



REPORTES CIENTÍFICOS

D E L A F A C E N

ISSN 2078-399X (impreso)

ISSN 2222-145X (online)

Volumen 8

Número 2

2017

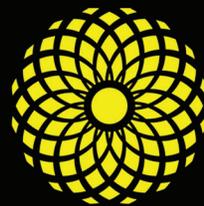
Implementación de un programa de monitoreo por incorporación de material radiactivo en medicina nuclear.

Cálculos DFT de estados estacionarios correspondientes a la reacción del crotonato de metilo con el radical hidroxilo en el estado electrónico básico.

Evaluación del riesgo potencial de contaminación de las aguas subterráneas en la cuenca del arroyo Yaguarón.

Modelado mecáno-cuántico computacional del estado electrónico básico para la reacción del trans-2-butenato de etilo con cloro atómico.

Nuevos registros departamentales de *Siphonops paulensis* Boettger, 1892, *Lepidobatrachus llanensis* Reig & Cei, 1963 y *Leptodactylus gracilis* (Duméril & Bibron, 1841) en el Paraguay.



FACEN

Facultad de Ciencias
Exactas y Naturales

PUBLICACIÓN CIENTÍFICA
DE LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN-PARAGUAY

REPORTES CIENTÍFICO DE LA FACEN



Reportes Científicos de la FACEN, es una revista de acceso libre y gratuito y es la publicación científica oficial de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción. Es emitida semestralmente y publica artículos originales, artículos de revisión, tópicos actuales, reportes de casos, comunicaciones cortas y cartas al editor, en las áreas de Biología, Química, Física, Matemática Pura, Matemática Estadística, Geología, Biotecnología y Tecnología de Producción. Los trabajos y opiniones publicados en la revista son de exclusiva responsabilidad de los autores.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN

Prof. Lic. Abel Bernal Castillo M.Sc.
Rector

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Prof. Constantino Nicolás Guefos Kapsalis, MAE
Decano

Dirección Web

www.facen.una.py

REPORTES CIENTÍFICOS DE LA FACEN

Dirección postal

Reportes Científicos de la FACEN, Dirección de
Investigación, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Campus Universitario, Casilla de Correo 1039, San Lorenzo,
Paraguay

Teléfono/Fax

595 21 585600 interno 237

E-mail

reportescientificos@gmail.com

Dirección web

<http://www.facen.una.py/es/publicaciones-cientificas/>

Editor en Jefe

Lic. Fernando José Méndez Gaona, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad Nacional de Asunción

Comité Editorial Nacional

Dr. Bolívar Rafael Garcete Barrett
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad Nacional de Asunción

Lic. Nery López
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad Nacional de Asunción

M. Sc. Andrea Weiler de Albertini
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad Nacional de Asunción

M. Sc. Fredy Julián Gómez Grance
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad Nacional de Asunción

M. Sc. Miguel Ángel Martínez Cabrera
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad Nacional de Asunción

M. Sc. Danilo Fernández Ríos
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad Nacional de Asunción

Dra. Celeste Vega
Centro para el Desarrollo de Investigación Científica

Dra. Miriam Rolon
Centro para el Desarrollo de Investigación Científica

Dra. Antonieta Rojas de Arias
Organización Panamericana de la Salud - Paraguay

Comité Editorial Internacional

Dr. Robert Owen
Texas Tech University - Estados Unidos

Dra. Ana Honfi
Universidad Nacional de Misiones - Argentina

Dr. Julio Daviña
Universidad Nacional de Misiones - Argentina

Dr. Nicolás Niveiro
Universidad Nacional del Nordeste - Argentina

Dra. María Paula Badenes
Universidad Nacional de La Plata - Argentina

Dr. Anselmo Mc Donald
Universidad de Panamá - Panamá

Dr. José Seguinot
Universidad de Puerto Rico - Puerto Rico

Dr. Ángel Vara Vela
Universidad de São Paulo - Brasil

Dr. Fábio Luis Teixeira Gonçalves
Universidad de São Paulo - Brasil

Dr. Víctor Velázquez
Universidad de São Paulo - Brasil

Dr. Sebastián Simondi
Universidad Nacional de Cuyo - Argentina

Rep. cient. FACEN	San Lorenzo (Paraguay)	Vol.8, Nº 2	julio-diciembre de 2017	ISSN 2078-399X (versión impresa) ISSN 2222-145X (versión online)
-------------------	------------------------	-------------	----------------------------	---

REPORTES CIENTÍFICOS DE LA FACEN

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Rep. cient. FACEN	San Lorenzo (Paraguay)	Vol.8, Nº 2	julio-diciembre de 2017	ISSN 2078-399X (versión impresa) ISSN 2222-145X (versión online)
-------------------	------------------------	-------------	----------------------------	---

ARTÍCULOS ORIGINALES

- 93-103 **María Luisa Idoyaga Navarro, Jorge A. Puerta Ortiz & Richard Florentín.** Implementación de un programa de monitoreo por incorporación de material radiactivo en medicina nuclear.
- 104-114 **Karen Ramona Martínez-Ramírez & Juan D. Garrido.** Cálculos DFT de estados estacionarios correspondientes a la reacción del crotonato de metilo con el radical hidroxilo en el estado electrónico básico.
- 115-131 **Sonia Mabel Molinas.** Evaluación del riesgo potencial de contaminación de las aguas subterráneas en la cuenca del arroyo Yaguarón.
- 132-141 **Rolvideer Javier González Herrera & Juan De Dios Garrido Arrate.** Modelado mecánico-cuántico computacional del estado electrónico básico para la reacción del trans-2-butenoato de etilo con cloro atómico.

COMUNICACIÓN CORTA

- 142-143 **Hugo Cabral.** Nuevos registros departamentales de *Siphonops paulensis* Boettger, 1892, *Lepidobatrachus llanensis* Reig & Cei, 1963 y *Leptodactylus gracilis* (Duméril & Bibron, 1841) en el Paraguay.



IMPLEMENTACION DE UN PROGRAMA DE MONITOREO POR INCORPORACION DE MATERIAL RADIOACTIVO EN MEDICINA NUCLEAR**IMPLEMENTATION OF A MONITORING PROGRAM FOR INCORPORATION OF RADIOACTIVE MATERIAL IN NUCLEAR MEDICINE**MARÍA LUISA IDOYAGA NAVARRO¹, JORGE A. PUERTA ORTIZ², RICHARD FLORENTÍN¹¹Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay. Email: mlidoyaga@gmail.com²Universidad Nacional de Medellín, Colombia. Email: japuerta@unal.edu.co

Resumen: Se ha identificado al yodo 131 (I^{131}) como uno de los radionucleidos de mayor potencialidad de exposición interna significativa durante los procedimientos de fraccionamiento y/o administración de dosis terapéuticas y diagnósticas en medicina nuclear, debido a su alta radiotoxicidad y alta volatilidad a temperatura ambiente (E. Rodríguez, 2010). Por lo tanto es de interés implementar el sistema de Monitoreo por incorporación de materiales radiactivos en aquellos lugares donde se realicen tareas de manipulación de fuentes abiertas que permita la evaluación de la protección radiológica de los trabajadores ocupacionalmente Expuestos (TOEs). En este trabajo se presenta una propuesta de Monitoreo ocupacional de la exposición interna, no aplicado en Paraguay. Se tomó como referencia, un Centro de Medicina Nuclear y las mediciones se realizaron por dos métodos: **a) In Vitro:** Se tomaron muestras de Orina cada 15 días de los TOEs. Se adecuó un método de detección de I^{131} emisor gamma en la orina, mediante la técnica de espectrometría gamma, con un detector de Ioduro de Sodio Activado con Talio NaI(Tl) previamente calibrado por energía y eficiencia utilizando una fuente patrón de I^{131} , preparado con 1 μ Ci de I^{131} mezclado con 400 ml de agua destilada. **b) In Vivo:** Al TOE que en las mediciones In Vitro registraba mayor concentración de actividad del I^{131} se le realizó la medición directa en Tiroides. Se utilizó un Sistema de Espectrometría Gamma, multicanal, con Detector de NaI (Ioduro de Sodio), CAPTUS 3000 (Thyroid uptake system, 2009). También se estimó con estos dos métodos el valor de la Dosis Efectiva Comprometida.

Palabras Claves: Radiactivo, Radiotoxicidad, Dosis, Medicina Nuclear, Monitoreo, exposición interna, in vitro, in vivo.

Abstract: Has been identified to iodine radionuclides I^{131} , as one of the greatest potential for significant internal exposure during fractionation procedures and or administration of therapeutic doses and diagnostic nuclear medicine due to its high radiotoxicity and high volatility at room temperature (E. Rodríguez, 2010). Therefore it is of interest to implement the monitoring system by incorporation of radioactive materials in areas where handling tasks are carried out open source to allow assessment of the radiation protection of occupationally exposed workers (TOES). This paper presents a simple proposal and concrete operational monitoring occupational internal exposure that can be applied to the Nuclear Medicine Centers. Especially focused on the evaluation of the measurements that are made in monitoring programs because of incorporation of radioactive material in the field of nuclear medicine. It was taken as reference, a Nuclear Medicine Center and the measurements were performed by two methods: **a) In Vitro:** Urine samples were taken every 15 days of the TOEs. It was adapted from a method of detecting gamma emitter I^{131} in urine, which is detected by radiometric analysis of a sample using gamma spectrometry technique, with a detector sodium iodide thallium-activated NaI (TI) of size 3.8 x3.08 cm, that detector which was previously calibrated energy and efficiency using a pattern source I^{131} was prepared with 1 μ Ci of I^{131} mixed with 400 ml of distilled water. **b) In Vivo:** The TOE than in vitro measurements recorded higher concentration of I^{131} activity was performed at Thyroid direct measurement. Screening for thyroid use a Gamma Spectrometry System, multichannel, NaI detector (sodium iodide), CAPTUS 3000 (Thyroid uptake system). It was also estimated with these methods the value of the committed effective dose, using the software AIDE. With these results, the country, through the Regulatory Authorities could implement properly internal monitoring system to the TOEs.

Key Words: Radioactive, Radiotoxicity, Dose, Nuclear Medicine, Monitoring, internal exposure, in vitro, in vivo.

INTRODUCCIÓN

La Norma Básica de Seguridad del Organismo Internacional de Energía Atómica (Colección de Seguridad N°: 115, 1997) expresa: “A los efectos de demostrar el cumplimiento de los límites de dosis, deberá ser de aplicación la suma de la dosis equivalente personal causada por exposición externa a radiación penetrante en el período especificado, y de la dosis equivalente comprometida o la dosis efectiva comprometida, según corresponda, causada por incorporaciones de sustancias radiactivas en el mismo período”.

Los Trabajadores Ocupacionalmente Expuestos (TOEs) que trabajan en Clínicas de Medicina Nuclear, tienen durante la manipulación, dosificación y administración de los radiofármacos, el riesgo de irradiación externa parcial o total del cuerpo y el riesgo de incorporar materiales radiactivos.

En Paraguay, en la última década se ha incrementado en calidad y cantidad el número de procedimientos empleados en Medicina Nuclear. Para fines de diagnóstico las Técnicas más utilizadas en Paraguay son: el empleo de trazadores como el Tc^{99m} , I^{131} y Ga^{67} . Para fines Terapéuticos se utiliza el I^{131} en el tratamiento del cáncer de tiroides e hipertiroidismo. En las prácticas de Medicina Nuclear, el uso de estos isótopos radiactivos representan un riesgo radiológico para los TOEs, tales como: Exposición por irradiación externa a cuerpo entero, exposición por radiación externa en forma localizada, en particular exposición de manos y piel, riesgo de contaminación interna debido a incorporación de material radiactivo durante el fraccionamiento y administración de radiofármacos, por vía de inhalación e ingestión.

Por tanto es necesario implementar un Programa de Monitoreo que incluya el Monitoreo de Dosimetría Interna considerando que la vía principal de incorporación es la inhalación e ingestión. Este programa debe verificar que se satisfagan los límites de dosis para trabajadores ocupacionalmente expuestos (ICRP Publicación 103, 2007) y comprenderá la Vigilancia Radiológica de las dosis ocupacionales debido a incorporación de material radiactivo, el cual puede realizarse a través de me-

didias In Vitro o In Vivo.

En este trabajo se presenta, un programa piloto para la vigilancia y evaluación de las dosis ocupacionales debido a incorporación del I^{131} . El I^{131} tiene una vida media de 8 días y emite un espectro de rayos β (Beta) y γ (gamma), con un gamma dominante de 364 KeV, las emisiones Beta contribuyen en gran medida a la dosis de radiación de la tiroides de quien lo incorpora.

Por lo expuesto este trabajo pretende demostrar que es factible implementar un Programa de Monitoreo con Dosimetría Interna mediante mediciones In Vivo y mediciones In Vitro.

MATERIALES Y MÉTODOS

Este trabajo fue realizado con un enfoque cuantitativo, de corte transversal y no experimental, el cual se desarrolló en un Centro de Medicina Nuclear, que posee 3 (tres) TOEs (dos Técnicos y un Médico especialista en medicina nuclear), quienes proporcionaron las muestras de orina, cada 15 días por un periodo de 5 (cinco) meses (agosto a diciembre), tiempo en que fue realizada las mediciones de concentración de radionucleidos en orina (mediciones in Vitro), además se han hecho Monitoreo Especial, mediciones In Vivo a un Técnico que reportaba mayor concentración de radionucleidos en orina. El laboratorio donde se realizaron las mediciones tanto In Vivo como In Vitro fue el Laboratorio de Espectrometría Gamma de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) de la Dirección General de Investigación Científica y Tecnológica (DGICT) de la Universidad Nacional de Asunción (UNA).

Métodos de Medición

Las mediciones fueron realizadas por espectrometría gamma. Para realizar las mencionadas mediciones consideramos el tipo de radionucleido, las vías de incorporación y la biocinética del radiofármaco, como así también cuestiones administrativas, como frecuencia de medición y disponibilidad del Laboratorio. Del análisis de los factores anteriores decidimos utilizar dos métodos de medición:

- **Métodos Indirectos de Medición (*In Vitro*):** Medida de la Concentración de Radionucleidos en muestra biológica, específicamente Orina.
- **Métodos Directos de Medición (*In Vivo*):** Medida de la Concentración de Radionucleidos en órgano del cuerpo, específicamente la Tiroides.

Monitoreo *In Vitro*

Para determinar la dosis interna recibida por los TOEs, se midió la concentración de I^{131} incorporado por los TOEs, mediante los protocolos basados en la ICRP 78 (1997), los cuales recomiendan determinar la concentración de actividad en una muestra de orina, en unidades (Bq/l), utilizamos el sistema espectrométrico (NaI(Tl)) calibrando los canales en energía determinando la eficiencia de detección, el fondo de radiación y la actividad mínima detectable (AMD).

De esta manera para medir la concentración de I^{131} en la muestra de orina, se asumió lo siguiente:

- Eliminación nominal diaria de 1,4 litros para hombre
- La orina contiene sustancias de desechos y otros materiales
- La eliminación de la orina depende de condiciones fisiológicas y ambientales
- La recolección de la muestra, la primera orina de la mañana.
- La vigilancia rutinaria quincenal

Se estableció una vigilancia rutinaria quincenal, suponiendo una incorporación a la mitad del periodo, 7 (siete) días, las mediciones se realizaron en un laxo de 5 meses (agosto a diciembre). Las muestras de orina fueron colocadas, en contacto con el detector de Ioduro de Sodio. Cada una de las mediciones fueron interpretadas como mediciones simples. El análisis de la muestra con el espectrómetro se realizó en un tiempo de 900 (s). Con los datos obtenidos se calculó la concentración de actividad de las muestras de orina y la Incertidumbre.

Equipos y Materiales Utilizados

Se utilizó un Detector de Centelleo de Ioduro de Sodio activado con Talio NaI(Tl), de (3x3) pulgadas marca BICRON, dentro de un blindaje en forma de anillo de hierro para evitar las lectura de radiaciones externa que no sea la de la muestra (Fig. 1), incorporado a una PC con tarjeta multicanal y un software de espectroscopia GENIE 2000 CANBERRA, fuentes de calibración de Cs^{137} y Ba^{133} , material de referencia I^{131} (Patrón de Calibración), patrón para calibración de fondo de radiación, muestras de orina, ácido nítrico al 65 %, agua destilada y materiales de laboratorio (frascos de plástico de 400 ml para toma de muestra, probeta graduada de 50 ml, bolsas de plástico, papel absorbente, guantes de goma y tapa boca).



Figura 1. Sistema de Espectrometría Gamma, Mediciones In Vitro (Laboratorio CNEA- UNA).

Calibración del Sistema Espectrométrico

Se calibro el sistema espectrométrico (multicanal) para asignar las energías a cada canal en el rango de energía correspondiente al fotopico del I^{131} . Se usaron 2 fuentes radiactivas de calibración (Fig. 2): una de Cesio 137 (Cs^{137}) de energía 661,7 keV, y una de Bario 133 (Ba^{133}) de energía 356 keV, así que entre estas dos energías se encuentra el fotopico de I^{131} .

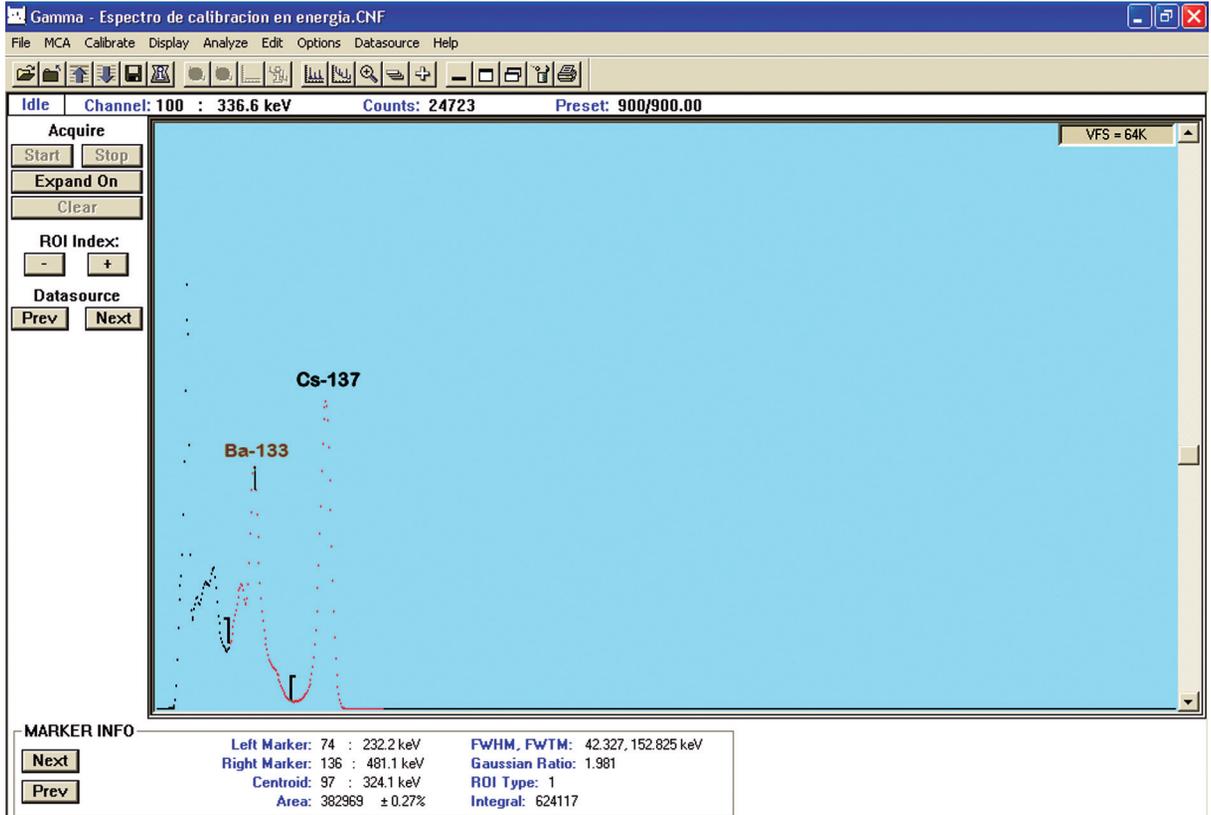


Figura 2. Espectro de Calibración en Energía del Ba133 (356 keV) y Cs137 (661,7 keV).

Cálculo de la Eficiencia de detección del Sistema de Medición y su Incertidumbre

Se utilizaron patrones de referencias, correspondientes a las geometrías de medición empleadas y los intervalos energéticos de interés, preparados a partir de una solución. La composición de esta solución de laboratorio se aproxima a la densidad de la matriz de la muestra que será analizada.

El patrón de referencia fue preparado con 1 µCi de I¹³¹, calibrado con el Activímetro marca Carpintec, modelo CRC-6 del Centro de Medicina Nuclear. Para la preparación del Patrón de referencia se utilizó un recipiente plástico con tapa de 400 ml, se impregno las paredes interiores del recipiente con ácido nítrico al 65 % para evitar que el material radiactivo se adhiera a las paredes del recipiente y el tiempo de medición en el sistema espectrométrico fue de 900 segundos (15 min). Para medir la radiación de Fondo se utilizó como blanco el agua destilada.

Para el cálculo la Eficiencia de Detección del sistema de medición y su incertidumbre se utilizaron las siguientes formulas (PROYECTO RLA/5/048 ARCAL LXXIX, 2005):

$$E_f = \frac{T_{cpf} - T_{cf}}{Ap \times \gamma} \quad (1)$$

$$T_{cpf} = \frac{AIP}{t_m} \quad (2)$$

$$T_{cf} = \frac{AIF}{t_m} \quad (3)$$

$$U_{E_f} = \frac{K}{Ap\gamma} \sqrt{(T_{cpf} - T_{cf})^2 \left[\frac{U^2 Ap}{Ap^2} + \frac{U^2 \gamma}{\gamma^2} \right]} \quad (4),$$

donde:

t_m : Tiempo de medición.

T_{cpf} : Tasa de conteos del patrón más el fondo en el fotopico del I^{131} [cps].

T_{cf} : Tasa de conteos del fondo en la región correspondiente al fotopico del I^{131} [cps].

A_p : Actividad del patrón, correspondiente al I^{131} [Bq].

γ : Probabilidad de emisión del Fotón gamma para la energía correspondiente del I^{131} .

AIP : Área integral del patrón.

AIF : Área integral de fondo.

U_{Ap} : Incertidumbre de la actividad del patrón, correspondiente al I^{131} [Bq].

U_{γ} : Incertidumbre de la probabilidad de emisión del fotón gamma para la energía correspondiente del I^{131} .

k : Factor de cobertura.

U_{E_f} : Incertidumbre de la eficiencia del detector.

U_{AMD} : Incertidumbre de la actividad mínima detectable.

E_f : Eficiencia de detección para la energía correspondiente del I^{131}

T_{cf} : Tasa de conteos del fondo en la región correspondiente al fotopico del I^{131} [cps], el mismo fondo anterior

V : Volumen de la muestra [ml].

γ : Probabilidad de emisión del Fotón gamma para la energía correspondiente del I^{131}

t_m : Tiempo de medición

AIO : Área integral Orina

U_c : Incertidumbre de la Concentración

Métodos de Cálculo

El valor de la concentración de actividad, multiplicada por el valor estándar de eliminación nominal diaria que es 1,4 litros para el hombre da el valor de la actividad en orina eliminada en 24 hs. Para calcular la Incorporación I (Bq), se considera que se produjo la incorporación 7 días antes. En la (ICRP 78, 1997) se halla en una tabla el factor correspondiente para los 7 días, la actividad en orina eliminada en 24 horas se divide por este factor y se tiene la cantidad incorporada I (Bq). La Dosis Efectiva Comprometida se calcula con la formula

$$E(50) = I(Bq) \times e(50) \quad (8)$$

donde $e(50)$ es el coeficiente de dosis efectiva comprometida para inhalación

Si el valor de la concentración de actividad de los TOEs resulta muy superior a la Actividad Mínima de Detección, se le realiza la medición In Vivo con el Detector de Tiroides.

Manejo de las Muestras de Orina

Para las mediciones indirectas por espectrometría gamma de las muestras de orina recolectadas de los TOEs del Centro de Medicina Nuclear en estudio, las muestras fueron manejadas de la siguiente manera (Proyecto RLA/5/048, 2005):

- La recolección de la muestra se realizó en frascos plásticos con tapa de 400 ml, acorde con la geometría del detector y provisto de un rotulo de identificación de cada TOE,

Medida de la Concentración de Actividad en Muestras de Orina

La concentración de actividad en la muestra y su incertidumbre, se calculó con las siguientes formulas (PROYECTO RLA/5/048 ARCAL LXXIX, 2005):

$$C = \frac{T_{cmf} - T_{cf}}{E_f \cdot \gamma \cdot V} \quad (5)$$

$$T_{cmf} = \frac{AIO}{t_m} \quad (6)$$

$$U_c = \frac{K}{E_f \cdot \gamma \cdot V} \sqrt{(T_{cmf} - T_{cf})^2 \left[\frac{U_{E_f}^2}{E_f^2} + \frac{U_V^2}{V^2} + \frac{U_{\gamma}^2}{\gamma^2} \right]} \quad (7)$$

donde:

T_{cmf} : Tasa de conteo de la muestra más el fondo en el foto pico correspondiente al I^{131} [cps]

colocados en una bolsa plástica.

- Se tomó la primera micción del día.
- En el Laboratorio para la medición, estas muestras fueron trasladadas en otro frasco de las mismas características a modo de evitar la contaminación radiactiva que podría tener el frasco entregado por los TOEs.
- A las muestras de orina, se le realizó un ajuste volumétrico con agua destilada y de esa forma se obtenía el volumen de la orina, medida con una probeta graduada.

Monitoreo *In Vivo* (Tiroides)

La determinación de la concentración de radionúclidos en órganos se realizó mediante la medición directa en las Tiroides, con un sistema de Espectrometría Gamma, multicanal con Detector de NaI (Ioduro de Sodio), Marca CAPTUS 3000 (Thyroid Uptake System).



Figura 3. Fuente de Cesio 137 en el detector.

