

Detección por SERS del pesticida piraclostrobina en bajas concentraciones

Dominguez, Alfredo Nicolás^{a,b*}; Rosa María Susana Álvarez^{a,c}

^a Instituto de Química del Noroeste Argentino (INQUINOA), CONICET-UNT, San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina

^b Instituto de Química Orgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina

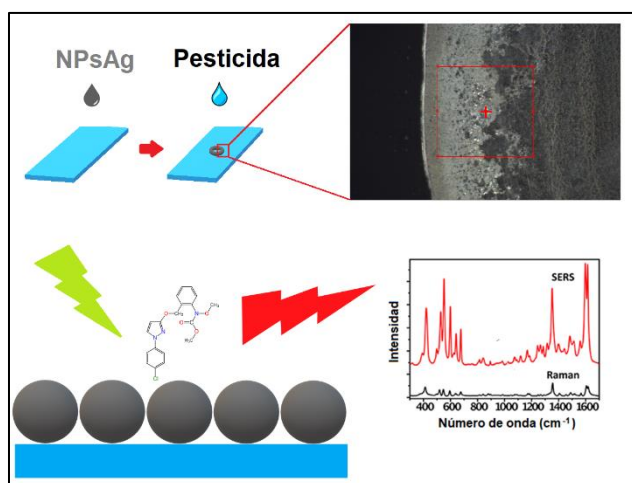
^c Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina

*e-mail: nicolas940614@gmail.com

La piraclostrobina es un fungicida sistémico local de la familia de las estrobilurinas, recomendado para el control de la “mancha negra” en plantaciones de citrus. Como todo pesticida, su concentración en los productos para consumo humano está sujeta a un estricto control, de forma tal que no supere el nivel máximo de residuos permitido (2 mg/Kg según la FAO ¹). Entre los diferentes métodos de análisis de detección, la Espectroscopía Raman Intensificada en Superficie (SERS) resulta particularmente apropiada para este fin, dado que permite el estudio de analitos en muy bajas concentraciones. Su sensibilidad se basa en la intensificación, en varios órdenes de magnitud, que experimenta el espectro vibracional de moléculas adsorbidas sobre una superficie metálica nanoestructurada como consecuencia de la resonancia plasmónica inducida por una fuente de excitación adecuada.

El presente trabajo se enfoca en la fabricación de un sustrato constituido por nanopartículas de plata (NPsAg) adecuado para implementar la técnica SERS como método rápido y confiable para la detección de piraclostrobina residual en la cáscara de limón.

Estudios previos llevados a cabo por nuestro grupo empleando suspensiones coloidales de NPsAg sintetizadas por reducción química a partir de AgNO₃ y NH₂OH.HCl ², fueron promisorios para la detección del fungicida en concentraciones diluidas. Sin embargo, fue necesario que el sistema NPsAg+pesticida se incubara por tres días como mínimo para asegurar la obtención de señales espectrales significativas ³. Con el propósito de acelerar los tiempos de



análisis, se exploraron otras alternativas para la construcción de sustratos SERS más eficientes, obteniéndose mejores resultados cuando la suspensión de NPsAg se siembra sobre vidrio y se lleva a sequedad de manera de lograr el efecto “coffee ring” ⁴ sobre el cual se depositan luego 5 µl de la solución de piraclostrobina en CH₂Cl₂, en el rango de concentraciones 10⁻³-10⁻⁵ M.

Empleando un microscopio Raman (Thermo Fisher Scientific) equipado con un láser de 532 nm y usando la mínima potencia (1 mW) para evitar efectos térmicos, se registraron los espectros mediante mapeos superficiales sobre un sector del borde de la mancha (ver Fig.1).

La presencia del fungicida se basó en la observación de la banda ubicada a 936 cm⁻¹ que corresponde a la deformación en el plano del anillo pirazol ⁵ y su

intensidad se relacionó linealmente con la concentración de piraclostrobina. Con este método, la detección de la piraclostrobina es casi inmediata al momento de la siembra sobre las NPsAg. Además, se observó que el efecto “coffee ring” permite que la reproducibilidad de las lecturas realizadas en el borde externo de la mancha esté en el orden aceptable (RSD≈20%) debido a un arreglo uniforme de las NPsAg, mientras que en la zona interna de la región muestreada las intensidades de la banda marcadora son más aleatorias como consecuencia de una distribución menos pareja del sustrato.

Los presentes resultados sugieren que el empleo de una superficie que permita una deposición más homogénea de las NPsAg impactaría en una mayor confiabilidad del método de detección del analito, razón por la cual se propone continuar con estos estudios explorando el uso de soportes hidrofóbicos ⁶.

1. http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/commodities-detail/en/?lang=en&c_id=120
2. Leopold N. & Lendl B. (2003). J. Phys. Chem. B, Vol. 107, No. 24, 5723-5727.
3. Emmert, G. E. (2020) Tesina de grado, UNT.
4. Deegan, R., Bakajin, O., Dupont, T. et al. (1997). Nature 389, 827–829
5. Dominguez, A. N., Emmert, G. E., Gil, D. M. et al. (2021). Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 259.
6. Lee, M., Oh, K., Choi, H., Lee, S. G., Youn, H. J., Lee, H. L., and Jeong, D. H. (2018) ACS Sensors 3 (1), 151-159.