

REPORTES CIENTÍFICOS

D E L A F A C E N

ISSN 2078-399X (impreso)

ISSN 2222-145X (online)

Volumen 5

Número 1

2014

Cambio global, impacto de la actividad humana sobre el sistema tierra

Estudio teórico de la energética y reactividad del CH_2ClBr de interés ambiental

Estudio teórico de la termoquímica del contaminante 1-Clorohexano de interés atmosférico

Sobre los ciclos límite algebraicos de los sistemas cuadrático

Remediación de suelo contaminado con fenantreno empleando Reactivo Fenton

Degradación de nitrofenoles en solución acuosa con persulfato térmicamente activado

Diez reglas simples para la organización de un evento científico



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, publicación Oficial de Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de Universidad Nacional de Asunción, emitida semestralmente. Publica artículos originales, artículos de revisión, temas de actualidad reportes de casos, comunicaciones cortas y cartas al editor en las áreas de Biología, Química, Física, Matemáticas Pura, Matemática Estadística, Geología y Tecnología de Producción. Los trabajos y opiniones que se publican en la revista son de exclusiva responsabilidad de los autores. La revista se reserva todos los derechos.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN

Dr. Froilán Enrique Peralta Torres
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 de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Campus Universitario, Casilla de Correo 1039, San Lorenzo, Paraguay.

Teléfono/Fax

595 21 585600

E-mail

reportescientificos@gmail.com

Dirección web

<http://www.facen.una.py/es/news/revistacientifica>

Revista indexada a:

Latindex y *SciELOParaguay*

Editor en Jefe

Lic. Deidamia Franco – FACEN-UNA

Comité Editorial

Dra. Celeste Vega – CEDIC

Dra. Miriam Rolon – CEDIC

M.Sc. Andrea Weiler – FACEN – UNA

M.Sc. Gladys Ortiz – FACEN – UNA

M.Sc. Cristina Morales – Guyrá Paraguay

Dr. Alberto Yanoski – Guyrá Paraguay

Dra. Antonieta Rojas de Arias – OPS-PY

Dr. Robert Owen – Texas Tech University – USA

Dr. Julio Daviña – UNAM – Argentina

Dra. Ana Honfi – UNAM – Argentina

Dr. Carlos J. Cobos – INIFTA-UNLP – Argentina

Dr. Sebastián Simondi – FCEN-UNC – Argentina

Dra. María Paula Badenes – INIFTA-UNLP – Argentina

Dra. Larisa Bracco – INIFTA-UNLP – Argentina

Dr. Javier Alcides Galeano – FACEN-UNA

Dr. Víctor Velázquez – EACH-USP – Brasil

M. Sc. Fernando Giménez Sena – FACEN-UNA

Secretaría

M.Sc. César Benítez Torres – FACEN-UNA

Lic. Sonia Molinas – FACEN-UNA

Lic. Nery López – FACEN-UNA

Sr. Víctor Filippi Amabile – FACEN-UNA

Diagramación

Dr. Bolívar Garcete – FACEN-UNA

Revisión y corrección de estilos

M.Sc. Danilo Fernández – FACEN-UNA

Diseño de tapa

Cesar Arce

Rep. cient. FACEN	San Lorenzo (Paraguay)	Vol. 5, Nº 1	enero-junio de 2014	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. 5, Nº 1	enero-junio de 2014	ISSN 2078-399X (versión impresa) ISSN 2222-145X (versión online)
-------------------	------------------------	--------------	---------------------	---

EDITORIAL

- 3-4 **Genaro Coronel.** Cambio global, impacto de la actividad humana sobre el sistema tierra.

ARTÍCULOS ORIGINALES

- 5-13 **Lourdes T. Areco & María E. Tuccheri.** Estudio teórico de la energética y reactividad del CH_2ClBr de interés ambiental.
- 14-22 **Elizabeth Gaona & María Eugenia Tuccheri.** Estudio teórico de la termoquímica del contaminante 1-Clorohexano de interés atmosférico.
- 23-28 **Sabino Acosta Delvalle.** Sobre los ciclos límite algebraicos de los sistemas cuadrático.
- 29-37 **N.M. Villalba, M. Peluffo, M.V. Martin & V.C. Mora.** Remediación de suelo contaminado con fenantreno empleando Reactivo Fenton.
- 38-44 **Felicia Mabel Díaz Cubilla, Marcela Vanesa Martin, Paula Isabel Villabrille & Janina Alejandra Rosso.** Degradación de nitrofenoles en solución acuosa con persulfato térmicamente activado.

