

Planilla de Actividades del Tesista

Jornadas de Posgrado 2019

Reglamento del Departamento de Estudios de Posgrado (DEP), Art. 13°.- Cada año el tesista elevará al DEP un informe sobre las actividades desarrolladas: cursos, seminarios, tareas docentes y un resumen del estado de avance de su trabajo de tesis. El mismo deberá ser avalado por su Director, o quien lo supla en esta función (Art. 20°, inc. C). El DEP efectuará, en caso de ser necesario, las observaciones pertinentes.

Para dar cumplimiento a este artículo del Reglamento del DEP, el Departamento de Química decidió que los alumnos graduados que desarrollan sus actividades en el mismo deberán completar cada año la presente planilla y elevarla al DEP en conjunto con el resumen del avance de su trabajo de tesis.

1) DATOS PERSONALES

Apellido/s	Albornoz	Nombre/s:	Marcelo David
Expediente N°	2771/2016	Título al que aspira	Doctor en Química
Director/es	Dra. Graciela Pilar Zanini; Dra. Maria Luz Martiarena		
Tema	Estudio teórico y experimental de la interacción del herbicida Glifosato y sus derivados con iones de metales de transición.		

2) CURSOS Y SEMINARIOS APROBADOS

Créditos	Título	Profesor	Fecha
60	TOPICOS AVANZADOS DE QUIMICA INORGANICA	DRAS. ALVAREZ - PRAT	20/12/2017
60	METODOLOGIA Y PROBLEMAS DE LA INVESTIGACION EN CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES	DR. PABLO C. SCHULZ	25/08/2017
60	FISICOQUIMICA DE INTERFASES Y COLOIDES	DR. PABLO C. SCHULZ	30/08/2017
60	TOPICOS AVANZADOS DE FISICOQUIMICA	DRES. P. MESSINA - G. APPIGNANESI	21/06/2018

3) TAREAS DOCENTES

Asignatura	Código	Cuatrimestre
Química General e inorgánica	6321	Primero
Química General para ingeniería	6323	Segundo

4) INFORME REGLAMENTARIO

Se adjunta:

Presentación Jornadas: pag.

5) OBSERVACIONES

--

Firma del tesista

Firma del Director de tesis
Autoridad Departamental

Estudio teórico y experimental de la interacción del herbicida Glifosato y sus Derivados con iones de metales de transición.

Tesista: **Lic. Albornoz, Marcelo David. Área I**

Director: **Dra. Graciela Pilar Zanini. Área 1. Departamento de Química. Universidad Nacional del Sur**

Director: **Dra. Maria Luz Martiarena. Departamento de Fisica CABIB-CNEA . Universidad Nacional de Cuyo.**

Introducción: Los herbicidas son compuestos biológicamente activos, diseñados para interferir con los procesos metabólicos de los cultivos a los que se aplican ⁱ. Estos compuestos, pueden transformarse en el ambiente en una larga variedad de productos comúnmente denominados productos de transformación (TP), metabolitos o derivados de herbicidasⁱⁱ. Tanto los pesticidas como sus TP, se movilizan en el ambiente y dependiendo de las características de los suelos y los cauces de agua, pueden alcanzar las napas subterráneas y quedar así retenidos en las partículas de suelo a través de procesos de adsorción, o permanecer en la solución del suelo dependiendo de su solubilidad y capacidad de lixiviaciónⁱⁱⁱ.

El Glifosato, (N-fosfometil glicina) es un herbicida sistémico, no selectivo de amplio espectro usado para controlar una amplia variedad de plagas. Químicamente, posee tres grupos funcionales (amino, carboxilato y fosfonato) que pueden actuar como ligandos y coordinarse fuertemente con iones metálicos, principalmente de metales de transición. Un proceso previo importante para que esta interacción ocurra son los equilibrios de protonación-deprotonación de la molécula. Los procesos de deprotonación en ligandos son muy importantes ya que afectan sus propiedades físico-químicas y modifican sus interacciones con el medio. En particular, para glifosato, existe una controversia en este punto. Si bien las constantes de disociación ácida están definidas numéricamente, recientemente se han publicado artículos que discuten la secuencia de deprotonación para esta molécula en solución^{iv,v}.

