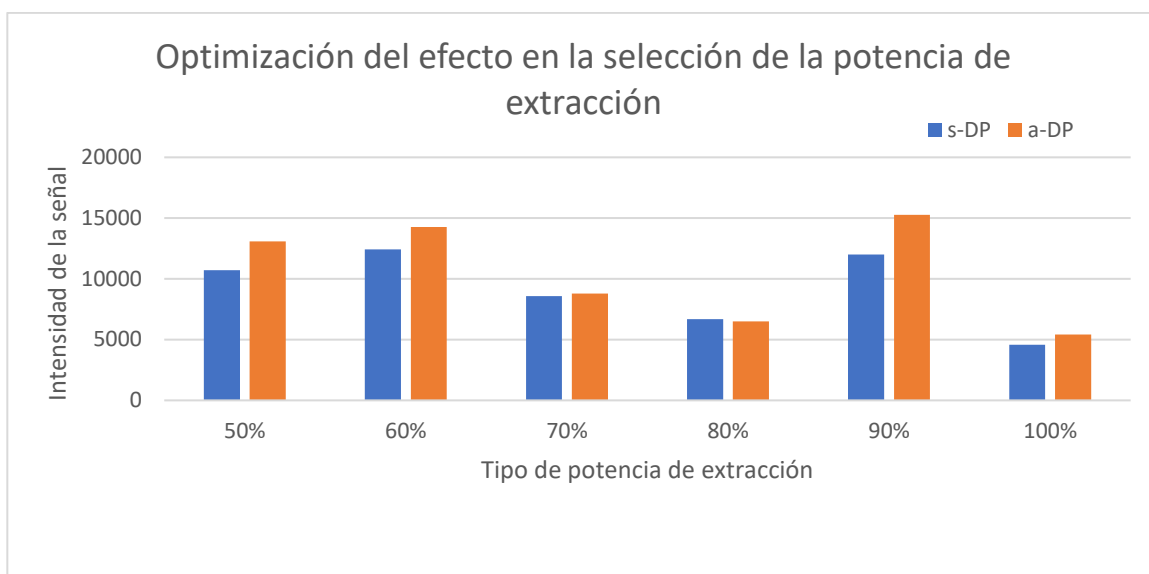


Figura 39. Selección de la potencia de extracción. Condiciones de extracción: 10,000 g de muestra tratada térmicamente y fortificada con s-DP y a-DP, 25 mL de HX: DCM 50:50 y 5 min de tiempo de extracción

Como puede verse en la Figura 39, no existe un patrón de correlación conforme se aumenta la potencia de extracción ultrasónica dentro de los rangos seleccionados en los diferentes ensayos. Sin embargo, los experimentos al 50 %, 60 % y 90 % de potencia mantienen un perfil similar de eficiencia de extracción para ambos analitos. No obstante, por temas de seguridad auditiva y confort para el operario, una potencia baja es la más recomendable.

Igualmente, a mayor potencia de extracción se da un proceso de desgaste en la sonda ultrasónica, lo que incidiría en la obtención de resultados analíticos con poca fiabilidad y reproducibilidad y repercutiría en la disminución del tiempo de vida de este necesario aditamento en esta técnica de extracción.

Por consiguiente, se seleccionó una potencia de 50 % de extracción para los experimentos subsecuentes de optimización del método.

4.3.5. TIEMPO DE LA EXTRACCIÓN

Seleccionada la potencia de extracción, se prosiguió con los experimentos para determinar el tiempo de extracción. En la Tabla 39 se describen los resultados de 2 experimentos que se realizaron, con tiempos de 2 min y 5 min, respectivamente.

Tabla 39. Resultados de los experimentos para determinar el tiempo de extracción

Analito	t_R (min)	Tiempo de extracción	Área cromatográfica (m/z= 272)
s-DP	18,876	2 min	5 877
a-DP	20,115		6 696
s-DP	18,834	5 min	11 484
a-DP	20,101		16 493

La Figura 40 ilustra gráficamente los resultados presentados en la Tabla 39.

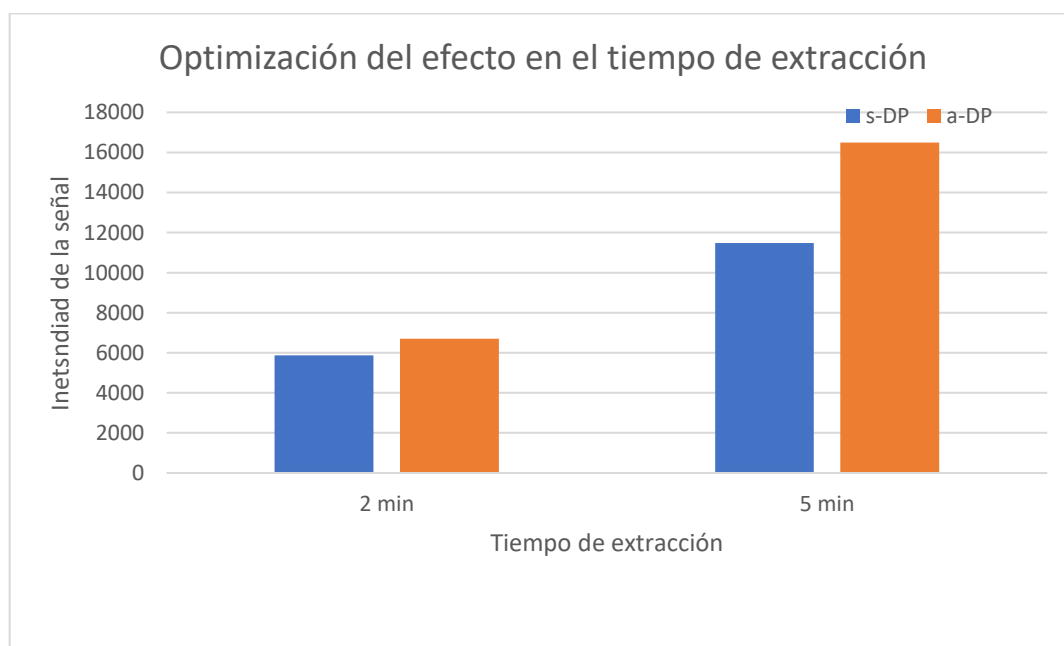


Figura 40. Selección de Tiempo de Extracción. Condiciones de extracción: 10,0000 g de muestra tratada térmicamente y fortificada con s-DP y a-DP, 25 mL de HX: DCM 50:50 y 50 % de potencia de extracción.

Como se puede visualizar en la Figura 40, 2 min de extracción presentó rendimientos menores para ambos analitos a diferencia del tiempo de 5 min, donde se exhibe mejores resultados, debido a que un mayor grado de contacto entre el sistema de solvente HX:DCM y la matriz blanco fortificado. Por tal motivo, se fijó en 5 min el tiempo de extracción para la etapa final de optimización.

4.3.6. VOLUMEN DE LA EXTRACCIÓN

Luego de la selección del mejor tiempo de extracción en el proceso de la optimización de la metodología, se procedió al desarrollo de los experimentos del volumen adecuado de extracción.

La tabla 40 muestra los resultados obtenidos en esta etapa del desarrollo del estudio, donde se seleccionaron volúmenes de extracción de 25 mL, 50 mL y 75 mL.

Tabla 40. Resultados de los experimentos para determinar el volumen de extracción.

Analito	t_R (min)	Volumen de extracción (mL)	Área cromatográfica (m/z = 272)
s-DP	18,841	25	4 756
a-DP	20,114		7 264
s-DP	18,876	50	3 609
a-DP	20,115		6 000
s-DP	18,834	75	4 146
a-DP	20,101		5 564

La Figura 41 muestra la extracción de s-DP y a-DP en función de los volúmenes de extracción escogidos para los ensayos.

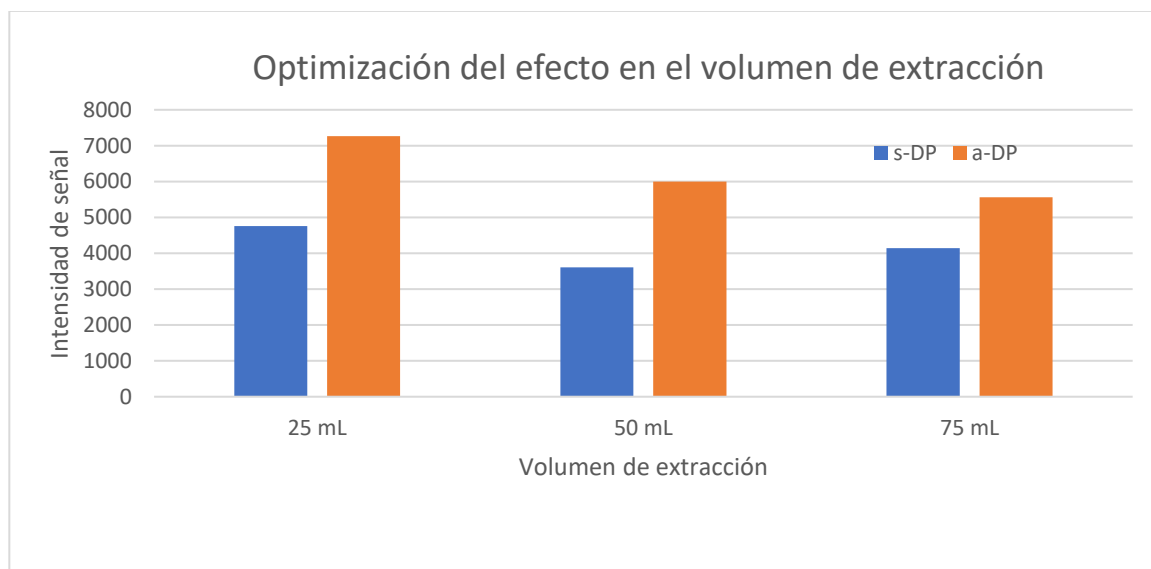


Figura 41. Volumen de Extracción. Condiciones de extracción: 10,0000 g de muestra tratada térmicamente y fortificada con s-DP y a-DP, 5 min de tiempo de extracción y 50 % de potencia de extracción.

De los resultados de los tres experimentos, el volumen de extracción de 25 mL fue suficiente para el aislamiento de los DPs, mientras que en los experimentos donde se emplearon 50 mL y 75 mL mostraron un patrón bastante similar en la eficiencia de extracción. En consecuencia, para efecto de la optimización metodológica, se optó por seleccionar un volumen de 25 mL de disolvente, debido a que se obtuvo una mejor eficiencia en la extracción analítica y con el objetivo de realizar dos extracciones sucesivas con el volumen indicado para el aislamiento de los analitos en estudio.

4.3.7. CONDICIONES Y COMENTARIOS FINALES DE OPTIMIZACIÓN ANALÍTICA

En la Tabla 41 se resumen las condiciones finales para la validación del método y su posterior aplicación a las muestras de lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales.

Tabla 41. Parámetros optimizados para la validación y aplicación del método analítico

Variable	Cantidad utilizada
Cantidad de muestra para extraer	10 g tratada térmicamente a 105 °C
Tipo de extracción	Extracción Ultrasónica
Tipo y proporción de solvente	HX-DCM 50:50
Potencia de Extracción	50 %
Tiempo de acción de la extracción	5 s
Tiempo de descanso de la extracción	5 s
Tiempo de extracción	2 x 5 min
Volumen de extracción	2 x 25 mL

4.4. VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

Para evaluar el rendimiento y performance del método analítico basado en GC-MS, se llevó a cabo un estudio de validación detallado de idoneidad y veracidad de los contaminantes seleccionados en la investigación, utilizando una fortificación en matriz blanco a una concentración de 500 µg/L de s-DP y a-DP. Los resultados de linealidad, límite de detección y límite de cuantificación fueron expuestos en la sección 4.1.8.

