

# **Trabajo Fin de Máster**

## **Optimización de un método de extracción para la determinación de iones en aerosoles atmosféricos**

**Gorka Villena Armas**

**Tutores: Juan Ayala Díaz y Jessica López Darías**

Curso 2022-2023

JESSICA LÓPEZ DARIAS, INVESTIGADORA POSTDOCTORAL DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC), y JUAN H. AYALA DÍAZ, PROFESOR TITULAR EN QUÍMICA ANALÍTICA EN LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA,

AUTORIZAN:

La presentación del trabajo de Fin de Máster titulado “OPTIMIZACIÓN DE UN MÉTODO DE EXTRACCIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE IONES EN AEROSOLES ATMOSFÉRICO”, que ha sido desarrollado por D. Gorka Villena Armas bajo nuestra dirección, durante el curso académico 2022- 2023, autorizando en esta fecha su presentación.

La Laguna, a 07 de julio de 2023

Fdo.

Dr. Jessica López Darías

LOPEZ  
DARIAS  
JESICA -  
78562307B

Firmado digitalmente por  
LOPEZ DARIAS  
JESICA - 78562307B  
Fecha: 2023.07.08  
10:57:41 +01'00'

Dr. Juan H. Ayala Díaz

AYALA  
DIAZ, JUAN  
HELIODOR  
O (FIRMA)

Firmado digitalmente por  
AYALA DIAZ, JUAN  
HELIODORO (FIRMA)  
Nombre de reconocimiento  
(DN): c=ES,  
serialNumber=428032661,  
sn=AYALA,  
givenName=JUAN  
HELIODORO, cn=AYALA DIAZ,  
JUAN HELIODORO (FIRMA)  
Fecha: 2023.07.08 17:01:23  
+01'00'

## Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis tutores, el Dr. Juan Ayala y la Dra. Jessica López, por darme la oportunidad de llevar a cabo mi trabajo de fin de máster bajo su orientación. Estoy enormemente agradecido por su apoyo, guía y la invaluable oportunidad de aprender que ha enriquecido mi formación académica.

No puedo dejar de mencionar a Tita, quien me enseñó el método original de extracción y me puso al día con el trabajo previo realizado. Además, quiero agradecerle por brindarme compañía durante todos estos meses de trabajo en el laboratorio. Su insistencia en la limpieza del material y el orden en el laboratorio ha sido fundamental, y espero haber adquirido esa misma ética de trabajo para aplicarla en mis futuros proyectos.

También quiero expresar mi agradecimiento especial a Gladys por su valioso "tutorial rápido" sobre el manejo de la instrumentación. Sus enseñanzas iniciales me brindaron una base sólida y la confianza necesaria para enfrentar los desafíos en el laboratorio.

Agradezco también a Borja y Güize por su invaluable ayuda en el trabajo de laboratorio. Su colaboración ha sido fundamental para llevar a cabo las diferentes etapas de la investigación.

Por último, quiero expresar mi profundo agradecimiento a toda mi familia. Sus pequeñas contribuciones y su apoyo constante han sido de gran importancia para que pudiera llegar hasta este punto en mi formación académica. Su amor y aliento incondicionales han sido mi mayor motivación.

En resumen, quiero agradecer a todas las personas mencionadas y a aquellas que me han apoyado de diversas formas a lo largo de este proyecto. Su contribución ha sido fundamental en mi crecimiento personal y académico. Estoy verdaderamente agradecido por haber tenido la oportunidad de trabajar con un equipo tan dedicado y contar con el apoyo de mi familia.

# Índice

## ACRÓNIMOS

Resumen

Abstract

1.Introducción .....	1
1.1 Aerosoles: definición y características .....	1
1.2 Aerosoles Saharianos .....	4
1.3 Impacto global de los aerosoles .....	8
1.3.1 Efectos de los aerosoles sobre el medio ambiente.....	9
1.3.2 Efectos perjudiciales sobre la salud humana.....	14
1.4 Estado del arte de la materia .....	16
1.5 Optimización de un método analítico.....	17
2.Objetivo.....	20
3.Parte experimental.....	21
3.1 Reactivos:.....	21
3.2 Material e instrumentación:.....	21
3.3 Programas informáticos: .....	22
3.4 Zona de muestreo: Izaña .....	22
3.5 Procedimiento a optimizar para la extracción de aniones: .....	24
3.6 Determinación de aniones mediante Cromatografía Iónica .....	25
4 Resultados y discusión .....	27
4.1 Método cromatográfico .....	27
4.2 Optimización del método de extracción de aniones de los filtros de aerosoles. ....	30
4.2.1 Screening del método de extracción con 4 variables.....	31
4.2.2 Screening del método de extracción con 3 variables.....	33
4.2.3 Optimización del tiempo de ultrasonido y de incubación en estufa.....	38
4.2.4 Optimización del tiempo de incubación en estufa.....	42
4.2.5 Comprobación temperatura. ....	44
4.3 Validación .....	45
4.4 Futuros trabajos.....	47
5.Conclusiones .....	49
Referencias.....	50

## ACRÓNIMOS

AEMET – Agencia Estatal de Meteorología.

CAS – Capa de Aire Sahariano.

EN – Norma de certificación de nivel europeo.

LOD – Limite de detección.

LOQ – Limite de cuantificación.

IC – Insuficiencia cardíaca.

IPCC – Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático.

OMS – Organización Mundial de la Salud.

RSD. – Desviación Estándar Relativa

PM – Material Particulado.

PST – Partículas Totales en Suspensión.

TFM – Trabajo Fin de Máster.

## Resumen

El monitoreo de la calidad del aire es un tema de gran relevancia en la actualidad, ya que está estrechamente relacionado con la salud humana y el riesgo de enfermedades respiratorias. En el caso de Canarias, esta importancia se ve acentuada debido a su ubicación estratégica en relación con los aerosoles provenientes del Norte de África. Esta región es la principal generadora de polvo desértico a nivel mundial, siendo el desierto del Sáhara y el Sahel las áreas más activas en este aspecto. Durante este proceso de transporte, los aerosoles experimentan cambios en sus propiedades, los cuales pueden tener impactos significativos en el clima y el medio ambiente a escala global. Por esta razón, es de vital importancia monitorizar la composición de estos aerosoles, incluyendo la composición aniónica, y seguir las tendencias en su presencia.

Aunque existen normas que establecen los procedimientos para la toma de muestras de aerosoles, no existe una norma específica que defina cómo se debe llevar a cabo la extracción de los aniones de las muestras y su posterior análisis. En lo que respecta al análisis, se han desarrollado diversos métodos optimizados para la determinación de aniones. Sin embargo, en el caso de los métodos de extracción, uno de los más utilizados a nivel global desde la década de 1960 aún no ha sido objeto de optimización.

Por tanto, el objetivo de este Trabajo de Fin de Máster (TFM) es identificar y optimizar las variables del método de extracción propuesto por J.M. Prospero. El objetivo es mejorar la eficiencia de extracción, con el fin de contribuir al avance en el conocimiento de la composición y las tendencias de los aerosoles, en concreto con los de la región del Norte de África. Mediante esta investigación, se espera proporcionar una mejor comprensión de la influencia de los aerosoles provenientes del Norte de África en la calidad del aire de Canarias y sus posibles impactos en la salud y el medio ambiente.

## Abstract

Air quality monitoring is a topic of great relevance in today's world, as it is closely related to human health and the risk of respiratory diseases. In the case of the Canary Islands, this importance is accentuated due to their strategic location in relation to aerosols originating from North Africa. This region is the major global source of desert dust, with the Sahara Desert and the Sahel region being the most active areas in this regard. During the transportation process, aerosols undergo changes in their properties, which can have significant impacts on climate and the environment at a global scale. Therefore, it is crucial to monitor the composition of these aerosols, including their anionic composition, and track trends in their presence.

While there are existing standards that establish procedures for aerosol sampling, there is no specific standard that defines how the extraction of anions and their subsequent analysis should be carried out. In terms of analysis, various optimized methods have been developed for the determination of anions. However, in the case of extraction methods, one of the most widely used methods globally since the 1960s has not yet been optimized.

Therefore, the objective of this Master's thesis is to identify and optimize the variables of the extraction method proposed by J.M. Prospero. The aim is to improve the efficiency and accuracy of anion extraction, in order to contribute to advancing the knowledge of aerosol composition and trends in the North Africa region. Through this research, a better understanding of the influence of aerosols originating from North Africa on the air quality of the Canary Islands and their potential impacts on health and the environment is expected to be provided.

# 1.Introducción

## 1.1 Aerosoles: definición y características

Los aerosoles, conocidos como partículas en suspensión, son una mezcla de diminutas partículas sólidas y líquidas presentes en el aire, con un tamaño que varía desde 1 nanómetro hasta 20 micras. Estas partículas son responsables de diversos problemas de contaminación atmosférica, así el tipo de contaminación que causan dependen principalmente de su tamaño, tal como se considera en las diferentes legislaciones de Calidad del Aire (Directiva 50/2008 y RD 102/2011), aunque también se recoge que pueden causar diferentes efectos contaminantes en función de su composición química.

A nivel global, las emisiones de aerosoles provienen tanto de fuentes naturales, como los océanos, volcanes, desiertos, vegetación e incendios forestales, como de emisiones antropogénicas generadas por actividades humanas, como la industria, el tráfico vehicular, la quema de residuos, la agricultura y la minería [1]. Entre las especies de origen antropogénico presentes en los aerosoles se encuentran el hollín, el sulfato, el nitrato, el amonio y diversos metales traza [1].

Las partículas en suspensión se clasifican en primarias, que son emitidas directamente a la atmósfera por fuentes antropogénicas (combustión de fuentes fijas, móviles, quema de residuos) o naturales (erosión del viento, incendios forestales), y secundarias, que se forman como resultado de reacciones químicas entre los compuestos presentes en la atmósfera. Estas reacciones son principalmente la oxidación de gases precursores como el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y los compuestos orgánicos volátiles (COV), que forman partículas de sulfatos, nitratos y sales orgánicas principalmente, contribuyen así a la formación de dichas partículas secundarias [2]. Investigaciones han demostrado que en la región del Sahara y el Sahel, el polvo sahariano se mezcla frecuentemente con sulfato, nitrato y otros contaminantes provenientes de áreas urbanas e industriales en el norte de África o Europa [3].

El acrónimo utilizado para referirse a las partículas en suspensión es PM (Material Particulado, por sus siglas en inglés), acompañado de un número que indica el diámetro aerodinámico máximo de la partícula. En ocasiones también se utiliza el acrónimo TSP



(Partículas en Suspensión Totales, por sus siglas en inglés). La concentración de partículas se cuantifica en términos de masa de PM por unidad de volumen, expresada en microgramos de partículas por metro cúbico de aire ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Siguiendo esta simbología en relación con su diámetro aerodinámico, podemos diferenciar entre:

-Material particulado fino ( $\text{PM}_{2.5}$ ), que tiene un diámetro aerodinámico inferior a  $2,5 \mu\text{m}$ . Este tipo de partículas es considerado más nocivo para la salud humana, ya que pueden penetrar directamente en los alvéolos pulmonares, lo que puede provocar efectos adversos en el sistema respiratorio y circulatorio [4]. El material particulado fino está compuesto principalmente por partículas secundarias, así como cenizas, partículas orgánicas, partículas generadas por la condensación de otros contaminantes en la atmósfera y otras actividades con procesos a altas temperaturas relacionados con la industria. También pueden contener elementos tóxicos como metales pesados.

-Material particulado grueso ( $\text{PM}_{10}$ ), que comprende partículas con un diámetro aerodinámico entre  $2,5$  y  $10 \mu\text{m}$ . Se consideran como contaminantes constituidos por material líquido y sólido de muy diversa composición, que se encuentran en el aire [5]. Las  $\text{PM}_{10}$  están formadas por el material particulado grueso, que incluye polvo, sal marina y algunas partículas de origen antropogénico. La mayoría de estas partículas se originan en procesos de erosión de la superficie terrestre o provienen de emisiones marinas. Los picos de concentración de  $\text{PM}_{10}$ , en condiciones que favorecen la acumulación de contaminantes en las capas bajas de la atmósfera, pueden generar altos valores promedio diarios. Aunque estas partículas son más grandes y no pueden penetrar hasta el torrente sanguíneo, también, aunque menos, pueden tener efectos nocivos para la salud, ya que son respirables [4].

En la Figura 1 observamos una comparación del diámetro del material particulado fino y grueso con respecto al diámetro de un cabello humano.



### Comparación de tamaño de las partículas de PM

Figura 1: Fuente informa EPA 454/R-09-002, Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos. Extraído de Agencia Europea de Medio Ambiente 2013.

En la Figura 2 se muestra las composiciones típicas de las partículas PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, identificadas en numerosas partes del mundo por diferentes estudios. La presencia de unas sustancias u otras dependerá del tipo de fuente de emisión.

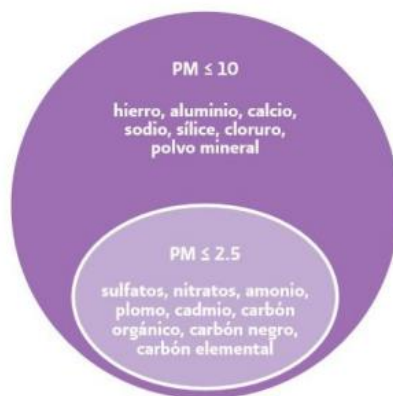


Figura 2: Componentes químicos típicos mayoritarios de las partículas PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Fuente: [6].

El tiempo de permanencia de las partículas en la atmósfera está estrechamente relacionado con su tamaño. Por ejemplo, las partículas con un diámetro aerodinámico inferior a 2,5 micras tienen una vida útil de aproximadamente dos semanas, mientras que las partículas más grandes tienen un tiempo de residencia más corto. Estas partículas también se caracterizan por tener diferentes velocidades de sedimentación, lo que implica

la existencia de dos procesos de eliminación: la deposición seca, que depende del tamaño de las partículas, y la deposición húmeda, que ocurre cuando las partículas son incorporadas a las nubes o arrastradas por las precipitaciones [7].

La composición química de las partículas, junto con las condiciones climáticas y la presencia de otros contaminantes, puede dar lugar a la formación de nuevas sustancias y modificar la concentración y distribución de otros contaminantes en la atmósfera. Por lo general, los aerosoles atmosféricos tienen una vida útil de alrededor de uno a dos semanas en la troposfera, mientras que en la estratosfera pueden persistir durante aproximadamente un año en las nubes [7].

En el caso específico de las partículas  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ , debido a su tamaño reducido, pueden permanecer en suspensión en la atmósfera hasta dos semanas y ser transportadas a largas distancias antes de depositarse tanto en la superficie terrestre como en cuerpos de agua o nubes [7].

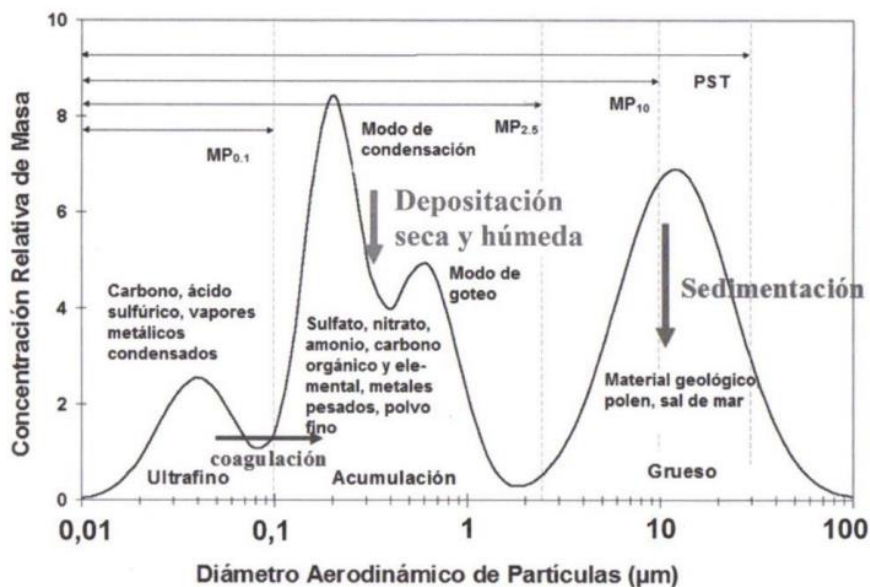


Figura 3. Distribución de las partículas atmosféricas en función de su diámetro. En la parte superior se especifican los posibles mecanismos de formación. Fuente: [8].

## 1.2 Aerosoles Saharianos

El continente africano es la principal fuente de polvo del desierto, contribuyendo entre el 50% y el 70% de las emisiones globales de polvo atmosférico [9-11]. Las regiones más activas se encuentran en el norte de África, específicamente en el Sahara y el Sahel. Estas

áreas, caracterizadas por tierras secas y escasa vegetación, experimentan frecuentes tormentas de polvo y arena. En el pasado, regiones como Chad (la depresión de Bodélé), el desierto del Sahara y el Sahel fueron lagos, ríos y cauces de agua, lo que resultó en la formación de depósitos fluviales. En condiciones de viento turbulento, estos depósitos pueden ser movilizadas hacia la atmósfera [3].