Con el objetivo de intentar aclarar dicha controversia, en los últimos dos años de tesis, se llevaron a cabo tareas teóricas y experimentales del equilibrio protonación-deprotonación no sólo del PMG, sino de los posibles derivados producto de la ruptura de sus enlaces covalentes. Así considerando que la molécula de PMG es $H_2O_3P-CH_2-NH-COOH$, se estudiaron los espectros IR de: iones fosfato (PO_3^{2-}) y de las moléculas de metilfosfonato ($H_2O_3P-CH_3$), AMPA ($H_2O_3P-CH_2-NH_2$), sarcosina (CH_3-NH_2-COOH) y PMG.

Materiales y métodos: Los experimentos se llevaron a cabo utilizando espectroscopía infrarroja acoplada a un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) variando las condiciones de pH con intervalos de 0,5 unidades desde pH=4 a pH=9. Para fosfato, metilfosfato, AMPA y PMG se utilizó una celda de flujo de cristal ZnSe saturada en atmósfera de nitrógeno dentro de un sistema de flujo cerrado. Para sarcosina se utilizó un accesorio de ATR con cristal de diamante y se varió el pH en un rango más amplio (desde pH=1 a pH=11) con el fin de evaluar la deprotonación del grupo N-H. Una vez obtenidos los espectros vibracionales de las diferentes especies en solución acuosa, para cada una de las moléculas se identificaron las bandas correspondientes a las vibraciones principales y fundamentalmente de aquellas que sufrían variación con los cambios en el pH. Los cambios espectrales se contrastaron con las curvas de distribución de especies de las moléculas obteniéndose resultados satisfactorios.

El modelado molecular de todas las especies y el solvente se realizó basado en la teoría del funcional densidad (o DFT por sus siglas en inglés) implementado en el paquete NWCHEM. En particular para el cálculo del solvente se implementó el modelo implícito de solvatación: método de solvatación tipo conductor (o COSMO por sus siglas en inglés), debido a su efectividad en el estudio de moléculas grandes con forma irregular y su precisión en la descripción de solventes con mayor permitividad. Para cada configuración optimizada, se realizó un cálculo de modos de vibración para verificar que no existían frecuencias imaginarias, lo que indica un estado de transición. La carga atómica se calculó utilizando el enfoque de Mulliken. El análisis topológico de la densidad de electrones en el enlace se ha caracterizado utilizando la teoría de los átomos en las moléculas (AIM) propuesta por Bader. Esta teoría es una herramienta eficiente para evaluar la fuerza de los enlaces en función de los puntos críticos de enlace (BCP) que se ubican entre dos átomos.

Conclusiones: Los espectros ATR-FTIR en el intervalo de pH analizado, revelaron los picos típicos de la deprotonación del grupo fosfato en solución. La distribución de especies calculada en función del pH confirma las especies predominantes: PO-H a pH ácidos y P-O a pH básicos en relación a los picos obtenidos por IR. Los conformeros más estables obtenidos usando DFT demostraron menor energía de la deprotonación del grupo fosfato en comparación a la obtenida para el grupo amino. Los modos vibracionales calculados permitieron la asignación de las bandas en los espectros experimentales. En sarcosina no se observaron cambios en los espectros a pH entre 4 y 9.

ⁱ Pamela J. Rice, Patricia J. Rice, Ellen L. Arthur, and Aldos C. Barefoot, *J. Agric. Food Chem.*, 55, 5367 (2007).

ⁱⁱ Susan D. Richardson, *Anal. Chem.*, 81 4645, (2009).

ⁱⁱⁱ J.L. Martínez Vidal, P. Plaza-Bolaños, R. Romero-González, A. Garrido Frenich, *Journal of Chromatography A*, 1216, 6767, (2009).

^{vi} M. M. Peixoto, G. F. Bauerfeldt, M. H. Herbst, M. S. Pereira, and C. O. da Silva, *J. Phys. Chem. A*, 119 39, (2015).

^v B. Liu, L. Dong, Q. Yu, X. Li, F. Wu, Z. Tan, S. Luo *J. Phys. Chem. B* 120, 9, (2016).