TEMAS DE ACTUALIDAD

- 45-49 **Manuel Corpas, Nils Gehlenborg, Sarath Chandra Janga & Philip E. Bournez.** Diez reglas simples para la organización de un evento científico.

COMUNICADOS DEL CUERPO EDITORIAL

- 82-85 Guía para la presentación de artículos científicos en la revista "Reportes Científicos de la FaCEN".



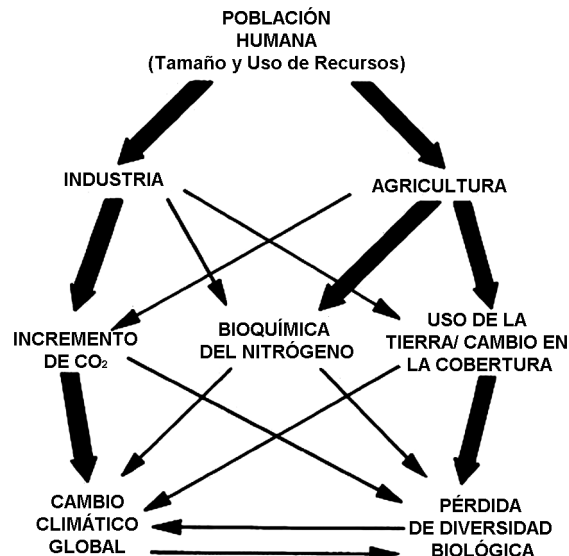
CAMBIO GLOBAL, IMPACTO DE LA ACTIVIDAD HUMANA SOBRE EL SISTEMA TIERRA

La dependencia que tiene la humanidad de la naturaleza, con la consiguiente responsabilidad de cuidarla para las generaciones futuras, es un axioma muy presente en todos los pueblos de la Tierra.

La capacidad de tener presentes a las generaciones futuras de nuestra especie es precisamente uno de los hechos que nos diferencia como especie. Así también la capacidad, que nos ofrece la tecnología, de haber multiplicado nuestro poder de transformación y de consumo; la capacidad de utilizar nuestro conocimiento para duplicar la esperanza de vida y la capacidad de utilizar la tecnología para reemplazar el lento proceso de la evolución y generar decenas de miles de nuevos compuestos químicos, no inscritos en nuestro genoma, sino externalizados y desarrollados a través de la tecnología.

Estas capacidades, y las enormes perspectivas que ofrecen para la mejora de nuestra calidad de vida, se han utilizado sin estar conscientes de las consecuencias que tienen sobre la naturaleza y sobre el funcionamiento del planeta Tierra; tal vez porque la capacidad de contemplar al planeta como unidad funcional es de adquisición recientemente, a través del desarrollo de plataformas de observación satelitales.

Estas observaciones han aportado evidencias inequívocas de que la actividad humana está afectando profundamente a la mayor parte de los procesos que conjuntamente determinan el funcionamiento de la biosfera. La concienciación que ello ha producido, junto con la consideración del posible incremento de las perturbaciones en el funcionamiento del planeta Tierra, son un desafío de grandes proporciones, que requieren de la comunidad científica, los líderes políticos y toda la sociedad.



La figura muestran los componentes del cambio climático global, las relaciones entre la población humana, sus actividades, la correcta caracterización de los componentes, y los cambios en el clima y la diversidad biológica (adaptado de Vitousek, 1994).

Se debe reconocer que los esfuerzos que hagan los científicos involucrados en el tema serán en vano si no cuentan con la ayuda cómplice de la sociedad. El primer paso para despertar esa complicidad es conocer, porque sin conocimiento no puede haber reacción.

Entonces el objetivo debe ser formar recursos humanos; informar a la sociedad sobre lo que es el cambio global, cuáles son sus motores, sus consecuencias y cómo uno puede actuar, desde sus responsabilidades, para mitigar y modular esas consecuencias. Para ello se debe trabajar conformando equipos multidisciplinarios de investigadores, que deben aportar con visión integradora a esta importante cuestión.