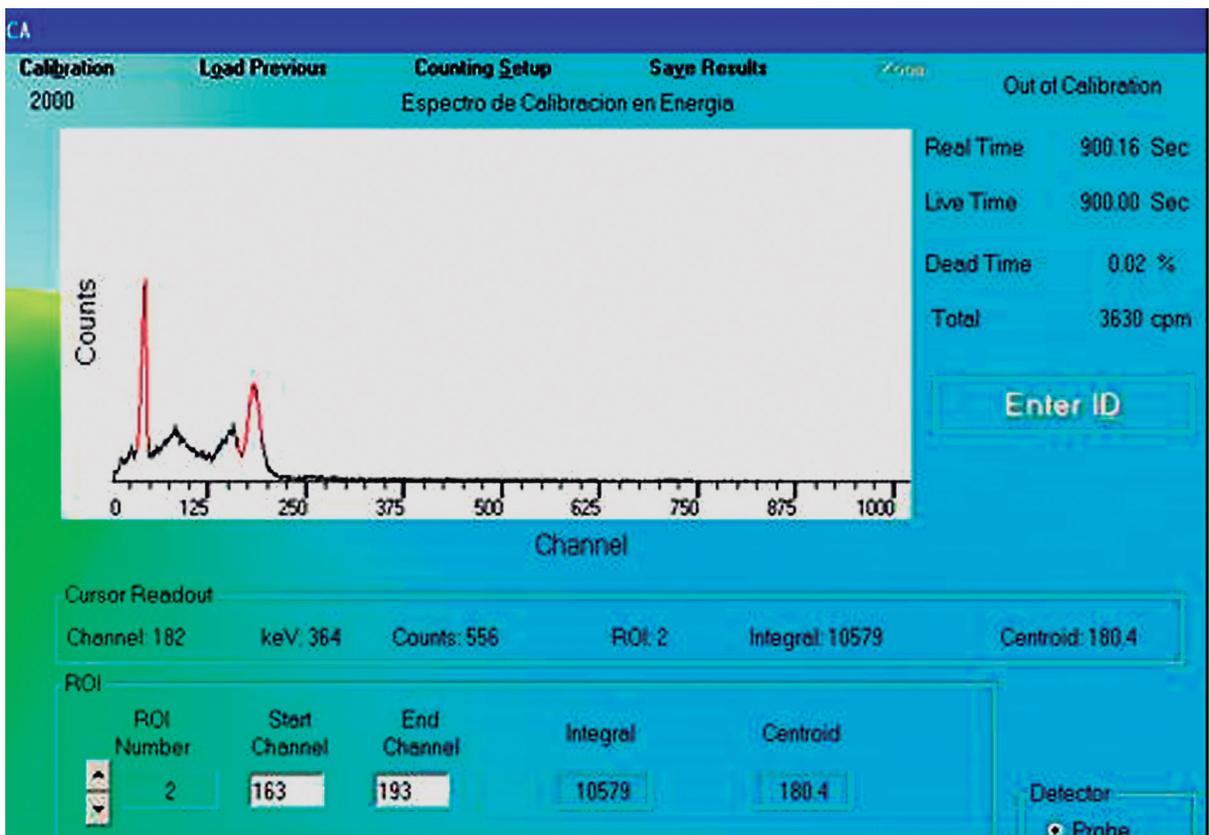


Figura 4: Espectro de Calibración en Energía.

El sistema se calibra con una fuente de calibración de Cs¹³⁷ de 1.015 µCi de actividad, una fuente de Eu¹⁵² de 500 nCi de actividad y una Fuente de Ba¹³³ (Fantoma Antropomórfico de Tiroides simulador del I¹³¹) de actividad 0,928 µCi. El procedimiento de calibración del sistema de medición se realizó de acuerdo a lo especificado en el manual de procedimiento del sistema de captación tiroidea del fabricante del equipo Carpintec Inc. CAPTUS 3000.

Calibración en Energía

Para la calibración en energía del sistema se utilizó una fuente de Cs¹³⁷ colocado en la sonda del detector (Fig.3), obteniéndose el espectro (Fig.4) que es guardado automáticamente en el sistema. Luego se coloca la fuente de Eu¹⁵² para lo cual se sigue los pasos del Protocolo CAPTUS 3000.

Calibración en Eficiencia

Se calibra con la fuente patrón de Ba¹³³, (Fantoma Antropomórfico de Tiroides), (Fig.5) conteniendo una fuente con actividad certificada utilizada como referencia, y otro Fantoma que contiene una fuente líquida patrón de Ba¹³³ (simulador del I¹³¹) de 0,928 µCi, (PROYECTO RLA 9066 - OIEA, Laboratorio IRD-CNEN-BRASIL, 2010)

Para tener la calibración para el I¹³¹, se ubica la ventana del multicanal en el fotopico del isótopo Ba¹³³, se referencia en el sistema de detección la actividad de la fuente que es de 0,928 µCi, la fecha

de calibración y el tiempo de 900 segundos, luego se saca la fuente, y se mide el fondo de radiación y con estos datos se calcula la eficiencia con la siguiente ecuación.

$$E_f = \frac{cps}{A_p \gamma} \quad (9)$$

donde:

- cps*: Actividad medida (área integral)
- t*: tiempo de medición
- A_p*: Actividad actual de la fuente patrón
- γ*: Probabilidad de emisividad gamma de la fuente

Medidas de la Incorporación en Tiroides

Se le coloca al TOE en la camilla (Fig.6), ubicando el detector en el cuello del TOE. En el multicanal (MCA), se coloca el tiempo de medición de 900 s, se marca la región de interés, para la energía del I¹³¹ y se obtiene la integral de conteo y con este dato se calcula la concentración de Actividad de I¹³¹ incorporada en tiroides por el TOE con la ecuación

$$M(t) = \frac{cps}{t E_f \gamma} \quad (10)$$

donde



Figura 5. Calibración con Fuente de Ba¹³³.

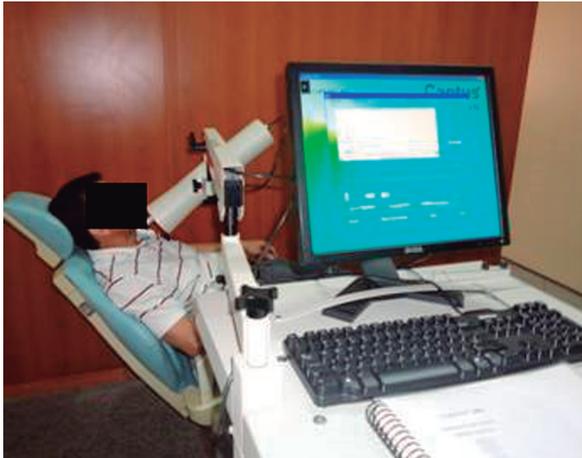


Figura 6. Monitoreo Especial-Medición de Tiroides del TOE2.

- cps : Integral de cuentas
- t : Tiempo de medición
- E_f : Eficiencia
- γ : Probabilidad de emisión gamma

Calculo del Equivalente de Dosis E(50)

Con los datos obtenidos en el Monitoreo In Vitro e In Vivo, se realizan los cálculos con el SOFTWARE AIDE (Bertelli *et al.*, 2008) se determina la relación R entre la concentración de actividad incorporada en orina ($M_{orina24hs}$) y la concentración de actividad incorporada en tiroides ($M_{Tiroides}$)

$$R = \frac{M_{orina24hs}}{M_{Tiroides}} \quad (11)$$

Este valor de R se verifica en la tabla de Fracción de Retención y Excreción (orina/tiroides) [ICRP 78, 1997] para ver la actividad correlacionada con el día después de la incorporación, además se obtienen las fracciones que corresponde a orina y tiroides, con estos valores se calcula la Incorporación en Orina y en Tiroides, según:

$$I_{orina}(A_{orina}) = \frac{A_{orina}}{fraccion_{Orina}}(Bq) \quad (12)$$

$$I_{tiroides}(M_{tiroides}) = \frac{M_{Tiroides}}{fraccion_{Tiroides}}(Bq) \quad (13)$$

Tabla 1. Concentración de Actividad de I^{131} en la muestra de Orina y su Incertidumbre. NM: No medido.

TOE	FECHA	C (Bq/l)	UC (Bq/l)	Concentración de Actividad y su incertidumbre (Bq/l)
1	16/08/11	0,374	0,08	0,374 ± 0,08
2		464,54	113,07	464,54 ± 113,07
3		0,624	0,35	0,624 ± 0,35
1	30/08/11	10,15	2,40	10,15 ± 2,40
2		55,02	13,39	55,02 ± 13,39
3		- 24,67	6,83	-24,67 ± 6,83
1	13/09/11	- 19,87	6,24	-19,87 ± 6,24
2		-24,23	13,19	-24,23 ± 13,19
3		- 51,96	39,44	-51,96 ± 39,44
1	27/09/11	NM	NM	NM
2		73,82	15,74	73,82 ± 15,74
3		71,93	15,36	71,93 ± 15,36
1	11/10/11	3,38	0,94	3,38 ± 0,94
2		32,59	17,33	32,59 ± 17,33
3		9,53	5,0	9,53 ± 5,0
1	25/10/11	19,49	3,02	19,49 ± 3,02
2		776,42	465,29	776,42 ± 465,29
3		192,27	80,87	192,27 ± 80,87
1	08/11/11	49,90	21,58	49,90 ± 21,58
2		9230,5	3715,2	9230,5 ± 3715,2
3		170,72	50,39	170,72 ± 50,39
1	22/11/11	25,432	1,172	25,432 ± 1,172
2		1215,59	354,195	1215,59 ± 354,192
3		21,26	9,63	21,26 ± 9,63
1	20/12/11	- 12,34	2,972	-12,34 ± 2,972
2		310	124,8	310 ± 124,8
3		42,12	15,93	42,12 ± 15,93

Con la medida anterior al monitoreo especial se calcularon las incorporaciones de orina y tiroides, utilizándose la incorporación en tiroides, por tener menos incertidumbre, para determinar el coeficiente de dosis e(50) (ICRP 78, 1997) correspondiente a inhalación tipo F, y con este valor se calcula el equivalente de dosis E(50).

$$E(50) = I_{tiroides} \times e(50) \quad (14)$$

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Cálculo de la Eficiencia de Detección y la Actividad Mínima Detectable con sus Incertidumbres

El cálculo de la Eficiencia de Detección y la Actividad mínima detectable con sus incertidumbres reportó los siguientes valores:

$$E_f = 0,218 \pm 0,021 \quad AMD(Bq/l) = 3,4 \pm 0,58$$

Los valores de concentración de Actividad de I^{131} en la muestra de Orina y su Incertidumbre pueden apreciarse en la Tabla 1.

Monitoreo In Vitro de la Incorporación de I^{131} en orina de los TOEs

La Tabla 2 nos muestra los valores obtenidos de las mediciones de muestras de orina que corresponden a medidas rutinarias de los TOEs (1 y 3). Sumando

Tabla 2. Valores obtenidos en el Monitoreo *In Vitro* de los TOEs 1 y 3.

	FECHA	$A_{ORINA\ 24\ hs}$	I(Bq)	E(50) Sv
TOE 1	16/08/2011	0,524	4990,5	5,48955E-05
	30/08/2011	14,21	135333,33	0,001488667
	13/09/2011	< AMD	< AMD	< AMD
	11/10/2011	4,73	45047,62	0,000495524
	25/10/2011	27,29	259904,76	0,002858952
	08/11/2011	70	666666,667	0,007333333
	22/11/2011	35,6	339047,619	0,003729524
	06/12/2011	4,321	41066,67	0,0000452
	< AMD = Menor a la Actividad Mínima Detectable			$\Sigma E(50) = 0,01595\ Sv$ $\Sigma E(50) = 15,95\ mSv$
	FECHA	$A_{ORINA\ 24\ HS}$	I(Bq)	E(50) Sv
TOE 2	16/08/2011	0,874	8323,80952	9,15619E-05
	30/08/2011	< AMD	< AMD	< AMD
	13/09/2011	< AMD	< AMD	< AMD
	27/09/2011	109,94	1047047,62	0,011517524
	11/10/2011	13,36	127238,095	0,001399619
	25/10/2011	269,18	2563600	0,0281996
	08/11/2011	239,008	2276266,67	0,025038933
	22/11/2011	29,76	283466,67	0,003118133
	06/12/2011	11,564	110133,33	0,001211467
	20/12/2011	58,968	561600	0,0061776
	< AMD = Menor que la Actividad Mínima Detectable			$\Sigma E(50) = 0,076663\ Sv$ $\Sigma E(50) = 76,663\ mSv$

toda la dosis recibida durante los cinco meses de Monitoreo se observa que hubo incorporación de I^{131} superando los niveles de Investigación de 6 mSv/año. El TOE1 presenta una dosis efectiva comprometida **E (50) de 15,95 mSv**, y el TOE 3 una dosis efectiva comprometida **E (50) de 76,663 mSv**.

La Tabla 3 nos muestra los valores obtenidos de las mediciones de muestras de orina que corresponden únicamente a medidas rutinarias del TOE 2. Sumando toda la dosis recibida durante los 5 meses de Monitoreo se observa, que hubo incorporación importante de I^{131} superando los niveles de Investigación de 6 mSv/año. El TOE 2 presenta una dosis efectiva comprometida **E (50) de 1718,4426 mSv**.

Un análisis de los factores que introducen incertidumbres del tipo A, las cuales no podemos cuantificar como día de incorporación y las incertidumbres tipo B cuantificadas mediante las ecuaciones 4 y 9, que involucran actividad medida y dosis reportada, demuestran que la estimación de la dosis efectiva comprometida es muy elevada.

Además el elevado valor de la dosis efectiva del TOE 2 se corresponde con la mayor similitud del pico observado en la muestra con el pico de

Tabla 3. Valores obtenidos en el Monitoreo *In Vitro* del TOE 2.

MONITOREO IN VITRO – ORINA				
	FECHA	$A_{ORINA\ 24\ HS}$	I(Bq)	E(50) Sv
TOE 2	16/08/2011	650,36	6193904,76	0,068132952
	30/08/2011	77,07	734000	0,008074
	13/09/2011	< AMD	< AMD	< AMD
	27/09/2011	103,34	984190,476	0,010826095
	11/10/2011	45,64	434666,667	0,004781333
	25/10/2011	1085,99	10342761,9	0,113770381
	08/11/2011	12941	123247619	1,35572381
	22/11/2011	1701,83	16207904,8	0,178286952
	06/12/2011	14,112	134400	0,00148
	20/12/2011	434	4133333,33	0,0455
	< AMD = Menor que la Actividad Mínima Detectable			$\Sigma E(50) = 1,718442571\ Sv$ $\Sigma E(50) = 1718,4426\ mSv$

Tabla 4. Resultados del Monitoreo Especial del TOE 2.

MONITOREO IN VIVO – TIROIDES			
FECHA	M _{TIROIDES} (Bq)	I (Bq)	E(50) Sv
28/09/11	7139,94	72339,817	0,00079574
30/09/11	8528,029	78963,2315	0,000868
09/11/11	5386	45260,5	0,00049787
23/11/11	13187,2705	110810,6	0,00121892
			$\Sigma E(50) = 3,38 \times 10^{-3}$ $Sv = 3,38$ mSv

MONITOREO IN VITRO - ORINA			
FECHA	A _{ORINA24 HS} (Bq)	I(Bq)	E(50) Sv
28/09/11	11,2	106666,66	0,0011733
30/09/11	326,58	238379,562	0,002622
09/11/11	1797,8	17121905	0,188
23/11/11	2577,4	24546666,7	0,270
			$\Sigma E(50) = 0,462$ $Sv = 462$ mSv

I^{131} , que los demás picos observados en las demás muestras de los otros TOEs; con lo que se concluye que el TOE 2 tuvo una incorporación mayor del radioisótopo de interés.

Monitoreo Especial (In Vivo e In Vitro) de la Incorporación de I^{131} en Tiroides y Orina del TOE 2

Debido a los valores elevados de Dosis efectivas Comprometidas para el TOE 2 se procedió al Monitoreo Especial con lo cual los valores de dosis obtenidos son menores.

Tabla 5. Cálculo de Ratio, que es la relación de las fracciones de tiroides/orina, y de Ratio AIDE, que es la relación teórica.

Ratio	Día	Ratio AIDE	Orina 24 hs	Tiroides
637,5	4	671,11	1,47E-04	9,87E-02
26,1	2	5,14	2,31E-02	1,19E-01
3,0	2	5,14	2,31E-02	1,19E-01
51,2	3	78,91	1,38E-03	1,09E-01

Tabla 6. Cálculos realizados con el programa AIDE para el TOE 2.

I (Bq) Tiroides	I (Bq) Orina	E (50) Orina	E (50) Tiroides
7,23E+04	7,61E+04	7,96E-04	8,38E-04
7,18E+04	1,41E+04	7,90E-04	1,55E-04
4,53E+04	7,78E+04	4,99E-04	8,56E-04
1,22E+06	1,87E+06	1,34E-02	2,06E-02
		$\Sigma E(50) = 0,01545$ $Sv = 15,45$ mSv	$\Sigma E(50) = 0,02247$ $Sv = 22,47$ mSv

La Tabla 4 nos muestra los valores obtenidos del Monitoreo In Vivo e In Vitro, observándose que el TOE 2 presenta una dosis efectiva comprometida (50 años) total en el Monitoreo In Vivo de **3,38 mSv** y en el Monitoreo In Vitro de **452 mSv**. Utilizando el Programa AIDE y relacionando Tiroides/Orina u Orina/Tiroides (Tabla 5), comparada con la relación teórica, que más se ajuste al día de incorporación, para el periodo de Monitoreo Especial, utilizando los datos de la Tabla 4, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 6.

Asumimos el valor **E(50) Tiroides 22,47 ± 6,7 mSv**, con este resultado se puede concluir que en esta prueba metodológica mediante los análisis realizados se demuestra la capacidad para implementar un Programa de Monitoreo de Incorporación Interna extensible a cualquier Centro de Medicina Nuclear, mejorándose los cálculos de incertidumbre de modo a aumentar la certeza en las dosis reportada por el método.

AGRADECIMIENTOS

A las Instituciones que hicieron posible la realización de este Trabajo Científico: Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Centro de Diagnóstico y Tratamiento Nuclear (CEDIN). Al Prof. MSc. PhD Jorge Anselmo Puerta, que a pesar de la distancia, me ha transmitido sus conocimientos y experiencias. Al Prof. Dr. Jorge Antonio Jara Yorg, por permitirme utilizar su Centro de Medicina Nuclear y sus trabajadores ocupacionalmente expuestos Miguel y Andrés.

BIBLIOGRAFIA

- Bertelli, L., D. R. Melo, J. Lipsztein & R. Cruz-Suarez. 2008. AIDE: Internal Dosimetry Software Radiation Protection Dosimetry, 130(3): 358–367.
- Captus®3000. 2009. Thyroid Uptake System Owner's Manual. Capintec, Inc, Pittsburgh, PA 15238.
- Colección de Seguridad. 1997. Normas Básicas Internacionales de Seguridad para la Protección contra la Radiación Ionizante y para la Seguridad de las Fuentes de Radiación, OIEA, Viena. Colección de Seguridad 115.
- Decreto del Poder Ejecutivo. 2000. Decreto 10.754, Reglamento Nacional de Seguridad para la Protección contra las Radiaciones Ionizantes y para la Seguridad de las Fuentes de Radiación, Rca. Del Paraguay.
- International Commission on Radiological Protection. 1994. Dose Coefficients for Intakes of Radionuclide by Worker, Annals of the ICRP 24(4), Elsevier Science Ltd., Oxford. ICRP Publication 68.
- International Commission on Radiological Protection. 1997. Individual monitoring for internal exposure of workers, Pergamon Press, New York. (ICRP) Publication 78.
- International Commission on Radiological Protection. 2007. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, Pergamon, New York. ICRP Publication 103.
- Proyecto RLA/5/048 2005. Armonización Regional de los Requisitos Técnicos y específicos de Calidad para el Control de la Contaminación Radiactiva de Alimentos, Versión 1.0, Viena. ARCAL LXXIX.
- Proyecto RLA 9066. 2010. OIEA. Laboratorio IRD-CNEN-BRASIL.
- Rodríguez, E. 2010. Un protocolo para la evaluación de la exposición interna ocupacional para I-131 en los Servicios de Medicina Nuclear, VIII Congreso Regional de Seguridad Radiológica y Nuclear Medellín Colombia.

CÁLCULOS DFT DE ESTADOS ESTACIONARIOS CORRESPONDIENTES A LA REACCIÓN DEL CROTONATO DE METILO CON EL RADICAL HIDROXILO EN EL ESTADO ELECTRÓNICO BÁSICO

DFT CALCULATION STATIONARY STATES CORRESPONDING FOR THE REACTION OF THE METHYL CROTONATE WITH THE RADICAL HYDROXYL IN THE GROUND BASIC ELECTRONIC STATE

KAREN RAMONA MARTÍNEZ-RAMÍREZ¹ & JUAN D. GARRIDO²

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay. Email:karenmartinez02@hotmail.com

²Centro Interdisciplinar de Ciencias de la Naturaleza, Universidad Federal de Integración Latino-Americana, Foz de Iguazú, Brasil. Email:garrido.jd@gmail.com

Resumen: La caracterización de los conformeros del crotonato de metilo (CM) y de los radicales que se obtienen por la abstracción de los hidrógenos, al igual que por la adición del OH a los carbonos alfa y beta del doble enlace del CM, ha sido estudiada utilizando la Teoría del funcional de la densidad (DFT) con el funcional híbrido B3LYP y las bases de Dunning. Para el estado fundamental del CM, los resultados muestran la existencia de tres conformeros, siendo el de menor energía, aquel que presenta la posición s-cis. Se presentan cuatro radicales de abstracción y dos de adición, y como resultado de los cálculos energéticos, se determina que el proceso de adición al carbono en la posición beta se encuentra favorecido en relación a los demás procesos.

Palabras clave: *compuestos orgánicos volátiles, ésteres insaturados, crotonato de metilo, radical hidroxilo, DFT.*

Abstract: The characterization of the conformers of the methyl crotonate (CM) and the radicals obtained by the abstraction of the hydrogens, as well as by the addition of the OH to the alpha and beta carbons of the double bond of the CM has been studied using the Density Functional Theory (DFT) with the hybrid functional B3LYP and the Dunning's basis. The curves of potential energy for the fundamental state of the CM, show the existence of three conformers, the one with the lowest energy being the one that presents the s-cis position. Four radicals of abstraction and two of addition are presented, and as a result of the energetic calculations, it is determined that the process of addition to carbon in the beta position is favored in relation to the other processes.

Keywords: *volatile organic compounds, unsaturated esters, methyl crotonate, hydroxyl radical, DFT.*

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) de interés medio ambiental pueden ser clasificados de acuerdo a sus fuentes, como biogénicos (aquellos que tienen origen natural) y antropogénicos (aquellos que son generados por la acción directa de los seres humanos). Una vez emitidos en la tropósfera, estos compuestos podrían ser degradados vía reacción con especies oxidantes como el radical hidroxilo (OH), átomos de cloro (Cl), radicales nitrato (NO₃) y ozono (O₃) contribuyendo a su vez a la formación de ozono y otros foto-oxidantes los cuales son constituyentes del smog fotoquímico, generando de esta manera perjuicios en el medioambiente y en la salud humana (Benítez *et al.*, 2010).

Los ésteres insaturados, son un ejemplo de una clase particular de compuestos orgánicos volátiles oxigenados (COVO) (Colomer *et al.*, 2013). Uno de ellos es la especie crotonato de metilo (CM), el cual se utiliza en la industria como precursor de bases aromáticas en cosméticos, champús, jabones, así como en productos no cosméticos tales como limpiadores del hogar y detergentes (Teruel *et al.*, 2012).

Actualmente, el interés por el estudio de los COVs, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, ha aumentado considerablemente, pues existe escasa información relativa a la degradación atmosférica de los ésteres insaturados iniciada por radicales OH y átomos de cloro (Blanco

et al., 2009). Dentro de estos compuestos, el CM ($C_5H_8O_2$), es un sistema de interés y fue objeto de un estudio experimental en el trabajo de Teruel *et al.*, 2012, donde se reportó su posible reacción con radicales OH. No obstante, allí no fue posible determinar los detalles del mecanismo de la reacción, lo que será objetivo del presente trabajo teórico sobre la reacción primaria CM + OH.

Con respecto a la estabilidad relativa de los conformeros del CM, existe cierta incertidumbre, Bowles *et al.* 1970 y George *et al.* 1972, han inferido de los espectros infrarrojos y Raman del CM en solución y en estado gaseoso, que el conformero s-trans es el más estable. Sin embargo, utilizando el método ab initio SCF MO (Self Consistent Field Molecular Orbitals) (Levine, 2001), al nivel 4-31G, Faria *et al.*, 1991 han contradicho estos hallazgos y sugieren que el conformero s-cis es más estable que el s-trans. A esta conclusión llegó también Viridi (Viridi *et al.*, 2004) utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (en inglés Density Functional Theory - DFT, utilizaremos en lo adelante estas siglas en inglés por ser usadas de forma común en la literatura, (Hohenberg & Kohn, 1964 y Kohn & Sham, 1965) y el funcional B3LYP (Lee, C., 1988 y Becke, A. Chem, J., 1993) con las bases de Pople (Pople *et al.*, 1978 y Pople *et al.*, 1987) 6-31G, 6-31G *, 6-31G ** y 6-311+ G **. A ese nivel de cálculo, ellos reportaron que es más estable la conformación en la que los grupos carbonilo y metoxi están en posición cis.

Teniendo en consideración las contradicciones apuntadas nos proponemos en el presente trabajo realizar un estudio de los conformeros del CM al nivel DFT pero utilizando bases de Dunning, que permiten un cálculo consistente de la energía de correlación electrónica.

