RED NACIONAL PARA LA INNOVACIÓN EN LAS TÉCNICAS DE TRATAMIENTO DE MUESTRAS MINIATURIZADAS

ESCUELA DE VERANO

Córdoba, del 12 al 16 de septiembre de 2022

Ayuda RED2018-102522-T financiada por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades – Agencia Estatal de Investigación.

Cofinanciada por la Universidad de Córdoba, dentro de la submodalidad 3.2 “Organización de Congresos, Seminarios y Reuniones Científicas” del Plan Propio de la UCO 2022.

PROGRAMA

Lunes, 12 de septiembre

16.00 – 18.30	Inauguración y presentación de los estudiantes

Martes, 13 de septiembre

09.00 – 11.00	T-1 + T-2			
11.00 – 11.30	Descanso			
11.30 – 13.30	T-3 + T-4			
13.30 – 14.30	Almuerzo			
14.30 – 16.30	Grupo A: P1	Grupo B: P2	Grupo C: P3	Grupo D: P4
16.30 – 18.30	Grupo A: P2	Grupo B: P1	Grupo C: P4	Grupo D: P3

Miércoles, 14 de septiembre

09.00 – 11.00	T-5 + T-6			
11.00 – 11.30	Descanso			
11.30 – 13.30	T-7 + T-8			
13.30 – 14.30	Almuerzo			
14.30 – 16.30	Grupo A: P3	Grupo B: P4	Grupo C: P5	Grupo D: P6
16.30 – 18.30	Grupo A: P4	Grupo B: P3	Grupo C: P6	Grupo D: P5

Jueves, 15 de septiembre

09.00 – 11.00	T-9 + T-10			
11.00 – 11.30	Descanso			
11.30 – 13.30	T-11 + T-12			
13.30 – 14.30	Almuerzo			
14.30 – 16.30	Grupo A: P5	Grupo B: P6	Grupo C: P1	Grupo D: P2
16.30 – 18.30	Grupo A: P6	Grupo B: P5	Grupo C: P2	Grupo D: P1

Viernes, 16 de septiembre

10.00 – 11.00	T-13
11.00 – 11.30	Descanso
11.30 – 13.30	DISCUSIÓN PRÁCTICAS
13.30 – 14.00	CLAUSURA

	Lunes, 12	Martes, 13				Miércoles, 14				Jueves, 15				Viernes, 16	
09,00		T-1 + T-2				T-5 + T-6				T-9 + T-10				T-13	10,00 – 11,00
11,00 – 11,30		DESCANSO				DESCANSO				DESCANSO				DESCANSO	
		T-3 + T-4				T-7 + T-8				T-11 + T-12				DISCUSIÓN PRÁCTICAS	
13,30 – 14,30		ALMUERZO				ALMUERZO				ALMUERZO				CLAUSURA	13,30 – 14,00
16,00		Grupo A	Grupo B	Grupo C	Grupo D	Grupo A	Grupo B	Grupo C	Grupo D	Grupo A	Grupo B	Grupo C	Grupo D		
		P1	P2	P3	P4	P3	P4	P5	P6	P5	P6	P1	P2		
17,30	INAUGURACIÓN Y PRESENTACIÓN DE LOS ESTUDIANTES	Grupo A	Grupo B	Grupo C	Grupo D	Grupo A	Grupo B	Grupo C	Grupo D	Grupo A	Grupo B	Grupo C	Grupo D		
		P2	P1	P4	P3	P4	P3	P6	P5	P6	P5	P2	P1		
18,30										CENA					

P1: GICAPC+MINTOTA; P2: AS2P; P3: FQM-389; P4 CLECEM; P5:LIDSA; P6 MAT4LL

TEORÍAS

Nº	Grupo de investigación	TÍTULO	
T-1	FI-TRACE	Automatización de métodos de tratamiento de muestra utilizando sistemas en flujo para la resolución de problemas ambientales. *(Prof. Manuel Miró Lladó. Universidad de las Islas Baleares)*	
T-2	SAC	Disolventes supramoleculares en técnicas analíticas de microextracción. *(Prof. Noelia Caballero Díaz. Universidad de Córdoba)*	
T-3	CLECEM	Desarrollo y aplicación de polímeros orgánicos porosos en técnicas de separación miniaturizadas y tratamiento de muestra. *(Prof. José Manuel Herrero Martínez. Universidad de Valencia)*	
T-4	FQM-389	Técnicas de microextracción líquida sobre soportes poliméricos para la separación de metales en aguas. *(Prof. Carlos Moreno Aguilar. Universidad de Cádiz)*	
T-5	CHROMA	Aplicación de materiales de intercambio iónico de modo mixto a técnicas de extracción. *(Prof. Rosa Mª Marcé. Universitat Rovira i Virgili, Tarragona)*	
T-6	ACHEM	Tratamiento de muestras en el análisis y determinación de microplásticos *(Prof. Javier Hernández Borges. Universidad de La Laguna, Tenerife)*	
T-7	LIDSA	Técnicas miniaturizadas y de microextracción. Aplicación a muestras ambientales, alimentarias y productos de cuidado personal. *(Prof. María Llompart Vizoso. Universidad de Santiago de Compostela)*	
T-8	MAT4LL	Redes metal-orgánicas y líquidos iónicos en técnicas analíticas de microextracción. *(Prof. Verónica Pino Estévez. Universidad de La Laguna, Tenerife)*	
T-9	QACE	Disolventes eutécticos profundos (“Deep Eutectic Solvents”, DES) en técnicas analíticas de (micro)extracción. *(Prof. Antonio Canals Hernández. Universidad de Alicante)*	
T-10	INIA	Polímeros de impresión molecular en técnicas de micro-extracción: fundamentos y aplicaciones. *(Prof. Antonio Martín Esteban. INIA-CSIC, Madrid)*	
T-11	FQM-291	Microextracción en fase líquida y electromenbrana: nuevas tendencias hacia la miniaturización y hacia metodologías más amigalbes con el medio ambiente. *(María Ramos Payán. Universidad de Sevilla)*	
T-12	AS2P	Empleo de sustratos sostenibles en la preparación de muestras. *(Prof. Mª Soledad Cárdenas Aranzana. Universidad de Córdoba)*	
T-13	FQM-302	Tratamientos de muestra en el control multianalito de residuos y contaminantes en matrices complejas de alimentos y muestras medioambientales. *(Prof. Ana María García Campaña. Universidad de Granada)*	