4.4.1. SELECTIVIDAD Y ESPECIFICIDAD

La selectividad y especificidad forman parte de la idoneidad del método y se refiere a la capacidad de la metodología de identificar, sin inconvenientes, la presencia de los analitos de interés (Rambla-Alegre et al., 2012).

Como se observó desde la figura 34, en el cromatograma producto del experimento final de optimización, tanto el s-DP como el a-DP respondieron de forma idónea al método analítico. Lo que confirma, que resultó ser específico y selectivo para estos analitos.

4.4.2. VERACIDAD

Respecto a la veracidad analítica, el método se probó en condiciones de repetibilidad, precisión intermedia y exactitud.

En la tabla 42 se resumen los resultados obtenidos en esta etapa de la investigación.

Tabla 42. Características analíticas del método analítico para la determinación de s-DP y a-DP.

Compuesto	CV ^a	CV ^b	% R ^c	% R ^d	$\bar{X} \pm IC^e$ ($\mu\text{g/kg}$)	$\bar{X} \pm IC^f$ ($\mu\text{g/kg}$)
s-DP	15,0 %	25,3 %	47,0 %	56,0	235,00 $\pm$ 87,67	280,10 $\pm$ 54,54
a-DP	13,9 %	23,4 %	47,9 %	57,7	239,43 $\pm$ 82,82	288,30 $\pm$ 51,97

^a Coeficiente de variación de repetibilidad

^b Coeficiente de variación de precisión intermedia

^cPorcentaje de recuperación de un solo día

^dPorcentaje de recuperación de varios días

^ePromedio $\pm$ Intervalo de confianza de un solo día

^fPromedio $\pm$ Intervalo de confianza de varios días

El estudio de precisión del método en términos de repetibilidad se evaluó a través de una serie de experimentos por triplicado y reveló menor dispersión que la precisión en términos de precisión intermedia, la cual fue evaluada durante tres días por triplicado. En cuanto al porcentaje de recuperación para valorar la exactitud, se obtuvo mejores valores para ambos analitos, realizando los experimentos en días distintos. Respecto al intervalo de confianza para la estimación de la incertidumbre, hay una reducción relativa significativa de esta, en un 20 %, lo que evidencia que el método mejora analíticamente con el transcurrir del tiempo.

De acuerdo a Barón, Eljarrat, & Barceló, 2012, la recuperación por debajo del límite de 70 % y el incremento del coeficiente de variación puede deberse a diversos factores, entre los que se pueden mencionar la estabilidad de ambos analitos en la matriz, la sensibilidad del detector y el desarrollo de la técnica cromatográfica.

4.5. ANÁLISIS DE MUESTRAS

Para probar el método validado y desarrollado, se procedió a aplicarlo en muestras reales de lodos de aguas residuales de tres plantas de tratamiento de agua residual comercial, hotelera y municipal, con diferente configuración y distinta purificación.

En primer lugar, se analizaron muestras blanco de solvente (Figura 42) y muestra blanco de muestra (Figura 43), para evidenciar la calidad analítica de los reactivos y limpieza óptima del sistema cromatográfico.



Figura 42. Cromatograma de muestra blanco de solvente

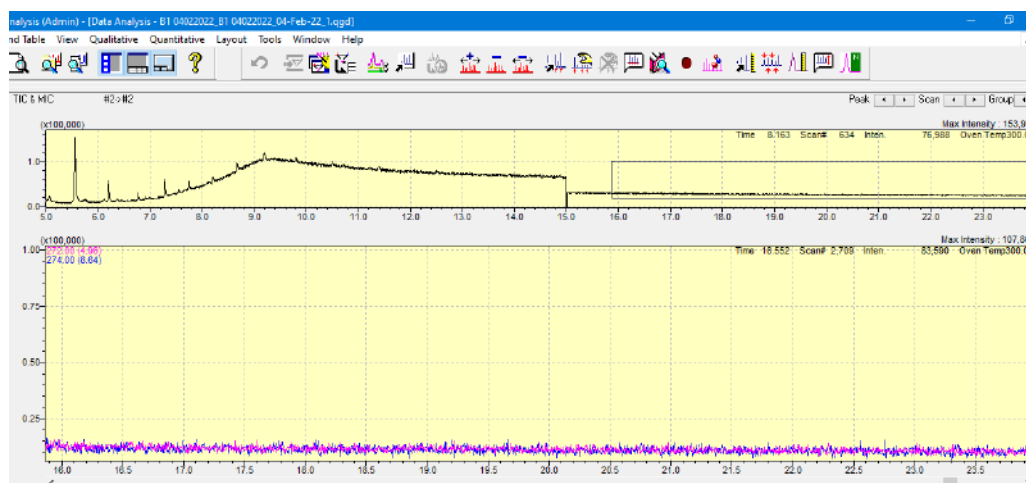


Figura 43. Cromatograma de blanco de sedimento

Como se puede apreciar, en los cromatogramas de las muestras blanco no se observa la presencia de los analitos estudiados. En la figura 42, el cromatograma de blanco de solvente no muestra evidencia de s-DP ni de a-DP, lo que permite verificar la elevada calidad del ciclohexano como solvente de inyección. Además, en la Figura 43, el cromatograma para

el blanco de matriz, se distingue un comportamiento similar y predecible, que todo el sistema analítico desarrollado está libre de interferencias.

Luego de corroborar la limpieza del sistema cromatográfico, la metodología se aplicó a un total de 30 muestras de lodo residual, divididas en seis para lodo comercial, seis para lodo hotelero, seis para lodo municipal espesado, seis para lodo municipal digerido y seis para lodo municipal deshidratado.

Los resultados obtenidos en las 30 muestras se presentan a continuación, divididos por tipo de actividad y tratamiento realizado.

Lodo comercial

Los resultados obtenidos para s-DP y a-DP para el lodo comercial se presentan en la tabla 43.

Tabla 43. Concentración de s-DP y a-DP en muestras de lodo comercial

ID. de muestra	Concentración s-DP (ng/g dw)	Concentración a-DP (ng/g dw)	Concentración total DP (ng s-DP/g + ng a-DP/g)	f sin en Ciclohexano	f anti en Ciclohexano
MPLC1	153,29	171,53	324,82	0,47	0,53
MPLC2	116,05	<LDM	116,05	1,00	---
MPLC3	249,38	257,53	506,91	0,49	0,51
MPLC4	182,57	<LDM	182,57	1,00	---
MPLC5	155,34	158,58	313,72	0,50	0,50
MPLC6	477,83	446,04	923,87	0,52	0,48
Concentración promedio de DP (ng/g dw)	222,41	172,25	394,66	0,66	0,34
Desviación estándar (ng/g dw)	132,77	168,38	292,13	0,26	0,26
Valor máximo (ng/g dw)	477,83	446,04	923,87	1,00	0,53
Valor mínimo (ng/g dw)	116,05	<LDM	116,05	0,47	0,00
Rango (ng/g dw)	116,05-477,83	<LDM-446,04	116,05-923,87	0,47-1,00	0,00-0,53

La tabla 43, con los valores de DP obtenidos para el lodo comercial, muestra resultados de concentración (ng/g) para s-DP y a-DP. En el caso del s-DP, los valores oscilan en un rango de 477,00 ng/g dw a 116,05 ng/g dw y una concentración promedio de 221,41 ng/g dw, con una variabilidad de 132,77 ng/g dw. Para el a-DP, las concentraciones fueron más bajas, con un promedio de 172,25 ng/g dw, pero una variabilidad ligeramente más alta. Al resultar la fracción a-DP menor que la fracción s-DP, indicaría una mayor capacidad de migración y depósito en el lodo.

Lodo Hotelero

Para el lodo hotelero, los resultados cuantitativos de s-DP y a-DP se presentan en la Tabla 44.

Tabla 44. Concentración de s-DP y a-DP en muestras de lodo hotelero

ID. de muestra	Concentración s-DP (ng/g dw)	Concentración a-DP (ng/g dw)	Concentración total DP (ng s-DP/g + ng a-DP/g)	f sin en Ciclohexano	f anti en Ciclohexano
MPLH1 ^a	<LDM	<LDM	<LDM	0,00	0,00
MPLH2 ^a	<LDM	<LDM	<LDM	0,00	0,00
MPLH3 ^a	508,82	<LDM	508,82	1,00	0,00
MPLH4 ^b	2622,42	1831,78	4454,20	0,59	0,41
MPLH5 ^b	1201,62	802,57	2004,19	0,60	0,40
MPLH6 ^b	344,70	<LDM	344,70	1,00	0,00
Concentración promedio de DP (ng/g dw)	779,59	439,06	1218,65	0,53	0,14
Desviación estándar (ng/g dw)	1005,20	754,04	1750,64	0,45	0,21
Valor máximo (ng/g dw)	2622,42	1831,78	4454,20	1,00	0,41
Valor mínimo (ng/g dw)	<LDM	<LDM	<LDM	0,00	0,00
Rango (ng/g dw)	<LDM-2622,42	<LDM-1831,78	<LDM-4454,20	0,00-1,00	0,00-0,41

En cuanto a los resultados mostrados en la Tabla 44 para el lodo hotelero, se puede notar una dispersión de los valores para el s-DP, desde el límite de detección hasta 2622,42 ng/g dw y para el a-DP del límite de detección hasta 1831,78 ng/g dw, evidenciándose una mayor capacidad de migración de ambas formas isoméricas a concentrarse en el periodo de la estación seca del país.

Sobre la fracción de s-DP y a-DP, los valores promedio oscilan entre 0,53 y 0,14, respectivamente, donde se destaca un mayor grado de concentración en este tipo de lodo para el s-DP en comparación al a-DP.

Lodo municipal

En el caso del tercer grupo de muestras, fueron analizadas en una planta de tratamiento de agua residual, donde se obtiene lodo de tipo municipal. Estas muestras se estudiaron en tres grupos por separado: lodo municipal deshidratado, lodo municipal digerido y lodo municipal espesado.

Lodo municipal deshidratado

La tabla 45 presenta los resultados obtenidos para el s-DP y a-DP en el lodo deshidratado.

Tabla 45. Concentración de s-DP y a-DP en muestras de lodo municipal deshidratado.

ID. de muestra	Concentración s-DP (ng/g dw)	Concentración a-DP (ng/g dw)	Concentración total DP (ng s-DP/g + ng a-DP/g)	f sin en Ciclohexano ^c	f anti en Ciclohexano ^d
MPLMDES1 ^a	362,33	<LDM	362,33	1,00	0,00
MPLMDES2 ^a	>LSC	<LDM	0,00	0,00	0,00
MPLMDES3 ^a	>LSC	<LDM	0,00	0,00	0,00
MPLMDES4 ^b	1283,17	<LDM	1283,17	1,00	0,00
MPLMDES5 ^b	1428,63	<LDM	1428,63	1,00	0,00
MPLMDES6 ^b	811,13	<LDM	811,13	1,00	0,00
Concentración promedio de DP (ng/g dw)	647,54	0,00	647,54	0,50	0,00
Desviación estándar (ng/g dw)	626,23	0,00	626,23	0,55	0,00
Valor máximo (ng/g dw)	1428,63	<LDM	1428,63	1,00	0,00
Valor mínimo (ng/g dw)	<LDM	<LDM	<LDM	0,00	0,00
Rango (ng/g dw)	<LDM - 1428,63	sc	<LDM - 1428,63	0,00-1,00	0,00

En el lodo municipal deshidratado se registraron valores de concentración para el s-DP, no así para el a-DP, que registró niveles por debajo del límite de detección del método. Esta afirmación se

verifica con el cálculo de la fracción de s-DP y a-DP, que reitera un grado de deposición de s-DP mayor al a-DP, lo que indica una mayor presencia de esta forma isomérica del contaminante en este tipo de lodo.