Recientemente apareció el trabajo (Zhou *et al.*, 2018) donde se reportan radicales del CM obtenidos en la oxidación primaria con hidroxilo. En este trabajo se realizan cálculos optimizados de geometrías al nivel de interacción de configuraciones simples y dobles incluyendo triples perturbativas QCISD(T)/6-311++G(d,p) y luego, usando esas geometrías, se calculan energías puntuales al nivel QCISD(T)

usando bases de Dunning cc-pVXZ con X=3 y 4 (Dunning, 1971; Dunning, 1989). En el presente trabajo tendremos como objetivo realizar un cálculo más riguroso, manteniendo el mismo nivel de cálculo para la optimización de geometría y para la determinación de las energías, incluyendo la corrección a base infinita, siguiendo la metodología que se describirá más adelante.

MÉTODOS

Los cálculos fueron realizados utilizando el Paquete computacional GAUSSIAN 03 (Frisch, M. *et al.*, 2003), junto con el programa Gaussview 4.1 para la creación de las geometrías de partida y análisis de las estructuras resultantes. La optimización de geometrías, la determinación de las energías totales, los cálculos de frecuencia vibracionales y la evaluación de la energía de corrección del punto cero (ZPVE en inglés) se realizaron al nivel de la DFT, con el funcional híbrido B3LYP (Lee, C., 1988 & Becke, 1993) el cual es considerado uno de los funcionales más populares por rendir geometrías, propiedades espectroscópicas y energías termoquímicas razonablemente precisas para compuestos orgánicos (Suárez, 2012). Las geometrías optimizadas fueron calculadas inicialmente usando las bases de Pople 3-21G*++ (Binkley *et al.*, 1980) y luego las estructuras obtenidas al nivel anterior fueron reoptimizadas utilizando las bases de correlación consistente de Dunning aug-cc-PVTZ (Dunning, 1989), para las cuales la convergencia en la energía resulta ser bastante sistemática (Gómez, 2005).

Para el cálculo de la energía a base infinita CBS, se utilizaron dos aproximaciones, la de Peterson *et al.*, 1994 quienes propusieron la ecuación de tres parámetros mixta gaussiana/exponencial:

$$E_n^{TOT} = E_\infty^{TOT} + B e^{-(n-1)} + C e^{-(n-1)^2} \quad (1)$$

y la aproximación de dos parámetros propuesta por Helgaker *et al.*, 1997, dada por la ecuación:

$$E_n^{TOT} = E_\infty^{TOT} + B n^{-3} \quad (2)$$

Las energías puntuales necesarias para la aplicación de las aproximaciones (1-2) fueron obtenidas con las bases de Dunning aug-cc-PVnZ n= D y Q

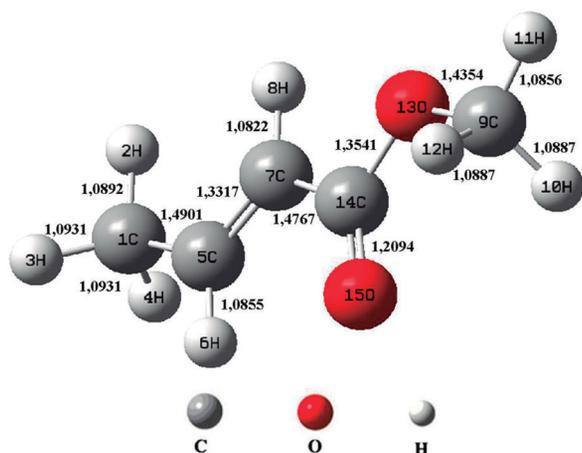


Figura 1. Representación gráfica de la estructura inicial optimizada del CM.

calculadas usando la geometría optimizada con $n=T$ (Dunning, 1989). Se utilizó la calculadora de extrapolación a base completa disponible en línea desarrollada por Vasilyev (2017)

Como estructura de partida se utilizó una mo-

lécula del CM construida con la interfaz gráfica del GAUSSIAN, que luego de ser sometida a una optimización al nivel B3LYP/3-21g*++ fue finalmente optimizada al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ. La representación gráfica de la estructura inicial optimizada se observa en la Figura 1.

Con el fin de identificar los posibles conformeros del CM, se utilizó un método sistemático al nivel de la teoría B3LYP/3-21g*++. Para ello se calcularon las curvas de energía potencial rotando los grupos moleculares en torno a cada enlace simple, modificando el correspondiente ángulo diedro en un intervalo de 5° en el rango $0 - 360^\circ$, aplicando la herramienta SCAN del programa.

Para los conformeros más estables se realizó la optimización completa de las geometrías al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ y la proyección a base infinita según (1-2), con la finalidad de identificar aquel con mayor estabilidad, cuya estructura fue utilizada para los cálculos posteriores. Las representaciones gráficas de los conformeros optimizados pueden

Tabla 1. Distancias interatómicas de los conformeros del crotonato de metilo en su estado fundamental. Se incluyen datos de la literatura.

DISTANCIA INTERATÓMICA (Å)	CONFÓRMERO 1		CONFÓRMERO 2		CONFÓRMERO 3
	DFT B3LYP/aug-cc-PVTZ	DFT B3LYP/6-311 + G**a	DFT B3LYP/aug-cc-PVTZ	DFT B3LYP/6-311 + G**a	DFT B3LYP/aug-cc-PVTZ
R(C ₁ -H ₂)	1,0892	1,092	1,0891	1,091	1,0893
R(C ₁ -H ₃)	1,0931	1,096	1,0931	1,095	1,0931
R(C ₁ -H ₄)	1,0931	1,096	1,0931	1,095	1,0931
R(C ₁ -C ₅)	1,4901	1,494	1,4916	1,495	1,4894
R(C ₅ -H ₆)	1,0855	1,088	1,0842	1,086	1,085
R(C ₅ -C ₇)	1,3317	1,336	1,3325	1,336	1,3334
R(C ₇ -H ₈)	1,0822	1,084	1,0826	1,085	1,0805
R(C ₇ -C ₁₄)	1,4767	1,478	1,4749	1,477	1,4846
R(C ₉ -H ₁₀)	1,0887	1,091	1,0886	1,091	1,0906
R(C ₉ -H ₁₁)	1,0856	1,088	1,0858	1,088	1,0864
R(C ₉ -H ₁₂)	1,0887	1,091	1,0886	1,091	1,0906
R(C ₉ -O ₁₃)	1,4354	1,437	1,4353	1,437	1,4291
R(O ₁₃ -C ₁₄)	1,3541	1,356	1,3525	1,355	1,3605
R(C ₁₄ -O ₁₅)	1,2094	1,21	1,2105	1,211	1,2053

^a Ref. Viridi et al 2004

Tabla 2. Ángulos de enlace y diedros de los conformeros del crotonato de metilo. Se incluyen datos de la literatura.

ÁNGULOS (°)	CONFÓRMERO 1		CONFÓRMERO 2		CONFÓRMERO 3
	DFT B3LYP/ aug-cc-PVTZ	DFT B3LYP/ 6-311 + G**a	DFT B3LYP/ aug-cc-PVTZ	DFT B3LYP/ 6-311 + G**a	DFT B3LYP/ aug-cc-PVTZ
A(H ₂ -C ₁ -H ₃)	108,5581	-	108,5404	-	108,5834
A(H ₂ -C ₁ -H ₄)	108,5581	-	108,5404	-	108,5834
A(H ₂ -C ₁ -C ₂)	112,164	112,09	112,0137	112,04	112,3405
A(H ₃ -C ₁ -H ₄)	106,29	-	106,358	-	106,2425
A(H ₃ -C ₁ -C ₂)	110,5333	110,54	110,5967	110,57	110,4391
A(H ₄ -C ₁ -C ₂)	110,5333	110,54	110,5967	110,57	110,4391
A(C ₁ -C ₅ -H ₆)	117,2191	-	116,7813	-	117,3119
A(C ₁ -C ₅ -C ₇)	125,3548	125,26	124,7697	124,78	125,3108
A(H ₆ -C ₅ -C ₇)	117,4261	117,46	118,449	118,36	117,3773
A(C ₅ -C ₇ -H ₈)	121,898	-	121,3605	-	119,8636
A(C ₅ -C ₇ -C ₁₄)	121,2057	121,12	125,2167	125,03	120,2945
A(H ₈ -C ₇ -C ₁₄)	116,8963	116,85	113,4228	113,49	119,8419
A(H ₁₀ -C ₉ -H ₁₁)	110,5878	-	110,5523	-	109,0183
A(H ₁₀ -C ₉ -H ₁₂)	108,9534	-	108,9642	-	110,0254
A(H ₁₀ -C ₉ -O ₁₃)	110,5205	110,52	110,5754	110,57	111,5975
A(H ₁₁ -C ₉ -H ₁₂)	110,5878	-	110,5523	-	109,0184
A(H ₁₁ -C ₉ -O ₁₃)	105,6496	105,53	105,5988	105,47	105,4305
A(H ₁₂ -C ₉ -O ₁₃)	110,5204	110,52	110,5754	110,57	111,5975
A(C ₉ -O ₁₃ -C ₁₄)	115,7538	115,9	115,6622	115,83	122,4887
A(C ₇ -C ₁₄ -O ₁₃)	110,6166	110,56	113,6058	113,43	118,2578
A(C ₇ -C ₁₄ -O ₁₅)	126,2821	126,37	123,447	123,65	123,8034
A(O ₁₃ -C ₁₄ -O ₁₅)	123,1012	-	122,9471	-	117,9388
D(C ₅ -C ₇ -C ₁₄ -O ₁₃)	-0,0001	0	180	180	-0,0001
D(C ₁ -C ₅ -C ₇ -C ₁₄)	180	180	-180	180	180
D(C ₉ -O ₁₃ -C ₁₄ -O ₁₅)	-0,0001	0	0	0	179,9999

^a Ref. Viridi et al. 2004

verse en la Figura 2, los valores de los parámetros geométricos, de las energías y de las frecuencias armónicas de estos conformeros están recopiladas en las Tablas 1-4.

Las reacciones primarias de abstracción de hidrógenos y adición del OH al doble enlace de la molécula, forman radicales libres. Se realizó la optimización completa de las geometrías de estos radicales, así como la determinación de energías totales y frecuencias de vibración, que pueden

confirmar la naturaleza de los puntos estacionarios.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis Conformacional

Las geometrías optimizadas al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ para los tres conformeros más estables del CM obtenidos en este trabajo, se presentan en las Tablas 1 y 2, junto con los resultados reportados por Viridi et al (2004) para su comparación. Las distancias interatómicas obtenidas en el presente

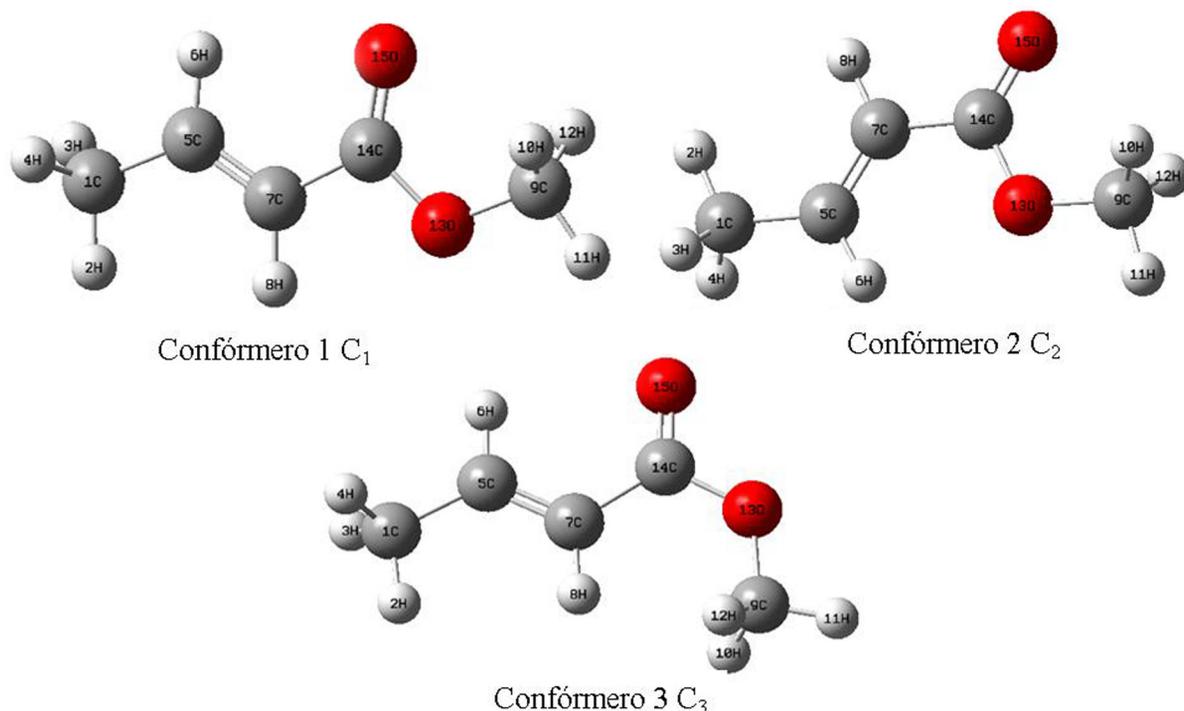


Figura 2. Representación gráfica de las estructuras optimizadas de los confórmeros del CM.

trabajo son menores en todos los casos (entre 0,002 y 0,005 angstroms) lo que comúnmente refleja una mayor captura de energía de correlación electrónica durante el cálculo. Respecto a los ángulos, las diferencias que se muestran con la referencia son menores a $0,3^\circ$ en todos los casos, sin que exista una regularidad como la señalada para las distancias interatómicas. No existen datos de comparación para el confórmero 3 (C_3) ya que, de nuestro conocimiento es la primera vez que es reportado. La representación gráfica de los confórmeros se observan en la Figura 2. Note que los confórmeros 1 y 2 se diferencian por una rotación del enlace entre los carbonos 7 y 14 de unos 180° y de una pequeña

variación del ángulo bending entre el carbono 14, el oxígeno 13 y el carbono 9 lo que deja al metilo ligado al oxígeno en una posición similar entre los dos confórmeros, mientras tanto en el confórmero 3 se ha producido una rotación alrededor del enlace carbono 14 y oxígeno 13 que ha colocado al grupo metilo enlazado al oxígeno 13 en una posición más próxima del resto de la estructura.

Las Energías optimizadas, y ZPVE al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ y energías totales extrapoladas (CBS) para las aproximaciones de 2 y 3 parámetros correspondientes a los confórmeros se hallan en la Tabla 3. Los resultados de la columna CBS-DTQ corresponden a las energías totales ob-

Tabla 3. Energía optimizada, energía del punto cero y energías extrapoladas (CBS) para las aproximaciones de 2 y 3 parámetros de los confórmeros del CM.

Estructura	E/aug-cc-PVTZ (kJ/mol)	ZPVE/aug-cc-PVTZ (kJ/mol)	E + ZPVE (kJ/mol)	CBS - DTQ (kJ/mol)	CBS - TQ (kJ/mol)
Confórmero 1	-908236,2319	322,5348	-907913,6971	-908336,6105	-908348,7039
Confórmero 2	-908233,1112	322,6188	-907910,4924	-908333,4054	-908345,4927
Confórmero 3	-908201,6564	322,1830	-907879,4735	-908302,0414	-908314,1121

Tabla 4. Frecuencias vibracionales de los conformeros del CM.

Frecuencias (cm ⁻¹)			
N°	Conformero 1	Conformero 2	Conformero 3
1	82,6872	87,5506	64,7265
2	127,7282	131,6539	126,749
3	152,1417	141,8658	163,2709
4	157,9196	155,8535	197,3826
5	212,2273	206,2706	202,5111
6	244,2641	233,8219	226,4638
7	309,9712	307,6609	309,5113
8	385,418	376,6282	404,9293
9	448,0238	495,8398	526,6243
10	709,8635	700,7808	609,4818
11	729,7984	711,5468	692,8204
12	871,2196	852,5372	857,904
13	912,3447	876,6034	876,8098
14	944,5264	954,2047	954,7067
15	1010,6684	1012,1085	1002,8042
16	1042,6548	1060,1557	1086,498
17	1083,5752	1079,3559	1092,8396
18	1125,5537	1124,6238	1115,2316
19	1173,4365	1173,8385	1160,883
20	1198,4792	1208,4762	1167,2582
21	1215,1367	1285,4383	1229,6201
22	1327,1685	1305,9991	1322,691
23	1342,559	1332,5945	1364,9786
24	1411,3766	1413,4275	1412,9047
25	1470,5562	1472,1794	1477,5882
26	1478,0202	1478,8876	1479,5688
27	1484,8997	1484,1301	1485,1674
28	1485,1821	1485,7605	1501,7852
29	1498,364	1499,6375	1506,935
30	1708,6502	1701,9113	1694,5657
31	1764,296	1760,0065	1779,4675
32	3017,8174	3018,0521	3018,2118
33	3049,037	3048,9957	3026,4548
34	3058,4587	3058,5909	3059,6261
35	3101,368	3103,4618	3091,438
36	3116,1943	3116,4272	3100,2355
37	3147,2105	3147,369	3132,2863
38	3148,6248	3157,4739	3153,297
39	3176,1959	3175,7239	3188,587

tenidas a partir de la expresión 1 considerando los valores de energía puntuales B3LYP/aug-cc-pVDZ y B3LYP/aug-cc-pVQZ. De manera similar, los resultados de la columna CBS-TQ se obtuvieron a partir de la expresión 2, utilizando el valor de la energía B3LYP/aug-cc-pVQZ de un solo punto.

La diferencia, entre los valores de energía obtenidos de las dos aproximaciones son menores a 12,1 kJ/mol, lo que equivale a menos de 3 kcal/mol. La tabla 3 nos indica que la estabilidad sigue la secuencia $C_1 > C_2 > C_3$ lo que significa que el conformero más estable del CM, y por tanto el que fue utilizado para los cálculos posteriores es el C_1 . La diferencia energética entre C_1 y C_2 es pequeña, de 3,2047 kJ/mol, en excelente acuerdo con lo encontrado por Viridi et al (2004), que indican una diferencia de 3,0250 kJ/mol entre las estructuras mencionadas. Respecto a C_3 la diferencia energética encontrada, es relativamente grande, de 34,2237 kJ/mol. Las frecuencias vibracionales de dichos conformeros se exponen en la Tabla 4.

Como se ha mencionado anteriormente, según los cálculos realizados; el conformero que presenta mayor estabilidad es C_1 , el cual corresponde a la conformación en la que los grupos carbonilo y metoxi están en posición cis, seguido de C_2 cuya conformación de dichos grupos se hallan en posición trans. Esto apoya los hallazgos de las investigaciones llevadas a cabo por Faria *et al.*, 2001 y Viridi *et al.*, 2004. Se considera que debido a la pronunciada diferencia energética con respecto a C_1 , el conformero C_3 no ha sido considerado en dichos trabajos.

Radicales de la reacción primaria del CM con el radical OH

Las reacciones primarias del radical OH con el CM consisten en ocho vías de abstracción de hidrógeno y dos de ruptura del doble enlace, pero debido a la equivalencia existente entre los hidrógenos de cada grupo metilo, la abstracción de cualquiera de ellos conduce al mismo radical (Rad_1 , Rad_2). Dicha equivalencia es propuesta a partir de criterios geométricos y comprobada con los cálculos energéticos, por tanto existen cuatro radicales de

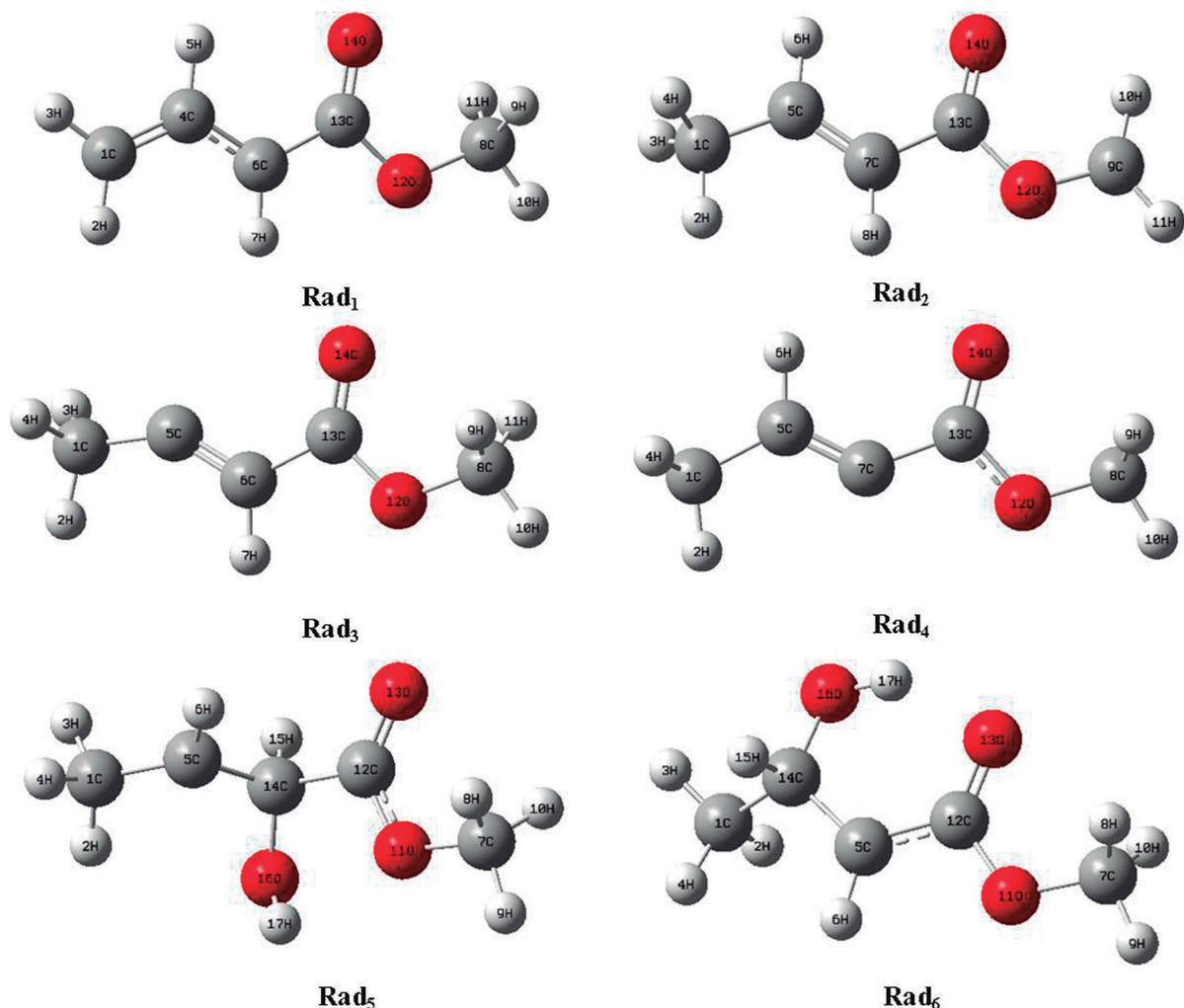


Figura 3. Representación gráfica de las estructuras optimizadas de los radicales de abstracción (Rad₁ – Rad₄) y de adición (Rad₅ y Rad₆).

abstracción, (Rad₁ - Rad₄). Las dos vías de adición del OH al doble enlace, conducen a los radicales Rad₅ y Rad₆. Las representaciones gráficas de las estructuras optimizadas de los radicales se presentan en la Figura 3 y sus frecuencias vibracionales en las Tablas 5 y 6.

La Tabla 7 resume las energías optimizadas, y ZPVE al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ y energías totales extrapoladas (CBS) para las aproximaciones de 2 y 3 parámetros correspondientes a los radicales. Para el proceso de abstracción, se verifica que las estructuras consideradas como un solo radical, poseen esencialmente la misma energía, lo cual confirma

el hecho de que los hidrógenos de cada metilo son equivalentes. El radical más estable es el que resulta de la abstracción de un hidrógeno del C₁ llamado Rad₁, y en orden creciente de energía le siguen Rad₂, a 53,5040 kJ/mol por arriba, Rad₃ con una energía que lo supera en 101,4233 kJ/mol y el Rad₄ ubicado energéticamente a 112,4856 kJ/mol por encima del Rad₁. Respecto al proceso de adición, el Rad₆ posee mayor estabilidad que el Rad₅, con una diferencia energética de 37,3341 kJ/mol. Esto puede atribuirse a que existe un puente de hidrógeno en el Rad₆, el cual cumple papel de estabilizador, y en el caso de la adición al carbono alfa (Rad₅), la repulsión

Tabla 5. Frecuencias vibracionales de los radicales de abstracción.

Frecuencias (cm ⁻¹)				
N°	Rad ₁	Rad ₂	Rad ₃	Rad ₄
1	92,7	86,3	71,8	23,4
2	133,4	151,9	125,0	111,1
3	156,9	157,7	125,8	121,0
4	169,2	211,2	140,4	128,1
5	219,0	237,6	212,1	183,9
6	311,4	266,0	241,5	244,5
7	391,9	329,7	288,0	295,8
8	448,3	335,4	349,9	359,5
9	570,1	386,5	426,0	439,2
10	695,1	456,2	682,3	710,9
11	725,9	697,9	717,7	727,1
12	831,1	707,7	848,2	818,8
13	880,6	858,2	900,2	873,2
14	916,4	900,1	943,6	945,3
15	984,6	948,9	1032,8	1044,2
16	1032,2	1005,8	1043,8	1065,3
17	1061,6	1080,3	1067,0	1107,9
18	1172,9	1108,2	1169,4	1171,4
19	1176,0	1154,0	1174,0	1208,1
20	1211,1	1167,3	1211,9	1237,1
21	1226,9	1209,7	1312,9	1305,0
22	1286,8	1324,9	1395,4	1405,1
23	1358,1	1337,6	1449,3	1469,6
24	1469,0	1411,2	1462,2	1480,9
25	1484,7	1446,4	1470,8	1481,3
26	1496,3	1476,9	1485,0	1485,5
27	1502,8	1484,4	1498,7	1496,8
28	1533,9	1698,3	1733,8	1719,4
29	1720,4	1772,9	1775,0	1735,3
30	3047,5	3017,4	2967,2	3022,6
31	3113,9	3057,7	3049,2	3043,2
32	3142,6	3102,4	3051,2	3051,3
33	3148,6	3149,0	3060,8	3066,2
34	3160,0	3179,7	3074,2	3119,9
35	3186,5	3181,5	3116,4	3121,0
36	3237,0	3334,0	3148,6	3154,4

Tabla 6. Frecuencias vibracionales de los radicales de adición.

