

# Extracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos de muestras de interés medioambiental mediante ultrasonidos

María de las Mercedes Aramburu Domínguez

**Resumen**—Hoy en día se conocen un gran número de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) que suponen una amenaza para la salud y el medio ambiente. La gran estabilidad conferida por su estructura definida mediante anillos aromáticos fusionados entre sí, los convierte en compuestos con una alta persistencia y baja degradabilidad. En este artículo son presentados los ultrasonidos como una técnica que puede ser utilizada por sí misma o ser combinada con otras metodologías para la extracción de dichos compuestos. Respecto a las técnicas convencionales, se busca acortar los tiempos de extracción, reducir el consumo de energía y el uso de disolventes orgánicos y siempre que sea posible, sustituir dichos disolventes orgánicos que supongan un riesgo para el medio o la salud, por otras sustancias más inocuas. Además, los disolventes en ocasiones suponen importantes costes debido al volumen que se precisa para llevar a cabo algunas técnicas convencionales, entrando en conflicto todo ello con principios de la Química Verde.

**Palabras Claves**— HAPs, Contaminante, Medio ambiente, Ultrasonidos, Química Verde.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) reúnen un importante número de compuestos químicos caracterizados por tener una estructura que resulta de la fusión de al menos dos anillos aromáticos. Las propiedades fisicoquímicas de dichos compuestos vienen dadas por la estructura de cada HAP. Aparecen con frecuencia durante reacciones de combustión incompletas de biomasa y combustibles fósiles. Aunque actualmente se conocen numerosos HAPs, la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA, según sus siglas en inglés) ha identificado y priorizado en una lista los 17 HAPs que suponen un mayor riesgo para el medio ambiente y para la salud. [1] Pertenecen a esta lista, compuestos, algunos clasificables como carcinogénicos en los seres humanos, como el Antraceno, el Fluoreno o el Pireno. El poder para inducir anomalías celulares conocidas como cáncer, de muchos de estos compuestos, atrae la atención de los científicos y motiva el desarrollo de técnicas más avanzadas y eficaces destinadas a su extracción e identificación. En muestras de interés medioambiental, tanto los factores ambientales como el aire, agua y suelo, como la salud humana, pueden verse afectados. La problemática que rodea a los HAPs como contaminantes del medio ambiente, viene dada tanto por la alta persistencia como por la baja degradabilidad que presentan. Según Martínez *et al.* [2], esto se puede explicar gracias a la estructura de anillos aromáticos conjugados entre sí por la que están formados, confiriéndoles además, una particular resistencia a agentes químicos. Por todo ello, son contaminantes con una gran estabilidad y poco susceptibles a la degradación. Con el fin de combatir el perjuicio que supone la presencia de estas sustancias en el medio y los efectos nocivos

que conllevan, se han venido desarrollando diversas metodologías de extracción, algunas de las cuales, hoy en día, son objeto de estudio en los que se pretende disminuir sus costes (económicos y ambientales) y aumentar su eficiencia, optimizando los parámetros que mayor influencia pudieran tener sobre ésta.

## 2. OBJETIVOS

Existe una gran variedad de metodologías y técnicas de extracción convencionales, todas muy estudiadas y conocidas como la extracción de tipo Soxhlet. Este tipo de extracción en concreto, tiene la desventaja de que requiere de un gasto importante de disolventes orgánicos, disolventes que en ocasiones pueden ser clorados (como el cloruro de metileno) y por lo tanto, traen consigo un mayor impacto para el medio ambiente. Se trata de un trabajo tedioso y largo en el tiempo (el tiempo de extracción puede alargarse desde unas 6 horas, hasta alcanzar 24 horas). Frente a estas debilidades que pueden ser aplicables a otras técnicas convencionales, nacen otras técnicas de extracción que utilizan, por ejemplo, fluidos supercríticos, o que recurren al efecto de las microondas o de los ultrasonidos, con el objetivo de optimizar el proceso de extracción en cuestión, disminuyendo costes económicos y ambientales y por tanto, tomando así en consideración la Química Verde.