Lodo Municipal Digerido

La Tabla 46 muestra las concentraciones de s-DP y a-DP en el lodo municipal digerido, junto con los datos estadísticos asociados.

Tabla 46. Concentraciones de s-DP y a-DP en muestras de lodo municipal digerido.

ID. de muestra	Concentración s-DP (ng/g dw)	Concentración a-DP (ng/g dw)	Concentración total DP (ng s-DP/g + ng a-DP/g)	f sin en Ciclohexano	f anti en Ciclohexano
MPLMDI1	<LDM	<LDM	<LDM	ND	ND
MPLMI2	<LDM	<LDM	<LDM	ND	ND
MPLMDI3	<LDM	<LDM	<LDM	ND	ND
MPLMDI4	<LDM	<LDM	<LDM	ND	ND
MPLMDI5	<LDM	<LDM	<LDM	ND	ND
MPLDI6	1074,95	<LDM	1074,95	1,00	ND
Concentración promedio de DP (ng/g dw)	179,16	<LDM	179,16	0,17	ND
Desviación estándar (ng/g dw)	438,85	0,00	438,85	0,41	ND
Valor máximo (ng/g dw)	1074,95	<LDM	1074,95	1,00	ND
Valor mínimo (ng/g dw)	<LDM	<LDM	0,00	ND	ND
Rango (ng/g dw)	<LDM - 1074,95	0,00	0,00-1074,95	1,00	ND

Para esta muestra, las concentraciones de s-DP se detectaron solo en el sexto mes de monitoreo. En el caso del a-DP, no apareció en ninguna muestra durante el periodo de estudio. En cuanto a la fracción s-DP y a-DP, el cálculo matemático no fue posible realizarlo en todos los meses, debido

a que se no logró determinar analíticamente concentración. La ausencia de los analitos en las muestras, en la mayoría de los meses, puede deberse al tipo de tratamiento dado en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales.

Lodo municipal espesado

Los resultados para el s-DP y a-DP en el lodo municipal espesado se registran en la Tabla No. 47.

Tabla 47. Concentraciones de s-DP y a-DP en muestras de lodo municipal espesado.

ID. de muestra	Concentración s-DP (ng/g dw)	Concentración a-DP (ng/g dw)	Concentración total DP (ng s-DP/g + ng a-DP/g)	f sin en Ciclohexano	f anti en Ciclohexano
MPLMES1	1624,87	<LDM	1624,87	1,00	0,00
MPLMES2	>LSC	<LDM	0,00	0,00	0,00
MPLMES3	1252,39	<LDM	1252,39	1,00	0,00
MPLMES4	1263,11	<LDM	1263,11	1,00	0,00
MPLMES5	4240,75	<LDM	4240,75	1,00	0,00
MPLMES6	811,61	<LDM	811,61	1,00	0,00
Concentración promedio de DP (ng/g dw)	1532,12	<LDM	1532,12	0,83	0,00
Desviación estándar (ng/g dw)	1439,61	0,00	1439,61	0,41	0,00
Valor máximo (ng/g dw)	4240,75	<LDM	4240,75	1,00	0,00
Valor mínimo (ng/g dw)	811,61	<LDM	0,00	0,00	0,00
Rango (ng/g dw)	811,61-4240,75	0,00	0,00-4240,75	0,00-1,00	0,00

Es de destacar que, para el grupo de muestras de lodo municipal espesado, se lograron cuantificar concentración de s-DP, tanto en la estación seca y lluviosa. En cambio, para el a-DP, todas las muestras estuvieron por debajo del límite de detección. Este comportamiento detectado en el isómero s-DP sugiere el nivel de persistencia, ubicuidad y estabilidad de este estereoisómero en

este tipo de muestra de lodo, tal como lo encontrado en estudios anteriores (Shanmuganathan et al., 2018).

En síntesis, de las 30 muestras analizadas de lodos residuales, se logró detectar y cuantificar el contenido total de DP en 21 muestras (70 % de detección), de las cuales en términos porcentuales, el 28,57 % pertenece al lodo comercial, 19,05 % al lodo hotelero, 19,05 % al lodo municipal deshidratado, 4,76 % a los lodo municipal digerido y 23,81.67 % al lodo municipal espesado, lo que evidencia un comportamiento aleatorio y variable de DP en la matriz de estudio para esta investigación.

Estos resultados encontrados están en concordancia con otros estudios donde se utilizaron procedimientos analíticos distintos que permitieron encontrar resultados de presencia de DP en muestras de lodos residuales (De la Torre, Sverko, Alae, & Martínez, 2011). Sin embargo, a diferencia de Panamá, las cuantificaciones realizadas en investigaciones previas para el DP fueron realizadas en Países con mayor grado de población e industrialización (Xiang et al., 2014), lo que afirma que este compuesto tiene capacidad de viajar grandes distancias desde los lugares donde se fabrica hasta sitios lejanos, demostrando con esto características de contaminante orgánico persistente (Ghelli, Cariou, Dervilly, Pagliuca, & Gazzotti, 2021).

Adicionalmente, un aspecto importante a resaltar es que la Extracción asistida por ultrasonidos permitió la identificación y determinación de los DPs en este trabajo, utilizando un volumen de extrayente bajo y un tiempo de extracción mínimo, lo que indica que puede ser considerada como una estrategia analítica verde y amigable con el ambiente, esto en comparación a otras investigaciones que emplearon la Extracción por Soxhlet (Kolic et al., 2009; Wu et al., 2017), la cual se caracteriza por tiempos de operación exhaustivos y generación alta de desechos, lo que

repercute en poca rapidez y economía para la producción de resultados analíticos con fines de investigación científica y toma de decisiones ambientales.

V.CONCLUSIONES

CAPÍTULO V:

CONCLUSIONES

Se ha logrado desarrollar una metodología para la identificación y determinación de Dieldrino en muestras de lodo de plantas de tratamiento de agua residual comercial, hotelera y municipal, a través de la optimización, ajuste, puesta a punto y validación de método, utilizando la extracción ultrasónica como técnica de extracción y la cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG-MS) simple cuadrupolo como técnica de análisis instrumental.

La optimización instrumental y validación del CG-MS, mediante el estudio minucioso, pormenorizado y experimental de los parámetros cromatográficos y espectroscópicos ha permitido alcanzar resultados de precisión en términos de repetibilidad y precisión intermedia (CV: <20 %), exactitud (% de recuperación: 93 % en solvente y 47 % en matriz en promedio, respectivamente) y linealidad ($r > 0.995$), dentro de los rangos reportados en la literatura científica.

La configuración utilizada para la preparación de las columnas de limpieza analítica, usando los adsorbentes en el desarrollo metodológico para estos analitos, ha permitido obtener extractos translúcidos y claros, con rendimientos analíticos fiables para la eliminación de sustancias interferentes presentes en las muestras de lodos residuales.

La extracción por ultrasonido empleando la muestra blanco matriz aporta un grado de comprensión analítica del proceso y rendimiento metodológico esperado para el estudio de DP, y ofrece oportunidades de mejora de futuros trabajos, para la utilización de sustancias de control de calidad interno como el subrogado OCN y estándar interno PCB-209.

La validación de la metodología analítica integrando la etapa de optimización de las columnas de limpieza y la extracción ultrasónica permite excelente rendimiento en términos de especificidad,

selectividad, veracidad (precisión en concepto de repetibilidad y precisión intermedia y exactitud en porcentaje de recuperación), linealidad, límite de detección y límite de cuantificación.

La aplicación final de la metodología analítica a las muestras reales de lodos residuales de distinta procedencia y actividad ha demostrado la presencia y determinación analítica de Declorano Plus, demostrando con esto su ubicuidad ambiental en concentraciones a niveles de ppb.

VI. RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

Se recomienda estudiar bajo distintos enfoques la identificación y cuantificación de Declorano Plus, considerando todos los aspectos relacionados a la Optimización Instrumental por Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas simple cuadrupolo por un período de tiempo más extendido para conseguir mejores resultados en términos de control de calidad, utilizando patrones marcados isotópicamente.

Igualmente, es importante con la finalidad de investigar bajo efectos de tendencia estacional y temporal, la ubicuidad ambiental del Declorano Plus y sus metabolitos en diferentes matrices ambientales como agua potable, agua residual en todas sus variaciones, agua subterránea, agua de mar, agua de río, agua de lago, suelo, sedimento, aire, polvo y demás matrices bióticas.

Se precisa realizar estudios de toxicidad para evaluar la toxicocinética y toxicodinámica del Declorano Plus en matrices bióticas.

Por consiguiente, el desarrollo de un método robusto multiresidual que incluya el Declorano Plus y compuestos relacionados con características halogenadas a nivel estructural es una tarea analítica pendiente para consideraciones futuras de investigación.

De igual forma, se hace necesario probar diferentes configuraciones de columna con tratamiento térmico a diferente temperatura, empleando diversos adsorbentes para conocer la capacidad de rendimiento en la eliminación de artefactos que puedan causar un inconveniente en la

cuantificación analítica.

Adicional, es meritorio, realizar desarrollos metodológicos, utilizando otras técnicas de extracción amigables con el ambiente como PLE y MAE para contrastar estadísticamente los resultados obtenidos con la Extracción Soxhlet y Extracción Ultrasónica, técnica usada en esta investigación.

Asimismo, ampliar el estudio cuantificativo del Declorano Plus en más Plantas de Tratamiento de Agua Residual de la Ciudad de Panamá y el Interior es una oportunidad esencial en el futuro.

En lo sucesivo, es importante probar la Técnica de Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas en Tándem para el estudio de DP con la finalidad de lograr un mayor grado de sensibilidad analítica y poder con esto, transferir la información obtenida a los tomadores de decisiones en aras de actualizar las normativas ambientales para los lodos residuales.

También, para este tipo de estudios y en complemento al párrafo anterior, se hace preciso contar con mayores fondos económicos para realizar una caracterización fisicoquímica de las muestras de lodos obtenidas de las Plantas de Tratamiento para conocer un mayor grado de entendimiento de la matriz estudiada.

