

## FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

**ESTUDIO CINÉTICO TEÓRICO DE REACCIONES DE PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN ATMOSFÉRICA  
DE PLAGUICIDAS DE POTENCIAL RIESGO PARA EL MEDIO AMBIENTE**

Espinosa Manrique, Wilfred Edilberto

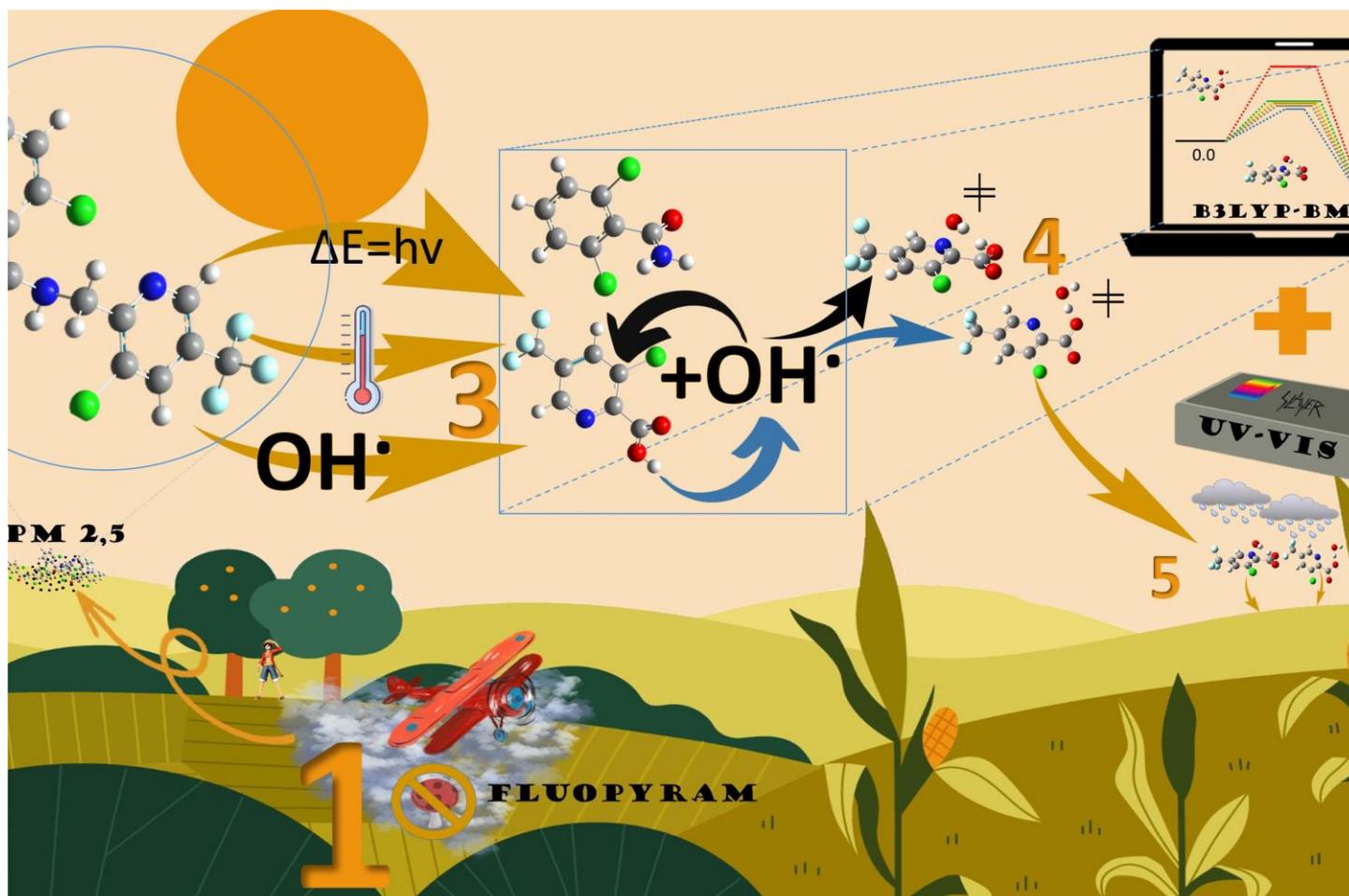
Tucceri, María Eugenia (Dir.), Badenes, María Paula (Codir.)

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)

wilfredesp@inifta.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: plaguicidas, atmósfera, cinética de degradación, ab initio y DFT.**THEORETICAL KINETIC STUDY OF REACTIONS OF ATMOSPHERIC DEGRADATION PRODUCTS OF PESTICIDES OF  
POTENTIAL RISK TO THE ENVIRONMENT**KEYWORDS: pesticides, atmosphere, degradation kinetics, ab initio and DFT

## Resumen gráfico





## Resumen

¿Qué nos motivó a hacer este trabajo? Durante su aplicación, los pesticidas pueden ingresar en la atmósfera adhiriéndose a partículas de aerosoles y ser transportados a grandes distancias. Estos compuestos pueden llegar a sufrir procesos de degradación térmica, fotoquímica o reaccionar con radicales presentes en la misma, lo que puede conllevar a la producción de moléculas con efectos más tóxicos que los compuestos originales. A causa de la complejidad que presenta la determinación de estas moléculas in situ (en la atmósfera) a partir de su rápida disolución, resulta de gran utilidad realizar modelados teóricos con el fin de predecir los productos que originan y sus interacciones con otras especies atmosféricas, para así contribuir a establecer su comportamiento e impacto ambiental.

¿Cuál es nuestro objetivo? Estudiar la cinética teórica y experimental de la degradación atmosférica química y fotoquímica de plaguicidas de potencial riesgo para el medio ambiente como pyroxasulfone (PXN), saflufenacil (SNL), fluopicolide (FPD) y fluopyram (FPM) y de algunos de sus productos de degradación conocidos como 2,6-diclorobenzamida (BAM), trifluorometilbenzamida (TBAM) y los ácidos 3-cloro-5-(trifluorometil)piridina-2-benzoico (PCA) y orto(trifluorometil)benzoico (TBA).

¿Qué resultados hemos obtenido hasta el momento? Partiendo de la metodología planteada en la anterior edición del EBEC, se determinaron las geometrías moleculares, frecuencias vibracionales armónicas y

energética para BAM, derivado de FPD, TBAM, PCA y TBA, productos de degradación de FPM. Para lo cual se emplearon diversos métodos DFT con los conjuntos de bases 6-311++G(3pd,3df) y aug-cc-pVTZ. A partir de estimaciones de la desviación media absoluta (DMA) se evaluó cuáles niveles de teoría describen mejor las propiedades moleculares y espectroscópicas de cada compuesto donde los parámetros moleculares resultantes concuerdan satisfactoriamente con los datos experimentales disponibles.

Luego se determinaron por primera vez los valores de las entalpías de formación estándar de estas especies empleando reacciones isodésmicas e isogáficas y se encontró buen acuerdo con los derivados por el método de adición de grupos de Benson. Posteriormente, se determinó la energética de las diferentes vías de reacción de PCA con radicales OH, identificando las rutas de reacción más preponderantes. Empleando la Teoría del Estado de Transición se calcularon las constantes de velocidad correspondientes a reacciones de adición de OH en los carbonos del anillo aromático como también aquellas de abstracción de átomos de H del grupo carboxilo. Las reacciones de abstracción de H presentaron constantes del orden de  $10^{-14}$   $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$ . En las reacciones de adición de OH en el anillo de PCA, el canal más relevante es el canal de adición de OH al carbono correspondiente al grupo carboxilo con constantes del orden de  $10^{-15}$   $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$ .