A continuación, se expondrá el concepto y fundamento de la extracción mediante ondas ultrasónicas. Una vez conocido esto, trataremos de proponer alternativas en el campo de la extracción de HAPs y contaminantes similares en muestras de interés medioambiental. Buscamos satisfacer determinados objetivos, más exigentes respecto a los de las técnicas convencionales. Entre nuestros obje-

tivos principales se encuentra el que la técnica de extracción mediante ultrasonidos permita reducir el consumo de energía para llevar a cabo la extracción, que suponga una reducción en el tiempo de extracción y que permita sustituir compuestos que traigan consigo un importante impacto sobre el medio y la salud, por otras sustancias más inocuas. En el caso en que no sea posible dicha sustitución, al menos, sería conveniente que nos permitiera disminuir el volumen necesario de dichos compuestos para realizar la extracción del contaminante. Todos estos objetivos que se pretenden alcanzar están íntimamente ligados a principios expuestos y que son definidos por la Química Verde. Incluso en la propia definición de Química Verde, proporcionada por la EPA, incluye como rasgo más distintivo de esta rama, el carácter preventivo respecto a la contaminación. La EPA propone que “la Química verde engloba métodos fundamentales e innovadores para prevenir la contaminación a través de la reducción o eliminación de sustancias peligrosas” [3].

### 3. ULTRASONIDOS

#### 3.1. Ondas ultrasónicas y equipos

Ultrasonido es el nombre dado a cualquier onda sonora que tenga una frecuencia superior a la frecuencia más alta que el oído humano es capaz de percibir, esto es, más allá de los 16 kHz.

Los aparatos ultrasónicos comerciales más comunes que podemos encontrar en los laboratorios de química, son el baño de ultrasonidos y la sonda ultrasónica. El baño de ultrasonidos consiste en una fuente de irradiación de ondas, ligeramente más asequible en términos económicos que la sonda, y que asegura fácilmente una perfecta distribución de las ondas en el medio sometido, donde está la muestra de interés. También tiene otra ventaja, y es que permite la extracción de varias muestras en un mismo proceso, y es precisamente por eso, que los baños pueden reducir significativamente el tiempo invertido para realizar la extracción. Por otro lado, el uso de la sonda ultrasónica destaca sobre los baños debido a que la potencia puede ser bastante mayor, pero hemos observado que no es el aparato que con más frecuencia encontramos en los laboratorios. En especial, por su menor coste y sencilla distribución de la energía, los baños de ultrasonidos son los más comunes en laboratorios de análisis químico y vienen utilizándose desde hace bastante tiempo para la extracción de HAPs, sobre todo en muestras de suelos contaminados, sedimentos y lodos de depuradora. Así que podemos ver que no se trata de una técnica marginal.

#### 3.2. Fundamento de la extracción mediante ultrasonidos

¿Cómo funcionan los ultrasonidos en la extracción de contaminantes? ¿Cómo podemos utilizarlos en nuestro favor? S. García Alonso *et al.* [4], explica que los ultrasonidos ejercen su efecto mediante lo que llamamos, burbujas de cavitación. La agitación del medio es provocada por las ondas ultrasónicas que a su vez generan ondas de presión cuando se transmiten a través de un disolvente y

como resultado se producen microburbujas o cavidades en el líquido que explotan, dándose la cavitación. A partir de esto, por una parte, se produce un incremento local de temperatura que favorece la solubilidad donde se produjo la explosión de la burbuja, y por otra, se observa un aumento de presión que provoca una mejor penetración del disolvente al interior del sólido.