Las Islas Canarias se ven afectadas con frecuencia por calimas de polvo sahariano, especialmente durante los meses de julio y agosto. Este polvo es transportado a través de la Capa de Aire Sahariano (CAS), una corriente de aire que fluye desde el norte de África hasta las Américas, en latitudes tropicales y subtropicales. La exportación regional de polvo en el norte de África experimenta variaciones estacionales. Las fuentes de polvo en el Sahel se activan principalmente durante el invierno debido a los vientos de Harmattan, que son fríos, secos y polvorientos. Por otro lado, las fuentes en latitudes subtropicales del norte del Sahara se activan en verano. Esto hace que la CAS se exporte hacia el oeste, a bajas latitudes tropicales en invierno y a latitudes más altas en verano [3]. El aire inicialmente fluye desde el Mediterráneo, de norte a sur, pasando por Libia, Túnez y el norte de Argelia. Luego se dirige hacia el oeste a lo largo de la ladera sur de las montañas del Atlas hasta el océano Atlántico Norte [3].

Estudios basados en registros del Observatorio de Izaña, Global Atmospheric Watch (GAW), revelan que estos episodios de polvo se producen aproximadamente el 30% de los días analizados, siendo más frecuentes entre mayo y agosto a una altitud de 2.400 metros [12,13].

Si bien los episodios meteorológicos extremos no deben atribuirse directamente al cambio climático, se ha observado un aumento en su frecuencia debido a los cambios en la distribución de los trópicos y los desiertos subtropicales. Estos cambios, impulsados por el calentamiento global, han llevado a un avance de la vegetación hacia el norte en el extremo sur del desierto de Sahel, así como al desplazamiento del Sahara en esa misma dirección [3]. Se estima que la reducción de la cubierta vegetal en estas zonas de África, debido al uso intensivo de la tierra y el cambio climático, aumentará la desertificación y, como consecuencia, las tormentas de arena y polvo [14]. Esta degradación también afecta a la productividad del suelo y su capacidad de absorber carbono [14].

Se prevé que el calentamiento global tenga un impacto significativo en las fuentes de polvo del continente africano. Según Prospero et al. [15], se espera que las fuentes de

polvo actualmente activas en África se debiliten, mientras que otras que se encuentran latentes se reactiven. Este fenómeno se debe a los cambios en la disponibilidad de agua y las condiciones climáticas en el Sahara y el Sahel, resultado directo del calentamiento global. Además, estudios como el de Evan et al. [16] señalan que el cambio climático afecta a la circulación atmosférica, lo que puede influir en la generación y transporte del polvo del Sahara. Estos cambios en la circulación atmosférica y la reactivación de fuentes de polvo latentes tienen implicaciones significativas tanto para la calidad del aire como para la dinámica atmosférica regional y global.

Cada vez más evidencias demuestran que la Capa de Aire Sahariana (CAS) transporta polvo del desierto mezclado con contaminantes particulados. Estudios realizados en las Islas Canarias han examinado la composición química de muestras de material particulado (TSP, PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) recolectadas entre 2002 y 2008 en la troposfera libre del Atlántico Norte. Estos análisis revelaron que el polvo del desierto del Sahara se mezcla con frecuencia con contaminantes en la CAS [3].

Entre los contaminantes identificados en la CAS se encuentran los nitratos, amonio y sulfatos [17,18], los cuales están asociados con actividades industriales en Marruecos, Argelia y Túnez (Figura 4). Estas actividades incluyen refinerías de petróleo, plantas de energía y la industria de fertilizantes basados en fosfato. Además, se ha observado que las emisiones de minas abiertas de fosfato y de la industria de fertilizantes también contribuyen a altas concentraciones de fósforo en la CAS [3].

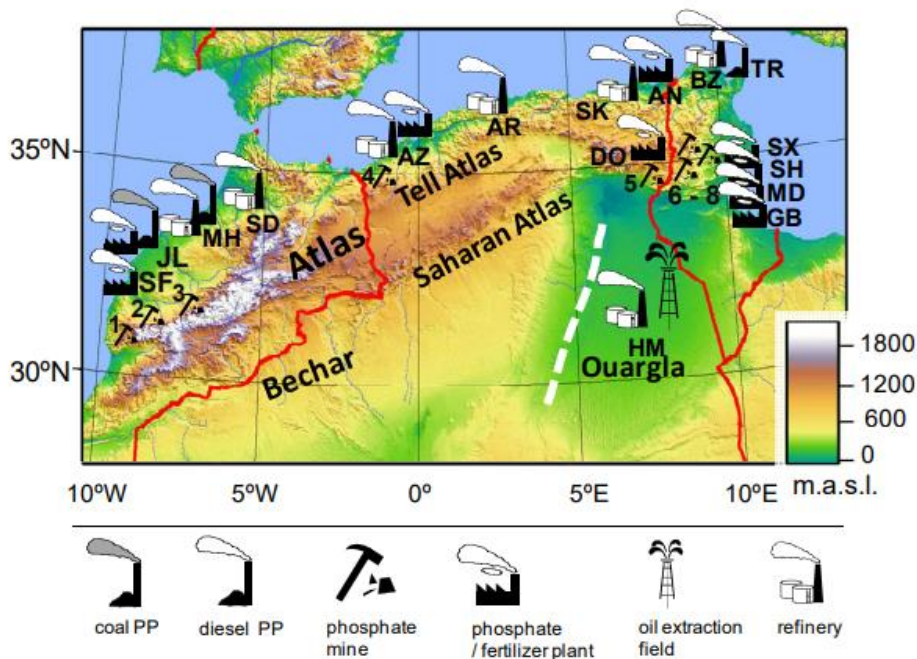


Figura 4: Ubicación de las principales industrias de Marruecos, Argelia y Túnez.  
Fuente: [3].

El estudio reveló que las áreas ubicadas al sur de la pendiente sur del Atlas, en el norte de África, son las principales fuentes de polvo del desierto que llega a la CAS en verano. Por otro lado, las emisiones industriales en el norte de Argelia, este de Argelia, Túnez y la costa atlántica de Marruecos son las fuentes más importantes de los nitratos, amonio y una fracción de sulfato observados en la CAS. Estas emisiones están principalmente relacionadas con refinерías de petróleo crudo, la industria de fertilizantes basados en fosfato y plantas de energía [3]. Además, se ha observado que una fracción significativa del sulfato presente en la CAS puede estar influenciada por las emisiones de suelos con minerales evaporíticos en regiones donde existen lagos salinos secos, conocidos como "chotts", [3]. Otro compuesto que pueden ser encontrado en el polvo del Sahara es el oxalato. El oxalato es un compuesto orgánico que puede estar presente en forma de sales, como el oxalato de calcio. Aunque el oxalato también puede tener origen natural, estudios recientes indican que las fuentes mayoritarias son antropogénicas, donde se incluyen actividades humanas como la quema de combustibles fósiles, la producción industrial y la quema de biomasa [19] Estas actividades liberan compuestos orgánicos volátiles y otros precursores que pueden reaccionar en la atmósfera y dar lugar a la formación de oxalato [19]. El oxalato junto a otras sales de ácidos orgánicos de origen antropogénico transportadas en la PM puede interactuar con otros compuestos de la atmósfera como el

hierro, cambiando su comportamiento habitual y pudiendo generar un daño en el medio ambiente [20].

Estos hallazgos sugieren que los contaminantes industriales del norte de África se mezclan con el polvo del desierto y son exportados hacia el Atlántico Norte a través de la CAS. Es importante tener en cuenta que este transporte de contaminantes puede tener impactos tanto a nivel regional como a nivel global [3].

### 1.3 Impacto global de los aerosoles

Los microorganismos marinos son responsables de aproximadamente la mitad de la productividad primaria de la Tierra, siendo el fitoplancton microscópico el principal protagonista en la producción primaria. El fitoplancton se encuentra principalmente en la zona eufótica, que abarca la parte superior de los océanos con una profundidad media de 4 km [11]. Para llevar a cabo sus funciones celulares, el fitoplancton requiere una amplia gama de elementos, como el nitrógeno (N) y el fósforo (P). La deposición de aerosoles atmosféricos juega un papel crucial como una fuente importante de estos elementos y de metales traza para el océano abierto. Esto no solo aumenta la productividad del océano, sino que también tiene un impacto directo en las concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y en el clima, influyendo así en el equilibrio global.

La bomba biológica de carbono desempeña un papel fundamental en el ciclo global del carbono. Este mecanismo es capaz de extraer carbono de las aguas superficiales y transportarlo hacia el fondo del océano, donde se sedimenta. Se estima que el hundimiento de la materia orgánica generada a través de la fotosíntesis marina puede reducir aproximadamente un 30% las concentraciones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, lo que subraya la importancia del océano como un sumidero de carbono [21]. Dicha bomba biológica opera mediante la fotosíntesis, la alimentación, la respiración y la descomposición. La actividad del fitoplancton y el zooplancton, especialmente a través de la fotosíntesis y la alimentación, desempeñan un papel crucial en el funcionamiento de esta bomba biológica. La conversión del CO<sub>2</sub> en moléculas orgánicas mediante la fotosíntesis y la quimiosíntesis es un proceso vital que repone el presupuesto de oxígeno (O<sub>2</sub>). Para el crecimiento de los productores primarios, como el fitoplancton, es necesario contar con

nutrientes, y en las regiones del océano abierto, la deposición atmosférica juega un papel importante al proporcionar estos nutrientes necesarios.

Con este ejemplo de uno de los efectos de los aerosoles, se comprende que cualquier alteración en estas interacciones puede tener graves implicaciones a escala global, lo que destaca la importancia de preservar la biogeoquímica y el equilibrio de los ecosistemas oceánicos.

### 1.3.1 Efectos de los aerosoles sobre el medio ambiente

El polvo del desierto ejerce un impacto significativo en los procesos climáticos, los ciclos de nutrientes, la formación del suelo y los ciclos de sedimentos [22,23] Estas influencias se extienden más allá de África debido al transporte a larga distancia del polvo. Desde una perspectiva medioambiental, el polvo del desierto afecta al clima de diversas formas. La composición química y las propiedades físicas de los gases y partículas presentes en la atmósfera influyen en los balances radiativos y térmicos, lo que puede resultar en cambios en la dispersión o absorción de la radiación solar y, por ende, en el balance radiativo de la Tierra [7].

El efecto directo del polvo del desierto en la atmósfera tiene implicaciones clave (Figura 5). Por un lado, la dispersión de los aerosoles de polvo aumenta la reflectividad del planeta, contribuyendo así a un enfriamiento global [24]. Por otro lado, la absorción de los aerosoles tiende a calentar el planeta [7]. Estudios recientes también han demostrado que el polvo del desierto puede modificar la actividad ciclónica tropical al modificar el impacto de la baja térmica del Sahara en la formación de ciclones tropicales.



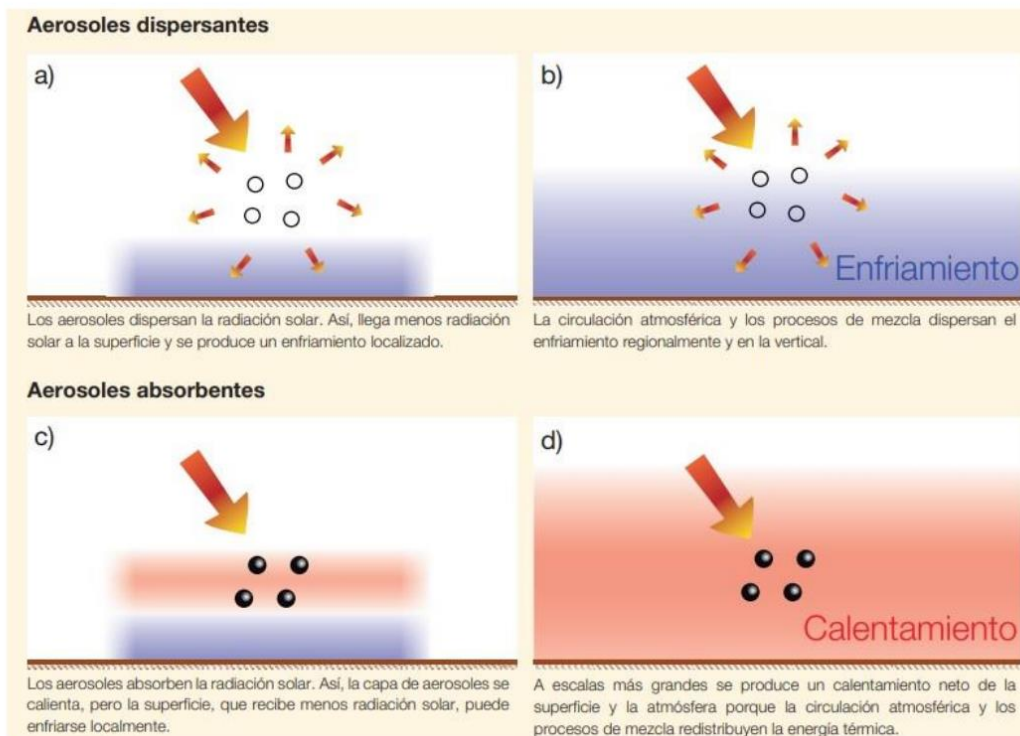


Figura 5: Influencia de los aerosoles en el clima y en el cambio climático. Fuente: [7].

El calentamiento de la capa de polvo puede alterar la humedad relativa y la estabilidad atmosférica, lo que a su vez puede cambiar la duración de las nubes y su contenido de agua. Esto se conoce como el efecto semi-directo [25]. Los aerosoles también tienen un efecto indirecto en el clima a través de su papel como núcleos de condensación de nubes, lo que modifica las propiedades radiativas de las nubes, así como la evolución y el desarrollo de la precipitación [26]. Si bien estos efectos indirectos son más variables que los efectos directos, y dependen de los tipos y cantidades de aerosoles presentes, la tendencia general es hacia un aumento en el número, pero una reducción en el tamaño, de las gotas de nube, lo que aumenta la reflectividad de las nubes y disminuye las probabilidades de precipitación. Estos efectos se conocen como interacciones aerosol-radiación y aerosol-nube [27] (Figura 6). Estos hallazgos destacan cómo los aerosoles del polvo afectan el albedo de las nubes. El aumento del albedo de la superficie en las regiones áridas está afectando el clima local, disminuyendo la temperatura de la superficie y la precipitación, y proporcionará una retroalimentación positiva sobre este [28]. Esta retroalimentación del albedo puede ocurrir en regiones desérticas de todo el mundo. También se han encontrado retroalimentaciones de albedo similares en estudios regionales sobre Australia [29-31], Sudamérica [32] y Estados Unidos [33]. A su vez, estos estudios resaltan la necesidad de continuar investigando y monitoreando el impacto

del polvo del desierto, ya que su interacción con la radiación solar, la formación de nubes y la dinámica atmosférica tiene implicaciones clave para la comprensión del cambio climático y la sostenibilidad ambiental.

El polvo del desierto tiene un efecto indirecto en el tiempo de vida de las nubes y en la eficiencia de las precipitaciones. Las nubes formadas con muchos núcleos de condensación, como los aerosoles del polvo, tienen gotas más pequeñas, lo que reduce el número de gotas que pueden caer como lluvia o llovizna [34]. Además, los aerosoles del polvo actúan como núcleos de condensación de las partículas de hielo en las nubes, afectando su composición y características.

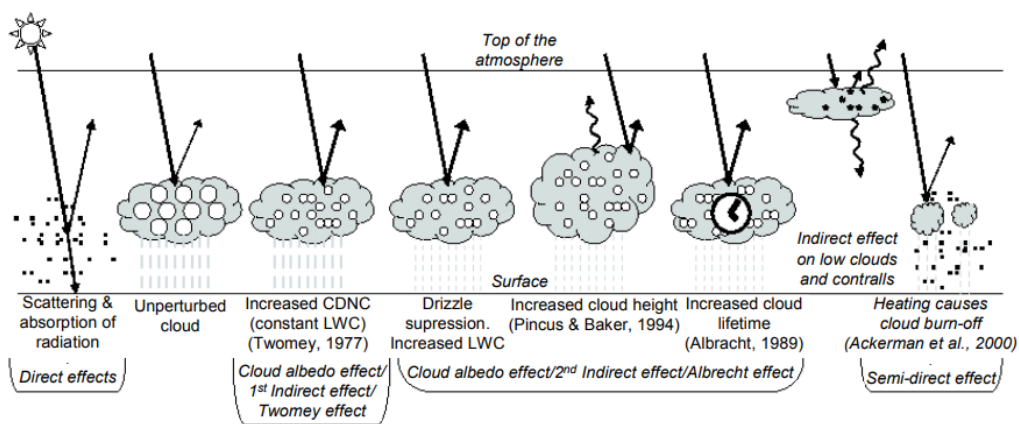


Figura 6: Efectos climáticos directos, semi-directos e indirectos causados por los aerosoles. Fuente: [35]

La radiación solar reemitida a través de la superficie terrestre y la radiación infrarroja de onda larga emitida al espacio se ven modificadas por la presencia de partículas, como el polvo del desierto, cuyo diámetro y composición química influyen en este equilibrio [14]. Estos aerosoles, también tienen efectos ópticos en el ambiente, siendo la disminución de visibilidad, especialmente en zonas húmedas, un impacto importante que puede resultar en la formación de brumas o nieblas.