Finalmente, resultaría útil realizar una especialización del estudio en función de la determinación de las causas de la predominancia de la ocurrencia de uno u otro de los isómeros en la matriz de lodo residual dependiendo del tipo de lodo residual.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO VI

REFERENCIAS

- Abdel Malak, I., Cariou, R., Vénisseau, A., Dervilly-Pinel, G., Jaber, F., Babut, M., & Le Bizec, B. (2018). Occurrence of Dechlorane Plus and related compounds in catfish (*Silurus spp.*) from rivers in France. *Chemosphere*, 207, 413–420. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.101>
- Ajibade, F. O., Adelodun, B., Lasisi, K. H., Fadare, O. O., Ajibade, T. F., Nwogwu, N. A., ... Wang, A. (2020). *Environmental pollution and their socioeconomic impacts. Microbe Mediated Remediation of Environmental Contaminants*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821199-1.00025-0>
- Alaee, M., & Wenning, R. J. (2002). The significance of brominated flame retardants in the environment: Current understanding, issues and challenges. *Chemosphere*, 46(5), 579–582. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00224-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00224-7)
- Albero, B., Sánchez-Brunete, C., García-Valcárcel, A. I., Pérez, R. A., & Tadeo, J. L. (2015). Ultrasound-assisted extraction of emerging contaminants from environmental samples. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 71, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.03.015>
- Albero, B., Tadeo, J. L., & Pérez, R. A. (2019). Ultrasound-assisted extraction of organic contaminants. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 118, 739–750. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.07.007>
- Alharbi, O. M. L., Basheer, A. A., Khattab, R. A., & Ali, I. (2018). Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids*, 263, 442–453. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.029>
- APHA, AWWA, & WEF. (2017). *3120 B. Inductively Coupled Plasma (ICP) Method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association*.
- Ashesh, A., Singh, S., Linthoingambi Devi, N., & Chandra Yadav, I. (2022). Organochlorine pesticides in multi-environmental matrices of India: A comprehensive review on characteristics, occurrence, and analytical methods. *Microchemical Journal*, 177(February). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107306>
- Barón, E., Eljarrat, E., & Barceló, D. (2012). Analytical method for the determination of halogenated norbornene flame retardants in environmental and biota matrices by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1248, 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.05.079>
- Barón, E., Santín, G., Eljarrat, E., & Barceló, D. (2014). Occurrence of classic and emerging halogenated flame retardants in sediment and sludge from ebro and llobregat river basins (spain). *Journal of Hazardous Materials*, 265, 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.069>
- Barón González, E. (2015). *Evaluación del impacto ambiental asociado al uso de nuevos retardantes de llama*. Retrieved from www.tdx.cat
- Bergman, Å., Rydén, A., Law, R. J., de Boer, J., Covaci, A., Alaee, M., ... van der Veen, I. (2012). A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environment International*, 49, 57–82. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.08.003>
- Berton, P., Lana, N. B., Ríos, J. M., García-Reyes, J. F., & Altamirano, J. C. (2016). State of the art of

- environmentally friendly sample preparation approaches for determination of PBDEs and metabolites in environmental and biological samples: A critical review. *Analytica Chimica Acta*, 905, 24–41. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.11.009>
- Betts, K. S. (2006). A new flame retardant in the air. *Environmental Science and Technology*, 40(4), 1090–1091. <https://doi.org/10.1021/es062632c>
- Birnbaum, L. S., & Staskal, D. F. (2004). Brominated flame retardants: Cause for concern? *Environmental Health Perspectives*, 112(1), 9–17. <https://doi.org/10.1289/ehp.6559>
- Björklund, E., Nilsson, T., & Bøwadt, S. (2000). Pressurised liquid extraction of persistent organic pollutants in environmental analysis. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 19(7), 434–445. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(00\)00002-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(00)00002-9)
- Brandsma, S. H., De Boer, J., Leonards, P. E. G., Cofino, W. P., Covaci, A., & Leonards, P. E. G. (2013). Organophosphorus flame-retardant and plasticizer analysis, including recommendations from the first worldwide interlaboratory study. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 43, 217–228. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.12.004>
- Brasseur, C., Pirard, C., Scholl, G., De Pauw, E., Viel, J. F., Shen, L., ... Focant, J. F. (2014). Levels of dechloranes and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human serum from France. *Environment International*, 65, 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.12.014>
- Brommer, S., Harrad, S., Van Den Eede, N., & Covaci, A. (2012). Concentrations of organophosphate esters and brominated flame retardants in German indoor dust samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(9), 2482–2487. <https://doi.org/10.1039/c2em30303e>
- Cao, Z., Xu, F., Covaci, A., Wu, M., Wang, H., Yu, G., ... Wang, X. (2014). Distribution patterns of brominated, chlorinated, and phosphorus flame retardants with particle size in indoor and outdoor dust and implications for human exposure. *Environmental Science and Technology*, 48(15), 8839–8846. <https://doi.org/10.1021/es501224b>
- Capriotti, A. L., Cavaliere, C., La Barbera, G., Montone, C. M., Piovesana, S., & Laganà, A. (2019). Recent Applications of Magnetic Solid-phase Extraction for Sample Preparation. *Chromatographia*, 82(8), 1251–1274. <https://doi.org/10.1007/s10337-019-03721-0>
- Castillo Alanís, L. A. (2009). *IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE PPCP'S EN AGUAS RESIDUALES POR MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA-CROMATOGRAFÍA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MEFS-CG-EM) TESIS*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Chen, D., Letcher, R. J., & Martin, P. (2012). Flame retardants in eggs of American kestrels and European starlings from southern Lake Ontario region (North America). *Journal of Environmental Monitoring*, 14(11), 2870–2876. <https://doi.org/10.1039/c2em30472d>
- Chen, D., Wang, Y., Yu, L., Luo, X., Mai, B., & Li, S. (2013). Dechlorane Plus flame retardant in terrestrial raptors from northern China. *Environmental Pollution*, 176, 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.015>
- Chen, S. J., Tian, M., Wang, J., Shi, T., Luo, Y., Luo, X. J., & Mai, B. X. (2011). Dechlorane Plus (DP) in air and plants at an electronic waste (e-waste) site in South China. *Environmental Pollution*, 159(5), 1290–1296. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.01.026>
- Chen, W., Li, J., Dong, Z., Bao, J., Zhang, A., Shen, G., ... Jin, J. (2019). Correlations between dechlorane

- plus concentrations in paired hair and indoor dust samples and differences between dechlorane plus isomer concentrations in hair from males and females. *Chemosphere*, 231, 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.155>
- Chen, X., Zhu, Y., Huang, Q., Liu, J., Liu, B., & Zhang, Y. (2018). Distributions, influencing factors, and risk assessment of Dechlorane Plus and related compounds in surficial water and sediment from the Jiulong River Estuary, Southeast China. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(30), 30292–30300. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2874-5>
- Chormey, D. S., Firat, M., & Bakirdere, S. (2018). Multivariate Optimization of Binary Solvent Microextraction for the Simultaneous Determination of Endocrine Disruptive Phenolic Compounds and Organochlorine Pesticides in Wastewater and Sludge Samples by GC-MS. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229(11). <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4024-6>
- Comité Técnico CTN. (2018). *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración (ISO/IEC 17025:2017)*.
- CONAGUA. (2016). *Plan Nacional de Seguridad Hídrica 2015-2050. Gobierno de la República de Panamá*. Retrieved from <http://www.conagua.gob.pa/images/documentos/Plan/PRIMER-PLAN-NACIONAL-DE-SEGURIDAD-HIDRICA-DE-LA-REPUBLICA-DE-PANAMA.pdf>
- Consejo de Gabinete. (2020). Resolución de Gabinete N° 1 de 7 de enero de 2020. “*Que Aprueba El Plan Estratégico Nacional Para El Desarrollo de La Ciencia, La Tecnología y La Innovación (PENCYT) 2019-2024,*” (28936), G.O. 28936. Retrieved from http://gacetas.procuraduria-admon.gob.pa/28936-B_2020.pdf
- Corella, P. Z. (2022). *Occurrence and distribution of organochlorine pesticides and flame retardants in Spain and China*.
- De la Torre, A., Sverko, E., Alae, M., & Martínez, M. Á. (2011). Concentrations and sources of Dechlorane Plus in sewage sludge. *Chemosphere*, 82(5), 692–697. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.097>
- De la Torre Haro, A. (2010). Contaminantes orgánicos halogenados: PBDE, DBDPE, Decloranes, OH-PBDE y MeO-PBDE. Desarrollo de metodologías analíticas y aplicación a muestras medioambientales. *Departamento de Química Agrícola, Doctor(7)*, 226. Retrieved from https://repositorio.uam.es/xmlui/bitstream/handle/10486/6078/37233_torre_haro_adrian_de_la.pdf?sequence=1
- Deago, E. (2020). Digestividad anaeróbica de biosólidos de aguas residuales usando el sistema Oxitop para estimar la producción de biogás. *I+D Tecnológico*, 16(2). <https://doi.org/10.33412/idt.v16.2.2831>
- Economía y Finanzas, M. (2019). Informe Económico y Social - Enero a febrero de 2019, 1–14.
- Ekpe, O. D., Choo, G., Barceló, D., & Oh, J.-E. (2020). Introduction of emerging halogenated flame retardants in the environment. In *Comprehensive Analytical Chemistry* (pp. 1–39).
- El-Shahawi, M. S., Hamza, A., Bashammakh, A. S., & Al-Saggaf, W. T. (2010). An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta*, 80(5), 1587–1597. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.055>

- Euclides, D., & Marian, R. (2019). Evaluation of the biochemical potential of methane from wastewater biosolids as a source of clean and sustainable energy. *Proceedings - 2019 7th International Engineering, Sciences and Technology Conference, IESTEC 2019*, 167–171. <https://doi.org/10.1109/IESTEC46403.2019.00-82>
- Fan, X., Kubwabo, C., Rasmussen, P. E., & Wu, F. (2016). Non-PBDE halogenated flame retardants in Canadian indoor house dust: sampling, analysis, and occurrence. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(8), 7998–8007. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5956-7>
- Feinberg, M. (2007). Validation of analytical methods based on accuracy profiles. *Journal of Chromatography A*, 1158(1–2), 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.02.021>
- Feo, M. L., Barón, E., Eljarrat, E., & Barceló, D. (2012). Dechlorane Plus and related compounds in aquatic and terrestrial biota: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404(9), 2625–2637. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6161-x>
- Fitzgerald, L., & Wikoff, D. S. (2014). *Persistent Organic Pollutants. Encyclopedia of Toxicology: Third Edition* (Third Edit, Vol. 3). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00211-6>
- Gałaszka, A., Migaszwski, Z., & Namieśnik, J. (2013). The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 50, 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.04.010>
- Gao, H., Na, G., Yao, Y., Li, R., Gao, Y., Zhang, Z., & Yao, Z. (2018). Distribution characteristics and source of dechloranes in soil and lichen of the fildes peninsula (Antarctica). *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(10). <https://doi.org/10.3390/ijerph15102312>
- García-Córcoles, M. T., Rodríguez-Gómez, R., de Alarcón-Gómez, B., Çipa, M., Martín-Pozo, L., Kauffmann, J. M., & Zafra-Gómez, A. (2019). Chromatographic Methods for the Determination of Emerging Contaminants in Natural Water and Wastewater Samples: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 49(2), 160–186. <https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1496010>
- García, A. B. (2019). *Analysis of organophosphorus flame retardants in marine biota*. UNIVERSITAT DE BARCELONA.
- Gary, D. C. (2009). *Química Analítica 6th Ed.*
- Gauthier, L. T., & Letcher, R. J. (2009). Isomers of Dechlorane Plus flame retardant in the eggs of herring gulls (*Larus argentatus*) from the Laurentian Great Lakes of North America: Temporal changes and spatial distribution. *Chemosphere*, 75(1), 115–120. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.030>
- Ghelli, E., Cariou, R., Dervilly, G., Pagliuca, G., & Gazzotti, T. (2021). Dechlorane plus and related compounds in food—a review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(2), 1–16. <https://doi.org/10.3390/ijerph18020690>
- Gohlke, R. S. (1959). Time-of-Flight Mass Spectrometry and Gas-Liquid Partition Chromatography. *Analytical Chemistry*, 31(4), 535–541. <https://doi.org/10.1021/ac50164a024>
- González, A. G., Herrador, M. Á., & Asuero, A. G. (2005). Practical digest for evaluating the uncertainty of analytical assays from validation data according to the LGC/VAM protocol. *Talanta*, 65(4), 1022–1030. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.08.038>