El cambio global y el cambio climático son problemas que han trascendido el ámbito de la investigación científica para percolar el tejido de la sociedad. El cambio global y el cambio climático, diferentes en tiempo, son realidades ya instaladas definitivamente entre nosotros, no ya como problemas del futuro, como se ha percibido hasta hace poco, sino como una realidad a la cual nos hemos de adaptar y un desafío al que hemos de responder.

Los líderes mundiales perciben que el cambio global y el cambio climático son actualmente el mayor desafío de la humanidad, que no comprometen únicamente a las personas que consciente o inconscientemente están atenuando el problema con sus opciones personales y estilo de vida, sino que comprometen, de forma particular, a las generaciones futuras, nuestros hijos, nietos y sus descendientes.

El objetivo por lo tanto debe ser comunicar en un lenguaje claro y accesible, sin abandonar el rigor científico, lo que es el cambio global y el cambio climático y sus relaciones entre sí, ver sus posibles causas y consecuencias, y cómo van a afectar a la sociedad, al país, y qué se puede hacer para paliar los impactos.

Los procesos y ciclos químicos, biológicos y físicos de largo plazo del sistema terrestre, que sufren continuas alteraciones, tanto de origen natural como inducidas por el Hombre, son lo que se conoce como cambio global. El cambio global es el conjunto de cambios ambientales afectados por la actividad humana, con especial énfasis en los cambios de los procesos que determinan el funcionamiento del sistema Tierra. Se incluyen aquellas actividades que, aunque ejercidas localmente, tienen efectos que trascienden el ámbito local o regional para afectar el funcionamiento global del sistema Tierra.

Es muy preocupante que los conocimientos científicos acerca del sistema terrestre, así como la comprensión común de los efectos ambientales, económicos y sociales que dichas alteraciones tienen sobre el desarrollo estén resultando insuficientes.

El cambio global puede afectar recursos vitales para los seres humanos y otras especies, lo que hace necesario que se formulen políticas que requieran información precisa y análisis fundados acerca de las causas del cambio global y de sus impactos físicos, sociales, económicos y ecológicos.

Estas evidencias inducen a que se realicen investigaciones globales en cooperación entre institutos de investigaciones de los diferentes países de la región y al fortalecimiento de los programas regionales de investigación existentes. La FaCEN es la representante ante el “Instituto Interamericano para la Investigación del Cambio Global (IAI)”, por lo tanto obligándonos a avanzar en esta línea de investigación.

M.Sc. GENARO CORONEL
Departamento de Física
FACEN – UNA

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA ENERGÉTICA Y REACTIVIDAD DEL CH₂ClBr
DE INTERÉS AMBIENTAL****THEORETICAL STUDY OF THE ENERGETIC AND REACTIVITY OF CH₂ClBr
OF ENVIRONMENTAL INTEREST**LOURDES T. ARECO^{1,2}, MARÍA E. TUCCERI²

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

²Instituto de Investigaciones en Físicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de correo 16. Sucursal 4. La Plata, CP (1900). Argentina. E-mail: mtucceri@inifta.unlp.edu.ar

Resumen: Se llevó a cabo un estudio teórico del halon bromoclorometano, CH₂ClBr, de interés ambiental. La estructura molecular, frecuencias vibracionales armónicas y termoquímica del mismo fueron estudiadas mediante la teoría del funcional de la densidad. Además, se determinó experimentalmente el espectro IR de este halon para compararlo con los resultados calculados. La entalpía de formación estándar a 298 K del CH₂ClBr, derivada a partir de entalpías de reacciones isodésmicas como promedio de los resultados al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) es -11.5 kcal mol⁻¹. A partir de éste valor, se estimó que la entalpía de disociación del enlace C-Br en dicho halon es de 66.2 kcal mol⁻¹, lo cual confirma la gran estabilidad ambiental de esta especie.

Palabras clave: halones, CH₂ClBr, cálculos mecanocuánticos, estructura molecular, frecuencias vibracionales, espectro IR, entalpía de formación.