ABSTRACTS

TEORÍA

AUTOMATIZACIÓN DE MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE MUESTRA UTILIZANDO SISTEMAS EN FLUJO PARA LA RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS AMBIENTALES

Manuel Miró Lladó

Grupo Flow Injection and TRACE Analysis (FI-TRACE), Departamento de Química, Universidad de las Illes Balears, e-mail: manuel.miro@uib.es

En esta conferencia se describirán los fundamentos de la automatización analítica tanto utilizando sistemas robóticos como métodos en flujo basados en micro y milifluídica para simplificar el tratamiento de muestras líquidas y sólidas. Se prestará especial atención a sistemas extractivos en línea basados en la micro-extracción en fase sólida para la automatización de la totalidad del proceso analítico y mejorar propiedades analíticas tales como la sensibilidad o selectividad, así como su acoplamiento at-line/on-line/in-line a sistemas de detección analítica, incluyendo espectrómetros atómicos, cromatógrafos, así como dispositivos ópticos o electroquímicos portátiles. Se detallarán diferentes formatos para la introducción de la fase sólida extractiva en los dispositivos automatizados tanto mediante empaquetamiento como en membranas o en formato dispersivo utilizando las diferentes generaciones de análisis por inyección en flujo. Se introducirá el concepto de fase-sólida renovable mediante la manipulación del material adsorbente y su confinamiento dentro de plataformas milifluídícas. En cada una de las metodologías,se elegirán ejemplos representativos de problemas ambientales de interés actual, tales como la determinación de contaminantes orgánicos emergentes a niveles de trazas como productos farmacéuticos y de higiene personal en muestras complejas tales como agua de mar o microplásticos. Finalmente, se comentarán las ventajas e inconvenientes derivados de la incorporación de nuevos materiales sintetizados incluyendo nanomateriales o nanocomposites como sistemas sorbentes en línea, así como la fabricación de sistemas microextractivos mediante distintas tecnologías de impresión 3D.

DISOLVENTES SUPRAMOLECULARES EN TÉCNICAS ANALÍTICAS DE MICROEXTRACCIÓN

Noelia Caballero-Casero y Soledad Rubio

Departamento de Química Analítica. Instituto de Química Fina y Nanoquímica. Edificio anexo Marie Curie. Campus de Rabanales, 14071-Córdoba, España.
a42caasn@uco.es

El enfoque para el estudio de la contaminación ambiental y del riesgo de la exposición química al que se encuentra sometida la población ha evolucionado en los últimos años. En la actualidad, la tendencia es centrarse en la determinación de mezclas químicas que permitan una evaluación global de la contaminación.

Desde un punto vista analítico, esta visión holística implica dar respuesta a numerosos retos. En primer lugar se requieren métodos analíticos que puedan aplicarse a la detección/cuantificación simultánea de un elevado número de compuestos químicos estructuralmente diferentes, a partir de una amplia variedad de matrices (ambientales, alimentos, fluidos biológicos). Además, las concentraciones individuales de los compuestos químicos se pueden encontrar en un amplio intervalo de concentración un una misma matriz, habitualmente desde los pocos ng/kg hasta los g/kg. Como consecuencia, el tratamiento de muestra se convierte en la etapa clave del proceso analítico ya que debe asegurar la extracción eficiente de compuestos en un amplio intervalo de polaridad y la eliminación de interferencias. Por otra parte, y acorde a los Principios de la Química Verde, es deseable que los tratamientos de muestra sean sostenibles, simples, rápidos y económicos, facilitando su implementación en laboratorios de rutina de control de la contaminación (ambiental y biomonitorización) donde se lleva a cabo el análisis de un elevado número de muestras.

Tradicionalmente se han empleado metodologías basadas en el uso de disolventes orgánicos para efectuar la extracción de los compuestos químicos presentes en distintas matrices. Sin embargo, estas metodologías están limitadas a la polaridad del disolvente o mezclas de disolventes, son muy contaminantes (elevado consumo de disolventes y generación de residuos) y dada su baja selectividad requieren de etapas adicionales para la purificación/concentración del extracto. En este contexto, en los últimos años se está realizando un gran esfuerzo en la búsqueda y desarrollo de plataformas de tratamiento de muestras innovadoras que sustituyan a los disolventes orgánicos convencionales, especialmente en aquellas problemáticas donde no son aplicables o presentan baja eficiencia.