N°	Frecuencias (cm ⁻¹)	
	Rad ₅	Rad ₆
1	40,0	44,1
2	48,9	79,1
3	98,7	134,4
4	111,4	166,9
5	131,5	185,0
6	193,6	245,3
7	226,8	310,0
8	270,2	328,0
9	311,4	378,5
10	335,6	451,0
11	399,6	515,4
12	468,0	575,8
13	596,2	615,1
14	666,5	731,1
15	767,1	769,1
16	847,5	847,4
17	906,8	925,4
18	989,0	968,9
19	1019,1	1020,6
20	1030,5	1067,8
21	1117,1	1068,4
22	1135,4	1171,0
23	1173,6	1185,2
24	1207,6	1199,1
25	1237,9	1213,5
26	1264,6	1279,9
27	1273,3	1319,4
28	1372,7	1400,4
29	1393,6	1416,0
30	1410,6	1444,5
31	1471,9	1476,4
32	1474,2	1484,5
33	1481,3	1487,1
34	1485,0	1497,2
35	1497,2	1500,5
36	1791,2	1658,9
37	2942,1	2837,3
38	2974,9	3038,5
39	3054,8	3049,1
40	3055,3	3106,6
41	3100,6	3116,6
42	3126,5	3117,6
43	3156,5	3153,1
44	3173,0	3192,0
45	3791,2	3636,3

Tabla 7. Energía optimizada, energía del punto cero y energías extrapoladas (CBS) para las aproximaciones de 2 y 3 parámetros de los radicales de la reacción CM + OH.

Radical formado	Estado estacionario por	E/aug-cc-PVTZ (kJ/mol)	ZPVE/aug-cc-PVTZ (kJ/mol)	E + ZPVE (kJ/mol)	CBS - DTQ (kJ/mol)	CBS - TQ (kJ/mol)
Rad ₁	Abstracción H ₂	-906545,3515	288,8706	-906256,4810	-906642,6722	-906654,4651
	Abstracción H ₃	-906545,3515	288,8706	-906256,4810	-906642,6722	-906654,4651
	Abstracción H ₄	-906545,3515	288,8706	-906256,4810	-906642,6722	-906654,4651
Rad ₃	Abstracción H ₆	-906441,0953	286,0377	-906155,0577	-906540,3135	-906552,2158
Rad ₄	Abstracción H ₈	-906430,9388	286,9435	-906143,9954	-906530,2786	-906542,1664
Rad ₂	Abstracción H ₁₀	-906486,6780	283,7010	-906202,9770	-906584,6249	-906596,7031
	Abstracción H ₁₁	-906486,6780	283,7010	-906202,9770	-906584,6249	-906596,7031
	Abstracción H ₁₂	-906486,6780	283,7010	-906202,9770	-906584,6249	-906596,7031
Rad ₅	Adición al C α	-1107262,4485	356,6112	-1106905,8373	-1107384,6929	-1107399,0866
Rad ₆	Adición al C β	-1107304,4899	361,3187	-1106943,1714	-1107425,9958	-1107440,3554

entre los oxígenos es mucho mayor al encontrarse éste, próximo al grupo carbonilo. La comparación energética entre los radicales más estables de cada proceso reactivo: abstracción o adición, conduce a que el Rad₆ tiene una energía 200686,6904 kJ/mol por debajo de la energía del Rad₁, lo que representa una gran diferencia que debe favorecer al proceso de adición del hidroxilo en relación al proceso de abstracción de hidrógeno.

CONCLUSIONES

A lo largo del trabajo se llevaron a cabo cálculos utilizando la Teoría del funcional de la Densidad con el funcional híbrido B3LYP y las bases 3-21G** y aug - cc-pVTZ para el estudio conformacional del crotonato de metilo, verificando la existencia de tres conformeros, siendo el de mayor estabilidad aquel en la posición s-cis. Esto se encuentra en estrecha concordancia con resultados de los estudios anteriores, llevados a cabo por Faria et al (1991) y por Viridi et al (2004), los cuales también han reportado al conformero cis como más estable.

En el trabajo se estudian los radicales de abstracción de hidrógenos y de adición del hidroxilo al doble enlace >C=C< del CM. Se utilizó el mismo nivel de cálculo, logrando obtener sus geometrías optimizadas y frecuencias de vibración. Además, se calcularon las energías totales CBS, utilizando aproximaciones de dos y tres parámetros. Como

resultado de estos cálculos se determinó que el radical obtenido tras la adición del hidroxilo al carbono beta, resulta favorecido desde el punto de vista energético, en los procesos de adición al doble enlace de la molécula y que también este proceso de adición, está favorecido en relación al proceso de abstracción.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, por el apoyo brindado para la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

- Becke, A.D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98: 5648-5652.
- Benítez, J., Blanco, M.B., Oliva, M., Caballero, N. & Teruel, M, (2010). Fotooxidación troposférica de crotonato de metilo y crotonato de etilo iniciada por radicales OH. *6° Encuentro Nacional de Investigadores en Tems Relacionados con Sustancias Peroxídicas; 2010*. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). <http://www.conicet.gov.ar/new_scp/detalle.php?keywords=&id=26061&congresos=yes&detalles=yes&con

- gr_id=926275>. [Consultado: 16 octubre 2016].
- Binkley, J. S., Pople, J. A & Hehre, W. J. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *Journal of the American Chemical Society*, 102 (3), pp 939-947
- Blanco, M.B., Bejan, I., Barnes, I. Wiesen, P. & Teruel, M.A. (2009a). The Cl-initiated oxidation of CH₃C(O)OCH=CH₂, CH₃C(O)OCH₂CH=CH₂, and CH₂=CHC(O)O(CH₂)₃CH₃ in the troposphere. *Environmental Science Pollution Research*, 16: 641–648.
- Bowles, A. J., George, W. O. & Cunliffe-Jones, D. B. (1970). Conformations of Some αβ-Unsaturated carbonyl Compounds. Part II. Infrared and raman spectra of Methyl and Ethyl Acrylates and trans-Crotonates. *Journal of the Chemical Society (B)*: 1070-1075.
- Colomer, J., Blanco, M., Peñeñory, A., Barnes, I., Wiesen, P. & Teruel, M. (2013). FTIR gas-phase kinetic study on the reactions of OH radicals and Cl atoms with unsaturated esters: Methyl-3,3-dimethyl acrylate, (E)-ethyl tiglate and methyl-3-butenolate. *Atmospheric Environment*, 79:546-552.
- Dunning, T. (1971). Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. III. Contraction of (10s6p) Atomic Basis Sets for the First Row Atoms. *Journal of Chemical Physics*, 55: 716.
- Dunning Jr, T. H. (1989) Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *Journal of Chemical Physics*, 90: 1007.
- Faria, M. D., Teixeira-Dias, J. J. & Fausto, R. (1991). Vibrational Spectra and structure of methyl trans-crotonate. *Vibrational Spectroscopy*, 2: 107-123.
- Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Rob, M., Cheeseman, J., Montgomery, J., Vreven, T., Kudin, K., Burant, J., Millam, J., Iyengar, S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Pectersson, G., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J., Hratchian, H., Cross, J., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R., Yazyev, O., Austin, A., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J., Ayala, P., Morokuma, K., Voth, G., Salvador, P., Dannenberg, J., Zakrzewski, V., Dapprich, S., Daniels, A., Strain, M., Farkas, O., Malick, D., Rabuck, A., Raghavachari, K., Foresman, J., Ortiz, J., Cui, Q., Baboul, A., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R., Fox, D., Keith, T., Al-Laham, M., Peng, C., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P., Johnson, B., Chen, W., Wong, M., Gonzalez, C., & Pople, J. (2003). Gaussian 03 (Gaussian, Inc., Wallingford, CT).
- George, W.O., Hassid, D.V. & Maddams, W.F. (1972). Conformations of Some αβ-Unsaturated Carbonyl Compounds. Part III Infrared Solution Spectra of Methyl, [2H₃] Methyl, Ethyl, and [2H₅] Ethyl Acrylates and trans-Crotonates. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 4: 400-404.
- Gómez, S. (2005). *Superficies de Energía potencial y dinámica de las reacciones*. Tesis Doctoral. Departamento de Química Física Aplicada, Universidad de Salamanca. 265 pp
- Helgaker, T., Klopper, W., Koch, H. & Noga, J. (1997). Basis-set convergence of correlated calculations on water. *Journal of Chemical Physics*, 106: 9639-9646.
- Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physics Review*, 136: B864.
- Kohn, W & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physics Review*, 140: A1133
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review*, B 37(2): 785.
- Levine, I.N. (2001). *Tratamiento ab initio y del*

- funcional de la densidad de moléculas*. En: Química Cuántica. 5ta. ed. Madrid: Pearson Educación. 467 pp.
- Peterson, K.A., Woon, D.E. & Dunning, T.H.Jr. (1994). Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ reaction. *Journal of Chemical Physics*, 100: 7410-7415.
- Pople, J.A. & Hehre, W. (1978). Computation of electron repulsion integrals involving contracted Gaussian basis functions. *Journal of Computational Physics*, 27(2): 161-168.
- Pople, J. A., Head Gordon, M. & Raghavachari, K. (1987). Quadratic-configuration interaction, a general technique for determining electron correlation energies. *Journal of Chemical Physics*, 87(10): 5968-5975.
- Rodríguez-Linares, D., Freitas, G., Ballester, M., Chaer Nascimento, M. & Garrido, J. (2015). Coupled-Cluster Study of the Lower Energy Region of the Ground Electronic State of the HSO₂ Potential Energy Surface. *Journal of Physical Chemistry A*: 119(32): 8734–8743.
- Suárez, D. (2012). Objetivos y características de la química computacional y su aplicación al estudio de los materiales del carbono. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, 25: 23-28.
- Teruel, M.A.; Benitez-Villalba, J.; Caballero, N. & Blanco, M.B. (2012). Gas-Phase Oxidation of Methyl Crotonate and Ethyl Crotonate. Kinetic Study of Their Reactions toward OH Radicals and Cl Atoms. *Journal of Physical Chemistry A*, 116: 6127-6133.
- Vasilyev, V. (2017). Online complete basis set limit extrapolation calculator. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1115: 1-3.
- Virdi, A. Gupta, V.P. & Sharma, A. (2004). Molecular structure, vibrational and electronic spectra of methyl transcrotonate. *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, 678(1): 239-247.
- Zhou, X., Zhai, Y., Ye L.; Zhang, L. (2018). Theoretical studies on the reaction kinetics of methyl crotonate with hydroxyl radical. *Sustainable Energy Fuels*, 2: 392-402.

EVALUACIÓN DEL RIESGO POTENCIAL DE CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS SUBTERRANEAS EN LA CUENCA DEL ARROYO YAGUARÓN

EVALUATION OF THE POTENTIAL RISK OF CONTAMINATION OF GROUNDWATER IN THE YAGUARÓN STREAM BASIN

SONIA MABEL MOLINAS¹

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay. E-mail: geosoniamolinas785@gmail.com

Resumen: La cuenca hidrográfica del Arroyo Yaguarón, forma parte de las trece cuencas de aguas superficiales del Acuífero Patiño. Este acuífero es la principal fuente de abastecimiento de agua potable para el consumo humano en el área y sobre él, se desarrollan actividades que constituyen fuentes potenciales para la contaminación del recurso, y que podrían afectar la calidad de las aguas subterránea; por ello este trabajo se llevó a cabo para determinar los riesgos potenciales de contaminación mediante el análisis de la vulnerabilidad de contaminación por el método GOD y la indexación de la textura del suelo debido a la importancia de la capa de suelo como protección de las aguas subterráneas. La aplicación del método GOD-S y su complementación con el método POSH permitió clasificar las cargas contaminantes y representar las zonas de riesgos potenciales a la contaminación con ayuda de las herramientas del sistema de información geográfica.

Palabras claves: *Acuífero Patiño, agua subterránea, vulnerabilidad, riesgos potenciales de contaminación.*

Abstrac: The hydrographic basin of the Yaguarón stream, is part of the thirteen surface water basins of the Patiño Aquifer. This aquifer is the main source of drinking water supply for human consumption in the area and on it, activities are developed that are potential sources for the contamination of the resource, and that could affect the quality of groundwater; therefore, this work was carried out to determine the potential risks of contamination through the analysis of the contamination vulnerability by the GOD method and the indexation of the soil texture due to the importance of the soil layer as protection of groundwater. The application of the GOD-S method and its complementation with the POSH method allowed to classify the polluting loads and represent the zones of potential risks to contamination with the help of the tools of the geographic information system.

Key words: *Patiño Aquifer, groundwater, vulnerability, risk of contamination.*

INTRODUCCIÓN

El área que abarca el acuífero Patiño, está conformada por trece Cuencas Hidrográficas de la que incluye una parte el área de investigación; la Cuenca Hidrográfica del arroyo Yaguarón localizada en la Región Oriental del Paraguay, en el departamento de Paraguarí englobando los distritos de Yaguarón y Pirayú.

En la zona de estudio, el 78 % de la población urbana se abastece de las aguas subterráneas que son utilizadas principalmente para la provisión de agua potable, actividades industriales y agropecuarias, el principal problema sobre este recurso es el incremento en la contaminación debido a la falta de saneamiento in situ y a las fosas sépticas mal construidas (DGEEC, 2002).

A menudo estas actividades representan amenazas o riesgos que pueden afectar a la calidad del agua subterránea es por esto que la adopción de una serie de medidas de control de la contaminación claramente enfocadas y bien afinadas puede resultar en grandes beneficios.

Báez, *et al.* (2014) menciona al respecto que el Acuífero Patiño presentan zonas con moderado y alto grado de contaminación, y que del 42% del acuífero tiene una mediana a alta vulnerabilidad (60 a 100).

Por otro lado, los Distritos de Yaguarón y Pirayú no han adoptado acción significativa para asegurar la calidad natural del agua ni han realizado esfuerzos adecuados para evaluar los riesgos de contaminación del agua subterránea.

Bajo este hecho se consideró importante realizar este trabajo con el fin de dar información a las Juntas de Saneamiento, aguateras e instituciones estatales y privadas de la vulnerabilidad y los riesgos que se encontrarían expuesto el acuífero para garantizar la calidad de agua proveída a los usuarios.

Para preservar la calidad del agua es necesario realizar estudios sobre la vulnerabilidad y los riesgos de contaminación del agua subterránea. La vulnerabilidad estaría dada por las características intrínsecas de un acuífero, que lo hacen más o menos sensible a ser adversamente afectado por una carga contaminante (Foster & Hirata, 1991).

Existen diferentes metodologías para la cualificación y mapeo de la vulnerabilidad del agua subterránea, entre las que los más usados en América Latina y el Caribe son el DRASTIC, que es un modelo empírico desarrollado por Aller *et al.* (1987) y GOD desarrollado por Foster en 1987 (Kalaoum, 2016).

De acuerdo con Hirata (1994), método GOD se basa en los siguientes parámetros: **G**: (*Ground water occurrence*) el grado de Confinamiento del agua subterránea; **O**: (*overall aquifer class*) las características en términos litológicos y grado de consolidación, de los estratos por encima de la zona saturada y **D**: (*depth*) la profundidad del agua o del acuífero.

Los tres índices que se multiplican entre sí, resultan en uno final (diagrama de salida - output) que puede variar entre 1 (vulnerabilidad máxima) y 0 (mínima).

De acuerdo a Foster & Hirata (1991), el suelo cumple una función muy importante en el proceso de atenuación de contaminantes por la mayor cantidad de arcillas y materia orgánica, y una población bacteriana considerable contenida en ella, razón por la cual se consideró indexar el Factor S o textura de suelo en este trabajo y obtener la vulnerabilidad por el método GOD-S, Foster *et al.* (2002), y se hallará multiplicando los cuatro parámetros **G*O*D*S**.

Para Cardoso (2010), el riesgo de contaminación del agua subterránea depende de la relación de las características naturales de los estratos

que alejan el acuífero de la superficie terrestre (Vulnerabilidad a la contaminación) y de la carga contaminante.

Las fuentes de contaminación de aguas subterráneas son diversas, y se diferencian según el tipo de contaminante y la forma en que emiten dicha contaminación, de esta manera, Foster *et al.* (2001) citado en Hirata (2002), sugieren una clasificación de fuentes potencialmente contaminantes según el método **POSH** que considera:

El **Origen** de la actividad o del Contaminante (*Pollutant Origen*) y la **Carga Hidráulica** asociada (*Hydraulic Surchage*), inferida por la cantidad de agua utilizada o disponible. Estos autores hacen notar que es muy importante identificar aquellas actividades que generan una contaminación difusa y las que generan contaminación de tipo puntual. Esto es por la importancia que tiene su reconocimiento al momento de considerar las medidas de control (Hirata, 2002).

De esta manera el presente trabajo, pretende determinar los riesgos potenciales a la contaminación del acuífero en el área de la Cuenca Hidrográfica del arroyo Yaguarón analizando la vulnerabilidad del acuífero a la contaminación del acuífero en el área, utilizando el método GOD-S y determinar los niveles de cargas potenciales de contaminación del acuífero aplicando el método POSH para luego representar en mapas las zonas de vulnerabilidad y riesgos potenciales a la contaminación del agua subterránea en el área de la Cuenca Hidrográfica del arroyo Yaguarón.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

El área de estudio corresponde a la Cuenca Hidrográfica del arroyo Yaguarón englobando los Distritos de Yaguarón y Pirayú del Departamento de Paraguari; abarcando una superficie de 6.192 hectáreas con 10.154 habitantes aproximadamente, así como se muestra en la Figura 1.

La investigación se desarrolló con base en una metodología Mixta-No experimental, transeccional/correlacional, las muestras fueron los pozos de abastecimiento de agua potable, la textura del

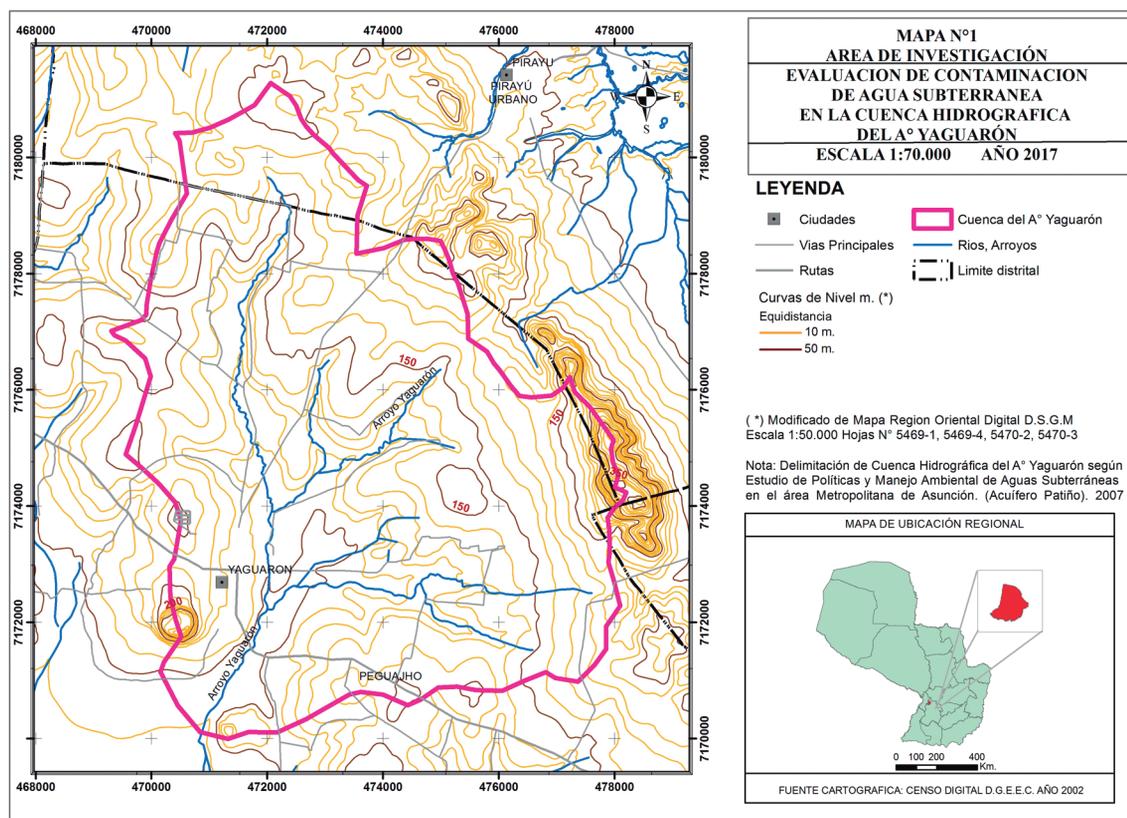


Figura 1. Mapa de Ubicación de la Cuenca Hidrográfica del Arroyo Yaguarón.

suelo y las fuentes de contaminación; el tipo de muestreo de suelo fue la intencional (Hernández *et al.*, 1998).

Esta metodología se desarrolló para establecer zonas prioritarias de protección del agua subterránea en función al mapeo de su riesgo a la contaminación. La cartografía base para el estudio se obtuvo de la Dirección del Servicio Geográfico Militar y la cartografía digital del Servicio Nacional de Saneamiento Ambiental. (2007). Esta metodología está compuesta, por el método GOD-S y el método POSH (Foster *et al.*, 2002).

Determinación de la Vulnerabilidad del acuífero mediante el método GOD-S

La evaluación de la vulnerabilidad del acuífero a la contaminación fue realizada conforme la metodología de indexación de parámetros GOD, Foster e Hirata, (1987), y la complementación con

el parámetro S (Foster *et al.* 2002) cuya sigla está conformada con las iniciales de los cuatro parámetros evaluados, como se describe a seguir:

El parámetro G, corresponde al tipo de ocurrencia del agua subterránea y varía en el intervalo de 0 a 1, y se obtuvieron de los perfiles litológicos de los pozos, en donde se describen la litología perforada, profundidad final, ubicación en coordenadas UTM, como otros datos disponibles principalmente en el Banco de Datos del Departamento de Recursos Hídricos dependiente del SENASA, las Juntas de Saneamientos y aguaterías privadas.

Para evaluar la litología de la zona no saturada o parámetro O, se utilizó la información de los perfiles estratigráficos de los 20 pozos ubicados en el área y utilizados para la evaluación del parámetro anterior, va de 0,4 a 1 y los clasifica en no consolidados (suelos residuales, sedimentos aluviales, arenas eólicas, arenas y gravas aluvia-

les y fluvio-glaciales y gravas coluviales), rocas porosas (arcillas, lutitas, limolitas, areniscas, tobas volcánicas, calizas blandas y calcarenitas) y rocas densas (rocas ígneas, metamórficas, lavas volcánicas, caliche y calizas karstificadas) Foster *et al.* (2002).

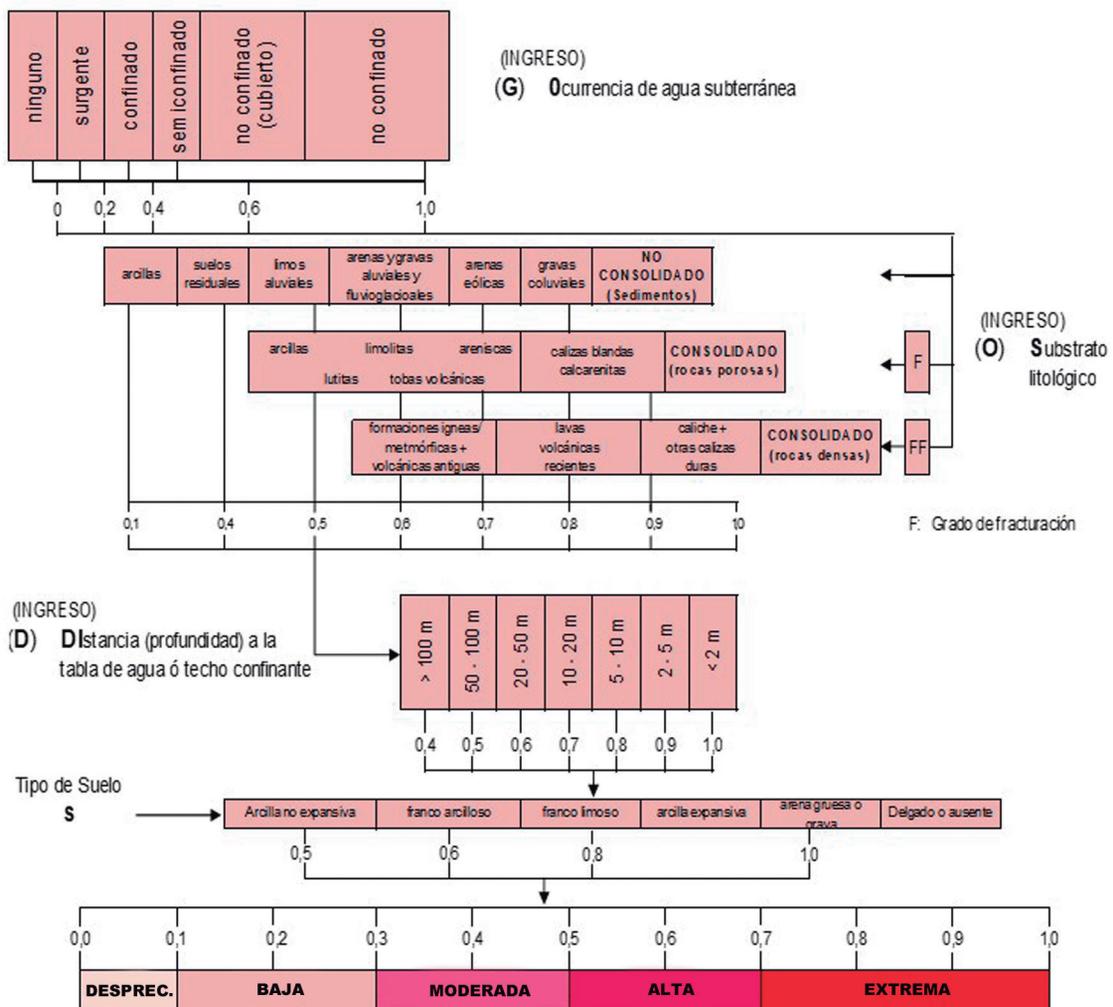
El parámetro D o distancia del agua presenta valores de 0,4 a 1 y corresponde a la variación de los acuíferos profundos a rasos respectivamente.