En particular, el futuro de la calidad del aire en Canarias está condicionado a la influencia que el cambio climático tenga en las emisiones de polvo desértico norteafricano. El cambio climático y la variabilidad natural del clima están modificando las características de las calimas de polvo desértico [16,36]. Canarias se ha visto muy afectada por eventos intensos de polvo Sahariano, como los acaecidos en enero de 2002, febrero de 2020 y, en menor medida, febrero de 2021, a causa de anomalías climáticas.

La deposición de partículas atmosféricas puede ocurrir de forma seca o húmeda. En el caso de la deposición húmeda, que ocurre durante las precipitaciones, las gotas de lluvia pueden incorporar especies ácidas como el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y el ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), formados a partir de la presencia de contaminantes como el SO<sub>2</sub> y los NO<sub>x</sub> en los aerosoles, que pueden tener origen tanto natural como antropogénico. Este fenómeno se conoce como lluvia ácida [37] y puede tener un alcance transfronterizo [38]. La acidificación resultante en lagos y océanos puede alterar las condiciones de vida de las especies marinas e incluso provocar su muerte [39]. Además, la lluvia ácida puede afectar a las tierras al reaccionar con los nutrientes del suelo, evitando que las plantas los absorban, y facilitando la absorción de metales tóxicos. Las plantas pueden sufrir daño en sus hojas debido a la deposición de partículas gruesas, lo que dificulta la fotosíntesis y puede tener repercusiones económicas en el sector agrario, como se observó en un episodio de calima en Canarias en 1998.

En zonas urbanas, la deposición de partículas atmosféricas puede ocasionar la degradación de materiales de construcción expuestos al aire, como el cemento, las estructuras metálicas y los monumentos, debido a la interacción con las partículas presentes en su superficie. Al mismo tiempo, se ha demostrado que el polvo mineral puede actuar como neutralizante de la lluvia ácida (Figura 7), especialmente en áreas del sur de Europa, donde se han realizado estudios al respecto [40,41]. Esto se debe a que el polvo del Sahara, al contener carbonato cálcico (CaCO<sub>3</sub>) en su composición, incrementa el pH del agua de lluvia, contrarrestando así el efecto de la lluvia ácida en dichas áreas. Estas interacciones entre el polvo mineral y los materiales de construcción, así como la neutralización de la lluvia ácida, tienen importantes implicaciones en el mantenimiento y conservación de las estructuras urbanas.

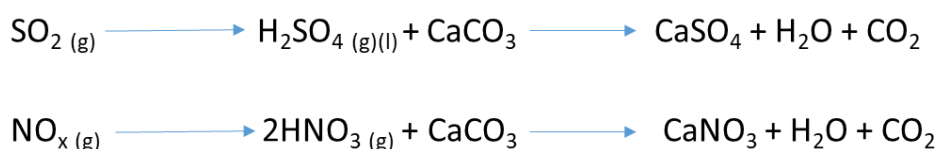


Figura 7: Reacciones que tienen lugar entre el polvo del desierto y los ácidos mezclados con éste.

En cuanto al impacto potencial del polvo depositado en el océano en la biogeoquímica marina, se ha demostrado que proporciona cantidades considerables de nutrientes, incluyendo calcio, hierro y fósforo, que son nutrientes primarios importantes,

especialmente en el océano Atlántico Norte. Este potencial se atribuye, en parte, a la presencia de hierro soluble en el agua de mar, donde aproximadamente el 70% está asociado con la disolución de partículas de polvo submicrónico [42] Esto indica que la solubilidad del hierro es mayor en las partículas de polvo más pequeñas, de aproximadamente una micra, y que su solubilidad aumenta al mezclarse con contaminantes ácidos como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{HNO}_3$  [42]. Este hierro soluble desempeña un papel crucial en la biota marina y en el clima, ya que influye en las tasas de crecimiento del fitoplancton y afecta la capacidad de la biomasa marina para absorber dióxido de carbono de la atmósfera. Por otro lado, se estima que el 50% del fósforo transportado por la atmósfera y que llega a los océanos es atribuible a la deposición de polvo africano [43].

En la Figura 8 se muestran las deposiciones medias de polvo atmosférico en 2017 a lo largo del globo terráqueo, pudiendo observar su alcance y en qué concentraciones.

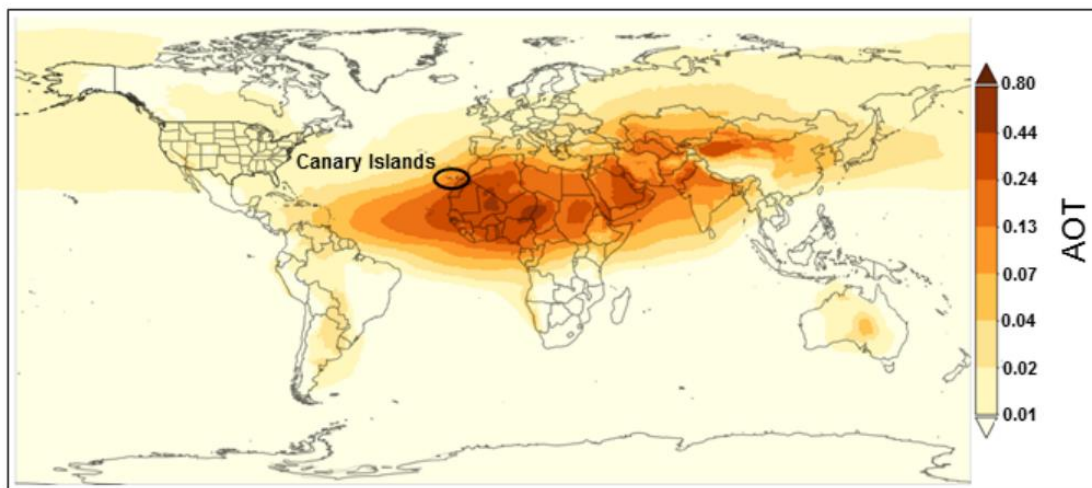


Figura 8: Depositiones medias de polvo atmosférico en 2017. Fuente: [44].

La deposición de polvo desértico tiene un impacto significativo en los arrecifes de coral del Caribe, ya que se ha identificado que este material particulado atmosférico actúa como transporte de microorganismos y sus esporas, propagando enfermedades que pueden causar epidemias en toda la región del Caribe y afectando la vitalidad de los arrecifes de coral y las esponjas asociadas. Se ha observado una coincidencia entre los periodos de máxima deposición de polvo y la muerte de los arrecifes de coral [45].

### 1.3.2 Efectos perjudiciales sobre la salud humana

Aproximadamente un tercio de la superficie terrestre es árida y en grandes regiones se registran altas concentraciones de polvo, las cuales se espera que aumenten aún más debido al cambio climático. Como resultado, un gran número de personas en todo el mundo puede sufrir problemas de salud relacionados con estos episodios [15].

La calima de polvo desértico, como el polvo sahariano, es un fenómeno común en el subtropical del hemisferio norte, específicamente en el Cinturón de Polvo, ubicado al norte de la Zona de Convergencia Intertropical [46]. En Canarias, las calimas de polvo sahariano son más intensas entre noviembre y marzo a nivel del mar, y entre julio y agosto a altitudes superiores a 1.000 metros, variando en intensidad y frecuencia según las condiciones meteorológicas [3]. La presencia de partículas provenientes del polvo sahariano tiene un impacto significativo en la salud, así, algunos estudios han demostrado que cuando ocurre una intrusión de polvo del Sahara, hay un incremento estadísticamente significativo en las concentraciones de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ , con aumentos de hasta el 110% y 104%, respectivamente [13]. Este incremento en los niveles de PM en la atmósfera, junto con el cambio en la composición atmosférica, modifica el patrón de morbi-mortalidad relacionado con los niveles de PM y otros contaminantes como el  $NO_2$  [47].

La exposición a altas concentraciones de partículas respirables, como el polvo sahariano, se ha relacionado con un aumento en las tasas de mortalidad y hospitalizaciones por enfermedades respiratorias [15,48-50]. Las partículas presentes en el polvo pueden ingresar fácilmente al sistema respiratorio, exponiendo los pulmones a componentes inorgánicos y orgánicos dañinos [4]. La toxicidad de estas partículas está estrechamente relacionada con su tamaño, así las partículas  $PM_{10}$  se depositan en las vías respiratorias, mientras que las partículas  $PM_{2.5}$  pueden penetrar en las regiones de intercambio de gases en los pulmones, provocando daños y desencadenando procesos perjudiciales como apoptosis, autofagia y estrés oxidativo [4,51].

Además del tamaño, la presencia de contaminantes en el polvo complica aún más la evaluación de sus efectos en la salud. Las investigaciones se han centrado en el papel de las especies contaminantes asociadas con las partículas, ya que existen evidencias epidemiológicas y experimentales de que la exposición a largo y corto plazo a partículas, especialmente las más finas, está asociada con afecciones cardiovasculares [52,53]. Algunas poblaciones son especialmente vulnerables a los efectos de las tormentas de

polvo. Las personas mayores, los niños pequeños y aquellos con enfermedades cardiovasculares crónicas corren un mayor riesgo [54,55]. Numerosos estudios epidemiológicos han demostrado una asociación clara entre la exposición a contaminantes del aire y efectos nocivos en la salud, siendo el material particulado una de las principales causas de efectos cardiovasculares [56]

La toxicología experimental en ratas ha evidenciado que el polvo del desierto, rico en cuarzo, sílice, aluminio y óxidos, puede desencadenar inflamación en los bronquios y pulmones debido a la sobreproducción de citoquinas [57]. Además, se ha observado que la presencia de una respuesta inmunológica desregulada, conocida como tormenta de citoquinas, está presente en pacientes graves de COVID-19 y puede acelerar la progresión de los síntomas [58]. En España, se ha registrado un aumento en la incidencia y gravedad de la COVID-19 durante intrusiones de polvo del Sahara, subrayando la importancia de investigaciones adicionales para comprender completamente esta relación y sus implicaciones clínicas [59].

La Organización Mundial de la Salud (OMS) reconoce que es altamente probable que no exista un umbral por debajo del cual no haya efectos en la salud relacionados con la contaminación del aire [46].

Como se mencionó anteriormente, el transporte de polvo mineral también implica la presencia de microorganismos. Investigaciones realizadas en Barbados han demostrado la existencia de concentraciones significativas de bacterias y hongos viables asociados con este polvo africano. Por lo tanto, existe la posibilidad de que especies patógenas también sean transportadas por los mismos mecanismos, y se espera que la cantidad y el tipo de microorganismos asociados al polvo se vean influenciados por los cambios climáticos [15].

La contaminación del aire es motivo de preocupación debido a sus efectos perjudiciales tanto en el medio ambiente como en la salud humana. Para abordar este problema a nivel comunitario, se adoptó la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea el 21 de mayo de 2008. Esta directiva se centra en la promoción de la calidad del aire ambiente y en la búsqueda de una atmósfera más limpia en Europa, estableciendo estándares y regulaciones para controlar y reducir la contaminación del aire en la región.

## 1.4 Estado del arte de la materia

Como ya se ha denotado, el monitoreo de la calidad del aire es crucial debido a su impacto en la salud humana y en el medio ambiente. Un aspecto importante que se analiza es la composición de los aerosoles, incluyendo la presencia y las tendencias de los aniones.

Actualmente, se realizan numerosos análisis de aniones en aerosoles utilizando cromatografía iónica con métodos optimizados y validados. Para realizar estos análisis, es necesario recolectar el material particulado presente en el aire. Una vez recolectadas las partículas en los filtros de celulosa, es necesario realizar la extracción de los aniones del material particulado. Sin embargo, existe una falta de procedimientos oficiales estandarizados que regulen este método, lo que ha llevado a discrepancias entre los investigadores y a menudo se pasa por alto la descripción detallada de este procedimiento.

Algunos ejemplos de extracciones utilizan 20 mL de agua Milli-Q con un baño ultrasónico durante 30 minutos, extrayendo la mitad o un cuarto del filtro [60]. Otro método ampliamente utilizado implica sumergir un trozo de filtro de aproximadamente 6 cm<sup>2</sup> en 30 mL de agua Milli-Q en un recipiente de doble tapa, someterlo a un baño de ultrasonido durante 20 minutos y luego incubarlo durante 24 horas a 60 °C en una estufa. Posteriormente, se extrae una alícuota de 10 mL y se filtra utilizando un filtro de celulosa de 0,45 micras [3,61-63]. Este método fue ideado por J.M. Prospero y sus colaboradores y ha sido utilizado desde mediados de la década de 1960 en sitios del Atlántico, Pacífico e Índico, tal como se muestra en la Figura 9 [64].

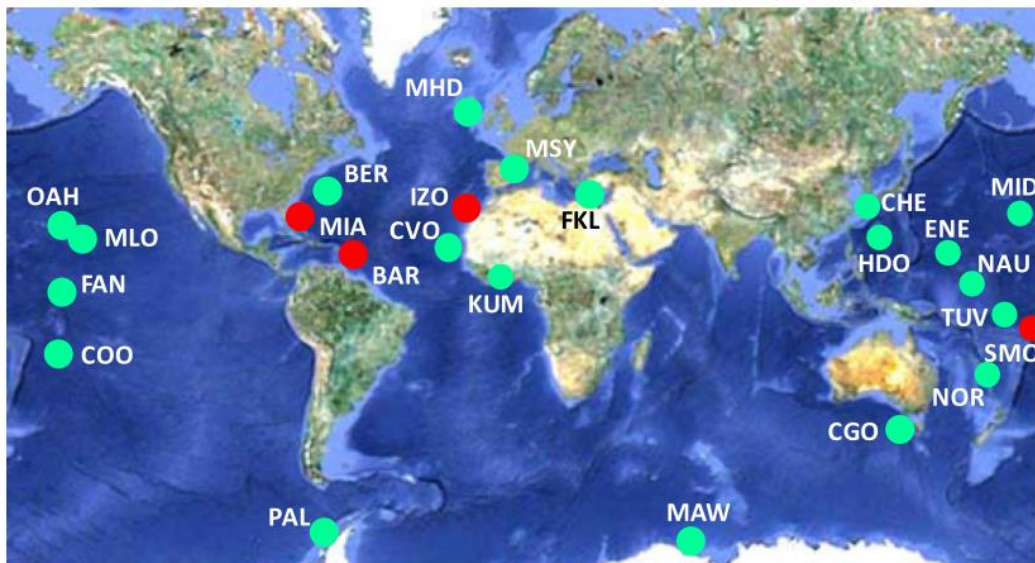


Figura 9: Ubicación de los observatorios remotos/fondos atmosféricos donde se han realizado mediciones in situ a largo plazo del polvo en aerosoles durante al menos varios años. Círculo rojo: sitios activos durante al menos las últimas dos décadas. Fuente: [64]

Ante el uso frecuente del método de extracción de J.M. Prospero, y debido que en ningún momento se ha realizado ninguna optimización ni validación del método (información personal) surge la necesidad de llevar a cabo dicha optimización.

### 1.5 Optimización de un método analítico

La optimización de métodos analíticos en química analítica es un proceso esencial para mejorar el rendimiento y la precisión de los métodos utilizados en el análisis de muestras complejas. Se compone de diversas etapas que permiten maximizar la sensibilidad, selectividad y exactitud de los métodos, garantizando la obtención de resultados precisos y confiables.

En la primera etapa de optimización, se lleva a cabo un screening exhaustivo para identificar y seleccionar las variables relevantes que influyen en el desempeño analítico. Estas variables pueden incluir, por ejemplo, concentraciones de reactivos, tiempos de reacción y temperaturas. Para realizar el screening de manera eficiente, se puede emplear una serie de herramientas como diseño de experimentos Taguchi, análisis de componentes principales (PCA) o análisis de Pareto.



Este último es una herramienta que nos ayuda a identificar las variables más significativas al considerar que un pequeño número de ellas tiene un efecto importante en comparación con las demás. Se basa en el principio de que aproximadamente el 20% de las causas totales genera alrededor del 80% de los efectos observados. Esta relación también es conocida como la regla 80/20. El análisis de Pareto nos permite concentrar nuestros esfuerzos de optimización en las variables más relevantes, ya que son aquellas que tienen un impacto mayor en los resultados. Es importante destacar que el proceso no es lineal y que existen múltiples causas para los efectos observados. Sin embargo, al aplicar el análisis de Pareto, podemos identificar aquellas variables que tienen un mayor peso en el resultado global, permitiéndonos focalizarse en ellas para realizar una optimización.

Una vez identificadas las variables, se procede al diseño experimental, utilizando métodos como el diseño factorial, diseño de mezclas o diseño de superficie de respuesta. El diseño factorial permite evaluar el efecto de cada variable de forma individual y en combinación con otras variables, generando combinaciones experimentales que cubren diferentes niveles de las variables. Esto proporciona información valiosa sobre las interacciones entre las variables y su influencia en los resultados analíticos. Además, el diseño factorial permite ahorrar tiempo y recursos (como muestras al optimizar un método de extracción) al realizar experimentos simultáneamente en lugar de secuencialmente.

Una vez recopilados los datos, se realiza el análisis estadístico utilizando técnicas avanzadas como el análisis de varianza (ANOVA). El análisis de varianza (ANOVA) es una técnica que descompone la variabilidad total en componentes atribuibles a diferentes fuentes de variación. Permite evaluar la influencia de cada variable en el resultado analítico y determinar su contribución relativa. Además de identificar la influencia individual de las variables, el ANOVA también proporciona información sobre la presencia de interacciones significativas entre ellas, lo que ayuda a comprender mejor su efecto conjunto en el análisis.

