

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DESARROLLO DE MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS QUIRALES PARA EL ESTUDIO Y CUANTIFICACIÓN DE PLAGUICIDAS EN MATRICES AMBIENTALES

Diaz Merino, Matías Ezequiel

Castells, Cecilia (Dir.)

Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA). Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

matidiaz2016@gmail.com

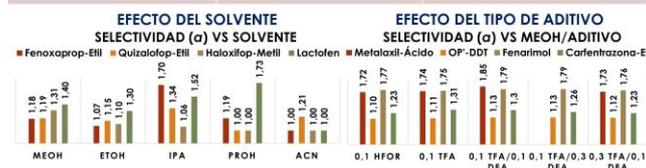
PALABRAS CLAVE: Cromatografía Líquida, Enantioseparación, Modo Polar-Orgánico, Fase Reversa, Plaguicidas.

DEVELOPMENT OF CHIRAL CHROMATOGRAPHIC METHODS FOR THE STUDY AND QUANTIFICATION OF PESTICIDES IN ENVIRONMENTAL AND FOOD MATRICES

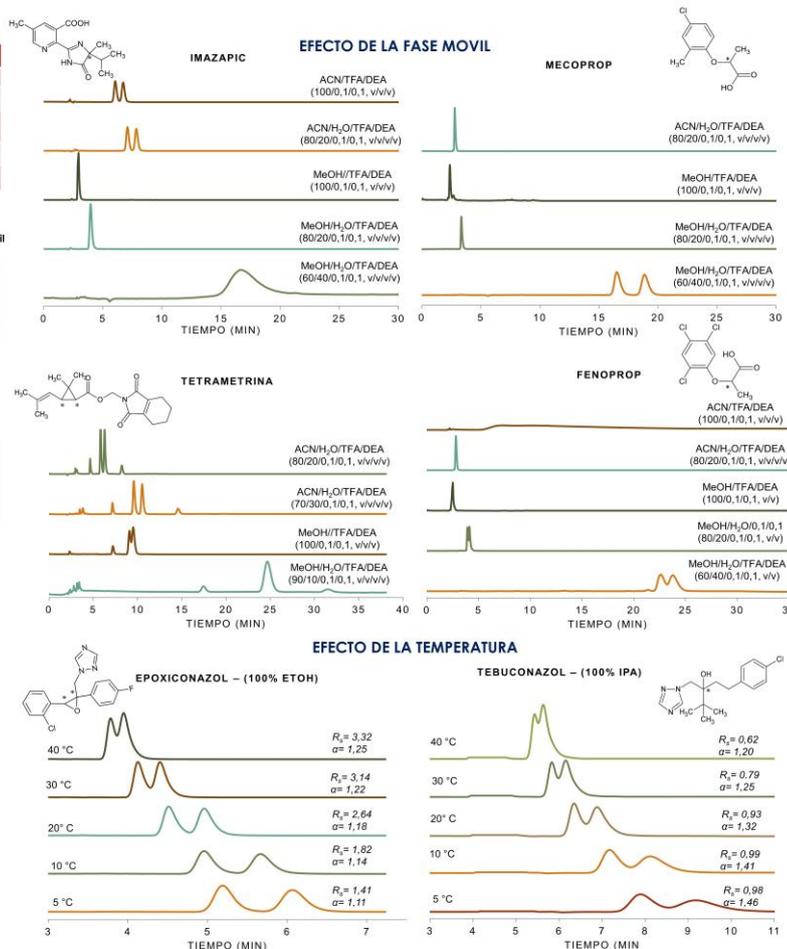
KEYWORDS: Liquid Chromatography, Enantioseparation, Polar-Organic Mode, Reverse Phase, Pesticides.

Resumen gráfico

PRINCIPALES FAMILIAS DE PLAGUICIDAS QUIRALES ESTUDIADOS		
HERBICIDAS	INSECTICIDAS	FUNGICIDAS
• Derivados del ácido fenoxipropiónico	• Piretroides	• Acilalanina
• Arilfenoxipropionatos	• Organofosforados	• Triazoles
• Imidazolinonas	• Otros	
• Otros		



