



## “Analytical Strategies for sample preparation using novel materials”

Autora: **María Idaira Pacheco Fernández**

Directores: Dra. Verónica Pino Estévez y Dr. Juan H. Ayala Díaz

Grupo de investigación Materials for Chemical Analysis (MAT4LL)

Universidad de La Laguna, 19 de marzo de 2021

### Resumen:

En esta Tesis Doctoral, se evaluó la utilización de líquidos iónicos (ILs), sus polímeros (PILs) y redes metal-orgánicas (MOFs) como materiales de extracción en una gran variedad de aplicaciones al análisis de muestras complejas y utilizando técnicas de microextracción. De entre todas las técnicas que existen, se utilizó la microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME) y la microextracción en fase sólida (SPME) debido a la simplicidad, rapidez y alta capacidad de preconcentración que presentan.

Con respecto a las estrategias de la DLLME, se hizo uso de diferentes ILs hidrofílicos sintetizados con el catión monoalquilguanidinio y el anión cloruro. Se comprobó su baja citotoxicidad, así como las propiedades tensioactivas de los ILs con los sustituyentes alquílicos más largos. El uso de ILs hidrofílicos, como disolventes de extracción, mejora la dispersión y la eficacia de extracción en la DLLME. En las primeras aplicaciones, se utilizó una reacción de metátesis para intercambiar el anión del IL y obtener una microgota de IL hidrofóbico donde quedan retenidos y preconcentrados los analitos de interés. Con el objetivo de mejorar la sostenibilidad del método, se utilizó asimismo  $\text{NaClO}_4$  como agente de intercambio, logrando así incrementar la sostenibilidad del método. Además, también se desarrolló un método de microextracción basado en un sistema bifásico acuoso formado por agua, el IL y  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , y en el que la insolubilización del IL se lleva a cabo por el efecto salino que induce la sal. El conjunto de aplicaciones de la DLLME desarrolladas en esta Tesis Doctoral muestra un incremento creciente de los aspectos sostenibles, aplicándose con éxito en la determinación de productos de cuidado personal en cosméticos, biomarcadores en orina, y metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos en aguas de interés medioambiental.

Con respecto a la SPME, se utilizaron diferentes materiales como recubrimientos. En las primeras aplicaciones, se emplearon PILs entrecruzados para la preparación de fibras y capilares. La funcionalización de los ILs utilizados como monómeros permitió la obtención de recubrimientos selectivos para una gran variedad de compuestos. Así, las fibras recubiertas con PILs, que contenían grupos aromáticos y aniones con una elevada basicidad por enlaces de hidrógeno, presentaron mayor capacidad de extracción para los analitos más polares. Por su parte, las fibras preparadas con ILs zwitteriónicos presentaron menor efecto matriz en comparación con los recubrimientos comerciales de SPME para la determinación de ácidos grasos de cadena corta. Además, los capilares de SPME recubiertos con PILs funcionalizados con grupos carboxílicos presentaron resultados prometedores para la extracción de ADN. Por último, se utilizó el MOF CIM-80(Al) para preparar una fibra de SPME sin ningún componente adicional y mediante un proceso sostenible y simple. Considerando la alta estabilidad del MOF, la fibra se utilizó para el análisis de muestras acuosas complejas, tales como orina y café, y la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en este tipo de muestras proporcionó resultados comparables a los obtenidos con fibras comerciales.

Todos los métodos de microextracción desarrollados se optimizaron y validaron en combinación con técnicas cromatográficas y espectroscópicas. Asimismo, demostraron ser herramientas útiles para el análisis de muestras medioambientales, agroalimentarias y biológicas, proporcionando resultados analíticos satisfactorios, lo que permitió la determinación de los analitos de interés a bajos niveles de concentración.