Abstract: A theoretical study of the halon bromochloromethane, CH₂ClBr, of atmospheric interest has been done. Molecular structure, harmonic vibrational frequencies and thermochemistry of this compound were studied by the density functional theory. Also, an IR spectrum of this halon was measured to be compared with the calculations. A value of -11.5 kcal mol⁻¹ for the standard enthalpy of formation at 298 K of CH₂ClBr, has been derived from isodesmic reactions energies calculated at the B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory. From this result, a value of 66.2 kcal mol⁻¹ was derived for the C-Br bond dissociation enthalpy for the halon, in concordance to the atmospheric stability of this species.

Keywords: halons, CH₂ClBr, quantum-chemical calculations, molecular structure, vibrational frequencies, IR spectra, enthalpy of formation.

INTRODUCCIÓN

La química atmosférica de moléculas y radicales libres que contienen bromo ha atraído gran atención debido a que estos contribuyen a los niveles de bromo reactivo en la atmósfera, el cual desempeña un papel importante en la destrucción catalítica de la capa de ozono en la estratosfera (Wayne, 2002). Si bien su concentración en la estratosfera no es muy elevada, tiene un alto potencial de destrucción del ozono estratosférico, aproximadamente sesenta veces más activo que el cloro, mediante su participación en ciclos catalíticos (Wayne, 2002).

La principal fuente de bromo a la atmósfera es el bromometano, CH₃Br, de origen tanto natural como

antropogénica (Yvon-Lewis *et al.*, 2009). Halones sintéticos utilizados principalmente como agentes extintores de fuego como CF₂Br₂, CF₂ClBr, CF₃Br, C₂F₄Br₂, y otros halones de fuentes naturales como CH₂Br₂, CHBr₃, CH₂Clr, CHCl₂Br, CHClBr₂, aunque en concentraciones más pequeñas, también contribuyen a la cantidad de bromo atmosférico (Carpenter *et al.*, 2000; Jordan *et al.*, 2000; Carpenter *et al.*, 2003). Los procesos de descomposición más importantes de los bromocarbonos para la liberación de bromo reactivo son la fotólisis y la reacción con OH (Kerkweg *et al.*, 2008). En los pasos iniciales se forman radicales que experimentan reacciones atmosféricas adicionales. La comprensión de la

química de estas moléculas y radicales bromados en la atmósfera requiere un conocimiento de sus propiedades termoquímicas. Existe en la literatura información sobre las entalpías de formación estándar de varios halones y sus radicales relacionados, las cuales han sido derivadas tanto de estudios experimentales como también de investigaciones netamente teóricas (Seetula, 1996; Espinosa-García *et al.*, 1999; Seetula, 2003; Lago *et al.*, 2005; Imrik *et al.*, 2006; Shuman *et al.*, 2008). Sin embargo, se hace necesario el aporte de nuevos datos que ayuden a mejorar las aproximaciones existentes y ampliar las investigaciones que permitan caracterizar tanto a los halones como a sus radicales relacionados. Estos resultados serán de utilidad en futuros estudios cinéticos de las reacciones elementales en las que estas especies participan y así contribuir a la comprensión de los procesos atmosféricos y su impacto ambiental.

En este trabajo se estudió al halon bromoclorometano, CH_2BrCl . En particular, se efectuó su caracterización estructural y espectroscópica en fase gaseosa, como también se obtuvieron algunos parámetros termoquímicos del mismo, mediante la utilización de un método mecano-cuántico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la medición de espectro IR del CH_2BrCl se utilizó un espectrofotómetro FTIR, Marca: Thermo Scientific, Modelo: Nicolet 8700, con accesorio ATR, porta muestra de cristales de ZnSe 45°, que proporciona alta sensibilidad. Las condiciones seleccionadas para realizar el espectro fueron: número de barridos 32, resolución 4 cm^{-1} . Se empleó el reactivo CH_2ClBr (Sigma - Aldrich, 99 %) en estado líquido sin purificación adicional.