La ruptura de estas burbujas de cavitación puede generar presiones de cientos de atmósferas y temperaturas de miles de grados en micropuntos del medio, dando lugar a ondas de choque que se dispersan por el medio. Las ecuaciones que describen la temperatura y presión máxima que se pueden alcanzar vienen definidas por las ecuaciones 1 y 2:

$$T_{m\acute{a}x} = T_o \left[ \frac{P_m (k-1)}{P} \right] \quad (\text{Eq.1}) \quad (\text{Eq.2})$$

$$P_{m\acute{a}x} = P \left[ \frac{P_m (k-1)}{P} \right]^{k/k-1}$$

Donde:

$T_o$  = Temperatura del ambiente.

$P$  = Presión en la burbuja en su tamaño máximo.

$P_m$  = Presión en el líquido en el momento de la ruptura.

$k$  = Índice politrópico (relación de calores específicos de la mezcla gas/vapor).

#### 3.3. Optimización en el uso de los ultrasonidos y alternativas a métodos convencionales

Actualmente está siendo investigada con más interés la optimización de parámetros operacionales que van a condicionar la eficiencia de la aplicación de ultrasonidos. A pesar de que algunos estudios han demostrado mediante experiencias en el laboratorio, una eficiencia relativamente baja para la extracción de contaminantes usando esta técnica, en otros estudios se han dispuesto a mejorar dicha eficiencia mediante la optimización de parámetros tales como la presión, la temperatura, composición y volumen de disolvente usado, el tiempo de extracción (en relación con el tiempo al que es sometida la muestra de interés a ondas ultrasónicas), etc. Si conocemos en primer lugar, los parámetros que tienen mayor influencia en la eficiencia del proceso de extracción, y estudiamos mediante experiencias qué valores para esos parámetros nos permiten obtener una eficiencia más alta, estaremos optimizando el proceso de extracción eficazmente y convirtiéndola en una técnica más competitiva frente a la aplicación de técnicas convencionales.

Antes hemos hablado de los baños de ultrasonidos como el aparato para irradiar ondas sonoras que con más frecuencia está presente en los laboratorios de química analítica, frente a la sonda ultrasónica. Una muestra de interés puede ser sometida a un baño de ultrasonidos como único método para extraer los contaminantes, pero también es común hablar del uso de los ultrasonidos combinado con otras metodologías que nos permiten evitar el uso de disolventes, como los medios micelares o la extracción por sorción mediante barra metálica agitadora (SBSE según sus siglas en inglés, *Stir Bar Sorption Extraction*).

Verónica Pino Estévez [5], indica que los medios micelares se caracterizan por contener micelas. Las micelas son

aqueños agregados de dimensiones coloidales que se forman espontáneamente a partir de monómeros de surfactante que se mantienen disueltos en agua pero que se crean una vez se supera una concentración a la que llamamos "Concentración Micelar Crítica" (CMC). Aunque estas micelas gozan de numerosas propiedades, el poder para solubilizar un analito es probablemente la propiedad más importante que presentan y es gracias a esta propiedad que las micelas son un recurso que resulta muy útil para la solubilización de un amplio número de contaminantes orgánicos, entre los que se encuentran los HAPs. También se han venido utilizando los baños de ultrasonidos combinados con otras técnicas de extracción que denominamos como "solvent free", es decir, que no usan disolventes. SBSE es una modalidad más novedosa de la microextracción en fase sólida. Chika Yamaguchi *et al.* [6], lo describe como un método conocido por sus altas recuperaciones y por ser muy eficiente extrayendo contaminantes orgánicos hidrofóbicos y semivolátiles como los HAPs. Alejandra M. Peñalver Hernando [7], por otra parte, habla sobre SBSE, como una técnica de extracción que se basa en un equilibrio de partición del analito (el contaminante que se desea extraer) entre la muestra y el sorbente polimérico que recubre la barra metálica agitadora. Al no precisar de disolventes, la técnica SBSE y los medios micelares satisfacen el carácter preventivo respecto a la contaminación que caracteriza a la Química verde, puesto que con el uso de estas técnicas se está reduciendo y eliminando sustancias que pueden suponer un grave perjuicio para la salud humana y el medio ambiente.