Sin embargo, para obtener resultados válidos y confiables en el ANOVA, es necesario cumplir con ciertos requisitos. Estos requisitos incluyen:

1. Independencia: Los datos utilizados en el ANOVA deben ser independientes, lo que significa que las observaciones en un grupo no deben estar relacionadas o influenciarse entre sí. Esto asegura que las diferencias observadas entre los grupos sean realmente atribuibles a las variables de interés y no a otros factores.

2. Normalidad: La distribución de los datos dentro de cada grupo debe seguir una distribución normal. Esto es importante porque el ANOVA se basa en supuestos de normalidad para realizar las pruebas estadísticas adecuadas. Si los datos no siguen una distribución normal, es posible que sea necesario realizar transformaciones o utilizar pruebas no paramétricas.
3. Homogeneidad de varianzas: La varianza de los datos debe ser constante en todos los grupos. Esto significa que la dispersión de los datos no debe diferir significativamente entre los grupos. La violación de esta suposición puede afectar la precisión de los resultados del ANOVA.
4. Independencia de errores: Los errores o residuos del modelo deben ser independientes y no mostrar patrones sistemáticos. No debe haber correlación entre los residuos de las observaciones.

Cumplir con estos requisitos garantiza la validez de los resultados obtenidos a través del ANOVA y asegura que las conclusiones extraídas sean confiables.

Finalmente, se lleva a cabo la validación del método optimizado, donde se evalúan aspectos como la precisión, exactitud, linealidad y límites de detección y cuantificación. Se comparan los resultados obtenidos utilizando las condiciones optimizadas con estándares certificados o métodos de referencia reconocidos, asegurando la validez y fiabilidad de los resultados analíticos.

## 2.Objetivo

El objetivo de este trabajo de fin de Máster es la optimización del método de extracción de aniones (cloruro, nitrato y sulfato) en filtros atmosféricos con el fin de mejorar la eficiencia de la extracción. Con esta optimización se contribuye al avance en el conocimiento de la composición y las tendencias de los aerosoles. El enfoque principal es optimizar las diferentes variables del método de extracción con el objetivo de maximizar los resultados obtenidos utilizando la menor cantidad de muestra y tiempo de extracción posible.

En situaciones en las que existan compromisos entre diferentes analitos, se dará prioridad a las opciones que proporcionen una mejor respuesta para los analitos con posible origen antropogénico, lo que permitirá una mejor comprensión de la composición de los aerosoles y sus implicaciones en la calidad del aire.

## 3. Parte experimental

### 3.1 Reactivos:

- Agua desionizada ( $18,20 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ), obtenida mediante un sistema de ultrapurificación de agua Milli-Q con gradiente A-10 de Merk Millipore, metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 99,8% de Sigma Aldrich, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 97% de Honeywell Fluka, carbonato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) para análisis de Sigma Aldrich, bicarbonato de sodio anhidro ( $\text{NaHCO}_3$ ) para análisis de Sigma Aldrich, oxalato sódico [ $\text{Na}_2(\text{COO})_2$ ] 99,5% de Sigma Aldrich, patrones de referencia Sigma Aldrich certificados para cada anión  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  (1000 ppm).

### 3.2 Material e instrumentación:

- Baño de ultrasonido BRANSON 5510.
- Estufa Selecta / Digitheat 80 L.2001244.
- Equipo de Cromatografía Iónica Methrom 930 Compact IC Flex (Figura 10) con un detector de conductividad 850 Profic y equipado con un sistema para la supresión química del eluato MSM (Methrom Suppressor Module), que consta de tres cartuchos rellenos con resina intercambiadora de cationes. Mientras se utiliza el primer cartucho para la supresión, se regenera el segundo (con una disolución 0,25 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y se enjuaga el tercero. El bombeo del eluyente se realiza mediante una bomba de alta presión capaz de proporcionar un caudal entre 0,001 y 20 mL/min, y el sistema de inyección de las muestras consta de una válvula de inyección con un loop de 20  $\mu\text{L}$  de volumen. También está equipado con un sistema de muestreo automático 919 IC Autosampler Plus, que incluye una aguja de muestreo, un carrusel con capacidad para 56 muestras, tubos de plástico de 15 mL para las muestras, bombas peristálticas para el bombeo y un sistema de ultrafiltración (0,2  $\mu\text{m}$ ).



Figura 10: Equipo de Cromatografía Iónica Methrom 930 Compact IC Flex con un detector de conductividad 850 Profic y equipado con un sistema para la supresión química del eluato MSM (Methrom Supressor Module)

### 3.3 Programas informáticos:

- Statgraphic Centurion XVI para diseño experimental y tratamiento de datos.
- Software MagIC Net™ versión 3.2 para el control del equipo cromatográfico y la adquisición de los datos.
- Software Excel 2016 de Microsoft para el tratamiento de los datos.

### 3.4 Zona de muestreo: Izaña

La estación de Izaña, ubicada en la isla de Tenerife, es considerada un lugar clave a nivel mundial en el monitoreo de aerosoles atmosféricos (Figura 11). Su ubicación estratégica en la cumbre de la montaña y su entorno relativamente remoto hacen de Izaña un lugar ideal para llevar a cabo mediciones precisas y representativas de la composición de aerosoles en la atmósfera.



Figura 11: Imagen desde el observatorio de Izaña el 3 de noviembre de 2021. En primer plano, la entrada de aire para la medición de SO<sub>2</sub>. En la base del volcán Teide se puede observar una capa de contaminación del aire volcánico que llegó al Observatorio ese día. Fuente: <https://izana.aemet.es/>

Una de las principales razones por las que Izaña es un lugar de muestreo importante es su altitud. Situada a aproximadamente 2.400 metros sobre el nivel del mar, la estación se encuentra por encima de la mayoría de las capas de mezcla atmosféricas y la contaminación local. Esto significa que las mediciones realizadas en Izaña no se ven afectadas en gran medida por la influencia de fuentes de contaminación cercanas, como las emisiones de vehículos y las actividades industriales.

Además, la ubicación geográfica de Izaña en el Atlántico central le permite capturar una amplia gama de aerosoles de diferentes orígenes. La estación está expuesta tanto a la influencia del polvo mineral del Sahara transportado por los vientos alisios, como a la presencia de aerosoles marinos generados por la interacción entre el océano y la atmósfera. Estos aerosoles pueden tener impactos significativos en el clima, la calidad del aire y la salud humana, por lo que comprender su composición y distribución es crucial.

### 3.5 Procedimiento a optimizar para la extracción de aniones:

El procedimiento de extracción general sin optimizar consta de 3 etapas (Figura 12):



Figura 12: Diagrama de flujo del método de extracción.

#### 1º Cortado de filtros y preparación de las muestras:

- Utilizando tijeras de titanio para evitar la contaminación por hierro, se cortan los filtros doblados por la mitad según las medidas apropiadas, teniendo en cuenta el tamaño inicial de los filtros.
- Los filtros cortados se colocan en recipientes de 50 mL con tapa doble.
- Se añaden 30 mL de agua Milli-Q a los recipientes.

Es importante asegurarse de que todo el material utilizado esté limpio con metanol y agua Milli-Q para evitar la contaminación cruzada.

#### 2º Tratamiento de los filtros cortados:

- Los filtros cortados se someten a ultrasonido durante 20 minutos para asegurar la disolución de la muestra en el agua Milli-Q.
- Después del ultrasonido, los filtros se colocan en una estufa a 60 °C durante 24 horas para garantizar la transferencia completa de los iones a la disolución.
- Una vez finalizado el proceso de calentamiento, los recipientes se retiran de la estufa y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

#### 3º Filtración de las muestras:

- Utilizando jeringas de 20 mL equipadas con filtros de celulosa regenerada de 0,45  $\mu\text{m}$ , se extrae el líquido con los iones de los recipientes.

- Antes de extraer la disolución de la muestra, se agitan los recipientes para homogeneizar la muestra.
- Se extraen aproximadamente entre 10-12 mL de disolución y se transfieren las disoluciones a tubos de ensayo previamente numerados con el código de cada muestra.
- Los tubos de ensayo se colocan en el muestreador automático del cromatógrafo iónico para la determinación de los aniones.

### 3.6 Determinación de aniones mediante Cromatografía Iónica

La cromatografía iónica es una técnica de separación en la cual una muestra líquida atraviesa una columna de separación que contiene resinas de intercambio iónico, constituyendo la fase estacionaria sólida. En esta columna, se produce un intercambio selectivo de los iones presentes en la muestra con aquellos de su mismo signo que están enlazados a la superficie de la resina. Este intercambio selectivo depende de la mayor o menor afinidad de los iones con la resina, lo que origina que cada uno se mueva por la columna a diferentes velocidades. La separación se lleva a cabo mediante el bombeo de un eluyente, que actúa como la fase móvil.

Una vez que los aniones separados se eluyen, el eluyente pasa a través de un detector, en este caso un detector conductimétrico. El detector registra la señal en función del tiempo de retención, generando cromatogramas en los que la posición de los máximos indica la presencia de iones específicos (carácter cualitativo) y el área bajo la curva indica la cantidad de esos iones presentes en la muestra (carácter cuantitativo).

En la cromatografía de intercambio aniónico con supresor, después de la separación de los iones, el eluyente pasa por un sistema supresor que utiliza ácido sulfúrico. Este sistema supresor tiene la función de eliminar la conductividad de los cationes propios del eluyente, dejando únicamente los aniones de interés como las principales especies conductoras. También se potencia la conductividad de estos iones al transformar las sales iniciales, junto con el contraión del eluyente, en especies de mayor conductividad.

El método utilizado para la determinación de aniones disueltos mediante cromatografía en fase líquida fue un procedimiento interno desarrollado por el Servicio de Medio



Ambiente de la Universidad de La Laguna (SEMALL). En este método, se empleó una columna de separación aniónica modelo Metrosep A Supp 5 - 250/4,0 junto con una precolumna Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0. La columna de alto rendimiento presentaba dimensiones de 250 x 4,0 mm y partículas de 5 µm. Durante el análisis, se utilizó una fase móvil compuesta por una disolución de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) en agua Milli-Q, con concentraciones de 3,2 mM para  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 1 mM para  $\text{NaHCO}_3$  y un flujo de 0,7 mL/ min, en condiciones isocráticas. El volumen de muestra inyectado fue de 20 µL. Para suprimir la conductividad de los iones presentes en el eluyente, se empleó una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,25M) como sistema supresor. Previamente a cada análisis, se realizó un lavado del sistema utilizando una mezcla de metanol y agua Milli-Q en proporción 50:50 para garantizar la limpieza y preparación adecuada.

# 4 Resultados y discusión

## 4.1 Método cromatográfico

Este método permitió lograr una separación eficiente y precisa de los aniones presentes en la muestra analizada (Figura 13), cumpliendo con los requisitos de calidad y asegurando resultados fiables.

La Figura 13 muestra los cromatogramas superpuestos de los patrones utilizados para la recta de calibrado

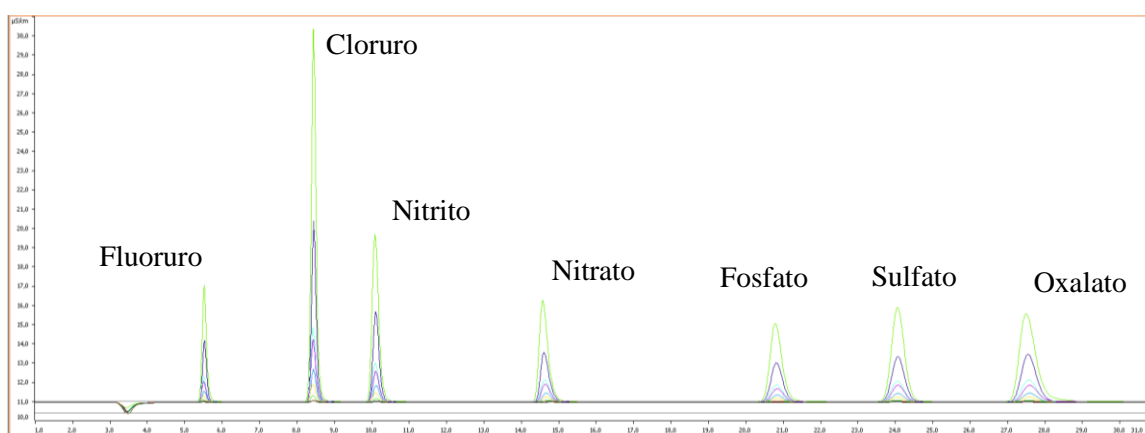


Figura 13: Cromatogramas superpuestos de la curva de calibrado.

Los aniones se identifican por sus tiempos de retención en los cromatogramas obtenidos y se cuantifican al relacionar el área de su pico con las áreas de los picos de disoluciones patrones de los aniones mediante curvas de calibrado para cada anión con los siguientes rangos:

- ❖ 0,1 – 2 ppm para  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- ❖ 0,02 – 0,4 ppm para  $\text{F}^-$ .
- ❖ 0,2 – 4 ppm para  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $(\text{COO})_2^{2-}$ .

Los tiempos de retención establecidos por el sistema cromatográfico para cada anión se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Tiempos de retención para cada anión

Anión	Tiempo de retención (min)
F <sup>-</sup>	5,50
Cl <sup>-</sup>	8,52
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10,25
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15,02
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	20,79
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	24,28
(COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	27,87

Utilizando las áreas de pico correspondientes a cada analito en los cromatogramas y conocidas sus concentraciones, se generan las siguientes curvas de calibración (Figura 14).

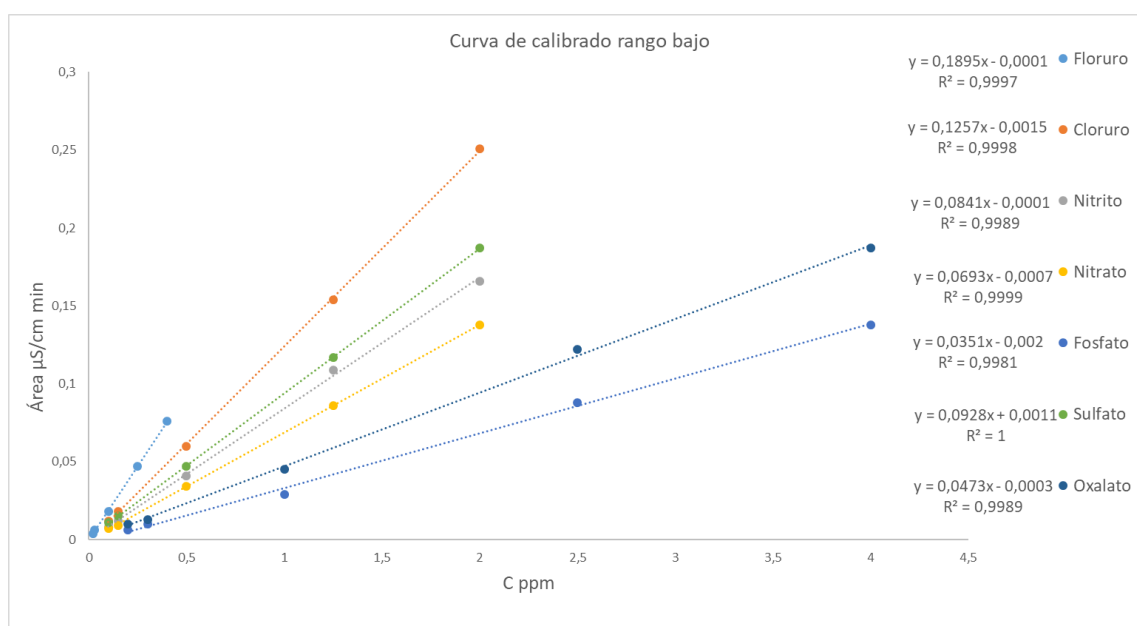


Figura 14: Curvas de calibrado de cada analito con su ecuación de la recta y su coeficiente de determinación.

Los límites de detección (LOD) y los límites de cuantificación (LOQ) se estimaron aplicando las fórmulas siguientes (Tabla 2):

$$LOD = 3 \frac{S_y}{m} \quad LOQ = 10 \frac{S_y}{m} \quad (\text{Fórmula 1})$$

donde  $S_y$  es la desviación estándar de los residuales y  $m$  es la pendiente de la curva de calibrado.

Tabla 2: LOD y LOQ obtenidos de cada analito.

Anión	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
F <sup>-</sup>	0,01	0,02
Cl <sup>-</sup>	0,02	0,08
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,04	0,12
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,02	0,06
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,06	0,19
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,02	0,06
(COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0,06	0,20

La precisión del método de Cromatografía Iónica (IC) se evaluó utilizando desviaciones estándar relativas (RSD, en %) calculadas mediante la fórmula 2. Se realizaron inyecciones por triplicado de una misma extracción utilizando un filtro real con baja carga de material particulado aplicando el método original de J.M. Prospero (Tabla 3).

$$RSD (\%) = \frac{s}{m} 100 \quad (\text{Fórmula 2})$$

donde s es la desviación estándar de cada analito en las réplicas y m es su media.

Tabla 3: Precisión del método cromatográfico de los distintos analitos que presento el filtro analizado.