Los cálculos fueron desarrollados con el programa computacional Gaussian 09 (Frisch *et al.*, 2009). Se utilizó un método tradicional de la teoría del funcional de la densidad, el método B3LYP (Becke, 1993), que emplea el funcional de intercambio no local de tres parámetros propuesto por Becke (1993) junto con el funcional de correlación no local desarrollado por Lee *et al.* (1988). Se empleó el conjunto de bases de valencia triple-

mente dividido 6-311++G(d,p) que tiene en cuenta una función de polarización d para los átomos pesados, y considera una función de polarización p para átomos de hidrógeno. También incluye funciones difusas tanto sobre los átomos pesados como para los átomos de hidrógeno, permitiendo a los electrones ocupar una mayor región del espacio. El conjunto de bases de valencia triplemente dividido proporciona flexibilidad para representar regiones entre los átomos enlazados y alejados de los núcleos.

Se realizó el cálculo de la optimización de geometría de la molécula estudiada, en el cual se localiza la estructura molecular que representa un mínimo en la superficie de energía potencial. Además, a partir de la estructura optimizada, se efectuó la estimación de las frecuencias vibracionales e intensidades de las bandas espectrales al mismo nivel de teoría. Mediante la observación de los desplazamientos de los átomos correspondientes a las diferentes frecuencias vibracionales fue posible efectuar una asignación aproximada de las mismas.

La entalpía de formación estándar del CH_2ClBr fue calculada mediante dos procedimientos: energías de atomización total y esquemas de reacciones isodésmicas. En el primer enfoque se calculó la entalpía de formación a 0 K, $\Delta H_{f,0}^\circ$, mediante la diferencia de la energía de atomización calculada, $\sum D_0$, y la entalpía de formación experimental de los átomos que forman la molécula, carbono ($169,98 \pm 0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$), hidrógeno ($51,63 \pm 0,001 \text{ kcal mol}^{-1}$), cloro ($28,59 \pm 0,001 \text{ kcal mol}^{-1}$) y bromo ($28,18 \pm 0,014 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Ochterski, 2000), con consideración explícita de efectos de espín atómico (Huber y Herzberg, 1979; Moore, 1949). Las correcciones de espín-orbita fueron obtenidas de los niveles de energía atómicos y el desdoblamiento spin-orbita, que corresponden al promedio pesado del desdoblamiento de los estados de energía más bajos (Huber y Herzberg, 1979; Moore, 1949). Posteriormente para transformar el valor de $\Delta H_{f,0}^\circ$ a 298 K, $\Delta H_{f,298}^\circ$, se utilizaron las contribuciones térmicas estimadas y las diferencias de entalpía a 298 y 0 K, $H_{298}^\circ(X) - H_0^\circ(X)$, para átomos de carbono, hidrógeno, cloro y bromo de 0,25; 1,01;

1,10 y 2,93 kcal mol⁻¹, respectivamente (Ochterski, 2000).

Los cálculos de estimación de la entalpía de formación del CH₂ClBr también fueron desarrollados utilizando esquemas de reacciones isodésmicas. En este procedimiento, se obtiene la entalpía de formación de una molécula específica mediante la combinación del cambio de entalpía calculada para la reacción isodésmica, ΔH_r , con las entalpías de formación bien conocidas de las demás especies que intervienen en la reacción (Hehre *et al.*, 1986). Estas reacciones son por lo general hipotéticas, en las que el número y tipo de enlace se conservan en productos y reactivos. Como consecuencia, algunos errores sistemáticos inherentes a los métodos de cálculos utilizados son mayormente compensados, de forma que permiten obtener entalpías de formación más precisas que las calculadas mediante energías de atomización.

Para investigar la estabilidad térmica del CH₂ClBr, se estimó la entalpía de disociación de enlace C-Br, pues los principales productos de descomposición térmica de los halocarbonos bromados se forman probablemente mediante la ruptura de dicho enlace. Para ello, se utilizó el método directo utilizando los valores de entalpía a 298 K, H_{298} , obtenidos de los cálculos energéticos con el programa Gaussian 09 para el halon, el radical CH₂Cl y el átomo de Br, y se calcula la entalpía de esa reacción a 298 K. Para calcular la entalpía de disociación también se utilizó la entalpía de formación determinada a partir de reacciones isodésmicas del CH₂ClBr combinada con los valores de $28,0 \pm 0,7$ y $26,74 \pm 0,03$ kcal mol⁻¹ para las entalpías de formación de las especies CH₂Cl y Br, respectivamente (Sander *et al.*, 2011).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Geometría molecular

Se optimizó la geometría de equilibrio para el CH₂ClBr al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p). La estructura optimizada a dicho nivel se muestra en la Figura 1.