- Guardia, M. J. L., Hale, R. C., Harvey, E., & Chen, D. (2010). Flame-retardants and other organohalogens detected in sewage sludge by electron capture negative ion mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 44(12), 4658–4664. <https://doi.org/10.1021/es9039264>
- Guerra, P., Fernie, K., Jiménez, B., Pacepavicius, G., Shen, L., Reiner, E., ... Alae, M. (2011). Dechlorane plus and related compounds in peregrine falcon (*Falco peregrinus*) Eggs from Canada and Spain. *Environmental Science and Technology*, 45(4), 1284–1290. <https://doi.org/10.1021/es103333j>
- Guo, J., Venier, M., Salamova, A., & Hites, R. A. (2017). Bioaccumulation of Dechloranes, organophosphate esters, and other flame retardants in Great Lakes fish. *Science of the Total Environment*, 583, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.063>
- Halfadji, A., Yacine Badjah-Hadj-Ahmed, A., Touabet, A., & Badjah-hadj-ahmed, A.-Y. (2013). Comparison of Soxhlet Extraction, Microwave-Assisted Extraction and Ultrasonic Extraction for the Determination of PCBs Congeners in Spiked Soils by Transformer Oil (ASKAREL) Health risks assessment View project medicinal plants View project COMPARISON OF. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, 5(2), 63–75. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/279713128>
- Harvey, D. (DePauw U. (2000). *Modern analytical chemistry*. McGraw-Hill Higher Education.
- He, C., Jin, J., Wang, Y., Ma, Z., He, S., & Li, M. (2014). Polybrominated diphenyl ethers, dechlorane plus, and polychlorinated biphenyls in tree bark near the upper Yellow River, China. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(8), 1732–1738. <https://doi.org/10.1002/etc.2621>
- He, M. J., Luo, X. J., Wu, J. P., Chen, S. J., Wei, S. Q., & Mai, B. X. (2014). Isomers of Dechlorane Plus in an aquatic environment in a highly industrialized area in Southern China: Spatial and vertical distribution, phase partition, and bioaccumulation. *Science of the Total Environment*, 481(1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.025>
- Hemmati, M., Rajabi, M., & Asghari, A. (2018). *Magnetic nanoparticle based solid-phase extraction of heavy metal ions: A review on recent advances*. *Microchimica Acta* (Vol. 185). Microchimica Acta. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2670-4>
- Hidalgo-Serrano, M., Borrull, F., Marcé, R. M., & Pocurull, E. (2022). Phthalate esters in marine ecosystems: Analytical methods, occurrence and distribution. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 151. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116598>
- Hoh, E., Zhu, L., & Hites, R. A. (2006). Dechlorane plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes. *Environmental Science and Technology*, 40(4), 1184–1189. <https://doi.org/10.1021/es051911h>
- Hubert, P., Nguyen-Huu, J. J., Boulanger, B., Chapuzet, E., Chiap, P., Cohen, N., ... Valat, L. (2004). Harmonization of strategies for the validation of quantitative analytical procedures: A SFSTP proposal - Part I. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 36(3), 579–586. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2004.07.027>
- Hull, T. R., Law, R. J., & Bergman, Å. (2014). *Environmental Drivers for Replacement of Halogenated Flame Retardants*. *Polymer Green Flame Retardants*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00004-4>
- INECO, & AAUD. (2017). Plan Nacional De Gestión Integral De Residuos 2017-2027 Tomo II, 1–309. Retrieved from <https://www.aud.gob.pa/plangestion/PNGIR.pdf>

Informe Económico y. (2017).

Informe Económico y. (2018).

Ji, X., Xie, X., Ding, J., Cheng, Y., He, H., Huang, Y., ... Han, C. (2018). Chlorinated flame retardant Dechlorane Plus: Environmental pollution in China. *Environmental Reviews*, 26(3), 273–285. <https://doi.org/10.1139/er-2017-0097>

Kakimoto, K., Nagayoshi, H., Yoshida, J., Akutsu, K., Konishi, Y., Toriba, A., & Hayakawa, K. (2012). Detection of Dechlorane Plus and brominated flame retardants in marketed fish in Japan. *Chemosphere*, 89(4), 416–419. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.072>

Kang, J. H., Kim, J. C., Jin, G. Z., Park, H., Baek, S. Y., & Chang, Y. S. (2010). Detection of Dechlorane Plus in fish from urban-industrial rivers. *Chemosphere*, 79(8), 850–854. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.051>

Khezeli, T., & Daneshfar, A. (2017). Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 89, 99–118. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.01.004>

Kim, J., Son, M. hui, Kim, J., Suh, J., Kang, Y., & Chang, Y. S. (2014). Assessment of Dechlorane compounds in foodstuffs obtained from retail markets and estimates of dietary intake in Korean population. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.032>

Kim, J. T., Choi, Y. J., Barghi, M., Yoon, Y. J., Kim, J. H., Kim, J. H., & Chang, Y. S. (2018). Occurrence and distribution of old and new halogenated flame retardants in mosses and lichens from the South Shetland Islands, Antarctica. *Environmental Pollution*, 235, 302–311. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.080>

Klosterhaus, S. L., Stapleton, H. M., La Guardia, M. J., & Greig, D. J. (2012). Brominated and chlorinated flame retardants in San Francisco Bay sediments and wildlife. *Environment International*, 47, 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.06.005>

Kolic, T. M., Shen, L., MacPherson, K., Fayez, L., Gobran, T., Helm, P. A., ... Reiner, E. J. (2009). The analysis of halogenated flame retardants by GC-HRMS in environmental samples. *Journal of Chromatographic Science*, 47(1), 83–91. <https://doi.org/10.1093/chromsci/47.1.83>

Kupiec, T. (2004). Quality-control analytical methods: gas chromatography. *International Journal of Pharmaceutical Compounding*, 8(4), 305–309.

Li, N., Chen, X. W., Deng, W. J., Giesy, J. P., & Zheng, H. L. (2018). PBDEs and Dechlorane Plus in the environment of Guiyu, Southeast China: A historical location for E-waste recycling (2004, 2014). *Chemosphere*, 199, 603–611. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.041>

Liscano, V., & Calderón, A. (2022). *Aplicación de un Método Analítico de Extracción por Ultrasonido del Declorano Plus en Lodos de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales*. Universidad de Panamá.

Lundberg, R., Lyche, J. L., Ropstad, E., Aleksandersen, M., Rönn, M., Skaare, J. U., ... Lind, P. M. (2006). Perinatal exposure to PCB 153, but not PCB 126, alters bone tissue composition in female goat offspring. *Toxicology*, 228(1), 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2006.08.016>

Luque-Garcia, J. L., & Luque De Castro, M. D. (2004). Coupling of pressurized liquid extraction to other

- steps in environmental analysis. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 23(2), 102–108.
[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(04\)00302-4](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(04)00302-4)
- Luque de Castro, M. D., & Priego-Capote, F. (2010). Soxhlet extraction: Past and present panacea. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2383–2389.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.027>
- Lyche, J. L., Skaare, J. U., Larsen, H. J. S., & Ropstad, E. (2004). Levels of PCB 126 and PCB 153 in plasma and tissues in goats exposed during gestation and lactation. *Chemosphere*, 55(4), 621–629.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.024>
- Marklund, A., Andersson, B., & Haglund, P. (2003). Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere*, 53(9), 1137–1146.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00666-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00666-0)
- Matsukami, H., Suzuki, G., Someya, M., Uchida, N., Tue, N. M., Tuyen, L. H., ... Takigami, H. (2017). Concentrations of polybrominated diphenyl ethers and alternative flame retardants in surface soils and river sediments from an electronic waste-processing area in northern Vietnam, 2012–2014. *Chemosphere*, 167(2017), 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.147>
- McDonnell, C., & Tiwari, B. K. (2017). *Ultrasound: A Clean, Green Extraction Technology for Bioactives and Contaminants. Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 76). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/bs.coac.2017.03.005>
- McNair, H., & Miller, J. (1998). *Basic Gas Chromatography*. New York City: John Wiley & Sons, Inc.
- Ministerio de Comercio e Industrias. Reglamento técnico DGNTI-COPANIT 47-2000. Usos y disposición final de lodos, Gaceta Oficial de la República de Panamá § (2000).
- Möller, A., Xie, Z., Caba, A., Sturm, R., & Ebinghaus, R. (2012). Occurrence and air-seawater exchange of brominated flame retardants and Dechlorane Plus in the North Sea. *Atmospheric Environment*, 46, 346–353. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.09.055>
- Möller, A., Xie, Z., Sturm, R., & Ebinghaus, R. (2010). Large-scale distribution of dechlorane plus in air and seawater from the Arctic to Antarctica. *Environmental Science and Technology*, 44(23), 8977–8982. <https://doi.org/10.1021/es103047n>
- Müller, M. H. B., Polder, A., Brynildsrud, O. B., Karimi, M., Lie, E., Manyilizu, W. B., ... Lyche, J. L. (2017). Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in human breast milk and associated health risks to nursing infants in Northern Tanzania. *Environmental Research*, 154(September 2016), 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.01.031>
- Nn, A. (2015). A Review on the Extraction Methods Use in Medicinal Plants, Principle, Strength and Limitation. *Medicinal & Aromatic Plants*, 04(03), 3–8. <https://doi.org/10.4172/2167-0412.1000196>
- Nováková, L., & Vlčková, H. (2009). A review of current trends and advances in modern bio-analytical methods: Chromatography and sample preparation. *Analytica Chimica Acta*, 656(1–2), 8–35.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.10.004>
- O’Sullivan, G., & Megson, D. (2013). *Brief Overview: Discovery, Regulation, Properties, and Fate of POPs. Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants*. Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59424-2.00001-3>

- Olivares, I. R. B., & Lopes, F. A. (2012). Essential steps to providing reliable results using the Analytical Quality Assurance Cycle. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 35(October 1993), 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.01.004>
- Orozco, C., Pérez, A., Gónzales, M., Rodríguez, F., & Alfayate, J. (2011). *Contaminacion Ambiental: Una visión desde la química*. Thomson Editores Spain. Retrieved from https://kupdf.net/queue/contaminacion-ambiental-una-vision-desde-la-quimica_5a263e31e2b6f5ff2af0b6af_pdf?queue_id=-1&x=1647392595&z=MTgxLjE5Ni42Ny4y
- OxyChem. (2007). OxyChem® Dechlorane Plus® Manual, 51. Retrieved from http://www.oxy.com/OurBusinesses/Chemicals/Products/Documents/dechloraneplus/dechlorane_plus.pdf
- PENCYT-2015_2019.pdf. (n.d.).
- Pérez-Lemus, N., López-Serna, R., Pérez-Elvira, S. I., & Barrado, E. (2019). Analytical methodologies for the determination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in sewage sludge: A critical review. *Analytica Chimica Acta*, 1083, 19–40. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.06.044>
- Pérez, R. A., & Alberro, B. (2023). Ultrasound-assisted extraction methods for the determination of organic contaminants in solid and liquid samples. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 166(April). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117204>
- Peverly, A. A., Salamova, A., & Hites, R. A. (2015). Locating POPs Sources with Tree Bark. *Environmental Science and Technology*, 49(23), 13743–13748. <https://doi.org/10.1021/es505394y>
- Picó, Y. (2013). Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 43, 84–99. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.12.005>
- Pizzochero, A. C., de la Torre, A., Sanz, P., Navarro, I., Michel, L. N., Lepoint, G., ... Martínez, M. Á. (2019). Occurrence of legacy and emerging organic pollutants in whitemouth croakers from Southeastern Brazil. *Science of the Total Environment*, 682, 719–728. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.213>
- Qin, S. Bin, Fan, Y. H., Li, X. S., Zhang, Y., & Qi, S. H. (2018). Rapid preparation of methyltrimethoxy-modified magnetic mesoporous silica as an effective solid-phase extraction adsorbent. *Journal of Separation Science*, 41(3), 669–677. <https://doi.org/10.1002/jssc.201700832>
- Qiu, X., & Hites, R. A. (2008). Dechlorane plus and other flame retardants in tree bark from the northeastern United States. *Environmental Science and Technology*, 42(1), 31–36. <https://doi.org/10.1021/es072039a>
- Qiu, X., Zhu, T., & Hu, J. (2010). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and other flame retardants in the atmosphere and water from Taihu Lake, East China. *Chemosphere*, 80(10), 1207–1212. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.013>
- Rambla-Alegre, M., Esteve-Romero, J., & Carda-Broch, S. (2012). Is it really necessary to validate an analytical method or not? That is the question. *Journal of Chromatography A*, 1232, 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.10.050>
- Rawa-Adkonis, M., Wolska, L., & Namieśnik, J. (2003). Modern techniques of extraction of organic analytes from environmental matrices. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 33(3), 199–248. <https://doi.org/10.1080/713609164>