El parámetro S tiene en cuenta la forma de atenuación del contaminante y su eliminación de-

bido al contenido de materia orgánica y la textura del suelo que va de 0,5 a 1. La multiplicación de los cuatro parámetros obtenidos del análisis de las variables conforme a la ecuación 1 nos dio la vulnerabilidad del acuífero:

$$V=G*O*D*S$$

Dicho método permite clasificar a la vulnerabilidad en nula, despreciable, baja, media, alta y extrema, según la Figura 2 expresado en una escala de 0 a 1.



VULNERABILIDAD A LA CONTAMINACIÓN DE ACUÍFEROS (Índice GODS) Fuente: Adaptado de Foster *et al.* (2002).

Figura 2. Método GOD-S para la evaluación de la vulnerabilidad a la contaminación de acuíferos [Modificado de Foster *et al.* (2006), citado en Kalaum (2016)].

		Vulnerabilidad de Acuíferos		
		Bajo	Moderado	Alto
Carga Contaminante	Reducido	Bajo	Bajo	Moderado
	Intermedio	Moderado	Moderado	Alto
	Elevado	Alto	Alto	Alto



		Vulnerabilidad de Acuíferos		
		Bajo	Moderado	Alto
Carga Contaminante	Reducido	1	1	2
	Intermedio	2	2	3
	Elevado	3	3	3

Figura 3. Magnitud del riesgo potencial de Contaminación de aguas subterráneas que produce cada fuente.

Determinación de la Carga contaminante y el riesgo potencial de contaminación en la Cuenca Hidrográfica del Arroyo Yaguarón.

Se realizó el inventario de fuentes potencialmente contaminantes mediante la identificación, localización espacial y la caracterización sistemática de todas las fuentes asociadas con las diferentes actividades antropogénicas desarrolladas en el área de estudio, junto con la obtención de información sobre su evolución histórica donde fue apropiado y posible. Esta información sirvió de base para la evaluación de cuáles actividades tienen el mayor potencial de generación de cargas contaminantes peligrosas para el subsuelo.

El proceso de inventario fue hecho mediante el filtrado de información disponible en el Censo de Población y Viviendas del 2012, así mismo en las instituciones estatales como la Municipalidad de Yaguarón y Pirayú, también se recurrió en los estudios ambientales disponibles en la página web de la Secretaría del Ambiente. Además, se efectuaron verificaciones de campo para evaluar la veracidad de la información disponible y el georeferenciamiento de dichas actividades.

La caracterización de la carga contaminante se evaluó mediante el método POSH (*Pollutant Origin Surcharge Hydraulic*) creado por Foster & Hirata (1988) y revisado por Foster *et al.* (2002), traducido en la posibilidad de presencia de una sustancia contaminante del agua subterránea de acuerdo con el tipo de actividad y su sobrecarga hidráulica (*surcharge hydraulic*) que se estima sobre la base del uso del agua en la actividad

relacionada.

Teniendo en cuenta algunos datos de interés como densidad poblacional cobertura de tratamiento de residuos, estado del sistema de tratamiento aplicado, cantidad y tipo de productos químicos empleados, tipo de suelo, etc., este método permitió calificar las fuentes en este trabajo en Fuentes Tipo 3 o Elevado, Fuentes tipo 2 o moderado y Fuentes tipo 1 o Reducido. Una vez establecidos los niveles de generación de carga contaminante, se procedió a determinar el riesgo potencial generado para cada tipo de fuente. Para esto, se han relacionado mediante la superposición de los niveles de generación de carga contaminante, con la vulnerabilidad de las áreas en donde se ubica cada una de las Fuentes o Tipos de acuerdo a los resultados obtenidos con el método GOD-S. La relación de ambos factores se realizó de acuerdo a lo estipulado en la Figura 3.

Mapas de vulnerabilidad GOD-S

Los resultados obtenidos con el análisis de la vulnerabilidad de los acuíferos a la contaminación teniendo en cuenta los Factores G, O, D y S fueron representados en mapas a escala 1:70.000 con ayuda de la herramienta SIG. El método para interpretación de datos fue la interpolación IDW, (inverse distance weighted).

Mapas de zonas de riesgo potencial de contaminación

Primeramente se ubicaron las fuentes de contaminación sobre los mapas de Vulnerabilidad GOD-S

con ayuda de la herramienta SIG para obtener la magnitud de riesgo de cada tipo de fuente de contaminación y para delimitar las zonas de riesgo potencial a la contaminación se tuvo en cuenta las concentraciones espaciales de las Fuentes de contaminación en el área de investigación por km², es decir, más de dos fuentes de contaminación con magnitud de carga contaminante elevado en un km², generó zonas de riesgo alto. De esta manera también se procedió la delimitación de las zonas de riesgo moderado y bajo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ubicación de los pozos de abastecimiento de agua potable en el área de investigación.

Tabla 1. Pozos de abastecimiento de agua potable en el área de la cuenca del Arroyo Yaguarón (Fuente: Banco de datos de SENASA-Aguatería Privada).

N°	Localidad	Distrito	Departamento	X	Y
1	Curupayty	Yaguarón	Paraguari	472056	7170822
2	Itá Potrero	Yaguarón	Paraguari	469903	7177251
3	Guarapí	Yaguarón	Paraguari	474640	7171288
4	Guayaibity	Yaguarón	Paraguari	474030	7178059
5	Zaguazú	Yaguarón	Paraguari	470230	7176165
6	Tacuarindy - Guarapí	Yaguarón	Paraguari	475268	7173430
7	Caraungá	Yaguarón	Paraguari	470424	7173290
8	Pororo - Pirayú Calle	Yaguarón	Paraguari	474486	7176359
9	Caaguy Poti	Pirayú	Paraguari	470575	7179562
10	Yaguarón	Yaguarón	Paraguari	471689	7172891
11	Yaguarón	Yaguarón	Paraguari	471707	7173389
12	Yaguarón	Yaguarón	Paraguari	470716	7172586
13	Yaguarón	Yaguarón	Paraguari	470249	7172531
14	Centro de Salud	Yaguarón	Paraguari	470906	7172366
15	Arrua'í	Itá	Central	476375	7173550
16	Cerro León	Pirayú	Paraguari	478246	7172781
17	Iro de Mayo P1	Yaguarón	Paraguari	471547	7173874
18	Iro de Mayo P2	Yaguarón	Paraguari	471078	7173868
19	Cerro León	Pirayú	Paraguari	478300	7172900
20	Mbaritú	Yaguarón	Paraguari	469694	7174712

En la Tabla 1 se muestran los pozos que fueron analizados para realizar el trabajo de investigación, fueron estudiados 20 pozos de un total de 35 pozos inventariados. Las variables obtenidas fueron: Litología, nivel del agua, profundidad total en metros, coordenadas UTM X e Y.

Resultados de la aplicación del método GOD-S para la determinación de la vulnerabilidad en el área de investigación.

Se obtuvieron de las variables como tipo de Acuífero, tipo de litología perforada, profundidad del agua o nivel estático y los resultados del análisis textural del suelo.

Tabla 2. Vulnerabilidad por GOD.

N°	Localidad	Factor G	Factor O	Factor D	G*O*D	Vulnerabilidad GOD
1	Curupayty	1	0,7	1	0,7	Alta
2	Itá Potrero	0,6	0,7	0,6	0,252	Baja
3	Guarapí	0,6	0,7	0,6	0,252	Baja
4	Guayaibity	0,6	0,7	0,6	0,252	Baja
5	Zaguazú	0,6	0,7	0,6	0,252	Baja
6	Tacuarindy	1	0,7	0,8	0,56	Alta
7	Caraunguá	0,6	0,7	0,6	0,252	Baja
8	Pororo - Pirayú Calle	0,6	0,7	0,7	0,294	Baja
9	Caaguay Poti	0,6	0,7	0,6	0,252	Baja
10	Yaguarón	1	0,7	1	0,7	Alta
11	Yaguarón	1	0,7	1	0,7	Alta
12	Yaguarón	1	0,7	1	0,7	Alta
13	Yaguarón	1	0,7	1	0,7	Alta
14	Centro de Salud	0,6	0,7	0,7	0,294	Moderada
15	Arrua'i	0,6	0,7	0,7	0,294	Moderada
16	Cerro León	0,6	0,7	0,8	0,336	Moderada
17	1ro de Mayo P1	0,6	0,7	0,6	0,252	Baja
18	1ro de Mayo P2	0,6	0,7	0,6	0,252	Baja
19	Cerro León	0,6	0,7	0,7	0,294	Moderada
20	Mbaritú	0,4	0,7	1	0,196	Baja

Ocurrencia del agua subterránea (Factor G)

Los pozos en donde la zona no saturada es de poco espesor, con nivel estático de 0 a 7 metros de profundidad en este trabajo se consideró como acuífero no confinado (valor 1 para el parámetro G) y cuando la zona no saturada es de mayor espesor que el anterior y está cubierto por arcillas o areniscas arcillosas se consideró como acuífero no confinado cubierto (valor $G=0,6$) así como se puede observar en la Figura 4 G.

Evaluación del sustrato litológico (Factor O)

El área de investigación forma parte del Acuífero Patiño y está conformado por areniscas de la Formación Yaguarón así como se puede apreciar

las Figuras 4 O y 5.

Evaluación de la profundidad de las aguas subterráneas (factor D)

En la Tabla 2 se detallan los niveles estáticos en metros y el Factor D obtenido para cada pozo. En el área se presentan 4 rangos de profundidad de los siete establecidos en el método GOD-S. El primero corresponde a las profundidades menores a 2 metros y se tienen en la Compañía de Curupayty y en el área urbana del Distrito de Yaguarón, el siguiente rango de profundidad que va de los 5 a 10 metros y se ubica en las compañías de Tacuarindy-Guarapí del distrito de Yaguarón y en la compañía Cerro León del Distrito de Pirayú mientras que en la zona

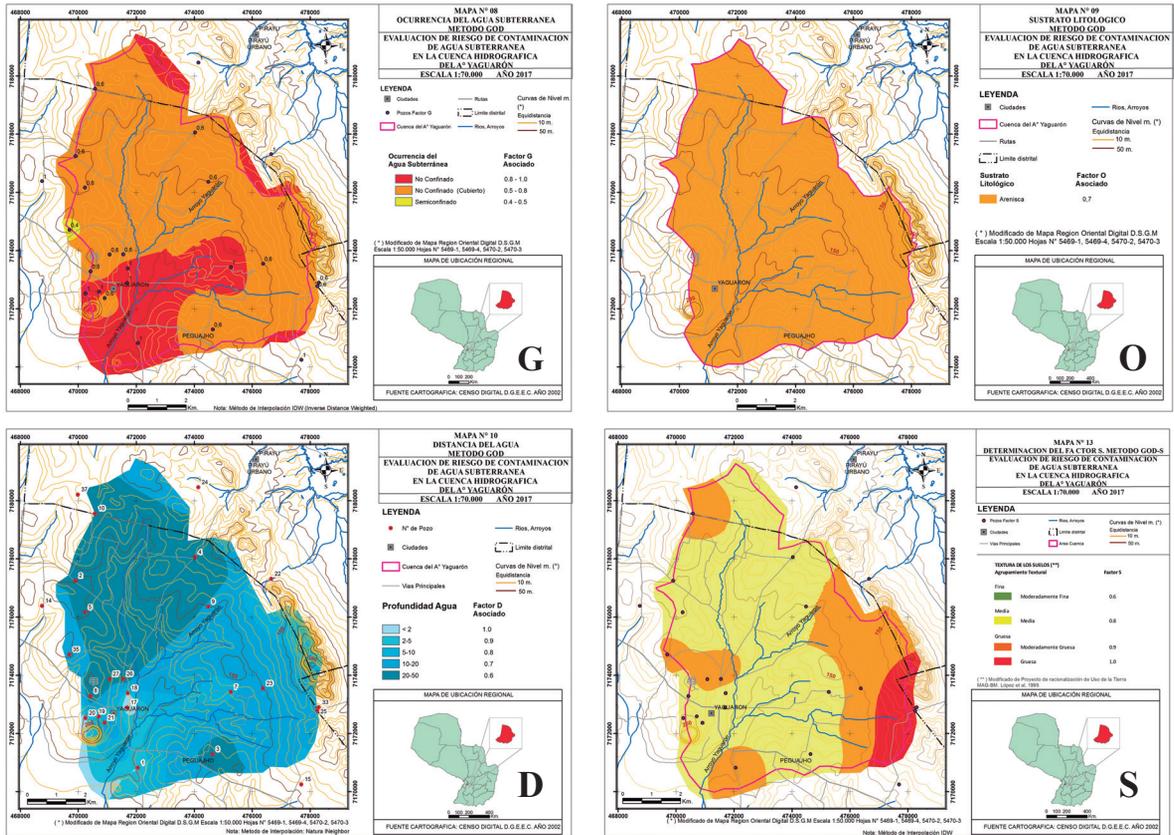


Figura 4. Mapas de Parámetros o Factores para la Determinación de la Vulnerabilidad por GOD-S. G) Factor G. O) Factor O. D) Factor D. S) Factor S.

Noroeste del área de investigación se encuentran las compañías con mayores profundidades del agua subterránea, como se puede observar en la Figura 4 D.

En la Tabla 2 se muestra el producto de los valores G, O y D, con el valor de vulnerabilidad

correspondiente para cada pozo. Durante el proceso de la evaluación, el factor más importante en la diferenciación de los niveles cualitativos de la vulnerabilidad, fue la profundidad de las aguas subterráneas.

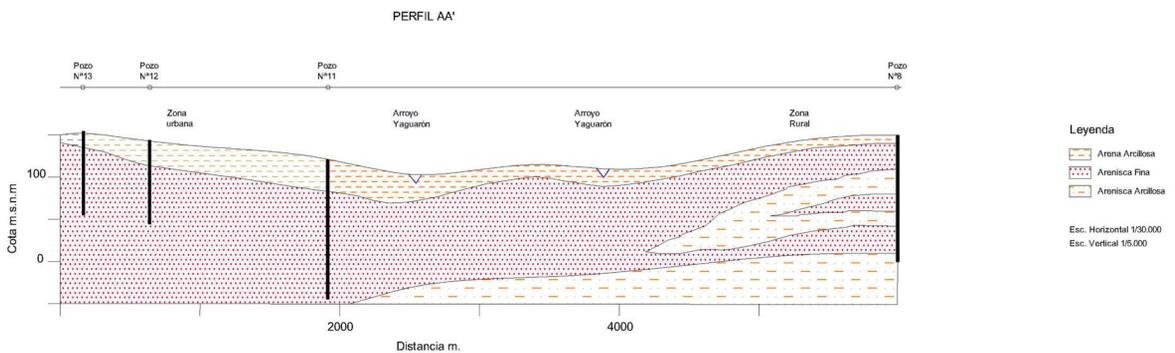


Figura 5. Perfil estratigráfico A.A'.

Tabla 3. Valores de Factor S en el área de la Cuenca Hidrográfica del Arroyo Yaguarón.

Localidad	Distrito	Valor Factor S	Agrupación textural
Cocuerepoty	Pirayú	0,9	Moderadamente Grueso
Zaguazú	Yaguarón	0,7	Medio
Mbaritú	Yaguarón	0,9	Moderadamente Grueso
Yaguarón Urb.	Yaguarón	0,7	Medio
Sambonini	Yaguarón	0,6	Moderadamente Fino
Guayaibity	Yaguarón	0,8	Medio
Tacuarindy	Yaguarón	0,7	Medio
Guarapí	Yaguarón	1	Grueso
Pororo	Yaguarón	0,8	Medio
Pirayú Calle	Yaguarón	0,8	Medio
Cerro Guy	Yaguarón	0,9	Moderadamente Grueso
Tacumbú	Yaguarón	0,9	Moderadamente Grueso
Zayas	Yaguarón	0,6	Moderadamente Fino
Kaaguy Poti	Pirayú	0,9	Moderadamente Grueso
Tuyucúa Cocué	Pirayú	0,8	Medio
Ykuá Kaú	Pirayú	0,8	Medio
Calle Poí	Yaguarón	0,9	Modernamente Grueso
Curupayty	Yaguarón	0,9	Moderadamente Grueso
Peguajho	Yaguarón	1	Grueso
Itapotrero	Yaguarón	0,6	Moderadamente Fino

Evaluación del Factor S.

Este Factor se ha determinado en base a las texturas de suelo presentes en el área de investigación y fueron analizadas en el laboratorio, a las cuales se le ha

asignado el puntaje correspondiente y agrupados a fin de obtener el puntaje final del Factor S de cada muestra (Tabla 3).

En la Figura 4 S se puede observar la distribución espacial de las distintas granulometrías encontradas en el área de estudio. Las compañías de Guarapí, Peguajho, Curupayty, Mbaritú, Kaaguy Poti, Cerro Guy, Tacumbú, Cocué Poti y Calle Poí obtuvieron el valor más alto de los asignados como Factor S, debido a la textura más gruesa en el área de estudio y representarían una menor protección para el acuífero.

Determinación de la vulnerabilidad de acuerdo al índice GOD-S

Para determinar la vulnerabilidad por el método GOD-S se realizó una multiplicación directa del Factor S con los valores resultantes de la vulnerabilidad GOD, de esta manera al incorporar el Factor S en la evaluación los resultados obtenidos difieren en gran medida. Esto lo demuestran los puntajes obtenidos por cada pozo como se puede apreciar en la Tabla 4.

Así prácticamente toda el área que de acuerdo al índice GOD fue de vulnerabilidad moderada a través del índice GOD-S pasa a ser de vulnerabilidad baja, esto se nota en el área noroeste de la Cuenca; por otro lado, se redujo el área de vulnerabilidad alta a moderada en la zona urbana del Distrito de Yaguarón como se puede observar en las Figuras 6A y 6B

Las zonas con vulnerabilidad alta a la contaminación corresponden a parte del área urbana del Distrito de Yaguarón y la compañía Curupayty, las demás compañías son de vulnerabilidad moderada a baja.

Las actividades desarrolladas en el área de investigación se clasifican en las siguientes: Desarrollo Urbano, Actividad Industrial y Actividad Agropecuaria que según su ocurrencia espacial y temporal se vuelven a clasificar en puntuales y difusas según el método POSH.

Fuentes potenciales de contaminación puntual

Las fuentes potenciales de contaminación puntuales

Tabla 4. Vulnerabilidad GOD-S.

N°	Localidad	G*O*D	Valor Factor S	G*O*D*S	Vulnerabilidad GOD-S
1	Curupayty	0,7	0,9	0,63	Alta
2	Itá Potrero	0,252	0,6	0,1512	Baja
3	Guarapí	0,252	0,7	0,1764	Baja
4	Guayaibity	0,252	0,8	0,2016	Baja
5	Zaguazú	0,252	0,7	0,1764	Baja
6	Tacuarindy - Guarapí	0,56	0,7	0,392	Moderada
7	Caraunguá	0,252	0,7	0,1764	Baja
8	Pororo - Pirayú Calle	0,294	0,8	0,2352	Baja
9	Caaguy Poti	0,252	0,9	0,2268	Baja
10	Yaguarón	0,7	0,7	0,49	Moderada
11	Yaguarón	0,7	0,7	0,49	Moderada
12	Yaguarón	0,7	0,7	0,49	Moderada
13	Yaguarón	0,7	0,7	0,49	Moderada
14	Centro de Salud	0,294	0,7	0,2058	Baja
15	Arrua´i	0,294	0,9	0,2646	Baja
16	Cerro León	0,336	1	0,336	Moderada
17	1ro de Mayo P1	0,252	0,9	0,2268	Baja
18	1ro de Mayo P2	0,252	0,9	0,2268	Baja
19	Cerro León	0,294	1	0,294	Moderada
20	Mbaritú	0,196	0,9	0,1764	Baja

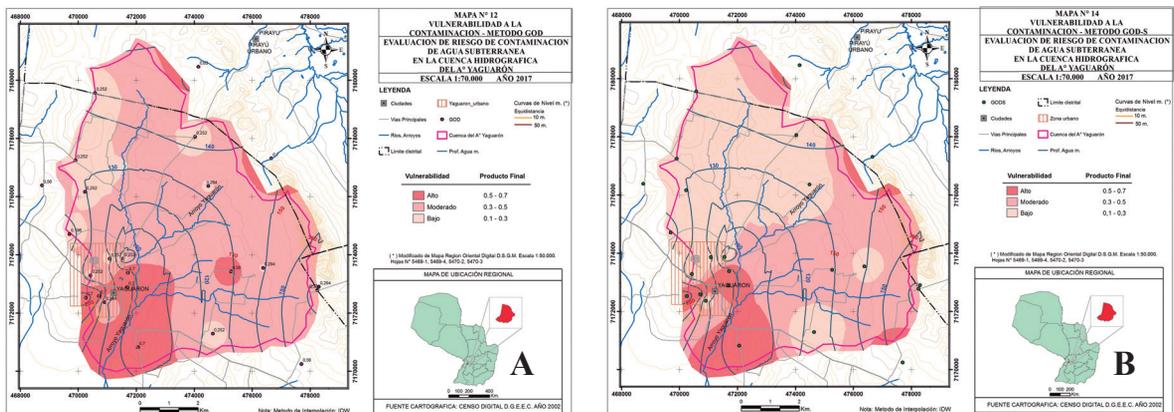


Figura 6. Mapas de Vulnerabilidades. A) Vulnerabilidad por GOD. B) Vulnerabilidad por GOD-S.

se clasificaron como se puede ver en la Tabla 5. El inventario arrojó un total de 213 fuentes potenciales puntuales de contaminación, distribuidas en toda el área de estudio según se detalla a continuación:

Fuente Tipo 3: fueron ubicadas y georreferenciadas 44 actividades de este tipo, manipulan grandes volúmenes de hidrocarburos potencialmente contaminantes almacenados en tanques enterrados que no permiten una inspección visual de fugas. Este tipo de Fuente puede contaminar al acuífero con tricloroelileno, tetracloroetileno, otros hidrocarburos halogenados, metales pesados, fenoles y cianuro, benceno, hidrocarburos aromáticos y grasas que

podrían contaminar el suelo y subsuelo hasta llegar al acuífero.

Las curtidurías están ubicadas muy cerca del cauce del Arroyo Yaguarón y en una de ellas se pudo constatar que implementa las lagunas de efluentes como tratamiento primario de los residuos líquidos. Cabe mencionar que estas lagunas no reciben un mantenimiento sistemático, y se encuentran sin impermeabilizar, situación que contribuye a la infiltración de los efluentes hacia el subsuelo y con ello la posibilidad de contaminación de los cuerpos de agua subterráneos. En el vertedero municipal la disposición de residuos se realiza principalmente

Tabla 5. Clasificación de Fuentes Puntuales de contaminación.

Nivel de Carga Contaminante	Fuente Potencial de Contaminación
Elevado	TIPO 3 3.A. Estación de Servicio 3. B. Talleres Mecánicos 3.C. Curtiembres, fábrica de cuero 3.Ca Matadería 3. D. Procesamiento de Metal (Metalúrgica, Herrería, Tornería, fábrica de portones y sillones) 3. E. Vertedero 3.F Aceitera
Moderado	TIPO 2 2. A. Lavaderos de autos 2. B. Peluquerías
Reducido	TIPO 1 1.A. Carpinterías 1.B. Balnearios 1. C. Supermercados 1. D. Construcción 1. E. Olerías 1. F. Fábricas (arroz, calzados, ropas) 1. G. Cementerios 1.H. Centros Médicos 1.I. Hotel/Motel

sobre suelos de textura Gruesa a Modernamente Gruesa, los cuales se caracterizan por buen drenaje interno y externo, que pueden favorecer la infiltración de los lixiviados derivados de su descomposición, tanto más si se tiene en cuenta que en el año 2012 la precipitación real acumulada fue de más de 1000 mm/a. Toda esta situación contribuye a la contaminación del agua subterránea.

Fuente Tipo 2 o moderado: fueron identificadas y ubicadas en el área de investigación 15 actividades con nivel de generación potencial de contaminación moderado debido a que vierten directamente sus desechos líquidos al suelo y contienen sustancias nitrogenadas, fenoles, hidrocarburos halogenados y aromáticos, sales, asimismo utilizan sustancias, tóxicas, corrosivas e inflamables, con compuestos como los cloruros, compuestos orgánicos volátiles, metales pesados, fenoles y otros. Otra razón importante por la que se le consideró como fuente tipo 2 es porque los residuos líquidos son depositados en pozos ciegos o directamente al suelo.

Fuente Tipo 1 o reducido: se han encontrado 144 fuentes potenciales de contaminación con nivel de carga contaminante reducido, de los cuales el más abundante con el 61% es la actividad dedicada a la olería o fábrica de ladrillo. En este apartado se le incluye a las olerías como una actividad que facilita a la contaminación del acuífero debido a la extracción de la capa protectora o suelo arcilloso. Las fábricas de ropas, calzados, se les consideraron como carga contaminante reducida por ser industrias que no generan cargas contaminantes capaces de afectar al suelo o al subsuelo.

Las Fuentes tipo 3, 2 y 1 fueron ubicados en el mapa de Vulnerabilidad a la contaminación por el método GOD-S a fin de obtener los riesgos potenciales de contaminación para cada tipo de fuente. así como se observan en las Figuras 7 A, B y C respectivamente.