Los disolventes supramoleculares (SUPRAS) son líquidos nanoestructurados que se generan a partir de disoluciones coloidales de moléculas anfifílicas, mediante procesos espontáneos de autoensamblaje y coacervación. La síntesis del SUPRAS es espontánea y atómicamente eficiente por lo que requiere mínima o nula energía. Estos disolventes tienen propiedades únicas que ofrecen múltiples oportunidades para el desarrollo de plataformas de tratamiento de muestras innovadoras para el análisis de contaminantes: ofrecen microambientes de diferente polaridad, múltiples centros enlazantes, elevada área superficial y la posibilidad de modelar sus propiedades mediante la selección de la molécula anfifílica o las condiciones de autoensamblaje. Los tratamientos de muestra basados en SUPRAS pueden llevar a cabo la extracción de contaminantes estructuralmente diferentes que cubren un amplio intervalo de polaridad, la extracción de multi-contaminantes en multi-matrices (sólidas y líquidas). Además, permiten efectuar las etapas de extracción y de purificación del extracto de forma simultánea, simplificando el proceso. Por otra parte, los extractos de SUPRAS son compatibles con las técnicas instrumentales más utilizadas en los laboratorios de análisis de rutina para el análisis de contaminantes, como son la cromatografía y los detectores de espectrometría de masas, fluorescencia y UV-visble.

DESARROLLO Y APLICACIÓN DE POLÍMEROS ORGÁNICOS POROSOS EN TÉCNICAS DE SEPARACIÓN MINIATURIZADAS Y TRATAMIENTO DE MUESTRA

José Manuel Herrero Martínez

Departamento de Química analítica, Universidad de Valencia, C/Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot (Valencia), e-mail: jmherrer@uv.es

En las últimas décadas, las fases estacionarias monolíticas han recibido una enorme atención, aplicándose en el ámbito de las ciencias separativas, especialmente en las técnicas cromatográficas miniaturizadas y en el tratamiento de muestras a microescala [1-3]. Entre algunas de sus ventajas destacan: su rápida y sencilla preparación, su elevada permeabilidad, su alta estabilidad química y su amplia variedad en funcionalización química, especialmente para aquellas basadas en polímeros orgánicos. Sin embargo, estas fases estacionarias presentan áreas superficiales bajas debido a la ausencia de una estructura mesoporosa adecuada, conduciendo a una débil retención en la separación de solutos de tamaño pequeño. No obstante, debido a su fácil modificación pueden combinarse con diversos materiales nanoestructurados y/o ligandos selectivos, lo cual ha dado lugar a una nueva generación de materiales, con interesantes aplicaciones en las áreas anteriormente mencionadas y otras (catálisis). En la presente comunicación, se describirá su proceso de síntesis y caracterización, así como su combinación con distintos materiales nanoestructurados (nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas/magnéticas y redes organométalicas, entre otros), y su excelente maridaje con técnicas de separación miniaturizadas y sistemas de microextracción.

1. F. Svec, Y. Lv, Anal. Chem. 87 (2015) 250-273.
2. M.R. Gama, F.R.P. Rocha, C.B.G. Bottoli, Trends Anal. Chem. 115 (2019) 39-51.
3. E.V. Soares, Maciel, A.L. de Toffoli, E. Sobieski Neto, C.E. Domingues Nazario, F.M. Lanças, Trends Anal. Chem. 119 (2019) 115633.

TÉCNICAS DE MICROEXTRACCIÓN LÍQUIDA SOBRE SOPORTES POLIMÉRICOS PARA LA SEPARACIÓN DE METALES EN AGUAS

Carlos Moreno Aguilar. Universidad de Cádiz

La determinación de elementos traza en aguas naturales resulta con frecuencia una tarea compleja, debido fundamentalmente a las bajas concentraciones a las que con frecuencia aparecen, así como la complejidad de la matriz que, por ejemplo en aguas salinas, dificultan aún más la tarea debido a la aparición de interferencias, tanto químicas como físicas. Ello hace necesario el uso de técnicas de separación para la preparación de las muestras, encontrándose entre las más apropiadas las técnicas de microextracción en fase líquida, que por su eficacia y reducido impacto medioambiental ha tomado protagonismo en los últimos años. Entre las técnicas de microextracción en fase líquida más frecuentes, se encuentran los sistemas soportados sobre capilares de fibra hueca (*hollow fibers*), los cuales presentan una pared polimérica microporosa en cuyos poros se sitúa una disolución orgánica activa que impulsa el transporte y con ello la preconcentración de los metales presentes en la muestra desde el exterior hasta el interior del capilar.

El carácter iónico que generalmente presentan las especies metálicas conlleva la necesidad de utilizar reactivos químicos en la disolución orgánica que faciliten el transporte de las especies cargadas a través de ellas mediante la formación de especies químicas neutras. Este proceso puede llevarse a cabo mediante diferentes mecanismos, siendo el más utilizado el *transporte facilitado*. La selección y combinación de diferentes reactivos transportadores, así como de diversas estrategias de separación permiten asimismo la utilización de los sistemas de microextracción líquida con capilares para la realización de estudios de especiación química.