FASE MOVIL	ANALITO	$R_f$	FASE MOVIL	ANALITO	$R_f$
ACN/TFA/DEA (100/0,1/0,3, v/v/v)	FENOPROP	3,08	100% EtOH	HEPTACLORO-EPÓXIDO	2,25
100% IPA	QUIZALOFOP-ETIL	3,58	ACN/TFA/DEA (100/0,1/0,3, v/v/v)	MECOPROP	2,24
100% IPA	FENOXAPROP-ETIL	5,08	ACN/TFA/DEA (100/0,1/0,3, v/v/v)	DICLORPROP	3,28
ACN/TFA (100/0,4, v/v)	HIDROPROP	1,50	100% IPA	HALOXIFOP-METIL	4,56
ACN/TFA/DEA (100/0,3/0,3, v/v/v)	IMAZETAPIR	2,24	ACN/TFA (100/0,4, v/v)	IMAZAPIC	1,68
100% MeOH	METALAXIL	1,90	100% IPA	LACTOFEN	6,13
100% IPA	FURALAXIL	2,93	100% IPA	CARFENTRAZONA-ETIL	2,85
ACN/FA (100/0,4, v/v)	METALAXIL-ÁCIDO	6,80	ACN/TFA (100/0,4, v/v)	EPOXICONAZOL	3,25
ACN/TFA/DEA (100/0,3/0,3, v/v/v)	TEBUCONAZOL	5,62	100% IPA	OP-DDT	1,77
MeOH/TFA/DEA (100/0,1/0,3, v/v/v)	FENARIMOL	5,64	ACN/TFA/DEA (100/0,1/0,3, v/v/v)	EPN	4,90
100% MeOH	HEPTACLORO	2,75	MeOH/TFA/DEA (100/0,1/0,3, v/v/v)	DIOXATON	1,50



## Resumen

Aproximadamente un 30% de los plaguicidas son moléculas quirales de  $2^n$  enantiómeros ( $n$  = número de carbonos asimétricos). Algunos de estos se comercializan enantioquímicamente puros o como formulaciones enantioquímicamente enriquecidas en el enantiómero con mayor actividad plaguicida con el fin de emplear productos con actividades específicas mayores, lo que conduce a minimizar la cantidad de productos químicos liberados al ambiente.

Los métodos cromatográficos y, en menor medida, los electroforéticos son las técnicas más utilizadas para la separación y análisis de enantiómeros. Las columnas cromatográficas constituidas por fases estacionarias quirales (FEQs) basadas en polisacáridos han sido las más extensamente empleadas para la enantioresolución de plaguicidas quirales por cromatografía de líquidos (HPLC) y cromatografía de fluidos supercríticos (SFC). En la actualidad, el fenil-carbamato o sus ésteres de polisacárido, ya sea adsorbido o inmovilizado sobre la sílice, puede utilizarse para la separación de enantiómeros en fase normal (NP), fase inversa (RP), polar-orgánico (PO) y más recientemente con cromatografía líquida de interacción hidrofílica (HILIC).

El empleo de estas columnas en los modos PO y RP significa no solo mayor compatibilidad analito/solvente, sino que permite extender la aplicabilidad de algunas columnas, la posibilidad de reducir los tiempos de análisis y, por ende, aumentar la productividad, emplear solventes ambientalmente más amigables, y el potencial incremento en la especificidad del análisis determinativo.

El objetivo general de este estudio persigue desarrollar métodos de separación y análisis enantiométrico de compuestos quirales por HPLC utilizando columnas de derivados de polisacáridos y aplicar estos métodos a la determinación de plaguicidas en matrices ambientales.

Más específicamente, el trabajo experimental consistirá en los siguientes puntos:

- Determinar enantioselectividad y enantioresolución de plaguicidas por HPLC empleando columnas quirales de derivados de polímeros naturales, operadas preferentemente en modo RP y PO.
- Estudiar la influencia de las distintas variables experimentales (solventes, pH, fuerza iónica, tipo y cantidad de aditivos y temperatura) sobre la retención y la enantioseparación. Optimizar la enantioresolución de los plaguicidas.
- Estudiar el(los) mecanismo(s) involucrado(s) en el reconocimiento quiral de estos plaguicidas.
- Analizar la composición enantiométrica de plaguicidas quirales en muestras reales. En el caso de requerirse, emplear herramientas quimiométricas para aquellos perfiles cromatográficos parcialmente resueltos.
- Evaluar cinéticamente la degradación y/o interconversión de los enantiómeros y posibles metabolitos principales en suelo y aguas naturales bajo condiciones de laboratorio.

## Multimedia

<http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/114226>