Se muestra a continuación una figura extraída del artículo de Temilola Oluseyi *et al.* [8], en el que se realizó una comparación de distintas técnicas de extracción y limpieza, para la determinación de HAPs en muestras de suelo contaminado.

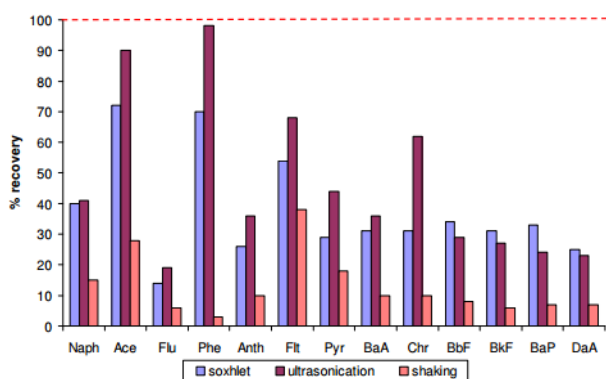


Figura 1. Porcentaje de recuperación de 13 PAHs usando 3 métodos distintos de extracción, (de izquierda a derecha; soxhlet, ultrasonidos y agitación).

Como se puede observar en la figura 1, para los 13 HAPs elegidos, el porcentaje de recuperación varía en función del método utilizado, de manera que para ciertos HAPs, el porcentaje de recuperación es mayor que para otros, dependiendo del método de extracción que se haya usado. Por ejemplo, "las eficiencias de extracción para la mayoría de HAPs usando los ultrasonidos fue más alta que la de Soxhelt, excepto para el BbF, BkF, BaP y DaA. El

tiempo invertido con ultrasonidos fue inferior a 1h, mientras que Soxhelt precisó de 16h. Además, mientras que para la técnica de ultrasonidos fueron consumidos 10ml de disolvente, para la de Soxhelt fueron consumidos 250ml. El método basado en la agitación mecánica tuvo las peores recuperaciones para todos los HAPs" [8].

Por otro lado, se presenta a continuación un estudio realizado por Roberto J. De La Torre-Roche *et al.* [9], en el cual, se quiso optimizar una técnica de extracción de HAPs a través del uso de ultrasonidos, seguido de un enriquecimiento del analito mediante SBSE. La manera en la que se intentó optimizar el proceso de SBSE fue orientada hacia dos variables; el contenido de metanol en agua (prefiriéndolo por ser más "amigable con el medio ambiente" que la acetona y el acetonitrilo) y el tiempo de extracción a lo largo del proceso SBSE.

En la figura 2, perteneciente al último estudio citado, se pueden observar dos claras diferencias acerca de las recuperaciones de los analitos, basándose en el logaritmo del coeficiente de reparto entre octanol y agua ( $\log K_{ow}$ ), o también llamado, coeficiente de partición. Este coeficiente mide la solubilidad de un soluto dado en ambos disolventes, el agua y el octanol, que imita las sustancias lipídicas de la biota. Aquellos HAPs estudiados que tenían  $\log K_{ow} < 6$ , tenían recuperaciones más altas cuando la concentración de metanol en agua era más baja (10%). Y por el contrario, la mayoría de HAPs con  $\log K_{ow} > 6$ , presentaban las mayores recuperaciones cuando la concentración de metanol en agua era más elevada (35-40 %).