Anión	RSD (%)
F <sup>-</sup>	-
Cl <sup>-</sup>	7%
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10%
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6%
(COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-

La exactitud del método se evaluó mediante la inyección de un patrón estándar de concentración conocida y se determinó utilizando el error relativo, calculado mediante la fórmula 3.

$$Exactitud(\%) = \frac{\text{valor medido} - \text{valor del teórico}}{\text{valor del teórico}} 100 \quad (\text{Fórmula 3})$$

Se obtuvieron los resultados representados en la Tabla 4.

Tabla 4: Exactitud del método cromatográfico.

Anión	Error relativo (%)
F <sup>-</sup>	0,8%
Cl <sup>-</sup>	0,6%
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,6%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,1%
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,2%
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,1%
(COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0,2%

Por regla general se considera aceptable un error relativo hasta el 5% en este caso al encontrarse por debajo del 1% se puede afirmar que el método cromatográfico tiene una buena exactitud.

#### 4.2 Optimización del método de extracción de aniones de los filtros de aerosoles.

Se decidió llevar a cabo la optimización del método de extracción utilizando muestras reales debido a que la reproducción de filtros en el laboratorio no reflejaría fielmente el comportamiento de un filtro real. En los filtros reales, los analitos se encuentran atrapados entre las partículas de polvo, lo cual dificulta su extracción. Además, la matriz de las muestras reales es compleja y puede afectar al proceso de extracción debido a la presencia de diversos compuestos con los cuales los analitos pueden interactuar. Tampoco, es posible enriquecer los filtros con cantidades conocidas de analitos antes de la extracción, ya que estos no estarían retenidos en el polvo, lo que facilitaría su extracción, dejando de ser representativo del comportamiento real. Para llevar a cabo la optimización, se realizan múltiples ensayos en un mismo filtro para poder comparar los resultados de manera coherente. Sin embargo, esta metodología presenta una limitación en cuanto a la cantidad de ensayos que se pueden realizar debido a la disponibilidad de muestras. Además, se seleccionan filtros de días donde la concentración de material particulado ha sido baja debido a que representan la mayoría de los días (70%).

En la optimización del método de extracción se tuvo en cuenta las variables más relevantes, como área de filtro recortada, cantidad de agua Mili-Q, tiempo de ultrasonido, temperatura de la estufa y tiempo de incubación en la estufa (Figura 15).



Figura 15: Variables detectadas en el método de extracción.

Con la intención de reducir variables, se descarta la cantidad de agua Mili-Q, fijándola en 30 mL debido a que, además, de determinar aniones por cromatografía iónica se suelen realizar otros ensayos, como la determinación de la concentración de amonio, por lo que ya es la mínima cantidad posible a usar y aumentarla llevaría a una dilución considerable de los analitos.

#### 4.2.1 Screening del método de extracción con 4 variables.

Se llevó a cabo un análisis preliminar con las variables de área de filtro, tiempo en ultrasonido, tiempo en estufa y temperatura de estufa con el objetivo de identificar las variables más relevantes en el proceso. Para ello, se implementó un diseño factorial que abarcó todas las combinaciones posibles de las variables, permitiendo así examinar posibles interacciones entre ellas. Cada variable fue evaluada en dos niveles distintos, uno alto y otro bajo como se refleja en la Tabla 5.

Tabla 5: Combinaciones del diseño factorial de las cuatro de variables con dos niveles cada una.

Combinaciones	Área de filtro (cm <sup>2</sup> )	Temperatura estufa (°C)	Tiempo de estufa (h)	Tiempo de ultrasonido (min)
1	3	40	1	5
2	3	40	24	5
3	3	75	1	5
4	3	75	24	5
5	12	40	1	5
6	12	40	24	5
7	12	75	1	5
8	12	75	24	5
9	3	40	1	30
10	3	40	24	30
11	3	75	1	30
12	3	75	24	30
13	12	40	1	30
14	12	40	24	30
15	12	75	1	30
16	12	75	24	30

En la Figura 16 se observar la formación de dos grupos de concentración para los iones cloruro, nitrato y sulfato. estos grupos coinciden con los dos niveles de área de filtro utilizados. Además, se aprecia que aparentemente no hay diferencias notables entre las demás variables en los cromatogramas.

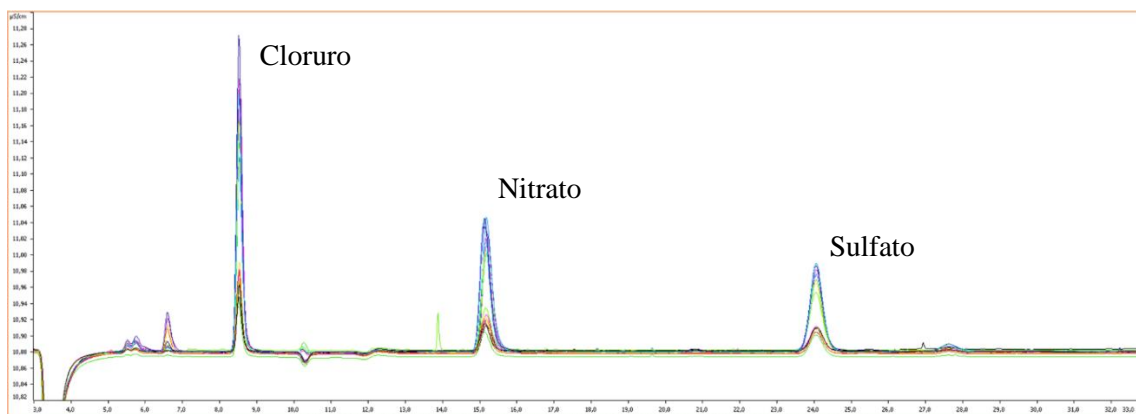


Figura 16: Cromatogramas superpuestos del análisis de screening con 4 variables y 2 niveles.

Se aplicaron diagramas de Pareto y diagramas de efecto a cada anión por separado utilizando los resultados obtenidos. Estos análisis revelaron que la única variable significativa era el área de filtro. Sin embargo, existe la preocupación de que la importancia de esta variable sea tan dominante que eclipse la influencia de las demás variables. Por lo tanto, se decidió realizar un segundo screening en el que se fijó el área de filtro en 6 cm<sup>2</sup>, siguiendo el enfoque original propuesto por J.M. Prospero. Esto permitirá evaluar la influencia de las demás variables de manera más equilibrada.

En la Figura 17 se puede apreciar la gran influencia del área de filtro en los resultados.

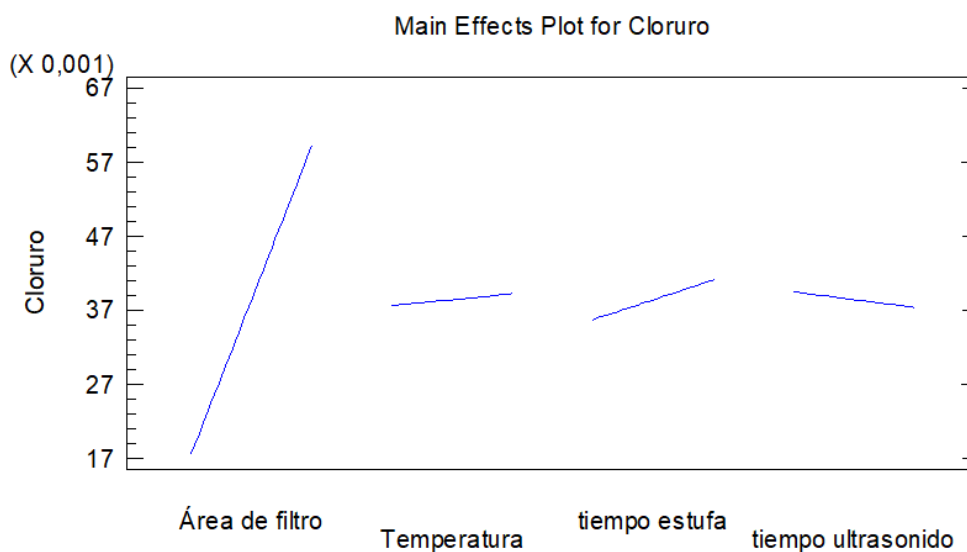


Figura 17: Diagrama de efecto de las variables sobre la extracción del cloruro, donde la pendiente indica la influencia de la variable.

#### 4.2.2 Screening del método de extracción con 3 variables

En otro filtro de muestra se llevó a cabo un nuevo análisis de screening, esta vez excluyendo la variable de área de filtro y fijándola en 6 cm<sup>2</sup>. Se realizó un diseño factorial con 3 variables (tiempo de ultrasonido, tiempo de estufa y temperatura de estufa), utilizando dos niveles de significancia para cada variable. Los valores utilizados fueron los mismos que en el análisis de screening anterior como se muestra en la Tabla 6.



Tabla 6: Combinaciones del diseño factorial realizadas en el segundo screening.

Combinación	Temperatura estufa (°C)	Tiempo de estufa (h)	Tiempo de ultrasonido (min)
1	40	1	5
2	40	24	5
3	70	1	5
4	70	24	5
5	40	1	30
6	40	24	30
7	70	1	30
8	70	24	30

En la Figura 18 se observa la influencia del tiempo de incubación en estufa. Además, se identifica un pico en el tiempo de retención de 6,60 minutos, presente en muchos filtros, pero sin identificación aún del compuesto.

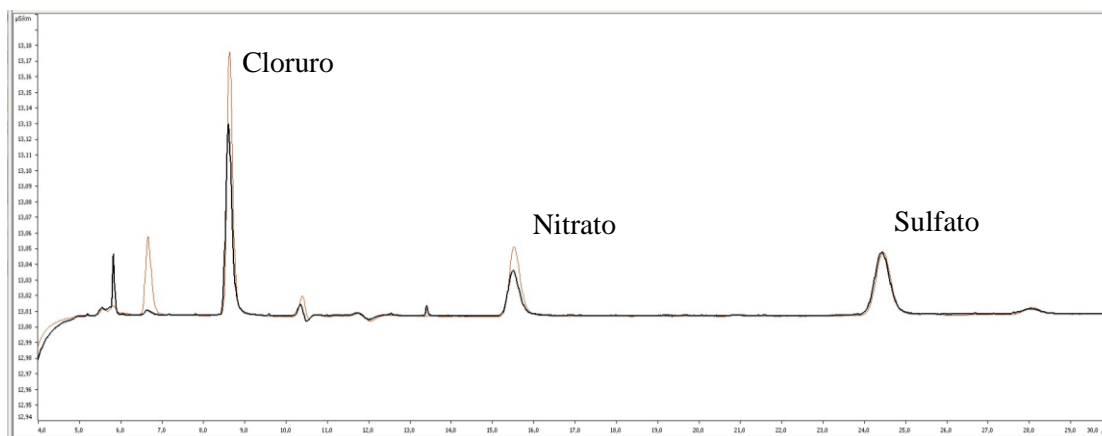


Figura 18: Cromatogramas superpuestos del segundo screening, donde se muestra en negro la combinación 7 y en rojo la combinación 8.

Se procedió al cálculo de las concentraciones de cada anión utilizando las áreas de los cromatogramas obtenidos y las curvas de calibrado del apartado 4.1. Posteriormente, se aplicaron tanto el diagrama de Pareto como el diagrama de efectos principales para determinar las variables que tuvieron un mayor impacto en la concentración de cada anión de forma individual.

Tras analizar las gráficas presentadas en la Figura 19, se pudo determinar que el cloruro es más sensible al tiempo de incubación en la estufa, seguido de la temperatura, y luego de la interacción entre ambas variables. Se observó que se obtienen concentraciones más

altas de cloruro cuando se realiza la extracción con una incubación de 24 horas a una temperatura de 70 °C.

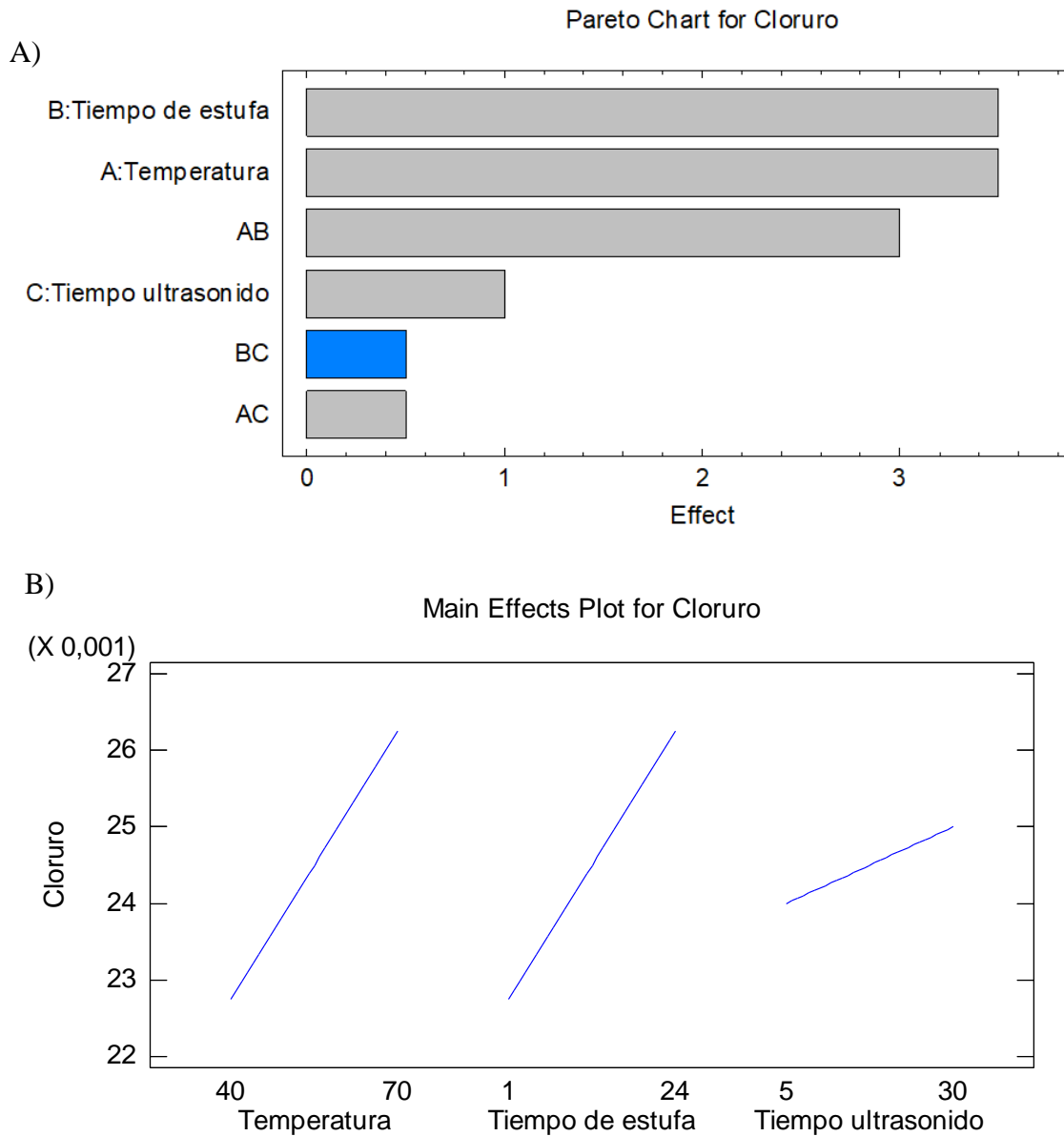


Figura 19: A) Diagrama de Pareto del cloruro. En gris se representa el nivel alto de la variable y en azul el nivel bajo de la variable. B) Diagrama de efecto principal del cloruro, donde la pendiente indica la influencia de la variable.

Luego de analizar las gráficas presentadas en la Figura 20, se pudo determinar que el nitrato es más sensible al tiempo de ultrasonido, seguido del tiempo de estufa y la temperatura. Además, no se observa ninguna interacción significativa entre las variables.