- Reemtsma, T., García-López, M., Rodríguez, I., Quintana, J. B., & Rodil, R. (2008). Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 27(9), 727–737. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.07.002>
- Ren, G. F., Luo, X. F., Ma, S. T., Sun, Y. F., Yu, Z. Q., Sheng, G. Y., & Fu, J. M. (2011). Quantification of dechlorane plus in human serum by gas chromatography coupled with negative chemical ionization mass spectrometry. *Fenxi Huaxue/ Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 39(2), 235–238. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(10\)60418-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(10)60418-5)
- Ren, G., Yu, Z., Ma, S., Li, H., Peng, P., Sheng, G., & Fu, J. (2009). Determination of dechlorane plus in serum from electronics dismantling workers in South China. *Environmental Science and Technology*, 43(24), 9453–9457. <https://doi.org/10.1021/es901672m>
- Ren, N., Sverko, E., Li, Y. F., Zhang, Z., Harner, T., Wang, D., ... Mccarry, B. E. (2008). Levels and isomer profiles of dechlorane plus in Chinese air. *Environmental Science and Technology*, 42(17), 6476–6480. <https://doi.org/10.1021/es800479c>
- Rjabova, J., Bartkevics, V., & Zacs, D. (2016). The occurrence of Dechlorane Plus and related norbornene-based flame retardants in Baltic wild salmon (*Salmo salar*). *Chemosphere*, 147, 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.122>
- Rocha-Gutierrez, B. A., Peralta-Pérez, M. del R., & Zavala-Días de la Serna, F. J. (2015). Revisión Global De Los Contaminantes Emergentes. *Rev. Int. Contam. Ambie*, 31(3), 311–320.
- Rubinson, K. (2001). *Analisis Instrumental - Robinson spanish.pdf*.
- Salamova, A., & Hites, R. A. (2010). Evaluation of tree bark as a passive atmospheric sampler for flame retardants, PCBs, and organochlorine pesticides. *Environmental Science and Technology*, 44(16), 6196–6201. <https://doi.org/10.1021/es101599h>
- Salamova, A., & Hites, R. A. (2011). Dechlorane plus in the atmosphere and precipitation near the great lakes. *Environmental Science and Technology*, 45(23), 9924–9930. <https://doi.org/10.1021/es202762n>
- Salamova, A., & Hites, R. A. (2013). Brominated and chlorinated flame retardants in tree bark from around the globe. *Environmental Science and Technology*, 47(1), 349–354. <https://doi.org/10.1021/es303393z>
- Santos, F. J., & Galceran, M. T. (2003). Modern developments in gas chromatography-mass spectrometry-based environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1000(1–2), 125–151. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00305-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00305-4)
- Santos, H. M., & Capelo, J. L. (2007). Trends in ultrasonic-based equipment for analytical sample treatment. *Talanta*, 73(5), 795–802. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.05.039>
- Shanmuganathan, M., Zhang, Z., Sverko, E., Brymer, R., Gill, B., Smyth, S., & Marvin, C. H. (2018). Analysis of halogenated flame retardants in canadian wastewater treatment plants using gas chromatography– tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). *Water Quality Research Journal of Canada*, 53(4), 167–180. <https://doi.org/10.2166/WQRJ.2018.040>
- Siddique, S., Xian, Q., Abdelouahab, N., Takser, L., Phillips, S. P., Feng, Y. L., ... Zhu, J. (2012). Levels of dechlorane plus and polybrominated diphenylethers in human milk in two Canadian cities. *Environment International*, 39(1), 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.09.010>

- Søfteland, L., Petersen, K., Stavrum, A. K., Wu, T., & Olsvik, P. A. (2011). Hepatic in vitro toxicity assessment of PBDE congeners BDE47, BDE153 and BDE154 in Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). *Aquatic Toxicology*, 105(3–4), 246–263. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.03.012>
- Someya, M., Suzuki, G., Ionas, A. C., Tue, N. M., Xu, F., Matsukami, H., ... Takigami, H. (2016). Occurrence of emerging flame retardants from e-waste recycling activities in the northern part of Vietnam. *Emerging Contaminants*, 2(2), 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2015.10.002>
- Subedi, B., Aguilar, L., Robinson, E. M., Hageman, K. J., Björklund, E., Sheesley, R. J., & Usenko, S. (2015). Selective pressurized liquid extraction as a sample-preparation technique for persistent organic pollutants and contaminants of emerging concern. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 68, 119–132. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.02.011>
- Subedi, B., Mottaleb, M. A., Chambliss, C. K., & Usenko, S. (2011). Simultaneous analysis of select pharmaceuticals and personal care products in fish tissue using pressurized liquid extraction combined with silica gel cleanup. *Journal of Chromatography A*, 1218(37), 6278–6284. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.031>
- Sührling, R., Barber, J. L., Wolschke, H., Kötke, D., & Ebinghaus, R. (2015). Fingerprint analysis of brominated flame retardants and Dechloranes in North Sea sediments. *Environmental Research*, 140, 569–578. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.05.018>
- Sun, J., Xu, Y., Zhou, H., Zhang, A., & Qi, H. (2018). Levels, occurrence and human exposure to novel brominated flame retardants (NBFRs) and Dechlorane Plus (DP) in dust from different indoor environments in Hangzhou, China. *Science of the Total Environment*, 631–632, 1212–1220. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.135>
- Sverko, E., McCarry, B., McCrindle, R., Brazeau, A., Pena-Abaurrea, M., Reiner, E., ... Tomy, G. T. (2015). Evidence for Anaerobic Dechlorination of Dechlorane Plus in Sewage Sludge. *Environmental Science and Technology*, 49(23), 13862–13867. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03550>
- Sverko, E., Tomy, G. T., Marvin, C. H., Zaruk, D., Reiner, E., Helm, P. A., ... McCarry, B. E. (2008). Dechlorane plus levels in sediment of the lower great lakes. *Environmental Science and Technology*, 42(2), 361–366. <https://doi.org/10.1021/es0710104>
- Sverko, E., Tomy, G. T., Reiner, E. J., Li, Y. F., McCarry, B. E., Arnot, J. A., ... Hites, R. A. (2011). Dechlorane plus and related compounds in the environment: A review. *Environmental Science and Technology*, 45(12), 5088–5098. <https://doi.org/10.1021/es2003028>
- Syed, J. H., Malik, R. N., Li, J., Wang, Y., Xu, Y., Zhang, G., & Jones, K. C. (2013). Levels, profile and distribution of Dechlorane Plus (DP) and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in the environment of Pakistan. *Chemosphere*, 93(8), 1646–1653. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.054>
- Tadeo, J. L., Sánchez-Brunete, C., Alberro, B., & García-Valcárcel, A. I. (2010). Application of ultrasound-assisted extraction to the determination of contaminants in food and soil samples. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2415–2440. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.066>
- Talreja, N., Chauhan, D., & Ashfaq, M. (2023). *Emerging Contaminants and Plants*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-22269-6>
- Tang, H. P. on. (2013). Recent development in analysis of persistent organic pollutants under the Stockholm Convention. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 45, 48–66.

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.01.005>

- Tang, S., Tan, H., Liu, X., & Chen, D. (2019). Legacy and alternative flame retardants in house dust and hand wipes from South China. *Science of the Total Environment*, 656, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.369>
- Thoma, H., & Hutzinger, O. (1987). PYROLYSIS AND GC/MS-ANALYSIS OF BROMINATED FLAME RETARDANTS IN ON-LINE OPERATION. *Chemosphere*, 16(6), 1353–1360. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535\(87\)90072-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535(87)90072-5)
- Thomas, S. N., French, D., Jannetto, P. J., Rappold, B. A., & Clarke, W. A. (2022). Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for clinical diagnostics. *Nature Reviews Methods Primers*, 2(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s43586-022-00175-x>
- Vahabi, H., Sonnier, R., & Ferry, L. (2015). Effects of ageing on the fire behaviour of flame-retarded polymers: A review. *Polymer International*, 64(3), 313–328. <https://doi.org/10.1002/pi.4841>
- van der Veen, I., & de Boer, J. (2012). Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 88(10), 1119–1153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.067>
- Vorkamp, K., Bossi, R., Rig  t, F. F., Skov, H., Sonne, C., & Dietz, R. (2015). Novel brominated flame retardants and dechlorane plus in Greenland air and biota. *Environmental Pollution*, 196, 284–291. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.10.007>
- Wang, D. G., Alaei, M., Sverko, E., Li, Y. F., Reiner, E. J., & Shen, L. (2011). Analysis and occurrence of emerging chlorinated and brominated flame retardants in surficial sediment of the Dalian coastal area in China. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(11), 3104–3110. <https://doi.org/10.1039/c1em10241a>
- Wang, H., Qu, B., Liu, H., Ding, J., & Ren, N. (2018). Fast determination of β -endosulfan, α -hexachlorocyclohexane and pentachlorobenzene in the river water from northeast of China. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98(5), 413–428. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1475563>
- Wang, L., Jia, H., Liu, X., Yang, M., Hong, W., Sun, Y., ... Li, Y. F. (2012). Dechloranes in a river in northeastern China: Spatial trends in multi-matrices and bioaccumulation in fish (*Enchelyopus elongatus*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 84, 262–267. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.07.018>
- Wang, P., Zhang, Q., Wang, Y., Wang, T., Li, X., Ding, L., & Jiang, G. (2010). Evaluation of Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction and microwave-assisted extraction for the determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soil and fish samples. *Analytica Chimica Acta*, 663(1), 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.01.035>
- Wang, P., Zhang, Q., Zhang, H., Wang, T., Sun, H., Zheng, S., ... Jiang, G. (2016). Sources and environmental behaviors of Dechlorane Plus and related compounds—a review. *Environment International*, 88, 206–220.
- Wierucka, M., & Biziuk, M. (2014). Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 59, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.04.007>

- Wu, J. P., Luo, X. J., Zhang, Y., Luo, Y., Chen, S. J., Mai, B. X., & Yang, Z. Y. (2008). Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in wild aquatic species from an electronic waste (e-waste) recycling site in South China. *Environment International*, 34(8), 1109–1113. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.04.001>
- Wu, J. P., Zhang, Y., Luo, X. J., Wang, J., Chen, S. J., Guan, Y. T., & Mai, B. X. (2010). Isomer-specific bioaccumulation and trophic transfer of dechlorane plus in the freshwater food web from a highly contaminated site, South China. *Environmental Science and Technology*, 44(2), 606–611. <https://doi.org/10.1021/es902744b>
- Wu, Q., Li, H., Kuo, D. T. F., Chen, S., Mai, B., Li, H., ... Chen, Y. (2017). Occurrence of PBDEs and alternative halogenated flame retardants in sewage sludge from the industrial city of Guangzhou, China. *Environmental Pollution*, 220, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.023>
- Xian, Q., Siddique, S., Li, T., Feng, Y., Takser, L., & Zhu, J. (2011). Sources and environmental behavior of dechlorane plus—a review. *Environment International*, 37(7), 1273–1284.
- Xiang, N., Chen, L., Meng, X. Z., Li, Y. L., Liu, Z., Wu, B., ... Dai, X. (2014). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and dechlorane plus (DP) in a conventional wastewater treatment plant (WWTP) in Shanghai: Seasonal variations and potential sources. *Science of the Total Environment*, 487(1), 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.014>
- Xie, S., Paa, M. C., Li, C. F., Xiao, D., & Choi, M. M. F. (2010). Separation and preconcentration of persistent organic pollutants by cloud point extraction. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2306–2317. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.075>
- Xiong, P., Yan, X., Zhu, Q., Qu, G., Shi, J., Liao, C., & Jiang, G. (2019). A Review of Environmental Occurrence, Fate, and Toxicity of Novel Brominated Flame Retardants. *Environmental Science and Technology*, 53(23), 13551–13569. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03159>
- Xu, F. (2014). *Developing a New Method For the Analysis of Dechlorane Plus and Related Compounds in Eggs Using PLE and GC-MS*. Universitat de Barcelona.
- Xu, W., Wang, X., & Cai, Z. (2013). Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review. *Analytica Chimica Acta*, 790, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.026>
- Yan, X., Zheng, J., Chen, K. H., Yang, J., Luo, X. J., Yu, L. H., ... Yang, Z. Y. (2012). Dechlorane Plus in serum from e-waste recycling workers: Influence of gender and potential isomer-specific metabolism. *Environment International*, 49, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.08.011>
- Yu, Z., Lu, S., Gao, S., Wang, J., Li, H., Zeng, X., ... Fu, J. (2010). Levels and isomer profiles of Dechlorane Plus in the surface soils from e-waste recycling areas and industrial areas in South China. *Environmental Pollution*, 158(9), 2920–2925. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.003>
- Zeng, L., Yang, R., Zhang, Q., Zhang, H., Xiao, K., Zhang, H., ... Jiang, G. (2014). Current levels and composition profiles of emerging halogenated flame retardants and dehalogenated products in sewage sludge from municipal wastewater treatment plants in China. *Environmental Science and Technology*, 48(21), 12586–12594. <https://doi.org/10.1021/es503510q>
- Zhang, G., Ren, Q., Ma, S., Wu, J., Yang, X., & Yu, Y. (2020). Intergenerational transfer of Dechlorane Plus and the associated long-term effects on the structure and function of gut microbiota in offspring. *Environment International*, 141(March), 105770. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105770>