Aunque no exclusivamente, la forma más habitual de realizar la microextracción de metales en sistemas capilares es mediante la configuración en tres fases (3-HFLPME), en la que una disolución acuosa receptora se sitúa en el interior de los capilares, y es separada de la muestra de agua externa mediante una disolución orgánica situada en el interior de los poros de la pared del capilar, completando así el sistema de tres fases. De este modo, la disolución orgánica, que actúa como facilitador del transporte, funciona como una membrana líquida entre la muestra de agua y la disolución receptora, la cual, una vez preconcentrada la muestra, puede ser separada y analizada utilizando diferentes metodologías analíticas.

Además de mediante sistemas de impulsión química, el transporte a través de estos sistemas puede ser también facilitado mediante sistemas eléctricos, planteándose las denominadas electromembranas.

Una de las posibles configuraciones que pueden utilizarse en estos sistemas son las denominadas *barras de disolvente* (*solvent bars*), y que en el caso de sistemas de microextracción en tres fases se designan como 3-SBME. En ellas, el segmento de capilar se llena con las correspondientes disoluciones y posteriormente se sella por ambos extremos, lo que permite que la fibra se mueva libremente al introducirla en la muestra, facilitando y simplificando el proceso de separación y preconcentración, y abriendo la posibilidad de la utilización de otras alternativas, tales como el análisis directo de los muestreadores sólidos.

APLICACIÓN DE MATERIALES DE INTERCAMBIO IÓNICO DE MODO MIXTO A TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN

Núria Fontanals, Rosa Maria Marcé

Universitat Rovira i Virgili. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica
Campus Sescelades, Marcel·lí Domingo, 1, 43007 Tarragona
nuria.fontanals@urv.cat

En las técnicas de extracción basadas en sorción, como la extracción en fase sólida (SPE), microextracción en fase sólida (SPME), extracción por barras magnéticas agitadoras (SBSE), y sus diversas modificaciones, el tipo de material utilizado es el parámetro clave para la obtención de resultados satisfactorios. Y es por ello que los avances recientes en el desarrollo de nuevos materiales se han centrado en aumentar su capacidad y/o selectividad.

En este sentido, el desarrollo de materiales de modo mixto de intercambio iónico que, debido a la presencia de grupos funcionales iónicos enlazados en los soportes poliméricos o de base sílice, combinan ambas características han supuesto un avance significativo en las técnicas de extracción. Los materiales de modo mixto de intercambio iónico permiten retener los compuestos iónicos o ionizables a través de interacciones iónicas y de fase inversa. Para ello, la optimización del protocolo de extracción, en el cual el pH juega un papel clave, es un requisito para explotar adecuadamente los diferentes tipos de interacciones. La inclusión de una etapa de limpieza, basada en disolvente orgánico, para eliminar los compuestos interferentes retenidos por interacciones de fase inversa, permite mejorar la selectividad de la extracción [1,2]. Otra aplicación interesante de este tipo de materiales es la extracción simultánea de contaminantes catiónicos y aniónicos, para lo cual se han desarrollado diferentes estrategias que amplían las capacidades de este tipo de materiales [3-5].

En esta sesión, se describirán los diferentes tipos de materiales de modo mixto de intercambio iónico, y se discutirán los protocolos más adecuados para su óptima utilización. Asimismo, se comentarán la aplicación de dichos materiales a las distintas técnicas para la extracción de compuestos orgánicos de muestras líquidas, principalmente aguas medioambientales, y también algunos ejemplos de su aplicación como técnica de limpieza de extractos de muestras sólidas.

Referencias

[1] N. Fontanals, F. Borrull, R.M. Marcé, Anal. Chim. Acta 1117 (2020) 89-107.

[2] J.C. Nadal, F. Borrull, R.M. Marcé, N. Fontanals, Adv. Sample Prep. 1 (2022) 100008.

[3] D. Salas, F. Borrull, N. Fontanals, R.M. Marcé, Anal. Bional. Chem. 410 (2018) 459-469.

[4] N. Köke, D. Zahn, T.P. Knepper, T. Frömel, Anal. Bional. Chem. 410 (2018) 2403-2411.

[5] A. Moral, F. Borrull, K.G. Furton, A. Kabir, N. Fontanals, R.M. Marcé J. Chromatogr. A 1676 (2022) 463237.

TRATAMIENTO DE MUESTRAS EN EL ANÁLISIS Y DETERMINACIÓN DE MICROPLÁSTICOS

Javier Hernández Borges[1,2]

[1]Departamento de Química, Unidad Departamental de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de La Laguna (ULL). Avda. Astrofísico Fco. Sánchez, s/nº, 38206 San Cristóbal de La Laguna, Spain
[2]Instituto Universitario de Enfermedades Tropicales y Salud Pública de Canarias, Universidad de La Laguna (ULL), Avda. Astrofísico Fco. Sánchez, s/nº, 38206 San Cristóbal de La Laguna, Spain
jhborges@ull.edu.es

La contaminación por plásticos constituye en la actualidad uno de los problemas medioambientales más importantes para la humanidad. En particular, el hecho de que los plásticos se fragmenten en partículas extremadamente pequeñas, denominadas *microplásticos* cuando adquieren un tamaño comprendido entre 5 mm y 1 µm, o *nanoplásticos* cuando su tamaño es inferior, resulta preocupante, puesto que ello ha originado que se encuentren micro y nanoplásticos en cualquier compartimento medioambiental, incluso en la propia biota. En el caso del ser humano, ya existen evidencias claras de la aparición de microplásticos en las heces, en los pulmones, la placenta e incluso en la propia sangre [1].