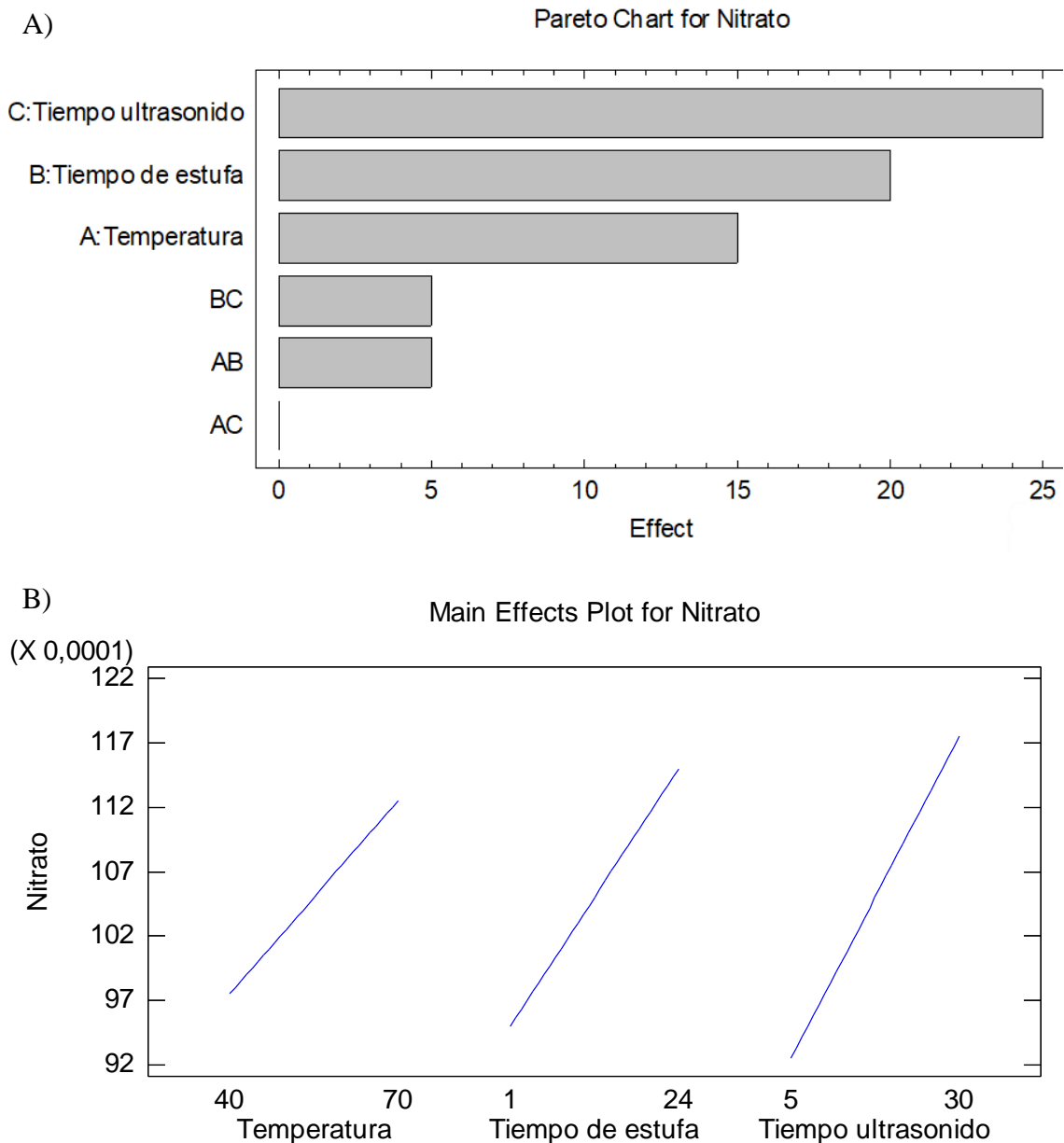


Figura 20: A) Diagrama de Pareto del nitrato. En gris se representa el nivel alto de la variable y en azul el nivel bajo de la variable. B) Diagrama de efecto principal del nitrato, donde la pendiente indica la influencia de la variable.

Al observar las gráficas presentadas en la Figura 21, se puede apreciar un comportamiento aparentemente errático. Esto se debe a que el sulfato es altamente soluble y, por lo tanto, en todas las combinaciones estudiadas, se ha extraído por completo, lo que da lugar a concentraciones sin diferencias significativas. Asimismo, que la concentración de sulfato no varíe al cambiar la temperatura ni el tiempo de incubación en estufa nos permite afirmar que no se está perdiendo disolución por posible evaporación y que nuestro sistema de extracción es hermético.

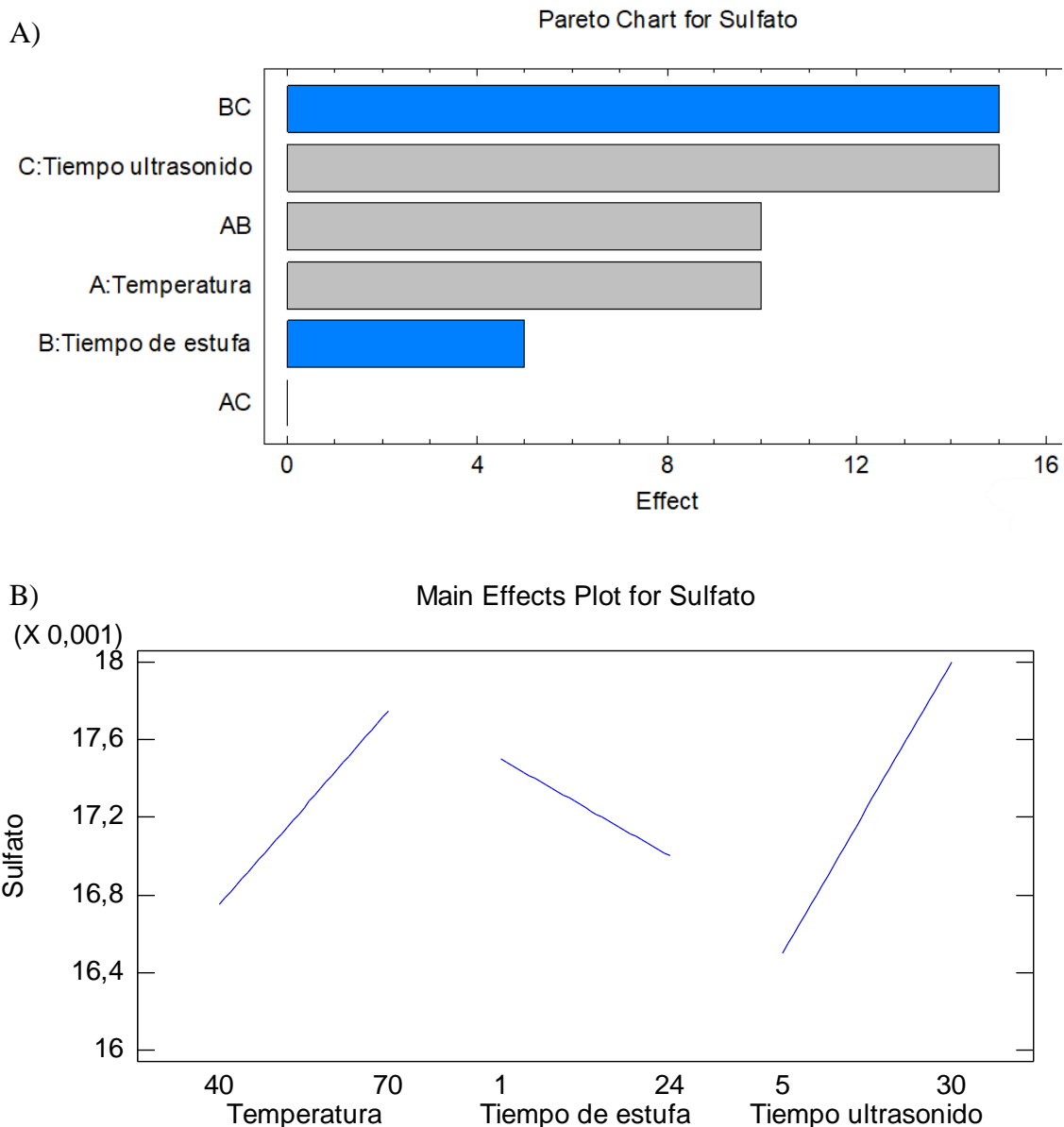


Figura 21: A) Diagrama de Pareto del sulfato. En gris se representa el nivel alto de la variable y en azul el nivel bajo de la variable. B) Diagrama de efecto principal del sulfato, donde la pendiente indica la influencia de la variable.

En resumen, en este ensayo preliminar se ha determinado que las variables más influyentes para el cloruro son el tiempo de incubación en estufa y la temperatura, mientras que para el nitrato son el tiempo de ultrasonido y el tiempo de estufa. Por otro lado, el sulfato no muestra sensibilidad a las condiciones estudiadas. Este estudio preliminar se llevó a cabo con el objetivo de seleccionar las dos variables más influyentes para la posterior optimización.

Debido a las limitaciones en el número de ensayos que se pueden realizar por cada filtro, es necesario tomar decisiones en cuanto a las variables a optimizar. En este punto de

compromiso, se decidió optimizar el tiempo de incubación en estufa y el tiempo de ultrasonido. Esta decisión se basa en varias razones. En primer lugar, optimizar ambas variables puede resultar en un ahorro significativo de tiempo en el proceso de extracción, lo que implica una mayor eficiencia del mismo. Además, el nitrato, al tener un origen antropogénico, puede ser de mayor interés de estudio que el cloruro, que proviene de la sal de mar. Además, ha mostrado mejores resultados y no perjudica a ningún otro anión. No es posible aumentar aún más la temperatura debido a posibles riesgos de evaporación y reacciones secundarias. Por lo tanto, esta temperatura se mantendrá constante en 70 °C durante la optimización.

#### 4.2.3 Optimización del tiempo de ultrasonido y de incubación en estufa

Se procedió a la optimización de las variables de tiempo de incubación en estufa y tiempo de ultrasonido utilizando 5 y 3 niveles, respectivamente. Para el tiempo de incubación en estufa, se establecieron dos valores por encima y dos valores por debajo de las 24 horas, que se habían establecido inicialmente en el método de referencia. Dado que los ensayos preliminares mostraron que una hora era menos efectiva que 24 horas, se fijó el valor mínimo en 6 horas. En cuanto al tiempo de ultrasonido, se seleccionó un valor por encima y otro por debajo del valor a priori establecido en el método de referencia de 20 minutos. Se llevó a cabo un diseño factorial y se registraron todas las posibles combinaciones, las cuales se detallan en la Tabla 7.

Tabla 7: Combinaciones estudiadas en la optimización.

Combinaciones	Tiempo ultrasonido (min)	Tiempo estufa (h)
1	20	48
2	30	6
3	10	6
4	30	48
5	10	48
6	10	16
7	20	24
8	30	38
9	20	16
10	10	38
11	20	38
12	30	24
13	10	24
14	30	16
15	20	6

Los cromatogramas de la Figura 22 revelan diferencias en las concentraciones de cloruro, nitritos y nitratos entre ambas combinaciones, mientras que el sulfato no se ve afectado. Además, se observa una pequeña concentración de fluoruro y de oxalato, aunque no lo suficiente como para considerar su optimización.

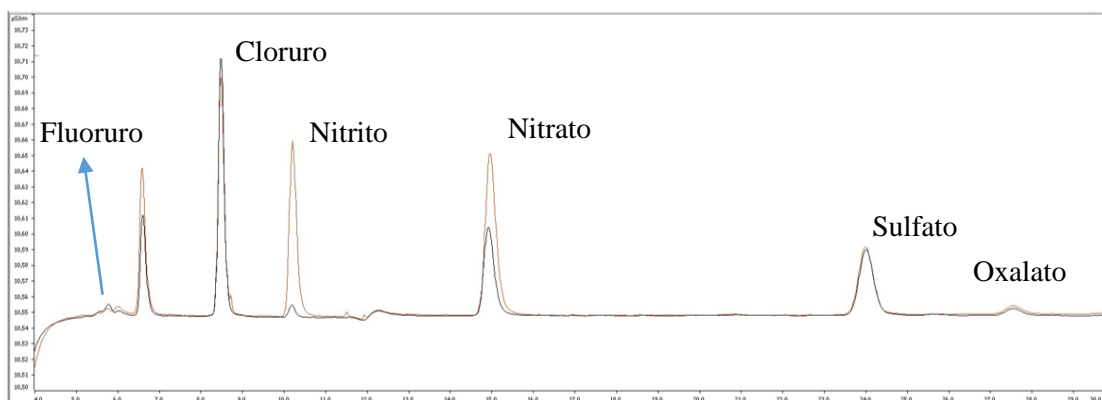


Figura 22: Cromatogramas superpuestos de la combinación 12 (rojo) y la combinación 15 (negro).

Es importante destacar que el nitrito no fue detectado en los filtros utilizados en el screening inicial, y en esta comparación muestra un comportamiento errático. Por lo tanto, se descarta la optimización de este analito. Este comportamiento puede atribuirse a la facilidad del nitrito para oxidarse y convertirse en nitrato, o incluso a posibles reacciones con otros compuestos presentes en la matriz dificultando drásticamente su análisis.

Con los resultados obtenidos se procedió al cálculo de las concentraciones de cada anión utilizando las áreas de los cromatogramas obtenidos y las curvas de calibrado del apartado 4.1. Posteriormente, se aplicó la herramienta estadística ANOVA multivariante.

Para aplicar el test ANOVA, es necesario cumplir ciertos requisitos, como la normalidad de los datos y la homogeneidad de las varianzas. En un diseño experimental con múltiples combinaciones y una única réplica por combinación existen limitaciones para evaluar la homogeneidad de varianzas y la normalidad de los datos.

La homogeneidad de varianzas es una suposición fundamental en el análisis de varianza (ANOVA), ya que nos permite realizar comparaciones adecuadas entre los grupos. Sin embargo, debido a la falta de réplicas en cada combinación, no es posible calcular las varianzas necesarias para aplicar pruebas estadísticas, como el test de Levene para la homogeneidad de varianzas.

Ante esta situación, es común asumir la homogeneidad de las varianzas. Aunque no podemos demostrar empíricamente esta suposición en nuestro diseño, nos vemos en la necesidad de avanzar en el análisis y la interpretación de los resultados bajo esta asunción.

En cuanto a la evaluación de la normalidad de los datos, hemos utilizado una aproximación. Realizamos 9 réplicas del mismo filtro siguiendo el método original de J.M. Prospero. Luego, aplicamos el test de Shapiro-Wilk para evaluar la normalidad de los analitos presentes en el filtro, como cloruro, nitrato y sulfato. Los resultados mostraron que todos los analitos presentaron un comportamiento normal. Esto nos brinda un respaldo importante para el análisis de los datos, considerando la suposición de normalidad en nuestros cálculos.

Con estos supuestos establecidos, procedimos a aplicar el test ANOVA multivariante de manera independiente a cada analito. Los resultados indicaron que, en el caso del nitrato, ninguno de los factores tuvo un efecto estadísticamente significativo a un nivel de confianza del 95,0%. Sin embargo, en el caso del cloruro, encontramos que el tiempo de incubación en estufa tuvo un efecto significativo, con valores de P inferiores a 0,05.

Al analizar específicamente el tiempo de ultrasonido, no se encontraron diferencias significativas entre los tres niveles estudiados (10, 20 y 30 minutos) para los dos analitos que están siendo optimizados. No obstante, al observar los datos, se observó que un tiempo de ultrasonido de 20 minutos mostraba resultados ligeramente mejores, lo cual se

reflejaba en el diagrama de efecto. Es importante destacar que esta limitación del test ANOVA puede deberse a la falta de réplicas, lo cual reduciría los errores aleatorios, además de la baja concentración encontrada en los filtros. Por esta razón, se decidió fijar el tiempo de ultrasonido en 20 minutos como el valor optimizado, siguiendo el método original de J.M. Prospero.

Considerando que el test ANOVA reveló diferencias significativas en los tiempos de incubación en estufa para al menos uno de los analitos estudiados y, además, que se observa una tendencia de mayores valores de mg extraídos en los niveles superiores (Figura 23), se llevará a cabo un estudio más detallado y extenso para evaluar de manera exhaustiva la influencia del tiempo de estufa en los mg totales de cada analito extraídos del filtro. Esta investigación permitirá obtener resultados más precisos y completos sobre el efecto del tiempo de incubación en la cantidad de mg extraídos, lo cual contribuirá a mejorar la optimización del proceso.



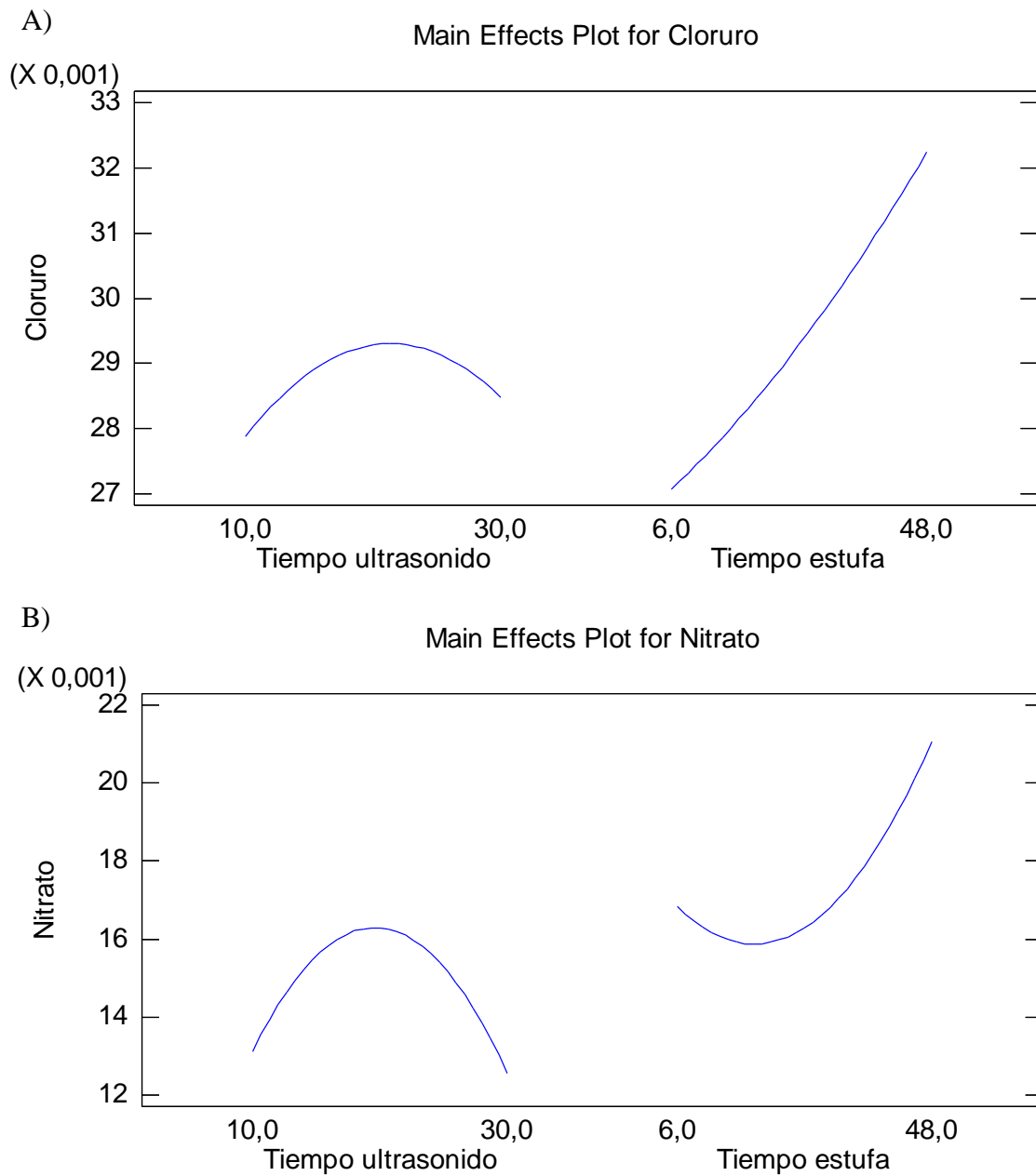


Figura 23: A) Diagrama de efecto del cloruro; B) Diagrama de efecto del nitrato. La pendiente indica la influencia de la variable.