- Zhao, Z., Zhong, G., Möller, A., Xie, Z., Sturm, R., Ebinghaus, R., ... Zhang, G. (2011). Levels and distribution of Dechlorane Plus in coastal sediments of the Yellow Sea, North China. *Chemosphere*, 83(7), 984–990. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.011>
- Zheng, J., Wang, J., Luo, X. J., Tian, M., He, L. Y., Yuan, J. G., ... Yang, Z. Y. (2010). Dechlorane plus in human hair from an e-waste recycling area in South China: Comparison with dust. *Environmental Science and Technology*, 44(24), 9298–9303. <https://doi.org/10.1021/es103105x>
- Zhu, J., Feng, Y. L., & Shoeib, M. (2007). Detection of dechlorane plus in residential indoor dust in the City of Ottawa, Canada. *Environmental Science and Technology*, 41(22), 7694–7698. <https://doi.org/10.1021/es071716y>
- Zwir-Ferenc, A., & Biziuk, M. (2006). Solid phase extraction technique - Trends, opportunities and applications. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(5), 677–690.

ANEXOS

Tabla 48. Propiedades fisicoquímicas de los disolventes utilizados en el estudio

Tipo de disolvente	Fórmula química	Masa Molar	Punto de ebullición	Presión de vapor	Densidad	Solubilidad en agua	Polaridad
Diclorometano	CH_2Cl_2	84,93 g/mol	39,75 °C	57,3 kPa	1,3266 g/mL	17,5 g/L	Polar
n-hexano	C_6H_{14}	86,18 g/mol	69,10 °C	17,6 kPa	0,6606 g/mL	9,5 mg/L	No polar
Ciclohexano	C_6H_{12}	84,16 g/mol	80,74 °C	10,4 kPa	0,7739 g/mL	Inmiscible	No polar
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,08 g/mol	56,05 °C	30,6 kPa	0,7845 g/mL	Miscible	Polar

Tabla 49. Monitoreo de almacenamiento de muestras en el laboratorio

# de medición	Temperatura (°C)
1	-26,22
2	-26,16
3	-26,14
4	-25,12
5	-25,06
6	-25,07
7	-25,43
8	-25,38
9	-25,33
10	-23,32
11	-23,34
12	-23,35
13	-25,65
14	-25,62
15	-25,64

Tabla 50. Estimación de parámetros estadísticos para la optimización de la metodología cromatográfica

Compuesto	Medición	Concentración (µg/L)	Promedio (µg/L)	Desviación estándar (µg/L)	Coeficiente de variación
s-DP	1	514.67	481.11	44.65	9.28
	2	498.22			
	3	430.44			
a-DP	1	466.43	447.84	29.49	6.58
	2	463.25			
	3	413.84			

Tabla 51. Estimación de parámetros estadísticos para la validación de la metodología cromatográfica

Día	s-DP ($\mu\text{g/kg}$)	a-DP ($\mu\text{g/kg}$)
1	223.93	234.72
	274.52	274.9
	206.54	208.68
2	370.65	392.97
	403.55	375.26
	329.65	352.17
3	245.91	236.83
	238.14	250.79
	227.97	268.41
Promedio Intraday	235.00	239.43
Desviación estándar intraday	35.32	33.36
CV intraday	15.03	13.93
Promedio interday	280.10	288.30
Desviación estándar interday	70.83	67.49
CV interday	25.29	23.41
IC intraday	87.67	82.82
IC interday	54.54	51.97
n intraday	3	3
n interday	9	9
t intraday	4.3	4.3
t interday	2.31	2.31
% R intraday	47.00	47.89
% R interday	56.02	57.66

REGRESION LINEAL (Y=mX+b ±L.C.) Ver '2006 Prof. Orlando Leone							
n= 8		Fecha: 2025-01-31					
Conc(X)	(Y)	m	±s(m)	C.V.(m)	±LC(m)90%	±LC(m)95%	±s(res)
25.0	1003.000	52.221550	1.2965237	2.48%	2.516607	3.171839	#####
50.0	2765.000	b	±s(b)	C.V.(b)	±LC(b)90%	±LC(b)95%	CV(s)res
75.0	4624.000	-421.18605	542.13260	-128.72%	1052.3020	1326.2830	7.95%
100.0	4781.000	r	r2	t(90%)	t(95%)	Xprom	Yprom
200.0	8366.000	0.998155919	0.996315238	1.94	2.45	281.25	1.4E+04
300.0	15826.00	LOD(X)90%	LOD(X)95%	LOQ(X)90%	LOQ(X)95%	LOD(Miller)	
500.0	24152.00	20.2	25.4	39.7	49.8	65.2	
1000.0	52612.00	C A L C U L O S D E C O N C E N T R A C I O N (X)					
	(Y)	Repet.	Conc.(X)	±s(X)	±L.C.90%	±L.C.95%	
	0.445	1	8.1	24.02	46.63	58.77	
	C.V.(X)	Sxx	Syy	Sxy	Descrip.		
		297.55%	765937.5	2096505871	39998443.75		

Figura 44. Estadística ampliada para el estudio de regresión lineal de la curva de calibración para s-DP mediante programa de Excel RLIN

REGRESION LINEAL (Y=mX+b ±L.C.) Ver '2006 Prof. Orlando Leone							
n= 8		Fecha: 2025-01-31					
Conc(X)	(Y)	m	±s(m)	C.V.(m)	±LC(m)90%	±LC(m)95%	±s(res)
25.0	1740.000	70.200490	3.2341629	4.61%	6.277645	7.912115	#####
50.0	2947.000	b	±s(b)	C.V.(b)	±LC(b)90%	±LC(b)95%	CV(s)res
75.0	4328.000	#####	1352.34329	-57.56%	2624.9547	3308.3971	16.27%
100.0	5401.000	r	r2	t(90%)	t(95%)	Xprom	Yprom
200.0	8800.000	0.99369274	0.987425261	1.94	2.45	281.25	1.7E+04
300.0	16204.00	LOD(X)90%	LOD(X)95%	LOQ(X)90%	LOQ(X)95%	LOD(Miller)	
500.0	29009.00	37.4	47.1	72.6	90.9	121.0	
1000.0	70725.00	C A L C U L O S D E C O N C E N T R A C I O N (X)					
	(Y)	Repet.	Conc.(X)	±s(X)	±L.C.90%	±L.C.95%	
	0.445	1	33.5	44.26	85.92	108.29	
	C.V.(X)	Sxx	Syy	Sxy	Descrip.		
		132.22%	765937.5	3822692652	53769187.5		

Figura 45. Estadística ampliada para el estudio de regresión lineal de la curva de calibración para s-DP mediante programa de Excel RLIN

Identificación y determinación analítica del Declorano Plus en lodos residuales utilizando extracción por ultrasonidos y cromatografía de gases



Javier Lloyd¹ Jorge Olmos¹ Kathia Broce² Abdiel Aponte³

¹Laboratorio de Análisis Industriales y Ciencias Ambientales, Centro Experimental de Ingeniería, Universidad Tecnológica de Panamá

²Centro de Investigaciones Hidráulicas e Hidrotécnicas, Universidad Tecnológica de Panamá

³Escuela de Química, Universidad de Panamá



Introducción

La utilización de compuestos orgánicos para el desarrollo industrial de los países ha ocasionado como consecuencia la introducción de sustancias contaminantes de los recursos naturales y afectadoras de la salud de las personas. En tal sentido, este investigación busca el estudio a través de la validación, optimización y puesta a punto de un método analítico, la identificación y cuantificación del Declorano Plus, sustancia usada como retardante de llama en productos eléctricos y electrónicos, considerada por la comunidad científica internacional como contaminante emergente, debido a que no se encuentra regularizada ni normalizada por las leyes ambientales actuales y causante de problemas tóxicos del sistema inmunológico y endocrino de las personas. Para este estudio, utilizaremos la técnica de extracción ultrasónica, catalogada por tener un enfoque amigable con el ambiente, y para la medición instrumental, emplearemos la Cromatografía de Gases para la obtención de datos cuantitativos en lodos de desecho de Plantas de Tratamiento de la ciudad de Panamá. Los resultados obtenidos servirán de base y partida para la consecución de proyectos futuros dentro de la línea de protección, conservación y preservación del medioambiente.

Palabras claves: Declorano Plus, Extracción por Ultrasonidos, Cromatografía de Gases, Retardantes de Llama, lodo residual

Materiales

Disolventes orgánicos, silicagel, alúmina, cobre en polvo, sulfato de sodio, extractor por ultrasonidos y cromatógrafo de gases masas-masas

Metodología



Toma de muestra



Tratamiento previo



Extracción



Purificación (Clean-up)

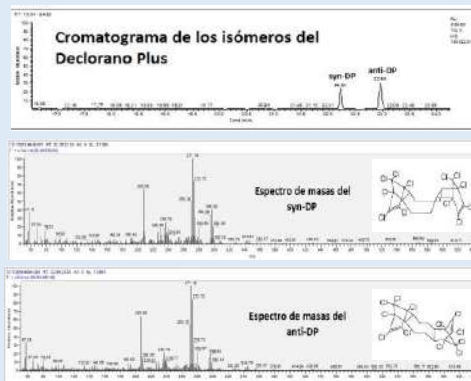


Análisis Instrumental (GC-MSMS)



Cuantificación

Figura 1. Cromatograma y espectros de masas del Declorano Plus.



	DP
Molecular Weight (g/mol)	653.73
Melting Point (°C)	350
Boiling Point (°C, 760mm Hg)	599.8
Flash Point (°C)	311.3
Density (g/cm ³)	1.83
*Log K _{ow} (25 °C) ^a	9.0
*Log K _{ow} (25 °C) ^b	-3.24
*Log K _{ow} (25 °C) ^c	12.26
*Vapour Pressure (Pa)	4.71 × 10 ⁻⁶
*Water Solubility (mg/L)	0.04

Tabla 1. Propiedades del DP. Feo et al, 2012.

Conclusiones

-Dado que la ciudad de Panamá es una urbe en la que se utiliza de instrumentos electrónicos y computacionales, cuyos componentes están protegidos con sustancias retardantes de llama y considerando las propiedades del Declorano Plus y el comportamiento de la matriz lodo residual, se espera contar con un método válido y confiable que permita cuantificar concentraciones visibles de este contaminante ambiental.