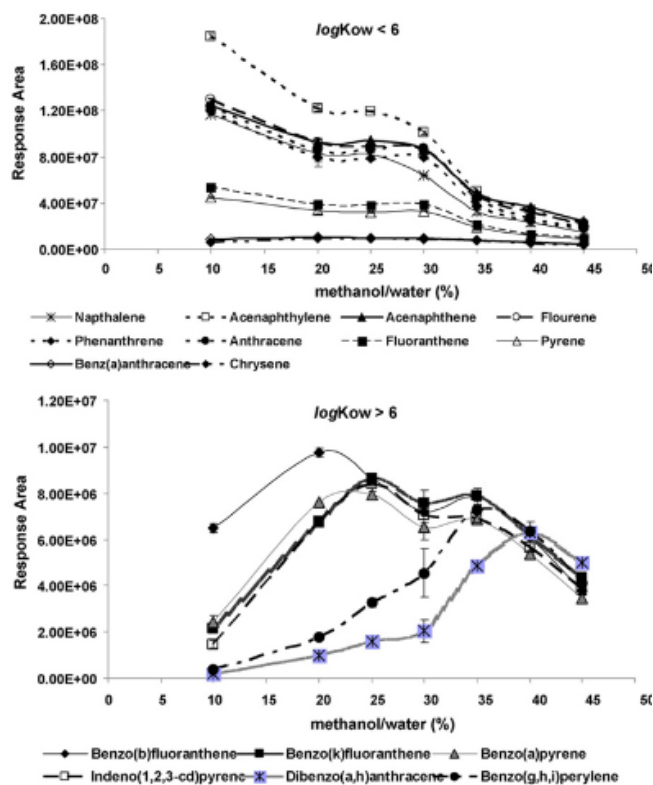


Figura 2. Efecto de la concentración de metanol en el proceso de SBSE para la recuperación de HAPs.

Para el estudio del efecto en la recuperación de HAPs debido al tiempo sometido al proceso de SBSE, se observó que, en general, la mayoría de analitos presentaban bastante altas recuperaciones cuando se sometían durante 4h al proceso de SBSE. Esto se puede ver en la figura 3, que se muestra a continuación.

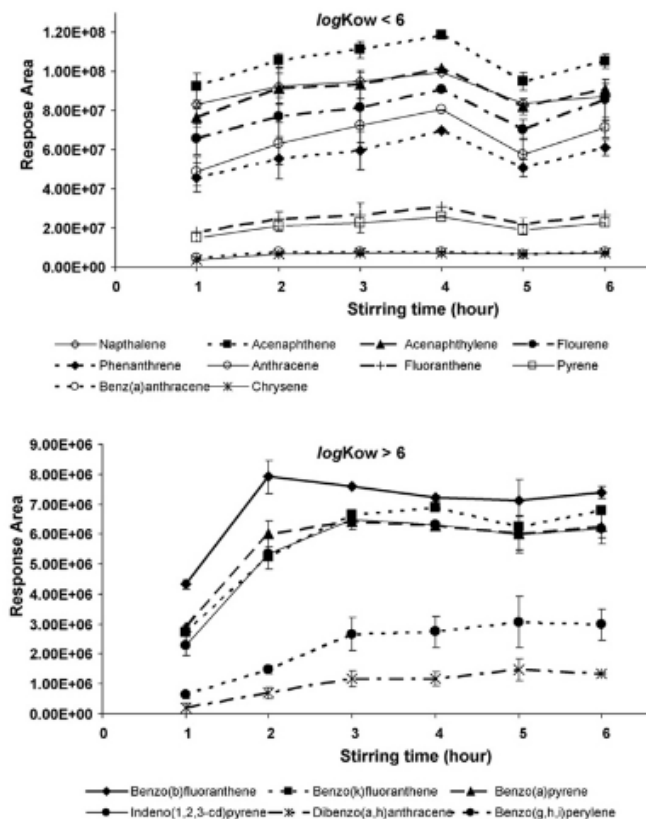


Figura 3. Efecto del tiempo de extracción durante el proceso de SBSE en la recuperación de varios HAPs.