#### 4.2.4 Optimización del tiempo de incubación en estufa

Se realizan múltiples mediciones variando el tiempo de incubación en estufa en un rango de 0 a 72 horas a 70 °C, utilizando un filtro real. El objetivo de este estudio es determinar el tiempo óptimo de estufa. Posteriormente, se representan los resultados obtenidos en un gráfico y se realiza un test ANOVA para analizar su significancia estadística.

Al observar ambas gráficas de la Figura 24, se puede notar que en el momento inicial ya se ha extraído una gran cantidad de los mg totales de los dos analitos, lo cual se debe a la etapa previa de ultrasonido. En ambos casos, se alcanza una meseta en la curva alrededor de las 24 horas. Aunque en el intervalo de 48 horas se observa una ligera mejora, no resulta eficiente en comparación con duplicar el tiempo de incubación en estufa. Se realiza el test ANOVA en el intervalo de 24 a 72 horas y se determina que no existen diferencias significativas. Por lo tanto, se decide fijar el tiempo de incubación en estufa en 24 horas, siguiendo el método original de J.M Prospero.

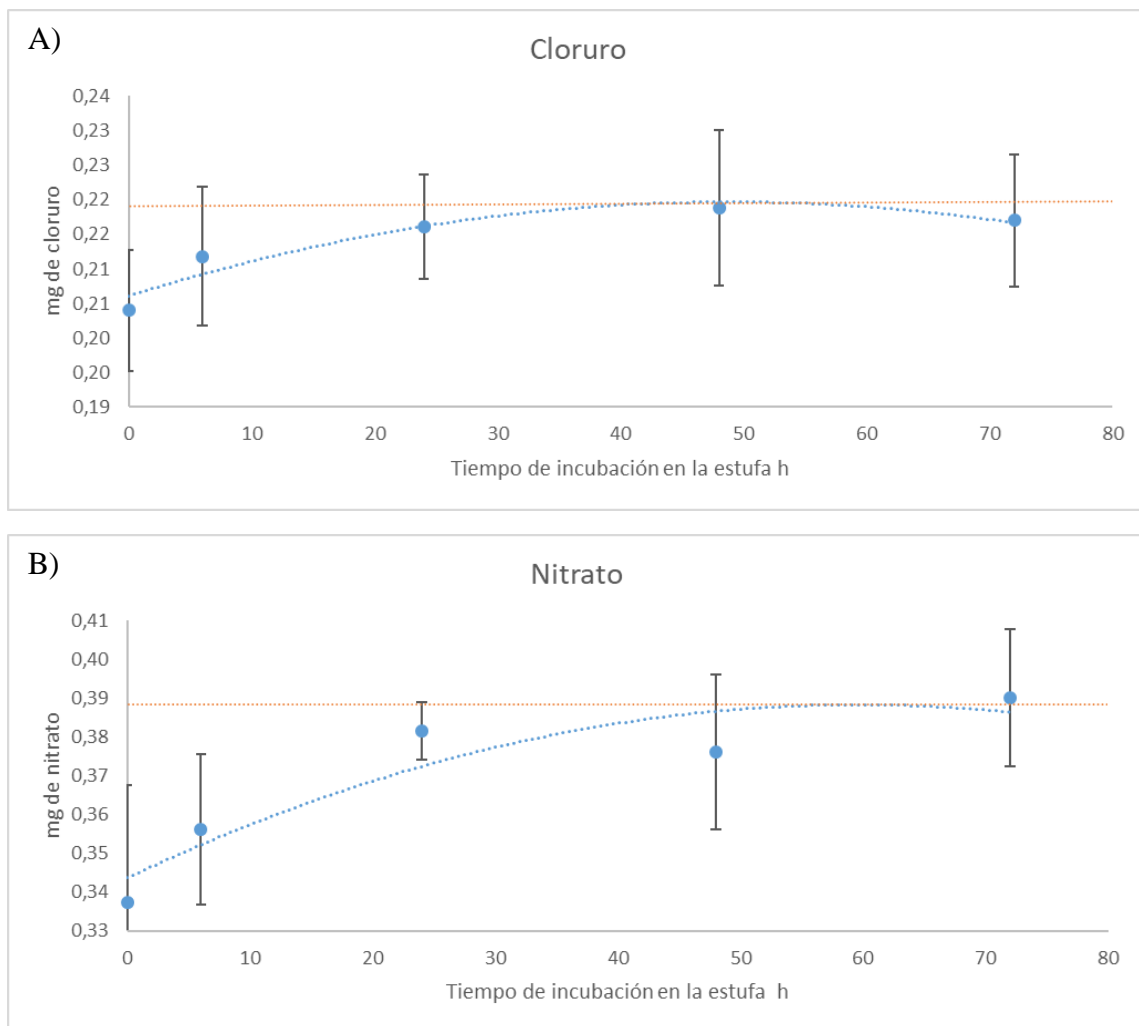


Figura 24: Variación de la cantidad de analito extraído frente al tiempo de incubación en estufa. A) Cloruro y B) nitrato. El error ha sido estimado como la desviación estándar de las medidas realizadas en cada punto.

#### 4.2.5 Comprobación temperatura.

Después de optimizar todas las variables y obtener los mismos valores óptimos que los establecidos en el método original de extracción de J.M. Prospero, se decide revisar la influencia de la temperatura de la estufa. Durante el proceso de cribado inicial, se demostró que la temperatura tenía un impacto significativo en los resultados. El cribado se realizó utilizando solo dos niveles de temperatura: uno bajo a 40 °C y otro alto a 70 °C. Los resultados mostraron que a una temperatura más alta se obtienen mejores resultados, por lo que se decidió fijar la temperatura máxima que se podía alcanzar sin riesgo. Es importante mencionar que el método original de J.M. Prospero se llevaba a cabo a 60 °C.

Por lo tanto, se llevaron a cabo pruebas para determinar si existían diferencias significativas al realizar las incubaciones a 60 °C o a 70 °C. Estas pruebas se realizaron tanto en filtros con elevada concentración de material particulado (MP) como en filtros con baja concentración de partículas suspendidas en el aire (PM). Con el objetivo de determinar si había diferencias significativas en los resultados al trabajar a diferentes temperaturas. Se observó que no existían diferencias significativas entre ellos (Figura 25).

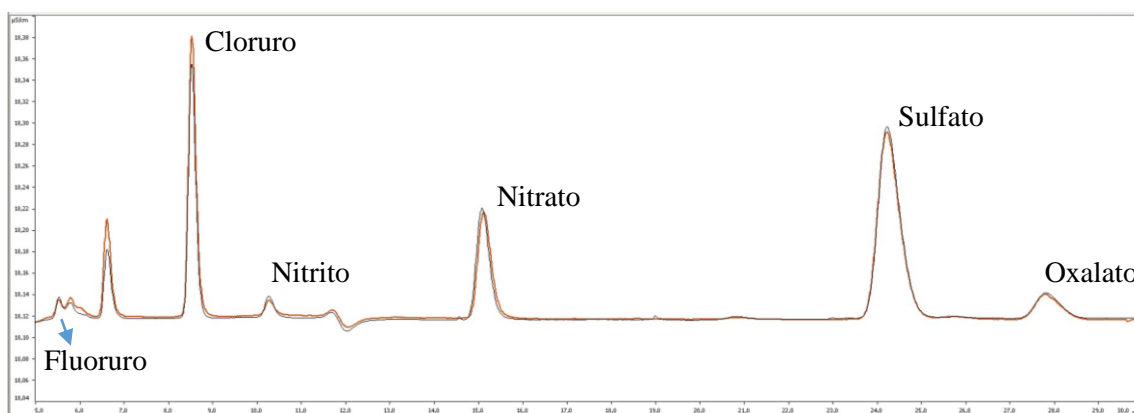


Figura 25: Cromatogramas superpuestos de un mismo filtro obtenidos a 60 °C y 70 °C. en rojo realizado a 70 °C y en negro realizado a 60 °C

Después de realizar pruebas de ANOVA pertinentes, no se encontraron diferencias significativas entre la incubación en la estufa a 60 °C y 70 °C en los filtros con elevada concentración de material particulado (MP) y en los filtros con baja concentración de partículas suspendidas en el aire (PM). Por lo tanto, dado que todas las mediciones realizadas hasta ahora se llevaron a cabo a 60 °C y para facilitar la comparación, se decide fijar la temperatura de incubación a 60 °C, al igual que en el método original de extracción de J.M. Prospero.

### 4.3 Validación

En cuanto a la validación del método, se enfocó en demostrar la robustez, rango de trabajo, selectividad y reproducibilidad. Específicamente, se logró una selectividad adecuada mediante el método de extracción y la cromatografía iónica, permitiendo la separación de los aniones de interés sin la presencia de impurezas y obteniendo una separación perfecta de todos los analitos.

Para evaluar el rango de trabajo y la robustez del método de extracción, dado que no se contaba con un material de referencia y se tenía que utilizar filtros reales, se realizaron ensayos con filtros de alta concentración de material particulado simulando casos extremos. Se seleccionaron filtros de dos días distintos: uno con marcada calima del día 04/08/2018 y otro del día 05/08/2018, que también presentaba una gran concentración de material particulado además de un cierto color grisáceo lo cual se estipuló que podría ser probablemente debido a la llegada de aire contaminado relacionado por un incendio forestal de Algarve.

En este ensayo, se puso a prueba la variable más determinante del método de extracción, que resultó ser el tiempo de incubación en estufa. Se realizaron réplicas con tiempos de incubación en estufa de 16, 24 y 38 horas y se llevaron a cabo pruebas ANOVA para analizar si existían diferencias significativas entre los tiempos de incubación en estufa en el flúor, cloruro, nitrato, sulfato y oxalato, en ambos tipos de filtros con situaciones anormalmente extremas.

En la Figura 26 se muestra como aparentemente parece no existir diferencias significativas entre los analitos estudiados.

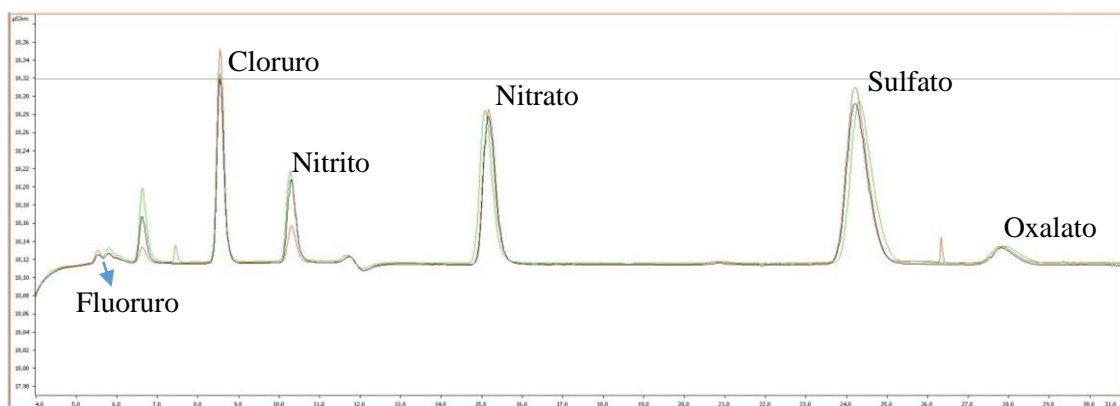


Figura 26: Cromatogramas superpuestos del día 05/08/2018, donde se muestra en rojo el tiempo de incubación de 16 horas, en negro el de 24 horas y en verde el de 38 horas.

Los resultados de las pruebas ANOVA demostraron que no existían diferencias significativas en ninguno de los analitos mencionados respecto a los tres tiempos de incubación en estufa estudiados. Esto refuerza la fiabilidad y estabilidad del método de extracción en diversas condiciones y abre nuevas posibilidades para futuros análisis y monitoreo de aerosoles con fines de evaluación de calidad del aire, salud humana y medio ambiente.

Se observa como en la Figura 27 el día 5/08/2018 presenta una serie de picos indeterminados entre los tiempos de retención del flúor y el cloruro y además presenta un incremento de concentración de oxalato que no se encontraban el día anterior, ambas podrían estar relacionadas con el incendio ya mencionado.

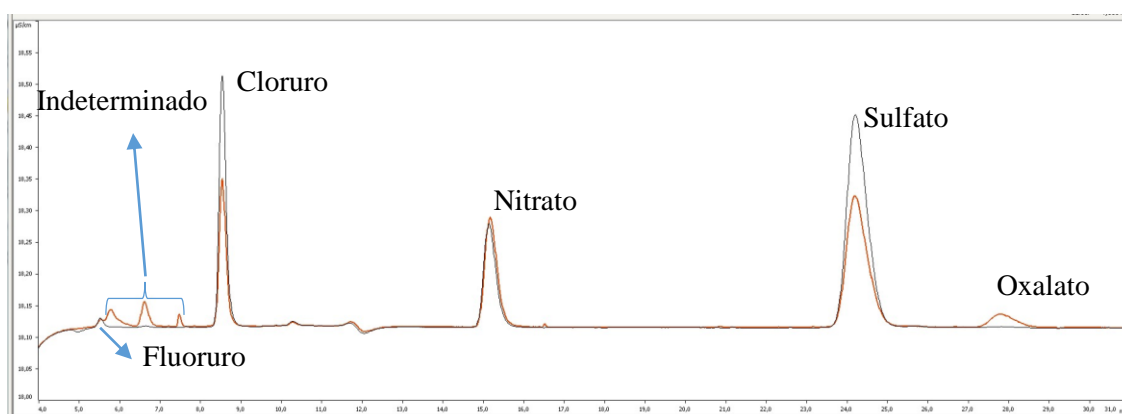


Figura 27: Cromatogramas superpuestos de los filtros del día 04/08/2018 en negro y del día 05/08/2018 en rojo.

Finalmente, se llevó a cabo la evaluación de la reproducibilidad del método. Para ello, se realizaron 3 réplicas en diferentes días utilizando los valores optimizados de las variables (área de filtro de 6 cm<sup>2</sup>, 20 minutos de ultrasonido y 24 horas de incubación en la estufa a 60°C). Además, utilizando otro filtro, se realizaron 3 réplicas por cada analista (3 analistas distintos) llevando a cabo la extracción de forma independiente en el mismo día. Se calculó el RSD (%) para ambos parámetros de cada analito y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8: Valores de reproducibilidad del método de extracción.

Anión	RSD analista (%)	RSD entre analistas (%)
Cl <sup>-</sup>	3%	3%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5%	12%
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6%	5%

#### 4.4 Futuros trabajos

Debido a la presencia constante de un compuesto con un tiempo de retención de 6,60 minutos en numerosos filtros y tras descartar impurezas o contaminación cruzada, se exploraron otras posibles explicaciones. Se consideró la degradación de los recipientes utilizados durante la extracción, pues la señal incrementaba junto al tiempo de incubación en estufa, pero los estudios de blancos realizados en trabajos anteriores no mostraron la aparición del pico, descartando esta opción.

Al examinar la relación entre la señal y el tiempo de incubación en la estufa, junto con la presencia de oxalato en las muestras, surgió la hipótesis de que el oxalato podría estar experimentando una descomposición en CO<sub>2</sub> y disolviéndose como carbonato o bicarbonato.

Para confirmar esta suposición, se prepararon y analizaron diferentes patrones, pero los resultados no coincidieron. Luego, tras investigar en la bibliografía, se descubrió que la zona del cromatograma correspondía generalmente a ácidos orgánicos. Por lo tanto, se llevó a cabo un análisis con un patrón de acetato, un contaminante del aire relativamente común asociado con la industria, pero se obtuvo un tiempo de retención menor.