Los parámetros estructurales calculados para el bromoclorometano se presentan en la Tabla 1.

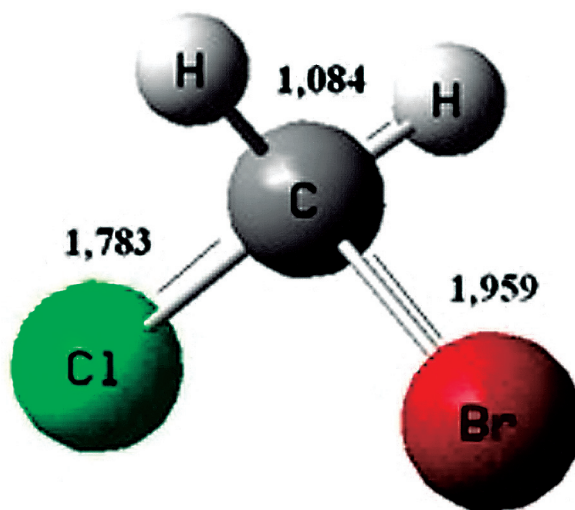


Figura 1. Geometría optimizada del halon CH₂ClBr obtenido al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p).

Los mismos están en buen acuerdo con los valores determinados experimentalmente (Hellwege y Hellwege, 1987). Se obtuvo una desviación media absoluta de 0,030 Å para longitudes de enlace al nivel de teoría utilizado. Al comparar los valores calculados y experimentales de ángulos de enlace se encontró también una pequeña desviación media absoluta de 2,4°. Sin embargo, se puede apreciar que, la distancia de enlace C-H calculada al nivel de teoría empleado, es levemente subestimada en comparación con el valor obtenido de forma experimental (Hellwege y Hellwege, 1987). Mientras que las distancias de enlace C-Cl y C-Br calculadas de forma teórica, son algo superiores a los datos experimentales reportados en la literatura. Pero, estos valores calculados son muy similares a los obtenidos por métodos teóricos *ab initio* reportados en la literatura a los niveles MP2(fc)/6-31G(d,p)//MP2(fc)/6-31G(d,p), siendo fc= frozen core (See-tula, 2003), MP2=(full)/6-31G(d,p) (Imrik *et al.*, 2006) y CCSD(T)/6-311++G(2df,p) (Li *et al.*, 2007).

Frecuencias vibracionales armónicas

Las frecuencias vibracionales armónicas e intensidades calculadas al mismo nivel de teoría que la geometría optimizada del bromoclorometano

Tabla 1. Parámetros geométricos del CH_2ClBr , experimentales y calculados al nivel B3LYP/6-311++G(d,p) (longitudes de enlace en Å y ángulos en grados).

Parámetros	Experimental ^a	B3LYP/ 6-311++G(d,p)
r(C-H)	1,115	1,084
r(C-Cl)	1,755	1,783
r(C-Br)	1,928	1,959
Desviación media		0,030
<(H-C-H)		112,1
<(H-C-Cl)		108,6
<(Cl-C-Br)		113,8
<(H-C-Br)	109,3	106,9
D (Cl-C-H-H)		119,9
D (Br-C-H-H)		-116,9
Desviación media		2,4

^a (Hellwege y Hellwege, 1987)

se listan en la Tabla 2. Se realizó la asignación aproximada de los modos normales de vibración a partir de la animación de los mismos y la comparación con otras especies similares. Se obtuvo buena concordancia entre las frecuencias experimentales y teóricas con una desviación media absoluta de 47 cm^{-1} .

Los modos de estiramientos simétrico y asimétrico del C-H estimados son 3125 y 3207 cm^{-1} , respectivamente. Dichas frecuencias de estiramiento aparecen a valores más altos que los valores experimentales 2988 y 3060 cm^{-1} , respectivamente. El modo de tijera CH_2 calculado de 1449 cm^{-1} concuerda bastante bien con el valor experimental de 1407 cm^{-1} . Las vibraciones de aleteo, torsión y balanceo calculadas de 1265 , 1154 y 854 cm^{-1} respectivamente, se encuentran en la región correspondiente a dichas vibraciones ($719 - 1300 \text{ cm}^{-1}$). Además el modo de estiramiento C-Cl obtenido de 715 cm^{-1} y

el estiramiento C-Br de 589 (que ocurre a rangos de frecuencia más bajas que los del grupo C-Cl, como resultado del incremento de la masa atómica) son similares a los valores experimentales 728 y 603 cm^{-1} , respectivamente.