Fuente de Contaminación Difusa

Corresponden a Áreas residenciales urbanas y rurales sin servicio de alcantarillado y la actividad

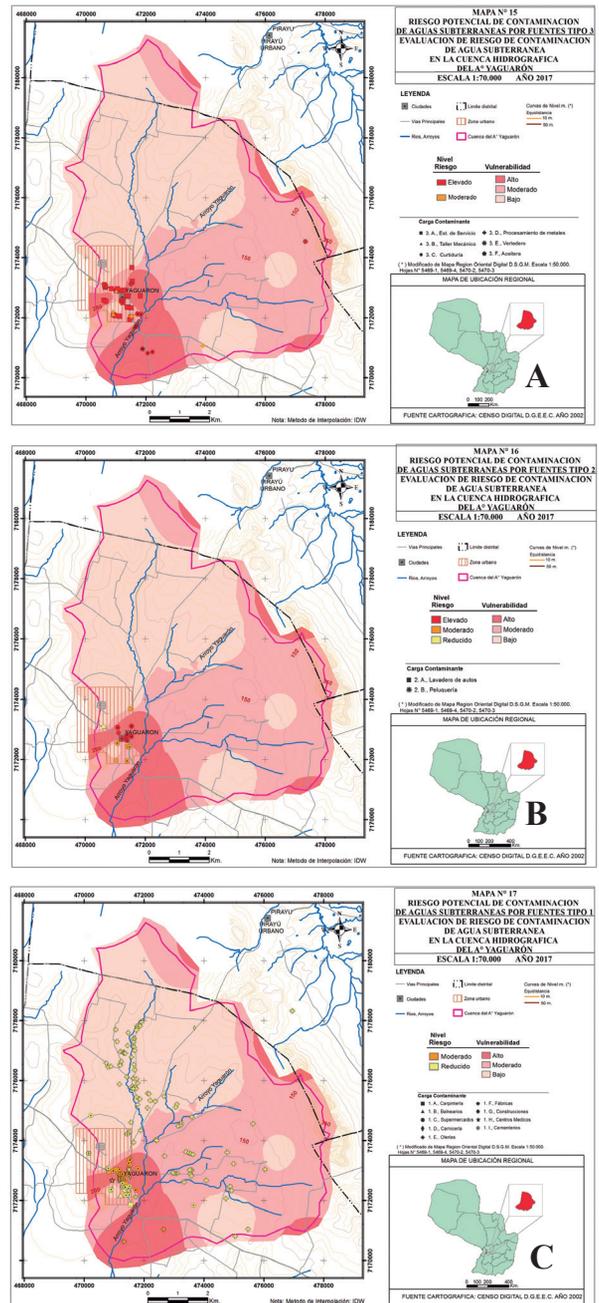


Figura 7. Mapas con Riesgo Potencial de Contaminación según Tipos de Fuente. A) Fuente tipo 3. B) Fuente tipo 2. C) Fuente tipo 1.

agropecuaria. En el área de investigación no se cuenta con alcantarillado sanitario y la forma más común de eliminar sus desechos líquidos es a través de pozo ciego. Tales sistemas funcionan por la

Tabla 6. Generación potencial de carga contaminante debido al saneamiento in situ en el área de investigación.

Área	Población del área de investigación	Superficie total (ha)	Densidad (hab/ha)	Cobertura de alcantarillado %	Carga Contaminante
Urbana	498.13		13	0	Moderado
Rural	5692		4	0	Bajo
Total:	10154	6192	1,64	0	Moderado

percolación del efluente líquido hacia el subsuelo, así como se puede observar en la Tabla 6.

Los tipos de contaminantes comúnmente asociados con el saneamiento in situ son los componentes del nitrógeno (inicialmente en la forma amonio, pero normalmente oxidado a nitrato), contaminantes microbiológicos (bacterias patógenas, virus y protozoarios) y en algunos casos

comunidades de sustancias químicas orgánicas sintéticas. Los niveles de riesgo del saneamiento in situ en el área de investigación van del moderado y bajo, el índice moderado se concentra en el área urbana del Distrito de Yaguarón, así como se muestra en la Figura 8A.

Actividad agropecuaria

Para esta investigación el nivel de carga potencial de contaminación se realizó de acuerdo al método POSH, este tipo de actividad puede generar carga contaminante como nitratos, amonio, pesticidas, organismos fecales. Se tuvo en cuenta que el área se realiza la rotación de cultivos tradicionales, pastoreo extensivo en cuanto a la ganadería, sistema de granjas ecológicas en suelos que corresponden a la clasificación de tierras agrícolas y pecuarias como se observa en la Tabla 7. Los resultados de nivel de riesgo potencial a la contaminación fueron representados en la Figura 8B.

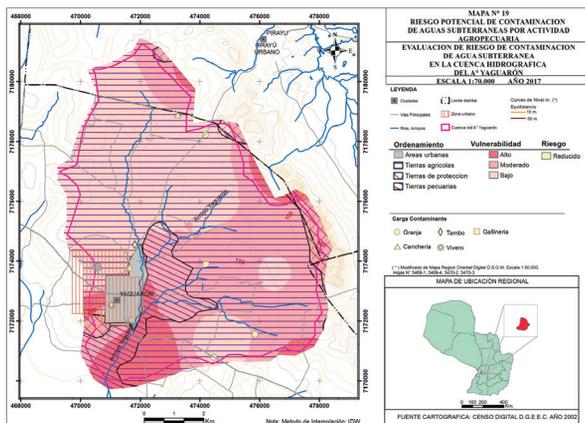
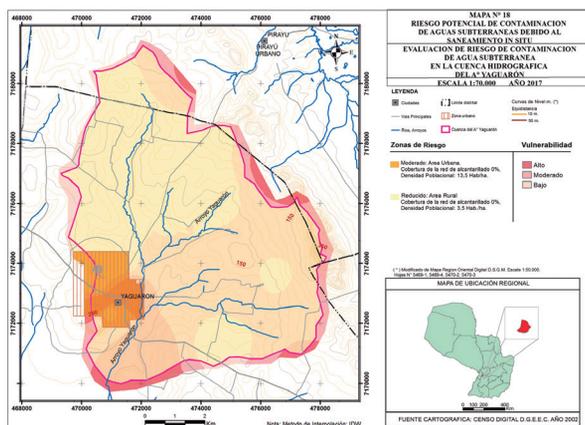


Figura 8. Nivel de riesgo debido al saneamiento in situ y la actividad Agropecuaria. (A: Saneamiento in Situ; B: Actividad agropecuaria).

Tabla 7. Actividades Georreferenciadas en el área de investigación.

N°	Nombre	Ubicación		Carga Contaminante
		X	Y	
1	Granja	475854	7171560	reducido
2	Granja	474471	7170789	reducido
3	Chanchería	473264	7178896	moderado
4	Gallinería	474217	7173882	moderado
5	Tambo	471824	7174547	reducido
6	Granja	474195	7178228	reducido
7	Vivero	471041	7172532	reducido
8	Granja	471615	7173758	reducido

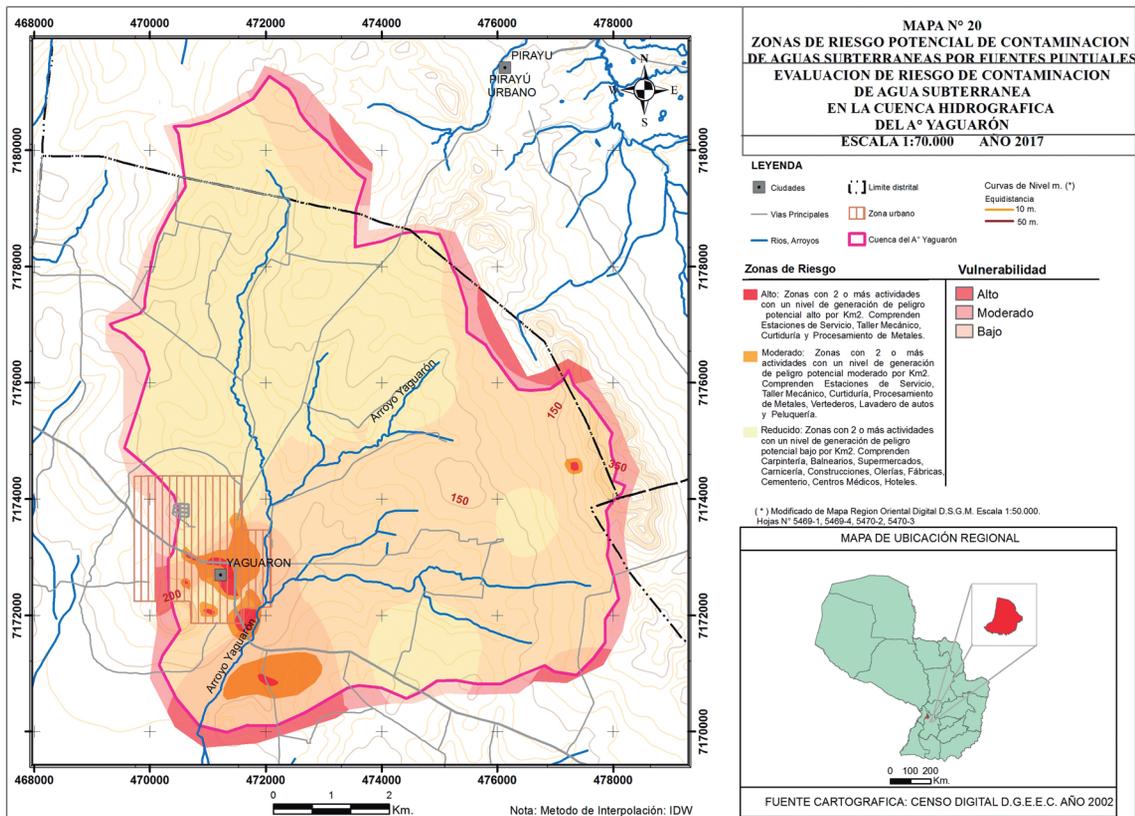


Figura 9. Zonas de Riesgos potenciales a la contaminación por Fuentes Puntuales.

Zonas de Riesgo Potencial de Fuentes puntuales en el área de investigación

En el área de investigación se identificaron y ubicaron un total de 49 Fuentes potenciales de contaminación con nivel de riesgo alto. Para zonificar las áreas de riesgo potencial de contaminación fueron superpuestos los mapas de riesgo Potencial de contaminación por fuentes Tipo 1, 2 y 3 y cuyo resultado fue representado en la Figura 9.

Las zonas de riesgo potencial de contaminación de agua subterránea por Fuentes Puntuales se representan con color rojo, naranja y amarillo y van de altas, moderadas y bajas respectivamente. Las zonas con riesgo potencial de contaminación alto se encuentran en áreas de vulnerabilidad alta con dos o más actividades con un nivel de riesgo de contaminación alto por km², corresponden a las estaciones de servicio, curtidurías, talleres mecánicos y vertedero. Las aguas subterráneas pueden ser afectadas

por hidrocarburos aromáticos, fenoles, cianuros, benceno, metales, cargas orgánicas y salinas.

Zonas de riesgo potencial de contaminación de aguas subterráneas por fuentes potenciales difusas

Se obtuvo el mapa de zonas de riesgo potencial de contaminación por fuentes difusas superponiendo los dos mapas de riesgo potencial de contaminación por saneamiento in situ y actividad agropecuaria, así como se puede ver en la Figura 10.

Las zonas de riesgo resultantes son altas, moderadas y bajas de color rojo, naranja y amarillo respectivamente. Las zonas de riesgo altas es consecuencia del nivel de la carga contaminante moderado del saneamiento in situ y la vulnerabilidad alta, en cambio las zonas de riesgo bajo es a consecuencia del saneamiento in situ y el nivel de carga contaminante bajo de las actividades agrope-

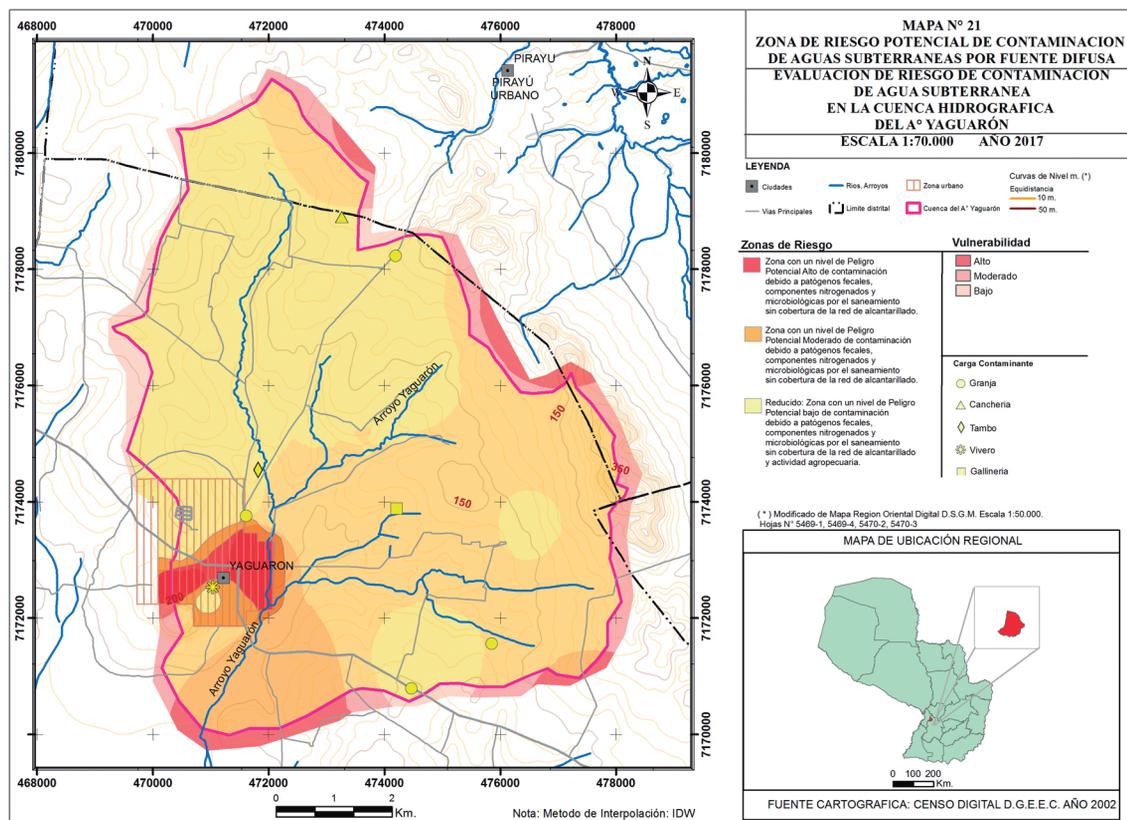


Figura 10. Zonas de Riesgos potenciales de contaminación por fuentes difusas.

cuarias con vulnerabilidades del área baja.

De esta manera se obtuvieron zonas de riesgo potencial de contaminación alto en el área urbana del distrito de Yaguarón y en el área rural zonas de riesgo bajo. En estas zonas el agua subterránea podría estar contaminadas con carga orgánica nutriente, patógenos fecales, componentes nitrogenados, cloruros.

Zonas de con riesgo potencial de contaminación para las aguas subterráneas en el área de la Cuenca Hidrográfica del arroyo Yaguarón.

Las zonas de riesgo potencial a la contaminación final se obtuvieron superponiendo los mapas de zonas de riesgo potencial de contaminación por fuentes puntuales y difusas, así como se observa en la Figura 11.

En el área urbana del distrito de Yaguarón, se encuentran las zonas con riesgo potencial de conta-

minación alto y moderado debido a la concentración de actividades con un nivel de riesgo potencial de contaminación alto hacia las aguas subterráneas, en áreas con una superficie inferior al km² y la cobertura de la red de alcantarillado nulo, razón por la que las aguas subterráneas pueden ser afectadas por hidrocarburos aromáticos, fenoles, cianuro, benceno, metales y patógenos fecales.

En el área rural del área de investigación las zonas de riesgo son en su mayoría baja, exceptuando el área en donde se encuentra el vertedero municipal con un nivel de riesgo potencial de contaminación alto a moderado, esto se debe a la textura de suelo gruesa a moderadamente gruesa, la manera de deposición de los residuos ya que no se realiza la clasificación, lo que aumenta la probabilidad de infiltración de contaminantes al agua subterránea.

En la compañía Curupayty también se encuentran zonas de riesgo alto a moderado por la ubica-

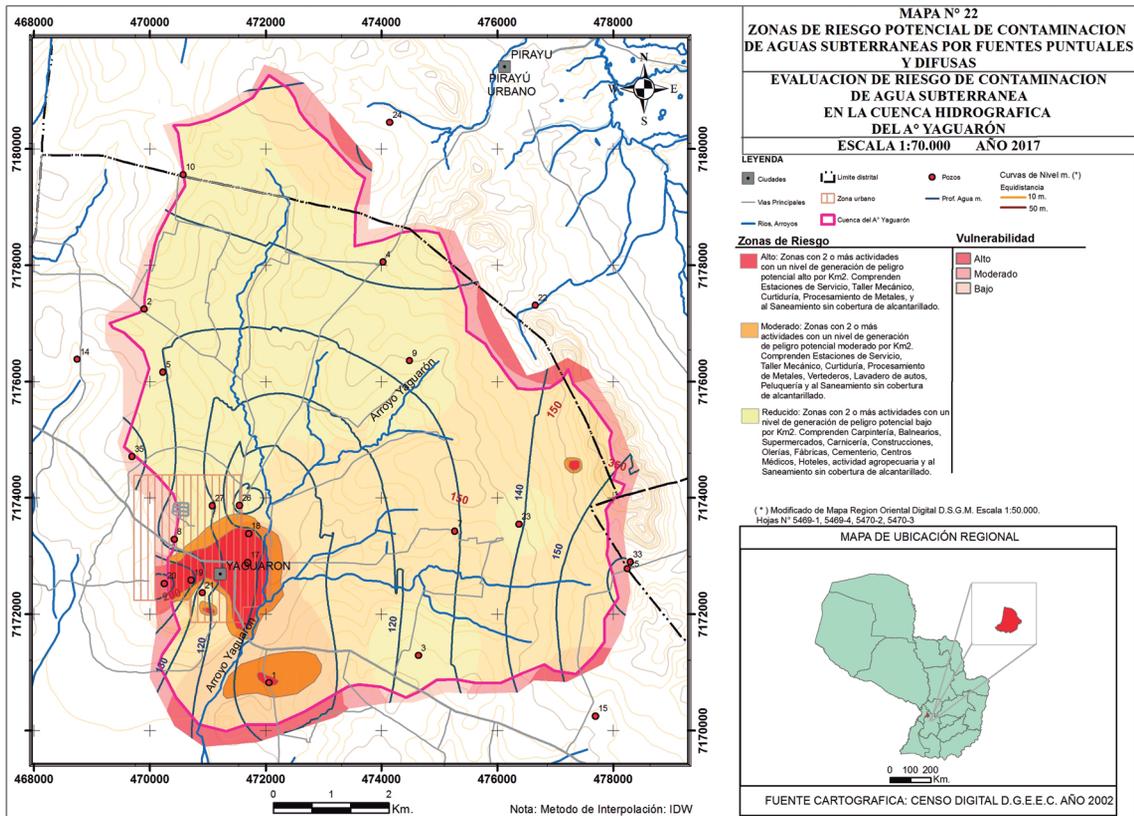


Figura 11. Zonas de Riesgos potenciales por fuentes puntuales y Difusas.

ción de zonas de riesgo potencial de contaminación por fuentes Tipo 2 y 3 como las curtidurías y la fábrica de aceite, las aguas subterráneas pueden ser afectadas por cargas orgánicas nitrogenados, cianuro, benceno, metales y patógenos fecales. Cabe destacar que existen fuentes potenciales de contaminación que están muy próximos a la red hídrica y a los pozos de abastecimiento de agua potable.

Esto puede contribuir al deterioro de la calidad de las aguas subterráneas en este sector hidrogeológico que se explotan con varios fines, destacándose el más importante, el suministro de agua para consumo humano.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos con la aplicación del método GOD y luego con la indexación del Factor S, para aplicar el método GOD-S, indican que el Acuífero Patiño presenta un nivel alto de vulnera-

bilidad a la contaminación en el área urbana del distrito de Yaguarón y en la compañía Curupaty, disminuyendo a un nivel moderado a bajo, hacia las demás compañías del área de investigación. Los factores que influyeron en el nivel de vulnerabilidad son la profundidad del agua subterránea y la textura de suelo.

En el área de la Cuenca Hidrográfica del arroyo Yaguarón se ubican y funcionan diversas actividades que generan distintos niveles de riesgos potenciales a la contaminación hacia las aguas subterráneas producto de la localización de ellas en áreas vulnerables de la Cuenca, y a sus niveles de generación de carga contaminante. De estas actividades, las de alto riesgo corresponden a las estaciones de servicio, curtidurías, talleres mecánicos, vertedero y al saneamiento sin cobertura de alcantarillado.

Las zonas de riesgo potencial de contaminación

alto se encuentran en el área urbana del Distrito de Yaguarón., compañía Curupayty, y Pirayú Calle coincidiendo en áreas con niveles de vulnerabilidad alta de contaminación. Ante lo expuesto se comprueba que en el área de investigación existen zonas de riesgos altos a la contaminación del acuífero debido a la localización de actividades generadoras de cargas contaminantes elevadas en zonas de alta vulnerabilidad

AGRADECIMIENTOS

A Dios todo poderoso, por guiarme por el camino del éxito. A toda mi familia; mis padres, esposo, hija, hermanos Lilian y Ever y sobrinas por ser mi soporte en los momentos de dificultades y alegrías. A los profesores Dra. Ana María Castillo, MSc. Viviana Díaz Escobar, MSc. Narciso Cubas, y MSc. Higinio Moreno por sus valiosos aportes y críticas. Al Lic. Joel Cabrera por la ayuda valiosa para la realización de los mapas.

LITERATURA CITADA

- Aller, L., Lehr, J. H., Petty, R. & Bennett, T. (1987). *DRASTIC: a standardized system to evaluate groundwater pollution potential using hydrogeologic settings*. National Water Well Association, Worthington, Ohio, United States of America.
- Báez, L., Villalba, C. & Nogues J.P. (2014). *Mapeo de la Vulnerabilidad y Riesgo de Contaminación del Agua Subterránea del Gran Asunción*. Disponible en: [http://www.estudiopatino.pol.una.py/descargas/Informe%20Fin al%20Politecnica%20I NV20.pdf](http://www.estudiopatino.pol.una.py/descargas/Informe%20Fin%20Politecnica%20I%20NV20.pdf).
- Cardoso, L. V. R. Q. (2010). *Estudo Comparativo dos Métodos Drastic e God na Avaliação da Vulnerabilidade das Águas Subterrâneas à Poluição da Bacia Hidrográfica do Rio Cabril-Vila Real*. Tesis de Maestría.
- DGEEC (2002). *Censo 2002*. Asunción, Paraguay: Dirección General de Estadística, Encuesta y Censo. Disponible en: <https://www.dgeec.gov.py>
- DGEEC (2012). *Anuario Estadístico del Paraguay*. Asunción, Paraguay: Dirección General de Estadística, Encuesta y Censo. Disponible en: <https://www.dgeec.gov.py>
- Dirección del Servicio Geográfico Militar (2007). *Mapa de la Región Oriental Digital*. 1:50.000. Hojas 5469-1, 5470-2 y 5470-3.
- Foster, S; Ventura, M. & Hirata, R. (1987). *Contaminación de las aguas subterráneas, un enfoque ejecutivo en relación con el suministro de agua potable*. Perú: Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS), Organización Mundial de la Salud (OMS), Organización Panamericana de la Salud (OPS). 42 p.
- Foster, S. & Hirata, R. (1991). *Determinación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas, una metodología basada en datos existentes*. Centro Panamericano de Ingeniería.
- Foster S, Garduño H. & Bengoechea V. (2002). *El uso de agua subterránea en Gran Asunción: problemas actuales y regulación propuesta*. Disponible en: <http://www.geologiadelparaguay.com/Uso-del-Agua-Gran-Asuncion.pdf>.
- Hernandez Sampieri, R., Fernandez Collado, C. & Bartista Lucio, P. (1998). *Metodología de la investigación*. México: Editorial Mc Graw Hill, 15-40
- Hirata, R. (1994). *Fundamentos e estrategias de protección y control de la calidad de las aguas subterráneas: estudio de casos en el Estado de San Pablo*. Tesis Doctoral
- Hirata, R. (2002). *Carga Contaminante y Peligros a las Aguas Subterráneas*. *Revista Latino-Americana de Hidrogeología*.
- Kalaoum, J. (2016). *Avaliação da vulnerabilidade de contaminação do sistema de Aquíferos do Município de Queimados-RJ*. Tesis de Maestría.

MODELADO MECÁNO-CUÁNTICO COMPUTACIONAL DEL ESTADO ELECTRÓNICO BÁSICO PARA LA REACCIÓN DEL TRANS-2-BUTENOATO DE ETILO CON CLORO ATÓMICO

QUANTUM MECHANICAL COMPUTER MODELING OF THE REACTION FOR TRANS-2-BUTENOATE WITH ATOMIC CHLORINE ON THE GROUND ELECTRONIC STATE

ROLVIDEER JAVIER GONZÁLEZ HERRERA¹ & JUAN DE DIOS GARRIDO ARRATE²

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay. Email: rolvideer@hotmail.com

²Universidad Federal de Integración Latinoamericana, Foz de Iguazú, Brasil. Email: garrido.jd@gmail.com

Resumen: Se han investigado en forma teórica los rotámeros estables del trans-2-butenato de etilo, como así también los radicales formados de la abstracción de hidrógenos y adición del cloro en su estado electrónico fundamental, en fase gaseosa y en condiciones normales de presión y temperatura. Se utilizó el método del funcional de la densidad (DFT), con el funcional híbrido B3LYP y base de Dunning aug-cc-pVTZ, incorporados en el paquete profesional Gaussian 03. Se reportan por primera vez los parámetros estructurales de cuatro conformeros estables de este compuesto orgánico volátil (COV). Se han identificado siete radicales estables en la reacción primaria con átomos de cloro dentro de los cuales se ha encontrado un orden energético, que permite llegar a conclusiones sobre aquellos con mayor influencia en los procesos químicos atmosféricos.

