

OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO SPME/GC-MS UTILIZANDO UNA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA MONITORIZACIÓN DE PESTICIDAS EN MATRICES ACUOSAS.

Cáceres Ferroni, Florencia B.^{1,2}; Pepino Minetti, Roberto¹; Brito, Paulo²; Ribeiro, António²; Queiroz, Ana²



Departamento de Ingeniería Química
Facultad Regional Córdoba - Universidad Tecnológica Nacional
Maestro M. López esquina Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, 5016 Córdoba, Argentina.
e-mail: rpm@frc.utn.edu.ar



2: Centro de Investigação de Montanha (CIMO), Instituto Politécnico de Bragança
Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal.

INTRODUCCIÓN y OBJETIVO

Este trabajo presenta los resultados obtenidos en el marco de un proyecto final de Maestría en Ingeniería Química desarrollado en el Centro de Investigação de Montanha (CIMO), en el marco del convenio de doble titulación en Ingeniería Química que mantienen la Universidad Tecnológica Nacional (Facultad Regional Córdoba) y el Instituto Politécnico de Bragança.



El **objetivo** fue el de optimizar un método analítico para el análisis de aguas basado en micro extracción en fase sólida (SPME), utilizando una metodología de superficie de respuesta (RSM) basada en una planificación experimental definida mediante la herramienta Box-Behnken Design (BBD). Dicha metodología fue empleada para el monitoreo de seis pesticidas (acetocloro, alacloro, dimetoato, heptacloro, metolacoloro y terbutilazina) de los más utilizados en Portugal.

Figura 1: Zona de estudio (Ríos Sabor, Onor y Fervença)

MATERIALES y MÉTODOS

La micro extracción en fase sólida (SPME), es una forma de extracción simple, rápida con buena sensibilidad, de fácil automatización y tiene la ventaja con respecto a otros métodos de extracción tradicionales que no necesita solvente, ni grandes volúmenes de muestra. La fibra a utilizar está compuesta por el adsorbente Poliacrilato (PA), 85 µm, marca Supelco.

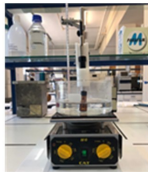


Foto 1: Figura 1. Extracción SPME utilizando un soporte manual, una placa de agitación y calentamiento con un termómetro para controlar la temperatura y viales ámbar de 4 mL.

Para llevar a cabo el análisis de detección y cuantificación, se utilizó un cromatógrafo gaseoso con detector de masas (GC-MS) marca Shimadzu, modelo QP2020, equipado con un automuestreador AOC-20i y una columna capilar Rxi-5ms Low Bleed (30 m de longitud x 0,25 mm de diámetro interior y 0,25 µm de grosor de película) suministrada por Restek (Bellefonte, EE.UU.); véase la Fig. 2.



Foto 2. Sistema GC-MS equipado con automuestreador

Los plaguicidas utilizados en este trabajo fueron estándares analíticos de alta pureza (98%) suministrados por Sigma-Aldrich (Merck, Darmstadt, Alemania). Para preparar las soluciones estándar individuales se utilizó metanol de grado HPLC como disolvente, suministrado por Carlo Erba (Val de Reuil, Francia).

RESULTADOS

Método desarrollado

La etapa de extracción se optimiza mediante el uso de una metodología de superficie de respuesta (RSM) basada en una planificación experimental definida mediante un diseño Box-Behnken (BBD), herramienta que requiere 3 niveles para cada factor seleccionado (-1, 0 y 1). El RSM tiene la ventaja de que el número de ejecuciones es mínimo, lo que hace que la optimización simultánea de varios parámetros consuma menos tiempo y sea más rentable en comparación con las metodologías de una variable a la vez, que controlan la influencia de un solo parámetro a la vez mientras los demás permanecen constantes. Se estudiaron los siguientes *factores independientes* considerando el valor del área total máxima (suma de las áreas obtenidas para cada pesticida) como respuesta, requiriéndose un total de 27 mediciones.

Factor	Código	Nivel		
		-1	0	1
Temperatura de extracción (°C)	A	50	60	70
Tiempo de extracción (min)	B	40	60	80
pH	C	2	4	6
Adición de NaCl (%)	D	0	10	20

El tratamiento de los datos se llevó a cabo utilizando un modelo cuadrático representado por la siguiente ecuación.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{j < i} \beta_{ji} X_i X_j$$

Condiciones de operación del GC-MS:

Cromatógrafo Gaseoso (GC)	
Temperatura inicial del horno	120 °C
Temperatura del inyector	250 °C
Volumen de inyección	2 µL
Modo Split	1:10
Espectrómetro de Masas (MS)	
Modo	Full Scan
m/z	35-450
Temperatura de la trampa de iones	200 °C
Temperatura de la línea de transferencia	270 °C

Resultados obtenidos:

Después de maximizar la ecuación, la combinación que permite obtener el área máxima fue: 80 min para el tiempo de extracción, 70 °C para la temperatura de extracción, pH 2 y adición de NaCl 20 %.

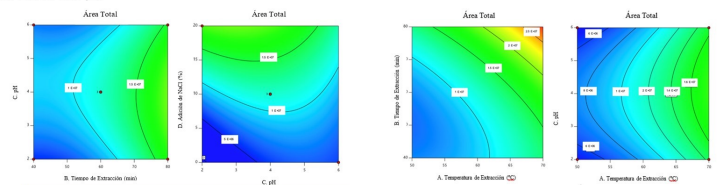


Figura 4. Seis mapas de contorno para el área total fijando 2 variables en el nivel 0.

Se puede observar en la Figura 4 que a medida que aumentan los valores de las variables, el valor de la respuesta aumenta, alcanzando su valor máximo cuando los parámetros relevantes están en el nivel más alto. También se puede observar que el valor del pH no tiene mayor influencia en la respuesta.

No se detectó ninguno de los plaguicidas objeto de estudio en las muestras tomadas en los tres ríos, aunque los mismos podrían estar presentes en concentraciones por debajo del LOD. Sin embargo, en el análisis por GCMS (full scan) se detectó la presencia de morfolina (fungicida) en las muestras de los tres ríos.

Bibliografía

- Bezerra, M., Santelli, R., Oliveira, E., Villar, L., Escalera, L. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965-977.
- FAO: FAOSTAT Online Database (2017). <http://faostat.fao.org/> (access on December 8th, 2020).
- Hmda, R. (2019). Monitoring of pesticides in water media of northeast Portugal (Master Dissertation). Instituto Politécnico de Bragança.
- Lewis, K. A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050-1064.
- Patiño, Y., Díaz, E., Ordóñez, S. (2014). Micro contaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en ciencias e ingeniería*, 5(2), 1-20.
- Schwarzenbach, R., Escher, B., Fenner, K., Hofstetter, T., Johnson, C., Von Gunten, U., Wehrli, B. (2006). The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313(5790), 1072-1077.