Desde el punto de vista analítico, los microplásticos pueden ser estudiados desde dos perspectivas: como matriz o como analito. En el primer caso, resulta particularmente interesante estudiar su capacidad de adsorción y desorción de contaminantes (tanto persistentes como emergentes), así como determinar su concentración en los mismos, sobre todo en microplásticos que han estado en contacto con un medio altamente contaminado [2]. Mientras que, en el segundo caso, es importante desarrollar metodologías analíticas que permitan aislarlos de manera adecuada de la matriz de estudio (aguas, suelos, alimentos, etc.), sin que estos se deterioren, para posteriormente poder determinar su composición y concentración [3].

En esta presentación, se tratará de mostrar una visión global de las metodologías analíticas existentes tanto para la determinación de contaminantes adsorbidos sobre microplásticos, como para la determinación de microplásticos en matrices de interés medioambiental, con especial énfasis en los procedimientos de tratamiento de muestra.

Referencias

[1] P. Wu, S. Lin, G. Cao, J. Wu, H. Jin, C. Wang, M.H. Wong, Z. Yang and Z. Cai, Absorption, distribution, metabolism, excretion and toxicity of microplastics in the human body and health implications, *Journal of Hazardous Materials*, 437, 2022, 129361.
[2] G. Jiménez-Skrzypek, C. Hernández-Sánchez, C. Ortega-Zamora, J. González-Sálamo, M.A. González-Curbelo and J. Hernández-Borges, *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, Microplastic-adsorbed organic contaminants: Analytical methods and occurrence, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 136, 2021, 116186,
[3] A.B. Silva, A.S. Bastos, C.L. Justino, J.P. da Costa, A.C. Duarte and T.A.P. Rocha-Santos, Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review, *Analytica Chimica Acta*, 1017, 2018, 1-19.

TÉCNICAS MINIATURIZADAS Y DE MICROEXTRACCIÓN. APLICACIÓN A MUESTRAS AMBIENTALES, ALIMENTARIAS Y PRODUCTOS DE CUIDADO PERSONAL

María Llompart, María Celeiro

LIDSA-CRETUS. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Química. Universidade de Santiago de Compostela, 15782, Santiago de Compostela.
maría.llompart@usc.es; maría.celeiro.montero@usc.es

En esta sesión, se explicará el fundamento de cuatro de las técnicas de tratamiento de muestras que se aplican en el ámbito del análisis ambiental, alimentario y cosmético.

MATRIX SOLID-PHASE DISPERSION (MSPD). Fue desarrollada en 1989 para la determinación de residuos de drogas en tejidos. Desde entonces, se ha aplicado una amplia variedad de muestras y se basa en la disrupción y dispersión de la muestra en un soporte sólido. Entre las ventajas que presenta, se pueden citar: la simplificación y reducción del tiempo y consumo de disolventes; evita la formación de emulsiones; y mayor eficacia lo que elimina posteriores etapas de concentración o limpieza del extracto. Esta técnica se puede miniaturizar con el fin de reducir aún más la cantidad de muestra, reactivos y disolventes lo permite, además, una reducción del coste de la extracción ya que el material que se emplea para empaquetar la mezcla muestra-dispersante es una pipeta Pasteur, material de uso común en cualquier laboratorio. La sustitución del cartucho de plástico por material de vidrio durante la µ-MSPD es especialmente útil para la extracción de contaminantes ubicuos como ftalatos o adipatos, evitando así las interferencias durante la preparación de muestra.

SOLID-PHASE MICROEXTRACTION (SPME). Fue propuesta por J. Pawliszyn en los años 90 y se basa en la extracción de los analitos de la matriz de una muestra mediante una fibra de sílice fundida recubierta por un sorbente, en la mayoría de los casos polimérico, seguida por la desorción térmica de los analitos o por solvatación. Las etapas de muestreo, extracción y enriquecimiento se realizan en un solo paso y no se necesita el empleo de disolventes orgánicos cuando la técnica se combina con el análisis mediante cromatografía de gases. La eficacia del proceso de extracción dependerá de la constante de distribución entre la fase de la fibra y los analitos de la muestra, aunque también la cinética del proceso puede ser clave, por lo que es importante elegir el recubrimiento idóneo.

ULTRASOUND-ASSISTED EMULSIFICATION-MICROEXTRACTION (USAEME). Dentro de las alternativas propuestas para minimizar los inconvenientes de la extracción líquido-líquido y reducir su impacto ambiental, se encuentra la USAEME. Fue propuesta por J. Regueiro y col. en 2008 para el análisis de contaminantes emergentes y pesticidas en aguas. Se basa en la formación de una emulsión de un microvolumen de disolvente orgánico (fase dispersa) en una matriz acuosa (fase continua) por acción de ultrasonidos. Durante este proceso tiene lugar la transferencia de los analitos desde la muestra acuosa a las microgotas de disolvente orgánico que se encuentran dispersas en la misma. Ambas fases se separan posteriormente mediante centrifugación y el extracto orgánico resultante se recoge para su análisis.