Palabras claves: *trans-2-butenato de etilo, conformeros, DFT, estudio teórico.*

Abstract: The stable rotamers of ethyl trans-2-butenate have been theoretically investigated, as well as the radicals formed from the abstraction of hydrogens and the addition of chlorine in its fundamental electronic state, in gas phase and under normal pressure conditions and temperature. The density functional method (DFT) was used, with the functional hybrid B3LYP and Dunning base aug-cc-pVTZ, incorporated in the Gaussian 03 professional package. The structural parameters of four stable conformers of this are reported for the first time Volatile organic compound (VOC). Seven stable radicals have been identified in the primary reaction with chlorine atoms and allow establishing an energy order, in order to reach conclusions about those with greater influence on atmospheric chemical processes.

Key words: *ethyl trans-2-butenate, conformers, DFT, theoretical study.*

INTRODUCCIÓN

Gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles (COVs) son emitidos a la atmósfera como contaminantes primarios, tanto a partir de un amplio número de fuentes antropogénicas, como en los casos de los ésteres y compuestos aromáticos, como de fuentes biogénicas, como ocurre con los terpenos (Helmig et al., 1989; Colomer et al., 2013; Oliveira y Pfeiter., 2013). Los estudios dedicados a las reacciones de estos compuestos con los distintos oxidantes atmosféricos, indican que la principal vía de degradación es la reacción con radicales OH (Atkinson, 2000). Sin embargo, la degradación de ésteres por átomos de Cl, es capaz

de competir con la oxidación iniciada por radicales OH en aquellas zonas donde la concentración de átomos de Cl es significativamente mayor que la concentración promedio global, tal como podría ocurrir en zonas costeras y algunas regiones industriales, especialmente por las mañanas (Blanco et al., 2015).

Los ésteres, se utilizan ampliamente en las industrias como disolventes, en la fabricación de aromatizantes y perfumes, sumándose a lo producido naturalmente por la vegetación (Helmig et al., 1989). Otra contribución a la presencia de ésteres en la atmósfera es la degradación de éteres (Japar et al., 1990; Smith et al., 1991).

El éster denominado trans-2-butenato de etilo ($C_6H_{10}O_2$) ha sido reconocido como un sistema de interés, especialmente por su posible reacción con átomos de cloro. Teruel *et al.* (2012) determinaron experimentalmente la constante de velocidad de reacción de esta especie con átomos de cloro e indicaron en su trabajo que, hasta esa fecha, no existían registros en la literatura para su comparación. Por otro lado Sun *et al.* (2016), en un estudio teórico al nivel de cálculo M06-2X/6-311++G(d,p)//M06-2X/6-311++G(3df,2p), reportan la constante de velocidad de reacción del $C_6H_{10}O_2$ con el radical hidroxilo y algunos parámetros geométricos del estado electrónico fundamental de la molécula utilizada, sin informar sobre un estudio conformacional previo. Una discusión más detallada de este trabajo será presentada en el epígrafe de Resultados y Discusión.

No hemos encontrado en la literatura especializada un estudio teórico detallado sobre los diferentes isómeros del $C_6H_{10}O_2$ y de los radicales que se forman al reaccionar este COV con átomos de Cl. Este hecho, junto a la escasa información referente a este COV, motiva el presente estudio teórico que tiene el objetivo de describir los isómeros de este COV y su posible reacción con átomos de cloro, incluyendo el estudio conformacional de los radicales formados en esas reacciones. A lo largo del estudio nos hemos mantenido siempre en el estado electrónico básico del $C_6H_{10}O_2$.

MATERIALES Y MÉTODOS

La investigación se desarrolló al nivel de la teoría DFT, con el funcional híbrido B3LYP (Becke, 1997; Lee, Yang & Parr, 1988) y bases de Pople (Pople *et al.*, 1987) y Dunning (Dunning, 1971), según se describe más adelante. Todos los cálculos se llevaron a cabo utilizando el paquete de programas Gaussian 03 (Frisch *et al.*, 2003) con el auxilio del visualizador gráfico Gauss View 4.1.

Inicialmente se realizó un estudio de los rotámeros del $C_6H_{10}O_2$ utilizando la rutina SCAN implementada en el Gaussian 03. Para esto se

utilizaron 72 rotaciones de 5° de todos los grupos moleculares de la molécula unidos por enlaces simples, excepto aquellos que solo involucran carbono e hidrógeno. El rotámero de menor energía, que llamamos R1, fue utilizado para realizar el estudio de las reacciones químicas consideradas en el trabajo y la optimización de las estructuras de los radicales asociados.

Para realizar las optimizaciones de geometría se siguió la metodología de, inicialmente, aplicar la base de Pople 3-21*g++ (B3LYP//3-21*g++) para luego, a partir de la geometría optimizada obtenida, volver a minimizar con la base de Dunning aug-cc-pVTZ (B3LYP//aug-cc-pVTZ). En todos los casos se realizaron los cálculos de las frecuencias armónicas y las energías del punto cero de las estructuras estudiadas utilizando la rutina frequency del Gaussian 03.

Para realizar la corrección a base infinita (CBS, siglas en inglés) se optó por utilizar un método potencial y otro exponencial recomendados en la literatura (Rodríguez-Linares, *et al.*, 2015; Sancho, 2001). Para el método potencial se utilizó el método de dos parámetros propuesto por Helgaker y colaboradores (1997), que utiliza la relación:

$$E_X = E_\infty + BX^{-3}, \quad (1)$$

y para la aproximación exponencial el método de tres parámetros propuesto por Peterson y colaboradores (1994), que utiliza la relación:

$$E_X = E_\infty + Ae^{-(X-1)} + Be^{-(X-1)^2}. \quad (2)$$

Estas ecuaciones ya están incorporadas en la calculadora desarrollada por Vasilyev (2017), con la cual se obtuvieron las energías extrapoladas al límite de base completa.

Partiendo de las geometrías optimizadas al nivel de teoría B3LYP/aug-cc-pVTZ, se realizaron los cálculos puntuales de energía necesarios para la corrección a base infinita con las bases aug-cc-pVnZ (n = D y Q).

En el trabajo se investigan dos tipos de reacciones de los átomos de Cl con el COV:

a) la abstracción de átomos de hidrógeno del COV por el átomo de cloro según la reacción

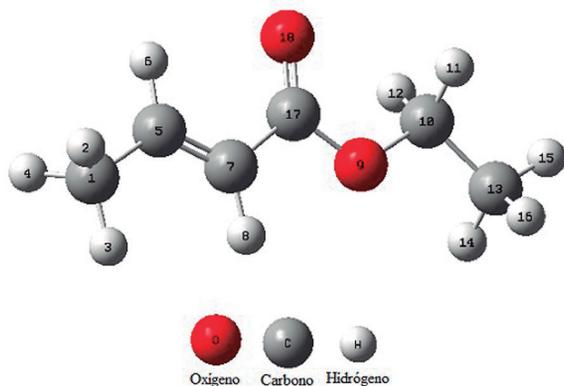
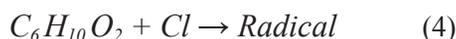


Figura 1. Conformación espacial optimizada al nivel B3LYP/ aug-cc-pVTZ del rotámero R1.



b) la adición del átomo de cloro al doble enlace del COV siguiendo la reacción



Para el estudio de las reacciones anteriormente indicadas se utilizó el conformero más estable encontrado en la investigación de los rotámeros del COV. Todos los radicales encontrados fueron optimizados y determinadas sus frecuencias como fue explicado anteriormente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio de rotámeros del trans-2-butenoato de etilo

En la figura N° 1, se puede observar la conformación espacial adoptada por el conformero inicial optimizado R1 del trans-2-butenoato de etilo.

Los carbonos y oxígenos que conforman la molécula subyacen todos en un solo plano, según se puede observar en la figura N° 2, y puede ser corroborado por los parámetros geométricos detallados más adelante.

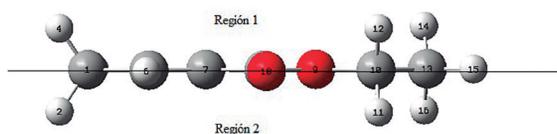


Figura 2. Vista lateral del rotámero R1.

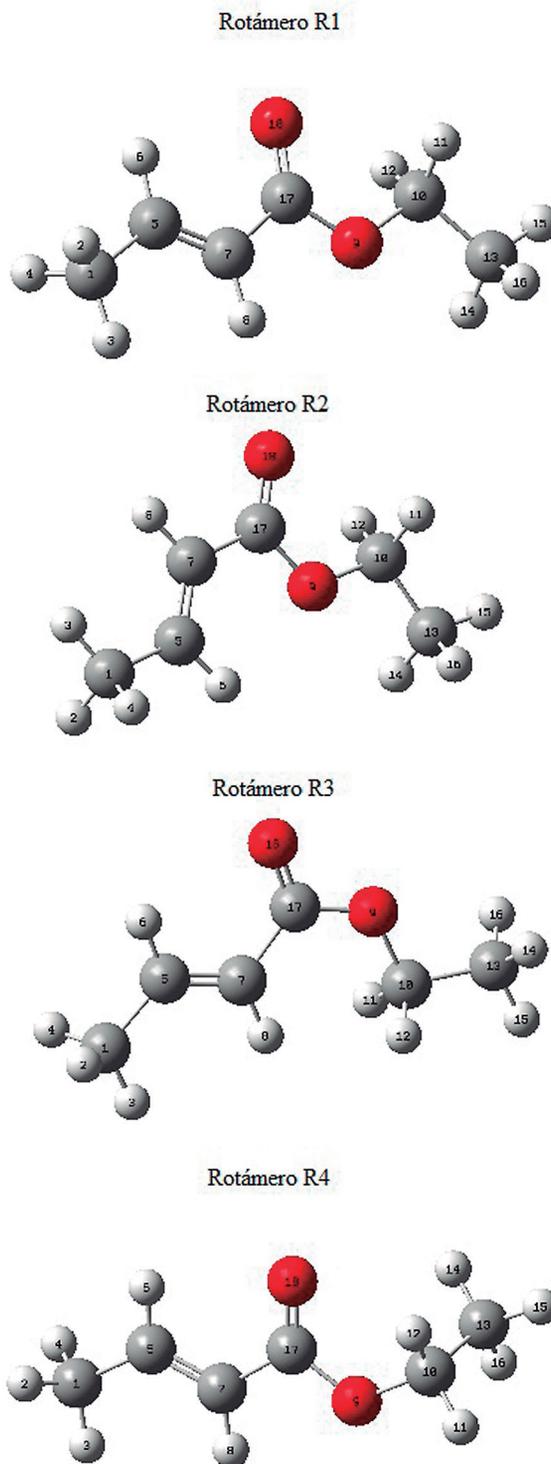


Figura 3. Conformación espacial de los distintos rotámeros del trans-2-butenoato de etilo.

Tabla 1. Distancias inter-atómicas de los distintos rotámeros del trans-2-butenato de etilo.

Enlaces	Distancias inter-atómicas (Ångström)			
	R1	R2	R3	R4
R(C1—H2)	1,0932	1,0931	1,0932	1,0931
R(C1—H3)	1,0892	1,0891	1,0893	1,0892
R(C1—H4)	1,0932	1,0931	1,0932	1,0932
R(C1—C5)	1,4903	1,4917	1,4896	1,4903
R(C5—H6)	1,0855	1,0841	1,0851	1,0855
R(C5—C7)	1,3316	1,3323	1,3332	1,3317
R(C7—H8)	1,0823	1,0826	1,0805	1,0822
R(C7—C17)	1,4776	1,4759	1,4852	1,4777
R(O9—C10)	1,4446	1,4447	1,4393	1,4461
R(O9—C17)	1,3528	1,3511	1,3586	1,3538
R(C10—H11)	1,0902	1,0901	1,0921	1,0883
R(C10—H12)	1,0902	1,0901	1,0921	1,0882
R(C10—C13)	1,5119	1,5119	1,5136	1,5168
R(C13—H14)	1,0899	1,0900	1,0893	1,0888
R(C13—H15)	1,0906	1,0906	1,0907	1,0913
R(C13—H16)	1,0899	1,0900	1,0893	1,0901
R(C17—O18)	1,2099	1,2111	1,2061	1,2100

El hecho de que los átomos principales de la molécula estén todos contenidos en un solo plano, presupone que no existe una región preferencial, ni por arriba ni por debajo de dicho plano, para el ataque del cloro o cualquier otro oxidante troposférico.

Se identificaron tres rotámeros a partir del conformero R1. La rotación del ángulo diedro $D(C_5-C_7-C_{17}-O_{18})$, tomando como eje de rotación al enlace C_7-C_{17} , conduce a la formación del rotámero R2, a los 180° de rotación. De la rotación del diedro $D(O_{18}-C_{17}-O_9-C_{10})$, alrededor del enlace $C_{17}-O_9$, se obtiene el rotámero R3, también a los 180° de rotación. Por último, la rotación del diedro $D(C_{17}-O_9-C_{10}-H_{12})$, alrededor del enlace O_9-C_{10} , conduce al rotámero R4, a los 95° y 265° de rotación.

Los rotámeros R2 y R3 mantienen sus átomos principales en un solo plano, no así el rotámero R4. La figura N° 3 presenta la conformación espacial

Tabla 2. Ángulos de enlace de los distintos rotámeros del trans-2-butenato de etilo.

Enlaces	Ángulos de enlace (Grados)			
	R1	R2	R3	R4
A(H2—C1—H3)	108,5424	108,5274	108,5686	108,5473
A(H2—C1—H4)	106,2994	106,3575	106,2323	106,3028
A(H2—C1—C5)	110,5519	110,6183	110,4524	110,5553
A(H3—C1—H4)	108,5424	108,5274	108,5686	108,5476
A(H3—C1—C5)	112,1491	111,9967	112,3517	112,1523
A(H4—C1—C5)	110,5520	110,6183	110,4524	110,5322
A(C1—C5—H6)	117,2142	116,8079	117,2845	117,2216
A(C1—C5—C7)	125,3281	124,7957	125,3365	125,3449
A(H6—C5—C7)	117,4577	118,3964	117,3790	117,4336
A(C5—C7—H8)	121,8427	121,3542	119,8944	121,8785
A(C5—C7—C17)	121,2847	125,2443	120,3304	121,2579
A(H8—C7—C17)	116,8725	113,4014	119,7752	116,8635
A(C10—O9—C17)	116,2710	116,1869	123,0252	117,0923
A(O9—C10—H11)	108,6439	108,6949	109,7152	104,3309
A(O9—C10—H12)	108,6439	108,6949	109,7152	108,7998
A(O9—C10—C13)	107,8272	107,7857	107,3177	111,4637
A(H11—C10—H12)	107,5910	107,6207	108,6827	109,4210
A(H11—C10—C13)	112,0218	111,9797	110,6992	111,3373
A(H12—C10—C13)	112,0219	111,9798	110,6992	111,2376
A(C10—C13—H14)	111,0807	111,1065	110,6978	110,8821
A(C10—C13—H15)	109,6497	109,6241	109,8833	109,6190
A(C10—C13—H16)	111,0808	111,1065	110,6978	110,8833
A(H14—C13—H15)	108,2664	108,2324	108,5576	108,1971
A(H14—C13—H16)	108,4066	108,4462	108,3830	108,9462
A(H15—C13—H16)	108,2664	108,2324	108,5576	108,2329
A(C7—C17—O9)	110,6372	113,6297	118,3142	110,4332
A(C7—C17—O18)	126,0678	123,2222	123,6099	125,8898
A(O9—C17—O18)	123,2950	123,1481	118,0759	123,6767

adoptada por todos los rotámeros.

La rotación de los grupos moleculares alrededor de los enlaces simples antes mencionado, conduce a una redistribución de las cargas dentro de la

molécula, la cual induce ciertas modificaciones en las distancias y ángulos inter-atómicos para alcanzar la estabilidad. Los parámetros estructurales de todos los rotámeros identificados

Tabla 3. Ángulos diedros de los distintos rotámeros del trans-2-butenato de etilo.

Enlaces	Ángulos Diedros (Grados)			
	R1	R2	R3	R4
D(H2—C1—C5—H6)	-58,7151	-58,7921	-58,6128	-58,5222
D(H2—C1—C5—C7)	121,2849	121,2079	121,3873	121,4726
D(H3—C1—C5—H6)	-179,9999	-180,0000	-180,0000	-179,8179
D(H3—C1—C5—C7)	0,0001	0,0000	0,0000	0,1769
D(H4—C1—C5—H6)	58,7153	58,7922	58,6128	58,9022
D(H4—C1—C5—C7)	-121,2847	-121,2078	-121,3872	-121,1029
D(C1—C5—C7—H8)	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
D(C1—C5—C7—C17)	-180,0000	-180,0000	180,0000	179,9798
D(H6—C5—C7—H8)	-179,9999	180,0000	-180,0000	-179,9642
D(H6—C5—C7—C17)	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0253
D(C5—C7—C17—O9)	-179,9993	-0,0001	-179,9997	-179,8112
D(C5—C7—17—O18)	0,0007	179,9999	0,0003	0,3773
D(H8—C7—C17—O9)	0,0007	179,9999	0,0003	0,1307
D(H8—C7—C17—O18)	-179,9994	-0,0001	-179,9997	-179,6808
D(C17—O9—10—H11)	58,3892	58,4324	59,6662	152,2561
D(C17—O9—C10—H12)	-58,3837	-58,4318	-59,6663	35,5448
D(C17—O9—C10—C13)	-179,9973	180,0003	180,0000	-87,4807
D(C10—O9—C17—C7)	180,0000	180,0000	0,0002	179,7055
D(C10—O9—C17—O18)	0,0000	0,0000	-179,9998	-0,4780
D(O9—C10—C13—H14)	60,3747	60,4171	60,1039	64,4206
D(O9—C10—C13—H15)	-179,9997	180,0000	180,0000	-176,1841
D(O9—C10—C13—H16)	-60,3741	-60417,0000	-60,1039	-56,7437
D(H11—C10—C13—H14)	179,8673	179,9206	179,8108	-179,5312
D(H11—C10—C13—H15)	-60,5072	-60,4965	-60,2931	-60,1360
D(H11—C10—C13—H16)	59,1184	59,0864	59,6030	59,3044
D(H12—C10—C13—H14)	-59,1180	-59,0864	-59,6031	-57,2010
D(H12—C10—C13—H15)	60,5076	60,4965	60,2930	62,1943
D(H12—C10—C13—H16)	-179,8668	-179,9205	-179,8109	-178,3653

Tabla 4. Energías de los distintos rotámeros del tras-2-butenoato de etilo al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Conformeros	Energías (KJ/mol)				
	ZPVE/Aug-cc-PVTZ	E/Aug-cc-PVTZ	E/Aug-cc-PVTZ + ZPVE	CBS-TQ	CBS-DTQ
R1	396,5503	-1011504,8884	-1011108,3380	-1011630,1236	-1011616,6338
R2	396,5372	-1011501,6981	-1011105,1606	-1011626,8502	-1011613,3576
R3	396,1512	-1011471,5453	-1011075,3940	-1011596,6832	-1011583,2126
R4	396,9441	-1011503,1441	-1011106,1998	-1011628,4061	-1011614,9210

Tabla 5. Frecuencias vibracionales de los distintos rotámeros del C₆H₁₀O₂ al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ.

N°	R1	R2	R3	R4	R(SUN)*	N°	R1	R2	R3	R4	R(SUN)*
1	52,1972	62,4511	57,1484	58,8889	93	25	1201,3564	1281,2717	1198,2996	1202,2111	1297
2	82,4104	87,3034	106,2477	68,7125	98	26	1296,2182	1297,4686	1310,3498	1325,2310	1318
3	116,9697	112,5596	124,8591	129,6621	117	27	1325,8717	1304,6970	1324,2704	1331,4130	1325
4	144,8472	125,8934	127,8871	147,8188	159	28	1339,9591	1333,2388	1363,9307	1339,6563	1333
5	213,4132	203,4755	198,0844	210,6530	217	29	1400,2937	1402,7298	1401,6819	1402,4724	1406
6	220,8446	214,4913	213,3615	213,9132	238	30	1413,1106	1412,2396	1410,0915	1412,0957	1421
7	244,6832	246,4220	241,8943	223,9873	256	31	1424,3615	1426,1992	1422,2018	1417,4345	1448
8	271,9885	263,8834	255,4552	331,1984	284	32	1478,3981	1477,9131	1476,9231	1477,9817	1489
9	349,3514	354,1509	342,8474	364,0793	365	33	1485,6962	1484,5735	1484,7169	1484,7578	1494
10	395,0243	388,0004	403,8511	407,2654	398	34	1487,1489	1486,7082	1485,0525	1486,9594	1495
11	458,2775	509,9896	537,0293	486,4379	517	35	1497,8913	1499,1479	1499,9495	1491,2707	1508
12	709,3945	696,4174	634,4510	709,7232	709	36	1518,7693	1519,8833	1519,5516	1505,7351	1534
13	753,2590	699,1068	692,6838	718,1260	712	37	1708,3787	1701,9439	1695,2725	1708,2661	1736
14	811,0987	813,5201	831,2859	813,0684	828	38	1760,4645	1755,5605	1775,8026	1760,1722	1836
15	872,0572	867,1861	860,2457	869,0144	883	39	3017,6103	3017,2754	3017,2540	3017,6252	3062
16	879,9315	876,6262	861,0207	871,6552	898	40	3037,1602	3036,8940	3017,7480	3035,6337	3069
17	923,3368	930,2240	939,1251	918,8934	945	41	3048,2306	3049,2006	3040,1156	3058,1703	3098
18	997,3327	985,5974	992,7660	978,3076	1010	42	3057,9845	3057,7842	3058,2661	3066,3023	3123
19	1011,0277	1010,8320	1004,3058	1010,9006	1021	43	3079,7724	3080,5336	3058,5735	3094,6728	3136
20	1055,0365	1063,1222	1070,1702	1045,8510	1088	44	3101,1724	3101,0401	3099,2406	3101,0625	3147
21	1084,0108	1079,0234	1087,0572	1083,7201	1116	45	3101,2744	3102,2777	3104,4388	3105,1281	3150
22	1122,8568	1120,2725	1113,2408	1115,6477	1137	46	3110,0801	3109,6766	3115,2650	3125,2906	3160
23	1137,2133	1135,2528	1141,1052	1123,9495	1156	47	3146,6426	3158,2118	3152,7947	3147,1204	3183
24	1178,6909	1178,7164	1174,9467	1189,6919	1189	48	3174,9502	3174,9078	3188,2595	3175,8549	3212

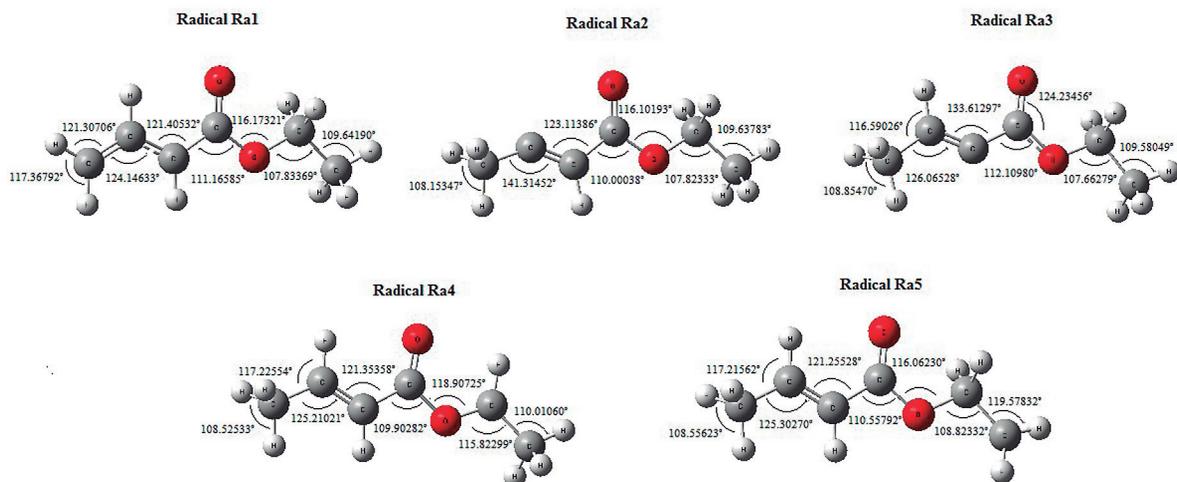


Figura 4. Ángulos de enlace (en grados) de los distintos radicales obtenidos por abstracción de hidrógenos.

se detallan en las tablas N° 1, N° 2 y N° 3.

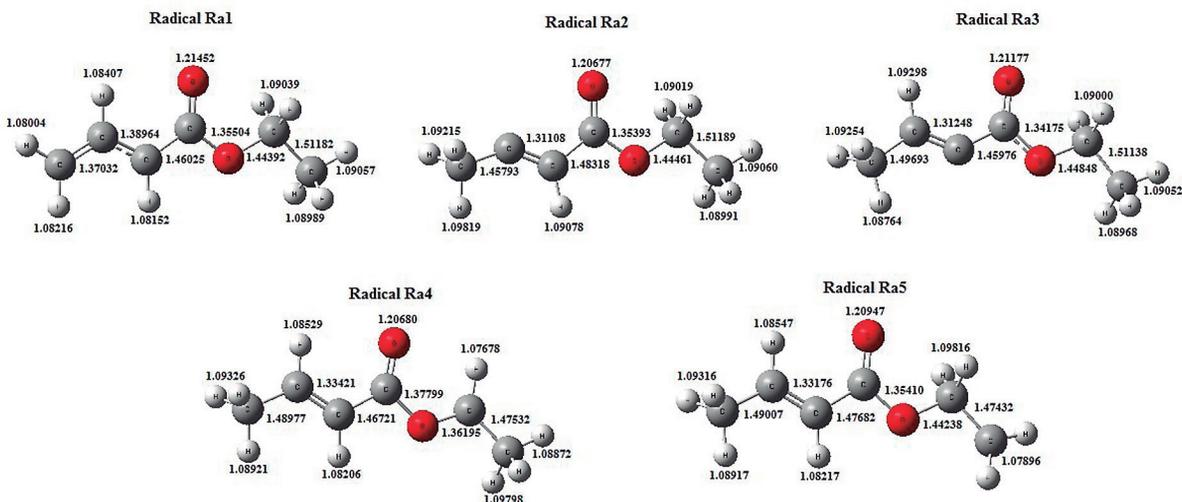
En la tabla N° 4 se reportan las energías de los conformeros con los distintos métodos. El método de dos parámetros proporciona energías más bajas que la de tres parámetros, en aproximadamente 13,5 kJ/mol. El conformero más estable es el denominado rotámero R1, con energías relativas de 3 kJ/mol; 33 kJ/mol y 2 kJ/mol con respecto a los rotámeros R2, R3 y R4, respectivamente.

