

Becas Entrenamiento CIC Convocatoria 2014

Informe Final

Apellido y nombres del Becario: Diego Colasurdo

Apellido y nombres del Director: Mercedes Schiavoni

Regional: La Plata

Universidad: Universidad Nacional de La Plata

Unidad Académica: Facultad de Ciencias Exactas

Área temática: Química Orgánica

Proyecto acreditado en el que se inserta: Estudio de la capacidad de adsorción de plaguicidas heterocíclicos y carbamatos sobre partículas de sílice funcionalizadas para su eliminación de aguas contaminadas (X636).

Título del Plan de Trabajo: "Eliminación de herbicidas de la familia de la imidazolinona por adsorción en aguas contaminadas"

1. Exposición sintética de la labor desarrollada durante el tiempo de ejecución de la beca.

En el primer trayecto, el becario sintetizó el pesticida imazapyr por medio de técnicas de síntesis clásicas. Se llevó a cabo, en primer lugar, el estudio de las especies presentes en el equilibrio en fase gaseosa.

Las determinaciones se realizaron inyectando soluciones metanólicas en un Cromatógrafo Gaseoso HP 5890 acoplado a un detector selectivo de masa HP 5972.

Se procedió a evaluar la ocurrencia de los diferentes isómeros presentes en el compuesto seleccionado. Para ello se analizaron exhaustivamente los espectros de masa del mismo, adjudicando picos específicos a cada una de las especies presentes al fin de estimar la relación de cada una de ellas en el equilibrio. Para avalar la especificidad de las fragmentaciones se llevaron a cabo experiencias de EM trampa de iones.

Luego se encargó del desarrollo de métodos analíticos para la cuantificación del mismo por medio de HPLC acoplado a detectores ESI-MS y UV-DAD, encontrando las condiciones cromatográficas óptimas para la detección y comprobando la linealidad de respuesta en los rangos de concentración de trabajo.

Respecto de los experimentos de adsorción, se llevaron a cabo las cinéticas de adsorción del pesticida sobre sílica determinando el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Posteriormente se evaluaron las isotermas de adsorción a diferentes pH.

Finalmente se comenzó la funcionalización de sílice a fin de obtener otros adsorbentes potenciales. Actualmente se está llevando a cabo la caracterización estructural de los sólidos obtenidos y sus respectivas cinéticas de adsorción.

2. Grado de cumplimiento del plan de trabajo.

Se pudo llevar a cabo gran parte de las actividades planificadas, excepto las isotermas sobre sílica funcionalizada.

3. Objetivos alcanzados.

Los objetivos que pudieron concretarse fueron:

- Llevar a cabo reacciones de síntesis para el pesticida imazapyr.
- Adquirir destreza en el manejo de equipamiento: Cromatógrafo Gaseoso; Cromatógrafo Líquido de Alta Resolución y Espectrómetro Infrarrojo.
- Funcionalizar partículas de sílice de modo de generar grupos carboxilato y amino libres
- Determinar cinéticas e isotermas de adsorción de las sustancias mencionadas sobre sílice.

4. Hipótesis confirmadas o refutadas.

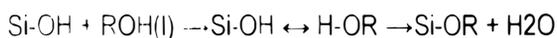
La sílice mostró cinéticas de adsorción de primer orden con imazapyr, observándose tiempos de equilibrio de aproximadamente 24 hs.

Respecto de las isotermas, el compuesto muestra isotermas tipo L (tipo II) en el rango 0-10 ppm continuándose con una meseta. Por otro lado, los espectros IR confirman la presencia de grupos carboxilato y amino en la superficie de las partículas funcionalizadas.

5. Métodos y técnicas empleados.

Funcionalización de sílice

La funcionalización de la misma se llevó a cabo a través de una modificación de la técnica ya realizada en el grupo de trabajo, por medio de la esterificación general de los grupos silanoles de la superficie de la sílice pirógena con alcoholes (20-22).



En el caso del presente proyecto se introdujo como modificación de la técnica ya utilizada, la esterificación con un hidroxiaácido, de modo que la superficie de la sílice quede cubierta de grupos carboxilo libres capaces de interactuar con los grupos NH de los pesticidas.

En este punto la idea original era volver a realizar todos los pasos del plan de trabajo original: poner en contacto una cantidad conocida de pesticida en solución acuosa con una cantidad conocida de la sílica seleccionada y luego cuantificar por HPLC el pesticida remanente en el agua posteriormente al filtrado de la misma, estudiando diferentes variables: pH, temperatura, tiempo de contacto, concentración de pesticida y sílica.

Experimentos de adsorción

Las isotermas de adsorción de plaguicidas se miden experimentalmente en el laboratorio haciendo interaccionar cantidades conocidas de adsorbentes con soluciones de diferentes concentraciones iniciales de plaguicida a una temperatura determinada. Estas mediciones se llevaron a cabo por Espectroscopia UV-Visible.