FABRIC PHASE SORPTIVE EXTRACTION (FPSE). Introducida por Kabir y Furton en 2014, combina los mecanismos de la extracción en fase sólida (exhaustiva), SPE y la SPME (equilibrio) en un mismo dispositivo, que consiste en un sustrato flexible y permeable. La fase extractiva radica en una base de celulosa o fibras de vidrio recubierta, mediante tecnología sol-gel, por diferentes tipos de polímeros. La FPSE destaca por ser, entre las técnicas *sorbent-based* actuales de microextracción, la única que utiliza un sustrato permeable para acelerar el equilibrio, reduciendo el tiempo de extracción. La alta superficie de contacto primario con la muestra permite una extracción eficiente y rápida de los analitos de la muestra, así como una desorción rápida cuantitativa.

REDES METAL-ORGÁNICAS Y LÍQUIDOS IÓNICOS EN TÉCNICAS ANALÍTICAS DE MICROEXTRACCIÓN

Verónica Pino

Laboratorio de Materiales para Análisis Químico (MAT4LL), Departamento de Química, Unidad Departamental de Química Analítica, Universidad de La Laguna (ULL), 38206 Tenerife, Spain
Unidad de Investigación de Bioanalítica y Medioambiente, Instituto Universitario de Enfermedades Tropicales y Salud Pública de Canarias, Universidad de La Laguna (ULL), La Laguna, Tenerife, 38206, Spain
veropino@ull.edu.es

La etapa de tratamiento de muestras es sin duda una de las más importantes del procedimiento analítico, ya que condiciona el tiempo de análisis, la simplicidad del método, el error de la determinación e, incluso en algunos casos, la sensibilidad que se alcanza. Entre las tendencias actuales en Química Analítica en lo que respecta a las mejoras de la etapa de tratamiento de muestra, es importante mencionar: i) el empleo de procedimientos de microextracción y ii) el uso de nuevos materiales.

El objetivo de este seminario es, por tanto, aportar una visión general del empleo de dos tipos de materiales distintos (representativos de novedosos materiales tanto en fase líquida como en fase sólida) en técnicas analíticas de microextracción, en concreto: los líquidos iónicos (ILs) y las redes metal-orgánicas (MOFs). Para ello, se señalarán las características principales de estos materiales, destacando las propiedades que los hacen de interés en técnicas de tratamiento de muestra. En particular, se persigue una discusión crítica sobre qué material debe emplearse en una aplicación analítica, qué criterios deberíamos seguir para su selección, diseño, mejora, preparación y correcta caracterización. Asimismo, se pretende un análisis sobre los aspectos a mejorar en estos materiales, y hacia dónde deberían dirigirse los esfuerzos. Esta discusión incluye, en paralelo, cómo implementar de un modo práctico y eficiente ILs y MOFs en microextracción analítica, con énfasis en microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME), en extracción en fase sólida miniaturizada en la modalidad dispersiva (µ-dSPE) y en microextracción en fase sólida (SPME).

DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS (*"DEEP EUTECTIC SOLVENTS"*, DES) EN TÉCNICAS ANALÍTICAS DE (MICRO)EXTRACCIÓN

A. Canals; L. Vidal; M.A. Aguirre; S. Avellán

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología e Instituto Universitario de Materiales. Universidad de Alicante. Apdo. 99. 03080, Alicante.
e-mail: a.canals@ua.es

En los últimos años ha surgido un gran interés por la denominada Química Analítica Verde (*Green Analytical Chemistry*). Para definir este concepto e indicar las líneas generales a seguir en los nuevos desarrollos metodológicos e instrumentales se han propuesto los denominados *"12 Principios de la Química Analítica Verde"* [1]. Entre estos principios se encuentran: (i) eliminar o reemplazar el uso de reactivos tóxicos y; (ii) el uso de reactivos de fuentes renovables. Por otro lado, la preparación de la muestra sigue siendo una de las etapas más críticas del proceso analítico total, y dentro de ella las técnicas de extracción, tanto en su modalidad sólido-líquido como líquido-líquido, ocupan un lugar destacado. Considerando ambas ideas se ha trabajado intensamente en la utilización de materiales sólidos y líquidos cada vez más ecológicos para su uso en técnicas de extracción. Una especial atención se ha prestado a los denominados líquidos iónicos, que en un primer momento se pensó que eran materiales poco o nada tóxicos. Sin embargo, esa idea inicial ha ido desapareciendo. Por ello, era necesario desarrollar nuevos disolventes más respetuoso con el medio ambiente y menos tóxicos para el ser humano. En el año 2003 Abbott *et al.* [2] introducen los denominados Disolventes Eutécticos (*Deep eutectic solvents, DESs*). El uso de este nuevo tipo de disolventes en Química Analítica se encuentra en sus inicios por lo que los objetivos de esta conferencia serán definirlos, clasificarlos, comentar sus posibles rutas de síntesis, formas de caracterizarlos y, finalmente, presentar algunas aplicaciones analíticas.

Referencias

1. A. Galuszka *et al*., Trends Anal. Chem., **50**, 78-84 (2013).
2. A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed y V. Tambyrajah, Chem. Commun., **1**, 70–71 (2003).