-Los espectros de masas indican que las relaciones m/z 272, 237 y 274 son los iones más favorables para ser utilizados para la cuantificación y confirmación de estos compuestos en modo de monitoreo de iones selectivos.

Cromatógrafo de gases	
Modo de inyección	Splitless 1.5 minutos
Temperatura del inyector	260 °C
Gas portador	Helio (1,5 ml/min)
Programa de temperatura	100 °C (2 min) – 20°C/min → 200 °C (1 min) – 10°C/min → 280 °C – 15°C/min → 310 °C (10 min)
Columna capilar	DB-5MS (Agilent-J&W Scientific), 15 m x 0,25 mm I.D. x 0,25 µm film
Espectrómetro de masas	
Modo de ionización	Ionización electrónica (70 eV)
Modo de trabajo	Full scan
Temperatura fuente	180 °C
Temp. línea de transferencia	280 °C

Tabla 2. Condiciones cromatográficas de separación.

Referencias bibliográficas

- Feo, M., Barón, E., Eljarrat, E., Barceló, D. (2012). Declorane Plus and related compounds in aquatic and terrestrial biota: a review. Anal Bioanal Chem. 404:2625-2637.
- Xiang, N., Chen, L., Meng, X., Li, Y., Liu, Z., Wu, B., Dai, L., Dai, X. (2014). Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) and declorane plus (DP) in a conventional wastewater treatment plant (WWTP) in Shanghai: Seasonal variations and potential sources. Science of the Total Environment. 487:342-349.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a Senacyt, a través de su apoyo al Proyecto APY-NI2017b-08. También agradecemos al laboratorio LABAICA, a la Universidad de Panamá y al CIHH

Figura 46. Cartel científico en el congreso científico de la Universidad de Panamá

Determinación analítica de la presencia del Declorano Plus utilizando lodos residuales como matriz indicadora de contaminación ambiental

Javier Lloyd¹ Jorge Olmos¹ Cecilio Hernández¹ Kathia Broce² Euclides Deago² Olmedo Pérez³

¹Laboratorio de Análisis Industriales y Ciencias Ambientales, Centro Experimental de Ingeniería, Universidad Tecnológica de Panamá

²Centro de Investigaciones Hidráulicas e Hidrotécnicas, Universidad Tecnológica de Panamá

³Toth Research & Lab



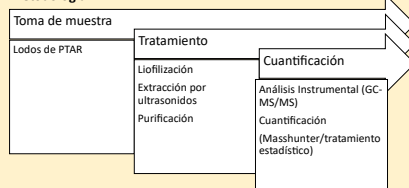
Introducción

Las técnicas modernas de análisis químicos juegan un papel fundamental en la evaluación y conservación de la calidad del medioambiente ya que permiten determinar de manera rápida la presencia y el comportamiento de sustancias sospechosas de causar afectación a los ecosistemas y a la salud. En ese sentido, este trabajo aborda el estudio del Declorano Plus (DP), sustancia química considerada como contaminante emergente y perteneciente a la familia de los retardantes de llama aplicados principalmente a productos eléctricos y electrónicos (De la Torre et al, 2011). Como parte de este estudio se colectaron lodos de diferentes estaciones depuradoras de aguas residuales en la ciudad de Panamá para contar con una matriz que refleje el nivel de incursión de estos compuestos en el ambiente, dada su liberación desde productos industriales y su transporte vía aire y partículas y, finalmente, a través de escorrentías y aguas negras, hasta las plantas depuradoras de aguas residuales. Dado que los lodos residuales constituyen un material provechoso para distintos fines tales como producción de energía eléctrica, compostaje y mejorador de las propiedades fisicoquímicas de los suelos (Xiang et al, 2014), también resulta beneficiosa la evaluación de la presencia de estas sustancias con el fin de estimar si los mismos pueden causar potenciales afectaciones a nivel de salud y ecológico a través de su utilización. Para cumplir con estos objetivos, esta investigación se centra en desarrollar una metodología de análisis basada en la técnica de extracción asistida por ultrasonidos, la cual presenta ventajas con respecto a los métodos tradicionales en cuanto al tiempo de ejecución más rápido y un uso de menor volumen de solventes, por lo cual resulta más amigable con el ambiente. Esta técnica, en conjunto con la determinación mediante cromatografía de gases, permite contar con una metodología desarrollada y optimizada para la evaluación, por primera vez, de la presencia de Declorano Plus en Panamá

Materiales

Disolventes orgánicos, reactivos, adsorbentes, extractor por ultrasonidos, vortex, concentrador con gas nitrógeno, cristalería y cromatógrafo de gases masas-masas.

Metodología



Agradecimientos

Los autores desean extender un especial agradecimiento a la Senacyt por su apoyo económico al Proyecto APY-NI2017b-08, y a través del uso del equipo GC-MS/MS del proyecto EIE17-021. De igual manera, agradecemos al Doctor Ramiro Vargas, Director del CEI, y al CIHH por su importante colaboración con esta iniciativa.

Resultados

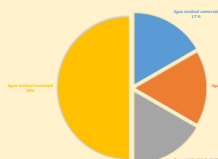


Figura 1. Cantidad de visitas a los puntos de muestreo

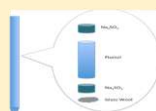


Figura 2. Estrategia de limpieza de las muestras extraídas



Figura 3. Cromatógrafo de gases masas-masas

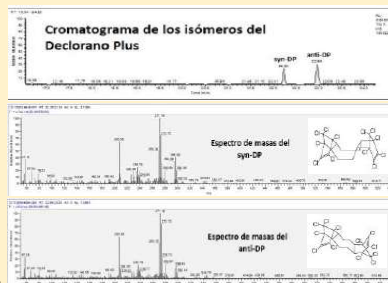


Figura 4. Cromatograma y espectros de masas del Declorano Plus.

Tabla 1. Propiedades de los solventes de extracción utilizados

Disolvente	Densidad, 20 °C (g/mL)	Solubilidad en agua, 20 °C (g/mL)	Punto de ebullición (°C)
Diclorometano	1.33	13	39.6
n-hexano	0.65	0.0061	69
n-heptano	0.6838	0.03	98.42
Acetona	0.788	Altamente soluble	56
Ciclohexano	0.779	0.058	81

Tabla 2. Propiedades Fisicoquímicas del Declorano plus

Propiedad	Valor
Peso molecular (gramos/mol)	653.73
Punto de fusión (°C)	350
Punto de ebullición (°C, 760 mm Hg)	599.8
Punto de inflamabilidad (°C)	311.3
Densidad (g/cm³)	1.83
Log K _{ow} (25 °C)	9.0
Log K _{oc} (25 °C)	-3.24
Log K _{sc} (25 °C)	12.26
Presión de vapor (Pa)	4.71x10 ⁻⁹
Solubilidad en agua (mg/L)	0.04

Tabla 3. Condiciones del Análisis Instrumental

Cromatógrafo de gases	
Modo de inyección	Splitless 1.5 minutos
Temperatura del inyector	260 °C
Gas portador	Helio (1.5 ml/min)
Programa de temperatura	100 °C (2 min) - 20°C/min -> 200 °C (1 min) - 10°C/min -> 280 °C - 15°C/min -> 310 °C (10 min)
Columna capilar	DB-5MS (Agilent J&W Scientific), 15 m x 0.25 mm I.D. x 0.25 µm
Espectrómetro de masas (Thermo DSQ II)	
Modo de ionización	Ionización electrónica (70 eV)
Modo de trabajo	Full scan
Temperatura fuente	180 °C
Temperatura línea de transferencia	280 °C

Referencias Bibliográficas

- De la Torre, A., Sverko, E., Alaei, M., Martínez. (2011). Concentrations and sources of Decchlorane Plus in sewage sludge. Chemosphere. 82:692-697.
- Xiang, M., Chen, L., Meng, X., Li, Y., Liu, Z., Wu, B., Dai, L., Dai, X. (2014). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and decchlorane plus (DP) in a conventional wastewater treatment plant (WWTP) in Shanghai: Seasonal variations and potential sources. Science of the Total Environment. 487:342-349.
- Wang, P., Zhang, Q., Zhang, H., Wang, T., Sun, H., Zheng, S., Li, Y., Liang, Y., Jiang, G. (2016). Sources and environment behaviors of Decchlorane Plus and related compounds-A review. Environment International. 88:206-220.
- Wu, Q., Li, H., Kuo, D., Chen, S., Mai, B., Li, H., Liu, Z., Deng, M., Zhang, H., Hu, X., Geng, X., Chen, Y. (2017). Occurrence of PBDEs and alternative halogenated flame retardants in sewage sludge from the industrial city of Guangzhou, China. Environmental Pollution. 220:63-71.

Figura 47. Cartel científico presentado en el congreso científico ISTE-UTP.

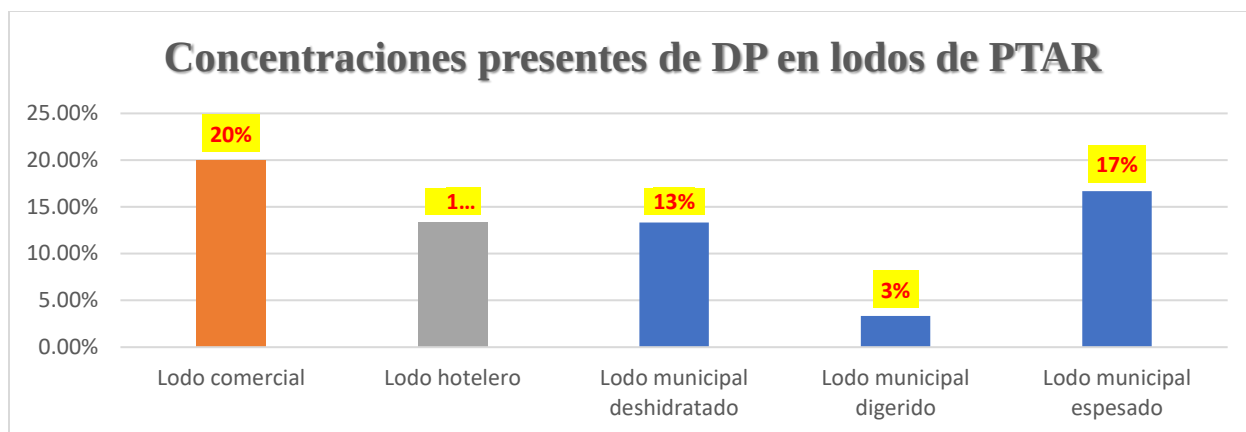


Figura 48. Concentraciones presentes de DP en lodos de PTAR en términos porcentuales



Figura 49. Distribución de DP en lodos de PTAR aplicando la herramienta de georreferenciación ARGIS.

Tabla 52. Comparación de concentración de DP realizados en lodos residuales en otros estudios.

País	Año	Tipo de extracción	Técnica instrumental	Tipo de solvente	Volumen de extracción	Concentraciones encontradas	% R
Panamá	2024	UAE	GC-MS-EI	HX-DCM 1:1	50 mL	179-1532 ng/g	56 %-58%
España	2012	ASE	GC-MS/MS/NCI	HX-DCM 1:2	N/E	2.58-18.8 ng/g	72 %-76 %
China	2014	Soxhlet	GC-MS-NCI	DCM	120 mL	1.1 y 2.0 ng/g	91 %-102 %
España	2011	ASE	GC-MS-NCI	HX-DCM 1:1	50 mL	0.903-75.1 ng/g	N/E
Canadá	2018	N/E	GC-MS/MS/EI	HX-ACE 1:1	25 mL	96-740 ng/g	97 %-117 %