Las isotermas de adsorción resultantes representan la cantidad de plaguicida adsorbido frente a su concentración en la solución en equilibrio. Según Giles y colaboradores (m) las isotermas de adsorción de contaminantes se pueden clasificar en cuatro clase principales dependiendo de la pendiente del tramo inicial de la curva. Según estos autores, la forma de la isoterma está relacionada con el mecanismo de adsorción, la naturaleza de la molécula a adsorber y de la superficie adsorbente

Se colocó una cantidad conocida de imidazolinona en solución acuosa con una cantidad conocida de sílica, cuantificando posteriormente por HPLC de imidazolinona remanente en el agua luego del filtrado de la misma, estudiando diferentes variables: pH, temperatura, tiempo de contacto, concentración de pesticida y sílica.

6 Bibliografía consultada.

- a) Fernandes Neto, M. L.; Sarcinelli, P. N., Engenharia Sanitária Ambiental, 2009, 14, 69
- b) US EPA (July 31, 2008). US EPA. Retrieved 2008-08-11.
- c) Chemical & Engineering News, 5 January 2009, "Manufacturer drops Carbofuran uses", p. 18
- d) EPA Bans "Carbofuran Pesticide Residues on Food". Environmental News Service. May 11, 2009.
- e) Wilkings, R.M, Lindup, I, Fernández-Pérez, M., González-Pradas, E., X Ureña-Amate, M. D., J. Agric. Food Chem., 1998, 46 (9), pp 3828–3834.
- f) Allegretti, P. E.; Milazzo, C. B.; Castro, E. A.; Furlong, J. J. P.; J. Mol. Struct.; Teochem, 2002, 589-590, 161-170.
- g) Allegretti, P. E.; Schiavoni, M. M.; Guzmán Sampay, C.; Ponzinibbio, A. And Furlong, J. J. P.; Eur. J. Mass Spectrom.: 2007,3, 291-306.
- h) Giussi, J. M.; Ponzinibbio, A.; Cortizo, M. S.; Allegretti, P. E.; Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2010, 77, 367-373.
- i) Allegretti, P. E.; Laurella, S. L.; Saraví Cisneros, H.; Ruiz, D. L. and Furlong, J. J. P.; Internacional Journal of Spectroscopy, 2009, Article ID 408345, 18 pages.
- j) Giussi, J. M.; Gastaca, B.; Albasa, A.; Cortizo, M. S.; Allegretti, P. E.; Spectrochimica Acta, Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, 78, 868-873.
- k) Ruiz, D. L.; Schiavoni, M. M.; Laurella, S. L.; Giussi, J. M.; Furlong, J. J. P.; Allegretti, P. E.; Spectrochimica Acta, Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy; 2011, 78, 1397 and referentes therein.
- l) Saraví Cisneros, H.; Erben, M.; Della Védova, C. O.; Laurella, S. L.; Allegretti, P. E. and Furlong J. J. P.; Eur. J. Mass Spectrom; 2011, 17(2), 125-143.
- m) Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D.; J. Chem. Soc.; 1960, 111, 3973-3993
- n) Ruiz, A. E.; Caregnato, P.; Arce, V. B.; Schiavoni, M. de las M.; Mora, V. C.; González, Mónica C.; Allegretti, P. E. and Mártire, D. O.; Journal of Physical Chemistry C., 2007, 111, 7623-7628; 21

- o) Arce, Valeria B.; Oliveira, Fernando; Airoidi, Claudio; Arques, A.; Santos-Juanes, L.; Vercher, R.; Soria, Delia B.; Gonzalez, Mónica C.; Allegretti, Patricia E. and Mártire, Daniel O.; Photochemistry and Photobiology, 2010, 86: 1208-1214
 - p) Arce, Valeria B.; Bertolotti, Sonia G.; Oliveira, Fernando J. V. E.; Airoidi, Claudio; Gonzalez, Mónica C.; Allegretti, Patricia E. and Mártire, Daniel O.; J. Phys. Chem. C, 2011, 115 (37), pp 18122–18130; 23
 - q) Arce, Valeria; Bertolotti, Sonia; Oliveira, Fernando; Airoidi, Claudio; Arques Sanz, A.; Santos-Juanes, Lucas; Gonzalez, Monica; Cobos, Carlos; Allegretti, Patricia; Martire, Daniel; Photochemical & Photobiological Sciences; 2012, 11, 1032.
7. Resultados obtenidos (trabajos publicados, en prensa, presentaciones a congresos, etc.).

Parte del trabajo de investigación del becario fue incluido en un trabajo a congreso (Estudio de equilibrios tautomericos de benzotiadiazinonas mediante espectrometría de masa y cálculos teóricos, en el II Congreso Argentino de Espectrometría de Masa) y en una publicación recientemente enviada al Journal of Environment and Health (Adsorption of bentazone from aqueous solutions using silica particles).

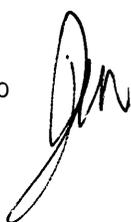
8. Obstáculos y dificultades en el desarrollo del plan.

Se observaron dificultades varias durante la síntesis debido a falta no planificada de reactivos y a roturas del cromatógrafo HPLC

9. Avance académico durante el periodo de beca.

El becario ha finalizado las cursadas durante el año 2014, encontrándose recibido al día de la fecha.

Firma y Aclaración del becario

 Diego Casurdo

Firma y Aclaración del Director


Maria de las Mercedes Schiarni