#### 4. CONCLUSIONES

Como hemos podido leer a lo largo de este artículo, el uso de ultrasonidos para llevar a cabo la extracción de HAPs en muestras de interés medioambiental, no es una técnica que no se haya utilizado con anterioridad, habiendo sido aplicada en muestras de suelos, sedimentos y lodos contaminados con HAPs, principalmente. Actualmente, el mayor interés se concentra en el aumento de la eficacia de dicha técnica. Unido a esto, es posible satisfacer los objetivos que nos habíamos marcado con anterioridad en el artículo, cuando nos referíamos a los ultrasonidos como técnica alternativa a los métodos convencionales. Destacamos la combinación de los medios micelares con los baños de ultrasonidos. Esta combinación nos permite sustituir un disolvente orgánico por otro tipo de sustancia como son las micelas. Los disolventes orgánicos resultan indispensables en ciertas extracciones convencionales y pueden traer consigo unos efectos perjudiciales para el medio y la salud debido a su composición, pero gracias a dicha combinación, podemos llevar a cabo una extracción

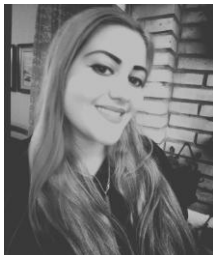
de contaminantes más segura y limpia, previniendo efectos de la contaminación del medio ambiente.

Sería muy ventajoso y favorable que los aparatos con los que es posible irradiar muestras de interés medioambiental con ondas ultrasónicas, llegaran a estar al alcance de más laboratorios de análisis. Entendemos que suponen un coste que no todos los laboratorios pueden permitirse, pero por sus experiencias positivas a la hora de extraer HAPs de diversas muestras, nos resulta importante destacar el hecho de que la aplicación de esta técnica se pueda extender y con ello, se puedan continuar alcanzando los objetivos propuestos y que son compartidos con principios definidos y defendidos por la Química Verde, que nos van a permitir reducir el impacto sobre al medio ambiente y la salud humana.

#### REFERENCIAS

- [1] Web de ATSDR en Español. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. <http://www.atsdr.cdc.gov> ([http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs69.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs69.html))
- [2] Martínez, G., Rodríguez, E., Brito, F., Romero, D., Estudio de línea base en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos totales en sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco, Venezuela Avances en Química [en línea] 2013, 8 (Enero-Abril) : [Fecha de consulta: 12 de noviembre de 2016] Disponible en: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=93326645007>> ISSN 1856-5301.
- [3] Environmental Protection Agency (EPA). (Agencia de Protección del Medio Ambiente.)
- [4] S. García Alonso, R. M. Pérez Pastor, M. L. Sevillano Castaño, F. J. García Frutos, Informes Técnicos Ciemat, "Método Optimizado de Extracción por Ultrasonidos para la Determinación de PAHs Seleccionados en un Suelo Contaminado con Fuel de Tipo II", Departamento de Tecnología, Ciudad Universitaria, Madrid, 2010.
- [5] Verónica Pino Estévez, "Extracción y preconcentración micelar. Aplicación a la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de interés medioambiental", Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Universidad de La Laguna, 2002.
- [6] Chika Yamaguchi, Wen-Yee Lee. J Chromatogr A. Author manuscript, "A cost effective, sensitive, and environmentally friendly simple preparation method for determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in solid samples" published on line, 2010 sep 28.
- [7] Alejandra M. Peñalver Hernando, "Aplicación de la Microextracción en Fase Sólida al Aálisis Medioambiental", Departamento de Química Analítica y Química Orgánica, Área de Química Analítica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona 2002.
- [8] Temilola Oluseyi<sup>1</sup>, Kehide Olayinka<sup>1</sup>, Babajide Alo<sup>1</sup> and Roger M. Smith<sup>2</sup>, "Comparison of extraction and clean-up techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil samples", Department of Chemistry, University of Lagos, Akoka, Yaba, Nigeria<sup>1</sup> and Department of Chemistry, Loughborough University, Leicestershire, UK<sup>2</sup>, 2011.
- [9] Roberto J. De la Torre-Roche, Wen-Yee Lee y Sandra I. Campos-Díaz, J Hazard Mater. Author manuscript. "Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a po-

tential problem in the United States/Mexico border region.”,  
2009 Jul 20.



**M<sup>a</sup> de las Mercedes Aramburu Domínguez** está matriculada en 4<sup>o</sup> curso del Grado de Ciencias Ambientales de la Universidad de Pablo de Olavide.