Con base en la bibliografía, se procedió a realizar pruebas con un nuevo patrón de formiato para profundizar en la identificación de este compuesto en las muestras de aerosoles.

En la Figura 28 se observa que los tiempos de retención del patrón de formiato y el compuesto no identificado coinciden, pero no se puede afirmar con certeza que sean el mismo compuesto. Para confirmar su identidad, se requerirían estudios adicionales utilizando cromatografía iónica acoplada a un espectrómetro de masas.

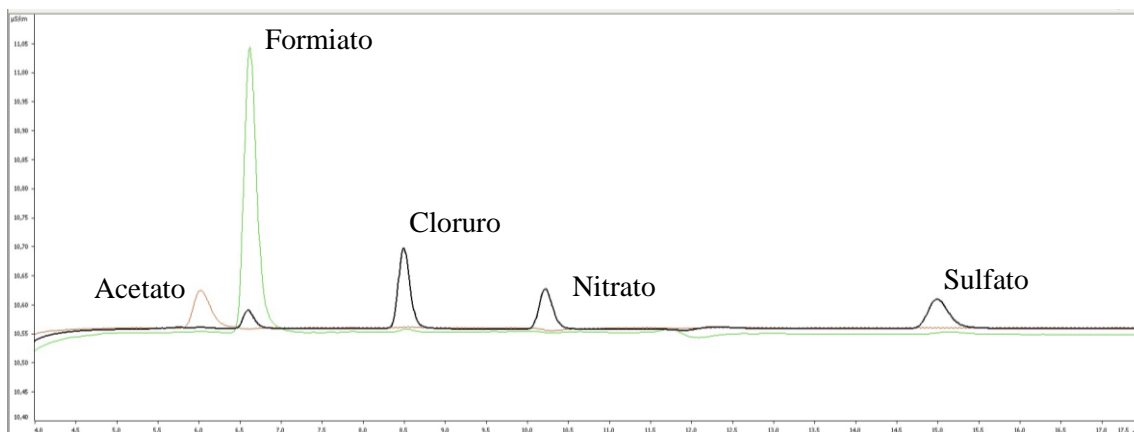


Figura 28: Superposición de los cromatogramas obtenidos en la combinación 14 de la optimización (negro), con un patrón de 1ppm de formiato (verde) y con un patrón de 2 ppm de acetato (rojo).

En futuros trabajos, sería beneficioso optimizar la extracción de estos compuestos (aniones de ácidos orgánicos) y realizar un seguimiento de su presencia como contaminantes antropogénicos provenientes del norte de África. Esto permitiría evaluar su impacto en la calidad del aire, la salud humana y el medio ambiente.

Realizar estudios más detallados y exhaustivos nos brindará una comprensión más completa de la composición de los aerosoles y su implicación en los sistemas naturales y en la salud pública.

## 5. Conclusiones

Se han identificado las variables más significativas del método propuesto por J.M. Prospero para la extracción de analitos presentes en los filtros utilizados para muestrear aerosoles y se han optimizado con éxito. Es sorprendente que los valores óptimos obtenidos coincidan exactamente con los valores originales del método, lo cual resalta la habilidad y experiencia de J.M. Prospero al diseñar este método de extracción. Además, se ha demostrado la robustez del método al realizar extracciones en filtros con composiciones de material particulado muy diversas, incluyendo días con aire limpio, días con presencia de calima e incluso un día posiblemente influenciado por un incendio forestal.

Estos resultados respaldan la validez y fiabilidad del método de extracción optimizado. La capacidad de obtener resultados consistentes y reproducibles en diferentes condiciones demuestra su aplicabilidad y versatilidad en el análisis de aerosoles. Los hallazgos obtenidos refuerzan cualquier dato obtenido mediante este método. Continuar mejorando y perfeccionando las técnicas de análisis nos permitirá obtener una comprensión más profunda de la composición de los aerosoles y sus efectos en la salud y el medio ambiente.



## Referencias:

- [1] M. Kanakidou, S. Myriokefalitakis, N. Daskalakis, and G. Fanourgakis (2016). "Past, Present, and Future Atmospheric Nitrogen Deposition." *Journal of the Atmospheric Sciences*, 73.
- [2] C. A. Echeverri Londoño (2019). "Contaminación Atmosférica." Ediciones de la U.
- [3] S. Rodríguez, X. Querol, A. Alastuey, and L. Alados-Arboledas (2011). "Mineral Dust Aerosols in the Iberian Peninsula: A Review." In *Developments in Earth Surface Processes*, Vol. 15, 427-452. Elsevier.
- [4] M. D. Schweitzera, A. S. Calzadilla, O. Salamoá, A. Sharific, N. Kumard, G. Holta, M. Camposa, and M. Mirsaeidi (2018). "Lung Health in Era of Climate Change and Dust Storms." *Environmental Research*.
- [5] M. Tzintzun, L. Rojas, and A. Fernández (2005). "Las Partículas Suspendidas en Tres Grandes Ciudades Mexicanas." *Gaceta Ecológica*, 15-28.
- [6] C. Hueglin, R. Gehrig, U. Baltensperger, M. Gysel, C. Monn, and H. Vonmont (2005). "Chemical Characterisation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and Coarse Particles at Urban, Near-City, and Rural Sites in Switzerland." *Atmospheric Environment*, 39, 637-651.
- [7] IPCC (2013). "Summary for Policymakers." In *Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press.
- [8] H. Jorquera González (2015). "Introducción a la Contaminación Atmosférica." Ediciones Universidad Católica de Chile.
- [9] P. Ginoux, J. M. Prospero, O. Torres, and M. Chin (2004). "Long-Term Simulation of Global Dust Distribution with the GOCART Model: Correlation with North Atlantic Oscillation." *Environmental Modelling & Software*, 19, 113-128.
- [10] S. Engelstaedter, I. Tegen, and R. Washington (2006). "North African Dust Emissions and Transport." *Earth Science Reviews*, 79, 73-100.
- [11] P. Knippertz, P. Stuut, et al. (2014). Dust uplift in the Sahara and Sahel: Sources, transports, and deposition. *Reviews of Geophysics*, 52(3), 333-378.

- [12] N. García-Álvarez (2017). Dust Intrusions over the Izaña Atmospheric Observatory: Occurrence, Vertical Structure and Influence on Radiative Forcing. Tesis doctoral, Universidad de La Laguna.
- [13] J. Díaz, C. Linares, R. Carmona, A. Russo, C. Ortiz, P. Salvador, R.M. Trigo (2017). Saharan dust intrusions in Spain: health impacts and associated synoptic conditions. *Environmental Research*, 156, 455-467.
- [14] IPCC Special Report on Climate Change, Desertification, Land Degradation, Sustainable Land Management, Food Security, and Greenhouse Gas Fluxes in Terrestrial Ecosystems. (2019). Intergovernmental Panel on Climate Change.
- [15] J. M. Prospero (2006). Saharan Dust Impacts and Climate Change. *Oceanography*, 19.
- [16] A. T. Evan, C. Flamant, M. Gaetani, F. Guichard (2016). The past, present and future of African dust. *Nature*, 531(7593), 493-495.
- [17] J. M. Prospero, R. Schmitt, E. Cuevas, D. L. Savoie, W. C. Graustein, K. K. Turekian, A. Volz-Thomas, A. Dmaz, S. J. Oltmans, H. Levy II. (1995). Temporal variability of summer-time ozone and aerosols in the free troposphere over the eastern North Atlantic. *Geophysical Research Letters*, 22, 2925–2928
- [18] A. Alastuey, X. Querol, S. Castillo, M. Escudero, A. Avila, E. Cuevas, C. Torres, P. M. Romero, F. Exposito, O. Garcia, J. P. Diaz, R. V. Dingenen, J. P. Putaud. (2005) Characterisation of TSP and PM<sub>2.5</sub> at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan dust episode (July 2002). *Atmospheric Environment*, 39(26), 4715–4728, 2005.
- [19] F. Yang (2014). Biogenic and anthropogenic sources of oxalate in PM<sub>2.5</sub> in a mega city, Shanghai. *Atmospheric Research*, 138, 356–363.
- [20] Paris and K. V. Desboeuf (2013). Effect of atmospheric organic complexation on iron-bearing dust solubility. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 4895–4905, 2013.
- [22] A. Goudie and N. J. Middleton (2001). "Saharan Dust Storms: Nature and Consequences." *Earth-Science Reviews*, 56, 179-204.
- [24] Ryder, C. L., McQuaid, J. B., Flamant, C., Rosenberg, P. D., Washington, R., Brindley, H. E., Highwood, E. J., Marsham, J. H., Parker, D. J., Todd, M. C., Banks, J. R., Brooke, J. K., Engelstaedter, S., Estelles, V., Formenti, P., Garcia-Carreras, L., Kocha, C., Marengo, F., Sodemann, H., Allen, C. J. T., Bourdon, A., Bart, M., Cavazos-Guerra, C., Chevaillier, S., Crosier, J., Darbyshire, E., Dean, A. R.,

Dorsey, J. R., Kent, J., O'Sullivan, D., Schepanski, K., Szpek, K., Trembath, J., and Woolley, A. (2015) Advances in understanding mineral dust and boundary layer processes over the Sahara from Fennec aircraft observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8479–8520.

- [25] J. Huang, H. Yu, A. Dai, Y. Wei, and L. Kang (2017). "Drylands Face Potential Threat Under 2°C Global Warming Target." *Nature Climate Change*, 7, 417–422.
- [26] Y. J. Kaufman, D. Tanré, and O. Boucher (2002). "A Satellite View of Aerosols in the Climate System." *Nature*, 419, 215–223.
- [27] O. Boucher, D. Randall, P. Artaxo, C. Bretherton, G. Feingold, P. Forster, V.-M. Kerminen, Y. Kondo, H. Liao, U. Lohmann, P. Rasch, S.K. Satheesh, B. Sherwood, S. Stevens, and X.Y. Zhang (2013). "Clouds and Aerosols." In *Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, pp. 571–657.
- [28] J. Charney, P.H. Stone, and W.J. Quirk (1975). "Drought in the Sahara: A Biogeophysical Feedback Mechanism." *Science*, 187, 434–435.
- [29] J.P. Evans, X. Meng, and M.F. McCabe (2017). "Land Surface Albedo and Vegetation Feedbacks Enhanced the Millennium Drought in Southeast Australia." *Hydrology and Earth System Sciences*, 21, 409–422.
- [30] X.H. Meng, J.P. Evans, and M.F. McCabe (2014). "The Influence of Inter-Annually Varying Albedo on Regional Climate and Drought." *Climate Dynamics*, 42, 787–803.
- [31] X.H. Meng, J.P. Evans, and M.F. McCabe (2014). "The Impact of Observed Vegetation Changes on Land-Atmosphere Feedbacks During Drought." *Journal of Hydrometeorology*, 15, 759–776.
- [32] S.-J. Lee and E.H. Berbery (2012). "Land Cover Change Effects on the Climate of the La Plata Basin." *Journal of Hydrometeorology*, 13, 84–102.
- [33] B.F. Zaitchik et al. (2013). "Representation of Soil Moisture Feedbacks During Drought in NASA Unified WRF (NU-WRF)." *Journal of Hydrometeorology*, 14, 360–367.
- [34] Conama (2014). "Programa Estatal de Control de Contaminantes Atmosféricos." Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Gobierno de España.

- [35] IPCC (2007). "Climate Change 2007: The Physical Science Basis." Cambridge University Press.
- [36] S. Rodríguez, E. Cuevas, J. M. Prospero, A. Alastuey, X. Querol, J. López-Solano, M. I. García, and S. Alonso-Pérez (2015). "Modulation of Saharan Dust Export by the North African Dipole." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 7471–7486.
- [37] G. E. Likens and F. H. Bormann (1974). "Linkages Between Terrestrial and Aquatic Ecosystems." *BioScience*, 24(8), 447–456.
- [39] S. C. Doney, V. J. Fabry, R. A. Feely, and J. A. Kleypas (2009). "Ocean Acidification: The Other CO<sub>2</sub> Problem." *Annual Review of Marine Science*, 1, 169-192.
- [40] M. D. Löye-Pilot, J. M. Martin, and J. Morelli (1986). "Influence of Saharan Dust on Rain Acidity and the Atmospheric Input to the Mediterranean." *Nature*, 321, 427-428.
- [41] R. Losno, G. Bergametti, P. Carlier, and G. Mouvier (1991). "Major Ions in Marine Rainwater with Attention to Sources of Alkaline and Acidic Species." *Atmospheric Environment*, 25A, 763-770.
- [42] L.M. Ravelo-Pérez, S. Rodríguez, L. Galindo, M.I. García, and A. Alastuey (2016). "Soluble Iron Dust Export in the High Altitude Saharan Air Layer." *Atmospheric Environment*, 133, 49-59.
- [43] W.F. Graham and R.A. Duce (1979). "Atmospheric Pathways of the Phosphorus Cycle." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(8), 1195-1208.
- [44] Milford, Cuevas, Marrero, J.J. Bustos, Gallo, Rodríguez, Romero-Campos, and Carlos (2020). "Impacts of Desert Dust Outbreaks on Air Quality in Urban Areas." *Atmosphere*, 11, 23.
- [45] E.A. Shinn, G.W. Smith, J.M. Prospero, P. Betzer, M.L. Hayes, V. Garrison, and R.T. Barber (2000). "African Dust and the Demise of Caribbean Coral Reefs." *Geophysical Research Letters*, 27(19), 3029.
- [46] A. Dominguez-Rodriguez, S. Rodríguez, and P. Abreu-Gonzalez (2019). "The Impact of Naturally Generated Particulate Matter Emanating from Desert Dust Storms and Cardiovascular Pathophysiology: An Alarming Worldwide Reality." *European Heart Journal*, 40(28), 2375–2376.
- [47] I. Moreira, C. Linares, F. Follos, G. Sácnhez-Martínez, J.M. Vellón, and J. Díaz (2020). "Short-Term Effects of Saharan Dust Intrusions and Biomass

Combustion on Birth Outcomes in Spain." *Science of the Total Environment*, 134755.

- [48] Camacho, J. (2022). Searching for Novel Air Pollutants Inducers of Toxicity in the Respiratory and Immune Systems. *Toxics*, 10(149).
- [50] Rodríguez (2021). "Calidad del Aire Ambiente, Inhalación de Contaminantes y Consultas en los Servicios de Urgencia." *Emergencias*, 33, 411-412.
- [51] M. Gualtieri, J. Øvrevik, J.A. Holme, M.G. Perrone, E. Bolzacchini, P.E. Schwarze, and M. Camatini (2010). "Differences in Cytotoxicity versus Pro-inflammatory Potency of Different PM Fractions in Human Epithelial Lung Cells." *Toxicology in Vitro*, 24(1), 29-39.
- [52] N. Martinelli et al. (2013). "Air Particulate Matter and Cardiovascular Disease: A Narrative Review." *European Journal of Internal Medicine*, 24, 295-302.
- [53] Domínguez-Rodríguez et al. (2021). "Impact of Desert Dust Events on Cardiovascular Disease: A Systematic Review and Meta-Analysis." *Journal of Clinical Medicine*, 10(4), 727.
- [54] E. Jiménez, C. Linares, D. Martínez, and J. Díaz (2010). "Role of Saharan Dust in the Relationship between Particulate Matter and Short-term Daily Mortality among the Elderly in Madrid (Spain)." *Science of the Total Environment*, 408(12), 5729-5736.
- [55] J. Jakubiak-Lasocka, J. Lasocki, and A. Badyda (2014). "The Influence of Particulate Matter on Respiratory Morbidity and Mortality in Children and Infants." *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 849, 43-52.
- [56] A. Dominguez-Rodriguez et al. (2020). "Saharan Dust Events in the Dust Belt - Canary Islands and the Observed Association with In-Hospital Mortality of Patients with Heart Failure." *Journal of Clinical Medicine*, 9(6), 1767.
- [57] T. Ichinose et al. (2008). "Effects of Asian Sand Dust, Arizona Sand Dust, Amorphous Silica, and Aluminum Oxide on Allergic Inflammation in the Murine Lung." *Inhalation Toxicology*, 20(7), 685-694.
- [58] Y. Tang et al. (2020). "Cytokine Storm in COVID-19: The Current Evidence and Treatment Strategies." *Frontiers in Immunology*, 11, 1708.
- [59] C. Linares et al. (2021). "Do Saharan Dust Intrusions Affect the Incidence and Severity of COVID-19 in Spain?" *Environmental Science Pollution Research*.

- [60] F. Amato et al. (2016). "AIRUSE-LIFE+: A Harmonized PM Speciation and Source Apportionment in Five Southern European Cities." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 3289-330.
- [61] X. Querol et al. (2009). "Variability in Regional Background Aerosols with Emphasis on European Sites." *Atmospheric Environment*, 43, 4286–4297.
- [62] X. Querol et al. (2009). "African Dust Contributions to Mean Ambient PM10 Mass Levels across the Mediterranean Basin." *Atmospheric Environment*, 43(33), 4266-4277.
- [63] E. Koulouri et al. (2008). "Chemical Composition and Sources of Fine and Coarse Aerosol Particles in the Eastern Mediterranean." *Atmospheric Environment*, 42(8), 6549-6564.
- [64] S. Rodríguez, A. Alastuey, and X. Querol (2012). "A Review of Methods for Long-term In Situ Characterization of Aerosol Dust." *Aeolian Research*, 6, 55-74.