La geometría y distancias inter-atómicas del rotámero R2 coinciden con la estructura molecular utilizada por Sun *et al.*, (2016) en su

trabajo teórico con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G(d,p)/M06-2X/6-311++G(3df,2p), para calcular constantes de velocidad de reacción de abstracción de hidrógenos y adición al doble enlace del hidroxilo.

Aunque en nuestro trabajo fue determinado que el rotámero R₁ posee la conformación más estable, la poca diferencia energética existente entre él y los rotámeros R₂ y R₄ indica que las tres estructuras tienen probabilidades similares de coexistir en equilibrio. Esta hipótesis explicaría por que Sun y colaboradores (2016) utilizaron el rotámero R₂

Figura 5. Distancias inter-atómicas (en Ångström) de los distintos radicales obtenidos por abstracción de hidrógenos.



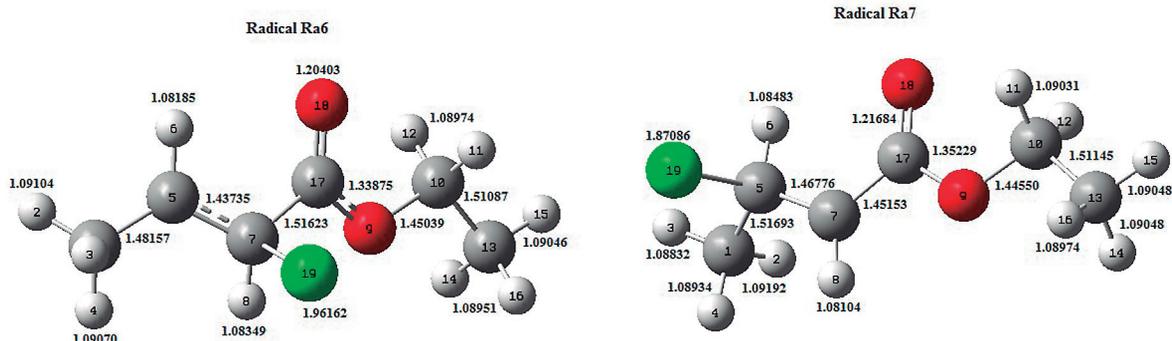


Figura 6. Distancias inter-átomicas (en Angstrom) de los distintos radicales obtenidos por adición del cloro al doble enlace.

y no el conformero R₁ en su investigación, aunque estos autores no justificaron la selección realizada, de forma que el estudio de rotámeros presentado en este trabajo resulta inédito.

La tabla N° 5 reporta las frecuencias vibracionales armónicas de estos rotámeros.

Utilizando el rotámero R1 (Figura 1), se caracterizaron cinco radicales a partir de la abstracción de sus hidrógenos y dos radicales a partir de la adición del cloro al doble enlace >C=C<.

Los hidrógenos metilénicos H2, H3 y H4 resultaron ser equivalentes ya que condujeron a la formación del mismo radical primario, que denominaremos Ra1. La abstracción de los hidrógenos H6 y H8 condujeron a la formación de los radicales secundarios Ra2 y Ra3, respectivamente. La abstracción de H11 y H12 condujo a la formación del radical Ra4 y los hidrógenos metilénicos H14, H15 y H16 también

resultaron ser equivalentes y generaron el radical Ra5. Los parámetros estructurales de los radicales obtenidos por abstracción de los hidrógenos se detallan en las figuras N° 4 y N° 5.

Las adiciones del cloro al doble enlace del carbono alfa y beta generan los radicales Ra6 y Ra7, respectivamente. Sus parámetros estructurales se observan en las figuras N° 6 y N° 7.

Las energías de los distintos radicales se detallan en la tabla N° 6.

Entre los radicales obtenidos por abstracción de hidrógenos, el más estable es el radical Ra1 con una diferencia energética de 43kJ/mol, 73kJ/mol, 102kJ/mol y 112kJ/mol con respecto a las energías de los radicales Ra4, Ra5, Ra2 y Ra3, respectivamente.

Entre los radicales de adición, el más estable es el formado por la adición del cloro al carbono beta. Esto era de esperarse ya que la adición al carbono alfa presenta mayor impedimento

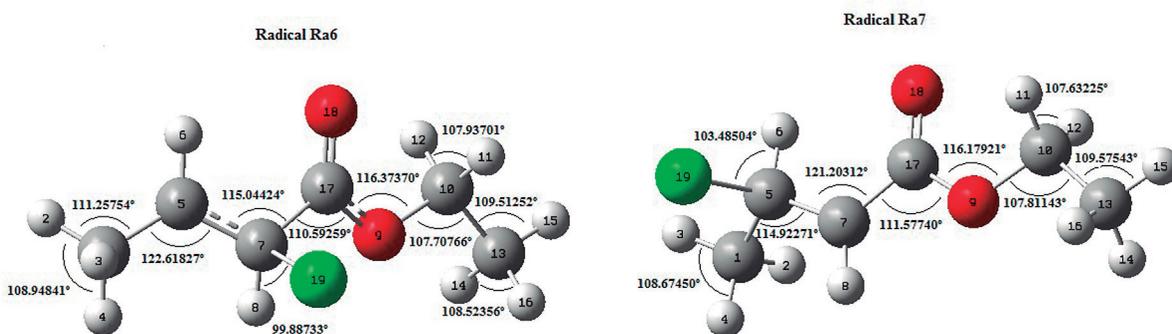


Figura 7. Ángulos de enlace (en grados) de los distintos radicales obtenidos por adición del cloro al doble enlace.

Tabla 6. Energías de los distintos radicales obtenidos por la reacción del cloro con el $C_6H_{10}O_2$.

Radicales	Energías (KJ/mol)						
	ZPVE/Aug-cc-PVTZ	E/Aug-cc-PVTZ	E/Aug-cc-PVTZ + ZPVE	CBS-TQ	CBS-TQ + ZPVE	CBS-DTQ	CBS-DTQ + ZPVE
Ra1	362,8205	-1009814,0928	-1009451,2723	-1009937,9624	-1009575,1419	-1009924,7061	-1009561,8856
Ra2	359,9718	-1009709,7340	-1009349,7622	-1009833,6014	-1009473,6296	-1009820,2970	-1009460,3251
Ra3	360,9249	-1009700,0065	-1009339,0816	-1009823,9838	-1009463,0589	-1009810,6958	-1009449,7709
Ra4	357,2334	-1009766,8019	-1009409,5684	-1009889,3294	-1009532,0959	-1009876,0424	-1009518,8089
Ra5	356,3880	-1009735,0940	-1009378,7060	-1009859,0372	-1009502,6492	-1009845,7764	-1009489,3884
Ra6	396,2510	-2219744,6547	-2219348,4037	-2219886,1922	-2219489,9412	-2219871,0864	-2219474,8354
Ra7	399,4541	-2219773,6260	-2219374,1719	-2219915,7211	-2219516,2670	-2219900,6393	-2219501,1852

estérico. La diferencia energética entre ambos es de aproximadamente 26 kJ/mol.

Los radicales de adición son mucho más estables que los de abstracción. La energía relativa entre ellos es de aproximadamente $1,2 \cdot 10^6$ kJ/mol.

CONCLUSIÓN

Se han caracterizado cuatro conformeros estables del trans-2-butenato de etilo, entre los cuales el de menor energía no ha sido reportado previamente en la literatura. Las diferencias energéticas de tres de dichos conformeros es mínima, lo cual, según la estadística de Maxwell-Boltzmann, lleva a poblaciones similares para ellos.

Se reportan los hidrógenos que resultan equivalentes al proceso de abstracción, así como las geometrías, frecuencias y energías de los radicales formados por este proceso y por adición. Esto permite establecer un orden energético, de manera de llegar a conclusiones sobre aquellos con mayor influencia en los procesos químicos atmosféricos. De esta forma, de los cinco radicales diferentes determinados, que pueden contribuir a la formación de aerosoles atmosféricos por la vía de la abstracción de hidrógenos, el radical formado por las abstracciones de los hidrógenos del grupo metilo más próximo al doble enlace, resulta ser el más estable y, por tanto, el que posiblemente tenga mayor influencia en el proceso de degradación del COV estudiado. No hemos encontrado en la literatura especializada otro trabajo teórico

describiendo todos los radicales formados en los procesos de adición del cloro al doble enlace ni de la abstracción de los hidrógenos del trans-2-butenato de etilo, como el presentado en este estudio.

REFERENCIAS

- Atkinson, R. (2000), Atmospheric chemistry of VOCs y NOx. *Atmospheric Environment*, 34(12–14): 2063-2101.
- Becke, A.D. (1997). Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. *J. Chem. Phys.* 107:8554–8560.
- Blanco, M.B.; Barnes, I.; Wiesen, P.; Teruel, M. (2015). Kinetics of the reactions of Cl atoms with $CF_3C(O)OCH_3$, $CF_3C(O)OCH_2CH_3$, $CF_2HC(O)OCH_3$ in the temperature range of 287–313K and 1 atm. *Chem. Phys. Lett.* 638: 15-20.
- Colomer, J., Blanco, M., Peñoñory, A., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M. (2013). FTIR gas-phase kinetic study on the reactions of OH radicals and Cl atoms with unsaturated esters: Methyl-3,3-dimethyl acrylate, (E)-ethyl tiglate and methyl-3-butenate. *Rev. Elsevier. Atmos. Environ.*, 79:546-552.
- Dunning, T.H., (1971). Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. III. Contraction of (10s6p) Atomic Basis Sets for the First Row Atoms. *J. Chem. Phys.*,

55:716-723.

- Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Rob, M., Cheeseman, J., Montgomery, J., Vreven, T., Kudin, K., Burant, J., Millam, J., Iyengar, S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J., Hratchian, H., Cross, J., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R., Yazyev, O., Austin, A., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J., Ayala, P., Morokuma, K., Voth, G., Salvador, P., Dannenberg, J., Zakrzewski, V., Dapprich, S., Daniels, A., Strain, M., Farkas, O., Malick, D., Rabuck, A., Raghavachari, K., Foresman, J., Ortiz, J., Cui, Q., Baboul, A., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R., Fox, D., Keith, T., Al-Laham, M., Peng, C., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P., Johnson, B., Chen, W., Wong, M., Gonzalez, C., y Pople, J., *Gaussian 03* (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003).
- Helgaker, T.; Klopper, W.; Koch, H.; Noga, J. (1997). Basis-set convergence of correlated calculations on water. *J. Chem. Phys.* 106, 9639–9646.
- Helmig, D., Müller, J., & Klein, W. (1989). Volatile organic substances in a forest atmosphere. *Chemosphere*, 19(8):1399-1412.
- Japar, S., Wallington, T., Richert, J., Ball, J. (1990). The Atmospheric Chemistry of Oxygenated Fuel Additives: t-Butyl Alcohol, Dimethyl Ether, and Methyl t-Butyl Ether. *J. Int. J. Chem. Kinet.*, 22:1257-1269.
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
- Olivera, R., Pfeiter, R. (2013). Modelagem Cinética e Termodinâmica de Reações com Radical Hidroxila em Condições Atmosféricas. *Rev. Virtual Quim.*, 5 (5):853-868.
- Peterson, K.A., Woon, D.E., Dunning, T.H., Jr. Benchmark. (1994) Calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ reaction. En *J. Chem. Phys.* 100:7410-7415.
- Pople, J.A., Head-Gordon, M., & Raghavachari, K. (1987). Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies. *The Journal of chemical physics*, 87(10), 5968-5975.
- Rodríguez-Linares, D., Freitas, G., Ballester, M., Nascimento, Garrido, J. (2015). Coupled-Cluster Study of the Lower Energy Region of the Ground Electronic State of the HSO_2 Potential Energy Surface. *J. Phys. Chem. A*, 119 (32), pp 8734–8743.
- Sancho, J.C. (2001). La teoría del funcional densidad y las ecuaciones variacionales de Kohn-Sham: aportación de nuevos aspectos sobre sus posibilidades y limitaciones. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante. Alicante. 335 pp.
- Smith, D., Kleindienst, T., Hudgens, E., McIlver, C., Bultalini. (1991). The Photooxidation of Methyl Tertiary Butyl Ether. *J. Int. J. Chem. Kinet.*, 23:907-924.
- Sun, S., Cheng, S., Zhang, H. (2016). Mechanism and kinetic study on the degradation of unsaturated esters initiated by OH radical. En *Springer, Theor Chem Acc.* 135: 154.
- Teruel, M.A.; Benitez-Villalba, J.; Caballero, N.; Blanco, M.B. (2012). Gas-Phase Oxidation of Methyl Crotonate and Ethyl Crotonate. Kinetic Study of Their Reactions toward OH Radicals and Cl Atoms. *J. Phys. Chem. A*. 116:6127-6133.
- Vasilyev, V. (2017). Online complete basis set limit extrapolation calculator. En *Elsevier, Computational and Theoretical Chemistry*. 1115:1-3.

NUEVOS REGISTROS DEPARTAMENTALES DE *SIPHONOPS PAULENSIS* BOETTGER, 1892, *LEPIDOBATRACHUS LLANENSIS* REIG & CEI, 1963 Y *LEPTODACTYLUS GRACILIS* (DUMÉRIL & BIBRON, 1841) EN EL PARAGUAY**NEW DEPARTMENTAL RECORDS OF *SIPHONOPS PAULENSIS* BOETTGER, 1892, *LEPIDOBATRACHUS LLANENSIS* REIG & CEI, 1963 Y *LEPTODACTYLUS GRACILIS* (DUMÉRIL & BIBRON, 1841) IN PARAGUAY**HUGO CABRAL^{1,2}¹Asociación Guyra Paraguay, Avenida Coronel Carlos Bóveda, Parque Asunción Verde, Viñas Cué, Paraguay. E-mail: huguitocabral@gmail.com.²Instituto de Investigación Biológica del Paraguay, Del Escudo 1607, Asunción, Paraguay.

Paraguay es un país mediterráneo ubicado en el centro de Sudamérica, y debido a esta ubicación varias regiones naturales confluyen en él (Spichiger *et al.*, 1995), poseyendo una gran diversidad biológica. Desde el trabajo de Cope (1862), primera lista de anfibios y reptiles del Paraguay, han sido publicados una gran cantidad de trabajos sobre los anfibios del Paraguay. Durante los últimos años han aparecido obras donde se recopila toda la información existente sobre localidades de anfibios del país (Brusquetti & Lavilla, 2006; Weiler *et al.*, 2013).

En esta contribución damos a conocer nuevos registros departamentales de tres especies de anfibios. Los ejemplares están depositados en la Colección Herpetológica del Instituto de Investigación Biológica del Paraguay (IIBP-H), y en el Museum of Comparative Zoology (MCZ), University of Harvard.

***Siphonops paulensis* Boettger, 1892.**

Esta especie se distribuye en Argentina, Bolivia, Brasil y Paraguay (Brusquetti & Lavilla, 2006). Los registros previos de esta especie en Paraguay pertenecen a los departamentos de Amambay y San Pedro, siendo una de las especies menos conocidas del país (Brusquetti & Lavilla, 2006).

En esta contribución se reportan dos ejemplares con número de catálogo Herpetology A-25595 y Herpetology A-25596 depositados en el MCZ, y colectados el 1-11-1923 en la Ciudad de Villarrica. Ambos datos fueron consultados de forma online, a través de la base de datos de la colección del MCZ, que dispone de fotografías de los ejemplares.

***Lepidobatrachus llanensis* Reig & Ceí, 1963**

Especie con una distribución restringida al Chaco Seco en Argentina, Bolivia y Paraguay (Brusquetti & Lavilla, 2006; Faivovich *et al.*, 2015). Previamente en el Paraguay se conocían tres localidades de esta especie, todas en el departamento de Alto Paraguay (Brusquetti & Lavilla, 2006).

En nuestro trabajo reportamos un nuevo registro para el departamento de Boquerón, en la zona de Pedro P. Peña, aumentando la distribución de la especie en el Paraguay aproximadamente 200 km al Sur. El ejemplar se encuentra depositado en la colección herpetológica del Instituto de Investigación Biológica del Paraguay.

***Leptodactylus gracilis* (Duméril & Bibron, 1841)**

Leptodactylus gracilis es una especie distribuida en Argentina, Brasil, Bolivia Uruguay y Paraguay (Brusquetti & Lavilla, 2006; de Sa *et al.*, 2014). En Paraguay la especie se distribuye en los departamentos de Amambay, Caazapá, Central, Concepción, Itapuá, Misiones y Presidente Hayes (Brusquetti & Lavilla, 2006) asociado a las Ecorregiones Chaco Húmedo y Bosque Atlántico. Nuestro trabajo aporta un nuevo registro en Santa Rosa del Aguaray, en el departamento de San Pedro, llenando así el vacío de información en los registros de esta especie. Este dato, corresponde a una observación casual de la especie, no se dispone de ejemplar de referencia.

Con 89 especies de anfibios (Brusquetti & Lavilla, 2006; Weiler *et al.*, 2014; Caballero *et al.*, 2014; Lavilla *et al.*, 2016) Paraguay es un país con una

diversidad media de anfibios, aunque su riqueza de especies no es homogénea a lo largo del territorio. Al igual que lo observado por Cacciali *et al.* (2016) y Cacciali & Ubilla (2016) para reptiles, aún existen grandes vacíos de información, de hecho, muchas de las colectas se concentran en caminos principales y secundarios, y cercanas a las áreas protegidas. Trabajos que apunten a registrar y coleccionar en estos lugares sin información deberían ser considerados prioritarios, de esta forma podremos tener una mejor idea de cómo se distribuyen las especies en Paraguay.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnologías (CONACYT) por el apoyo económico a través del Programa Nacional de Incentivo a Investigadores (PRONII) y el Programa de Vinculación de Científicos y Tecnólogos, y a la Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul - FUNDECTMS (Proc. 23/200.502/2014). Además un agradecimiento a los curadores Martha Motte del MNHNP y Francisco Brusquetti del IIBP por facilitar la información sobre las localidades de los anfibios.

LITERATURA CITADA

Brusquetti, F. & Lavilla, E. (2006). Lista comentada de los anfibios del Paraguay. *Cuadernos de Herpetología*, 20(2): 3-79.

Caballero, A., Bueno, D., Romero, L. & Lavilla, E. (2014). *Elachistocleis haroi* Akmentis, Laufer & Vaira, 2013 (Anura: Microhylidae) en Paraguay. *Bol. Mus. Hist. Nat. Parag.*, 18(1): 98-103.

Cacciali, P. & Ubilla, M. (2016). Distribución de reptiles en Paraguay: Un aporte al conocimiento de su biogeografía. *Boletín del Museo Nacional de Historia Natural del Paraguay*, 20(1): 5-30.

Cacciali, P.; Scott, N.J., Aquino, A.L., Fitzgerald, L.A. & Smith, P. (2016). The reptiles of Paraguay: Literature, distribution, and an annotated taxonomic Checklist. *Special Publication of the Museum of Southwestern Biology*, 11: 1-373.

Cope E.D. 1862. Catalogue of the Reptiles obtained during the explorations of the Parana, Paraguay, Vermejo and Uruguay Rivers, by Capt. Thos. J. Page, U.S.N. *Proceedings of the Academy of Natural Science of Philadelphia*, 14: 346-359.

De Sá, R.O., Grant, T., Camargo, A., Heyer, R., Ponssa, M.L. & Stanley, E. (2014). Systematics of the Neotropical genus *Lepidodactylus* Fitzinger, 1826 (Anura: Lepidodactylidae): Phylogeny, the relevance of nonmolecular evidence, and species accounts. *South American Journal of Herpetology*, 9(1): 1-128.

Faivovich, J., Nicoli, L., Blotto, B., Pereyra, M., Baldo, D., Barrionuevo, J.S., Fabrezi, M., Wild, E.R. & Haddad, C.F. (2014). Big, Bad, and Beautiful: Phylogenetic relationships of the horned frogs (Anura: Ceratophryidae). *South American Journal of Herpetology*, 9(3): 207-227.

Lavilla, E., Caballero, A., Bueno-Villafañe, D. & Cardozo, D. (2016). Notes on the distribution of the genus *Pseudopaludicola* Miranda Ribeiro, 1926 (Anura: Leptodactylidae) in Paraguay. *Check List*, 12(6): 1-9.

Spichiger, R., Palese, R., Chautems, A. & Ramella, L. (1995). Origin, affinities and diversity hot spots of the Paraguayan dendrofloras. *Candolle*, 50: 515-537.

Weiler, A., Nuñez, K., Airaldi, K., Lavilla, E., Peris, S. & Baldo, D. (2013). *Anfibios del Paraguay*. San Lorenzo, Paraguay: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. 126 pp.

GUÍA PARA LOS AUTORES

Reportes Científicos de la FACEN, es una revista de acceso libre y gratuito y es la publicación científica oficial de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción. Es emitida semestralmente y publica **Artículos originales, Artículos de revisión, Tópicos actuales, Reportes de casos, Comunicaciones cortas y Correspondencia**, en las áreas de Biología, Química, Física, Matemática Pura, Matemática Estadística, Geología, Biotecnología y Tecnología de Producción. Los principales criterios para la selección de los artículos son la solidez científica y la originalidad del tema. Los trabajos y opiniones publicados en la revista son de exclusiva responsabilidad de los autores. El idioma oficial de la revista es el español, pero se aceptan trabajos en inglés y en portugués. No existe costo de publicación para los autores.

El trabajo será enviado en formato electrónico a la dirección email de la revista (reportescientificos@gmail.com), consistiendo en archivos de texto, archivos de planilla electrónica y archivos de imagen. **El archivo principal de texto debe contener únicamente texto, sin ilustraciones ni tablas embebidas**, sino únicamente las respectivas citas a las mismas en el texto (numeradas secuencialmente). **Las tablas e ilustraciones deberán ser remitidos en formato digital en archivos independientes**. Los respectivos archivos deberán indicar en su nombre a qué número de tabla o ilustración corresponden.

El archivo de texto debe ser producido con Microsoft Word® u otro editor de texto perfectamente compatible. El texto deberá estar en letra Times New Roman, tamaño 11. Todo trabajo llevará en su primera página los siguientes elementos: **a) el Título** en español e inglés, **b) la lista de Autores** con nombre y apellido, **c) la Afiliación** laboral de cada autor, **d) un Resumen** de un máximo de 250 palabras en español, **e) un máximo de 7 Palabras clave** en español, **f) un Abstract** en inglés, correspondiente a la versión en español y **g) un máximo de 7 Key words** en inglés, correspondientes a la versión en español. **En caso de trabajos en Portugués** se añaden Título, Resumen y Palavras chave en dicho idioma. El resumen sólo podrá obviarse en el caso de Editoriales, Comunicaciones cortas y Correspondencias presentadas como tales. El cuerpo principal del texto podrá contener, según el contexto del trabajo, las secciones de **1) Introducción, 2) Materiales y métodos (o sólo uno de ellos de acuerdo al caso), 3) Resultados, 4) Discusión, 5) Conclusión, 6) Agradecimientos y 7) Literatura citada**. Tales secciones podrán sufrir fusión o no existir, de acuerdo a la metodología de trabajo o enfoque dados por el autor, así como al tipo de escrito (Artículo original, Comunicación corta, etc.) como haya sido presentado por autor o como lo decida el comité editorial. **Los pies de figuras y tablas** deberán ir al final del texto, a continuación de la sección de literatura citada.

Las citas bibliográficas deberán seguir las normas APA. Según estas normas, el año va entre paréntesis y se destacan el autor y año en las citas en texto: “Según González (1999)” o “El método es reciente (González, 1999)”. Para la lista en la sección de Literatura citada la secuencia lógica y formato es de “Autor. (Año). Título. Publicador, Volumen(Número): Páginas.”, poniéndose siempre primero el apellido de cada autor, seguido de sus correspondientes iniciales y separados por comas, con el último autor separado por un signo de ampersand. Se aplicará cursivas respectivamente en el título si se trata de un libro o tesis, o en el publicador si se trata de un artículo. Se ilustra en los siguientes ejemplos:

González, A.P. (1999). *Métodos de análisis crítico*. Asunción: Editorial Nueva. 120 pp.

González, A.P., Martínez, G.T. & Robledo, H.A. (1999). Análisis de la producción científica del país. *Revista de Filosofía Científica*, 45(2): 56-61.

Las tablas y cuadros deberán presentarse en archivos de Microsoft Excell® u otro programa perfectamente compatible, aunque en muchos casos se aceptan también tablas embebidas en archivo de Microsoft Word®, siempre que sea en archivo separado del de texto. **Las ilustraciones (graficos, imágenes, fotos, dibujos, mapas, esquemas o láminas completas) deberán presentarse cada una en un archivo aparte**, en formato JPG o TIF, generados en Adobe Photoshop u otro programa de procesamiento de imágenes. Deberá cuidarse que posean buen enfoque, claridad y contraste, que tengan una resolución mínima de 300 dpi y máxima de 1000 dpi y teniendo en cuenta que su anchura máxima en la revista será de 16 cm.

El proceso de evaluación incluye una primera revisión por el Comité Editorial para determinar si el artículo corresponde a la línea editorial y si cumple con los criterios generales de publicación. Una vez que el artículo se considere pertinente, se someterá a por lo menos dos revisores especialistas en el tema, de cuya opinión depende la aceptación definitiva del artículo. Si existiera una contradicción en la opinión de ambos especialistas, se someterá al Comité editorial o en caso contrario se solicitará una tercera opinión de un tercer especialista. El dictamen podrá ser aceptado, rechazado o condicionado, que será comunicado por escrito al autor principal en un plazo no mayor de tres meses de la recepción del material original. Si el dictamen es condicionado, el autor deberá remitir la nueva versión impresa y en formato digital en el plazo que se le indique que no podrá exceder de los 30 días posteriores a la recepción de la comunicación.