Agradecimientos

The authors would like to thank the Regional Government of Valencia for the financial support (PROMETEO/2018/087). The authors are grateful to the Ministry of Science, Innovation and Universities for granting the Spanish Network of Excellence in Sample Preparation (RED2018-102522-T), and also extend their appreciation to the Sample Preparation Study Group and Network, supported by the Division of Analytical Chemistry of the European Chemical Society.

POLÍMEROS DE IMPRESIÓN MOLECULAR EN TÉCNICAS DE MICRO-EXTRACCIÓN: FUNDAMENTOS Y APLICACIONES

Antonio Martín-Esteban

Departamento de Medio Ambiente y Agronomía. INIA.CSIC. Madrid
amartin@inia.csic.es

La etapa de preparación de muestras sigue siendo considerada “el cuello de botella” de todo el proceso analítico. Hoy en día, varias técnicas de preparación de muestras están disponibles, sin embargo, todas ellas adolecen de falta de selectividad. En este sentido, los polímeros de impresión molecular (molecularly imprinted polymers, MIPs) aparecen como materiales excelentes capaces de realizar extracciones con una alta selectividad. Los MIPs son materiales macroporosos con puntos de unión selectivos capaces de reconocer a una determinada molécula. Su preparación se basa en la formación de interacciones (covalentes o no-covalentes) entre una molécula plantilla y monómeros funcionales durante la polimerización en presencia de un agente entrecruzante en un disolvente adecuado. Una vez obtenido el polímero, es posible extraer el compuesto plantilla quedando así huecos libres en la matriz polimérica capaces de reconocer de manera altamente selectiva al compuesto (y compuestos similares) implicado en la síntesis.

Durante la presentación, se proporcionará una visión global sobre los fundamentos de la preparación de MIPs en distintos formatos y cómo estos pueden ser adaptados a las distintas técnicas de microextracción, empezando por su aplicación en extracción en fase sólida. Posteriormente, se presentarán los diferentes enfoques y estrategias empleados para su incorporación a otras técnicas de extracción como la microextracción en fase sólida, la extracción sobre barras de agitación y la microextracción en fase líquida. Finalmente, se discutirán las ventajas y desventajas de los distintos enfoques mencionados.

MICROEXTRACCIÓN EN FASE LÍQUIDA Y ELECTROMEMBRANA: NUEVAS TENDENCIAS HACIA LA MINIATURIZACIÓN Y HACIA METODOLOGÍAS MAS AMIGABLES CON EL MEDIOAMBIENTE

María Ramos Payán

Departamento de Química Analítica, Facultad de Química-Universidad de Sevilla
c/Prof. García González s/n, 41012
email: ramospayan@us.es

El tratamiento de la muestra es una de las etapas más importantes previa a su análisis. La microextracción en fase líquida (LPME) y la electromembrana (EME) son dos de las técnicas más populares de extracción líquido-líquido hoy día. Estas técnicas han ido evolucionando en la última década hacia sistemas miniaturizados y han ido cobrando especial importancia en el tratamiento de muestras debido a las numerosas ventajas que presentan, tales como: reducción significativa del volumen de muestra, reactivos, menor tiempo de extracción, buen clean-up y dispositivos que pueden acoplarse a HPLC y MS para análisis on-line. Por estas razones, la miniaturización se ha convertido en un campo atractivo en el tratamiento de muestras. La implementación de LPME y EME en sistemas microfluídicos ofrecen buenas eficiencias de extraccion aplicados tanto a muestras biológicas como ambientales [1-3].

Además, estos sistemas microfluídicos han demostrado ser una alternativa atractiva para extraer simultáneamente compuestos de diferente familia, naturaleza y polaridad. Recientemente, también se ha implementado el concepto de química verde en estos sistemas miniaturizados de microextracción en fase líquida, aportando una nueva ventaja a estos procedimientos y aumentando sin duda el potencial de aplicación en muestras biológicas. [4-5].

1. Maria Ramos Payan; Santiago Maspoch; Andreu Llobera. An effective microfluidic based liquid-phase microextraction device (µLPME) for extraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs from biological and environmental samples. Talanta 165, 496 - 501.
2. Maria Ramos Payan; Santiago Maspoch; Andreu Llobera. A simple and fast Double-Flow microfluidic device based liquid-phase microextraction (DF-µLPME) for the determination of parabens in water samples. Talanta 165, 496-501
3. Samira Dowlatshah, Mohammad Saraji, Rut Fernández Torres, María Ramos-Payán. A microfluidic liquid phase microextraction method for drugs and parabens monitoring in human urine. Microchemical Journal 169 (2021) 106577.
4. Samira Dowlatshah, Mohammad Saraji, Stig Pedersen-Bjergaard, María Ramos-Payán. Microfluidic liquid-phase microextraction based on natural deep eutectic solvents immobilized in agarose membranes. Journal of Chromatography A, 1657 (2021) 462580.
5. Samira Dowlatshah, Mohammad Saraji, María Ramos-Payán. A green microfluidic method based liquid phase microextraction for the determination of parabens in human urine samples. Journal of Chromatography A, 1673 (2022) 463084

EMPLEO DE SUSTRATOS SOSTENIBLES EN LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Soledad Cárdenas, Rafael Lucena

Departamento de Química Analítica. Universidad de Córdoba. Edificio Marie Curie Anexo. Campus de Rabanales e-mail: scardenas@uco.es

La creciente conciencia ambiental y el compromiso con el desarrollo sostenible está impregnando todas las actividades del ser humano y la Química no es ajena a ello. El interés por reducir el impacto ambiental de las actividades derivadas de la industria química, lleva inherente el desarrollo de nuevos procesos que incluyan en su definición los principios de la Química Verde. La Química Analítica no es ajena a este compromiso y, por ello, ha realizado una adaptación de esos criterios a su ámbito específico de actuación, dando lugar a los 12 principios de la Química Analítica Verde. No obstante, no podemos olvidar que el fin último de nuestra disciplina es la obtención de información de los sistemas objeto de estudio que permitan una correcta toma de decisiones. Por ello, en el desarrollo y propuesta de los procesos de medida debemos tener en cuenta el valor de las propiedades analíticas básicas que los soportan: precisión, sensibilidad y selectividad, así como las productivas, entre las que se incluye el coste (Química Analítica Blanca).

La inclusión de una etapa de extracción en cualquier proceso de tratamiento de muestras es inevitable, ya que de forma general permite mejorar la sensibilidad y selectividad de las medidas. La evolución de las técnicas de extracción ha seguido las tendencias de la Química Analítica: automatización, miniaturización y simplificación. Resulta evidente que el siguiente paso es el diseño de procesos de preparación de muestras que sean sostenibles, de manera que se minimice el impacto ambiental de esta etapa crucial del proceso analítico.

En este seminario se van a presentar los principales sustratos de origen natural que se pueden introducir como soportes de fases extractantes en la preparación de muestras: papel, algodón y madera. Cada uno de ellos tiene una característica específica que lo hace idóneo para su inclusión en técnicas de microextracción. El papel, por ejemplo, es adecuado para la modalidad de extracción basada en película delgada que, en general, presenta una mayor superficie y, por tanto, mayor capacidad de interacción con los analitos. El algodón puede modificarse fácilmente dando lugar a fibras de carbón con distinta polaridad y que pueden emplearse en modalidades de microextracción dispersiva. La madera, en formato palillo, es compatible con el análisis de muestras de disponibilidad limitada, además de ser compatible con el acoplamiento directo con la espectrometría de masas ambiental.

TRATAMIENTOS DE MUESTRA EN EL CONTROL MULTIANALITO DE RESIDUOS Y CONTAMINANTES EN MATRICES COMPLEJAS DE ALIMENTOS Y MUESTRAS MEDIOAMBIENTALES

Ana M. García Campaña, M. Mar Aparicio-Muriana, M. Mar Delgado-Povedano, Rocio Carmona-Molero, Laura Carbonell-Rozas, Maykel Hernández-Mesa, Monsalud del Olmo-Iruela, Francisco J. Lara, Laura Gámiz-Gracia

Dept. Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071, Granada, Grupo FQM-302 "Calidad en Química Analítica Alimentaria, Ambiental y Clínica"
e-mail: amgarcia@ugr.es

La preocupación mundial por la seguridad alimentaria en cuanto al control de contaminantes y residuos, y el impacto de éstos en el medioambiente ha propiciado el desarrollo de un marco legal para su detección en alimentos, suplementos alimenticios y muestras medioambientales. En este contexto, es obligatorio establecer métodos analíticos eficaces que proporcionen adecuada sensibilidad, capacidad de cuantificación e identificación y aplicabilidad. Los métodos multirresiduo se basan fundamentalmente en el empleo de la cromatografía de líquidos acoplada a la espectrometría de masas (LC-MS) aunque con la evolución de la instrumentación, la electroforesis capilar, principalmente acoplada a espectrometría de masas (CE-MS) ha emergido en los últimos años como una técnica alternativa o complementaria a la cromatografía en estos ámbitos. En ambos casos es necesario desarrollar tratamientos de muestra que presenten recuperaciones satisfactorias, y cuya selectividad será dependiente del problema concreto a resolver.

Así, podemos encontrarnos con diversas propuestas de métodos en los que se requieren extractos más limpios, siendo la extracción en fase sólida una de las opciones preferidas, al disponer de una gran variedad de sorbentes, algunos especialmente selectivos como las columnas de inmunoafinidad o los polímeros de impresión molecular. Cuando se trata de métodos multianalito-multiclase, son preferibles alternativas de extracción genéricas, como los QuEChERS, en los que la ventaja reside en emplear disolventes de polaridad media que sean capaces de realizar extracciones de un amplio rango de compuestos con un proceso mínimo de limpieza de los extractos, o incluso a veces evitando éste. En otros casos es posible el uso de técnicas de extracción miniaturizadas en las que se reduce el consumo de disolventes y se favorece la preconcentración. Esto resulta un objetivo esencial en el control de residuos y contaminantes, dado el bajo nivel de concentración que presentan estos compuestos en las matrices en estudio y los reducidos límites permitidos en legislación. Otras alternativas implican el uso de estrategias de preconcentración on-line con la técnica separativa empleada, que reducen el pretratamiento de la muestra.

En esta sesión se mostrarán diversos ejemplos de las opciones anteriormente expuestas, aplicados al control de residuos de medicamentos veterinarios, plaguicidas o contaminantes como micotoxinas y cianotoxinas en muestras de alimentos de origen animal, vegetal, nutracéuticos o muestras medioambientales. Las características de estos métodos que combinan los tratamientos de muestra optimizados con los métodos instrumentales seleccionados ponen de manifiesto su validez para el análisis de rutina.