En la Figura 2 se muestra el espectro IR del CH_2ClBr líquido puro medido experimentalmente en este trabajo. Se puede observar que las bandas más intensas del espectro medido corresponden con las frecuencias vibracionales calculadas de mayor intensidad correspondientes a los estiramientos C-Cl y C-Br (113 y 44 km mol^{-1} , respectivamente). Así también, en el caso del aleteo CH_2 con una in

Tabla 2. Frecuencias vibracionales armónicas (en cm^{-1}), intensidades IR (en km mol^{-1}) y las asignaciones aproximadas de los modos para CH_2ClBr .

Exp. ^a	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	Intensidad	Asignación aprox.
228	224	0,2	Tijera Cl-C-Br
603	589	44	Estiramiento C-Br
728	715	113	Estiramiento C-Cl
850	854	3	Balanceo H-C-H
1130	1154	0	Torsión H-C-H
1227	1265	71	Aleteo H-C-H
1407	1449	0,2	Tijera H-C-H
2988	3125	5	Estiramiento simétrico C-H
3060	3207	0,2	Estiramiento asimétrico C-H
Desv. Media	47		

^a(Giorgianni *et al.*, 1986)

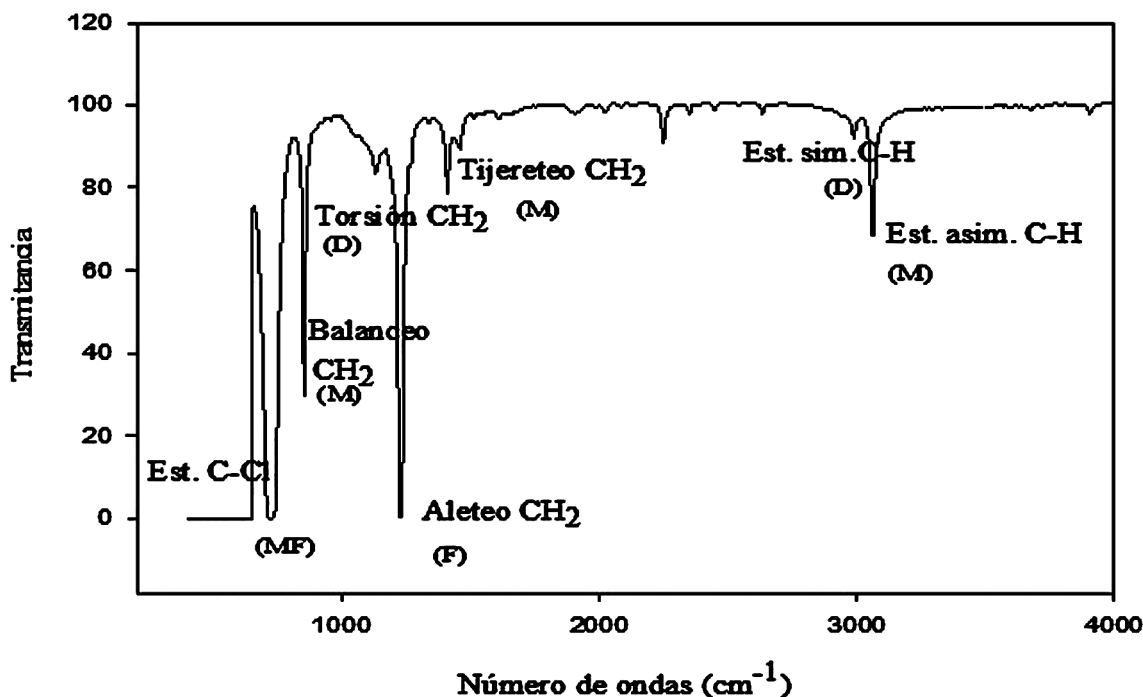


Figura 2. Espectro IR experimental del CH_2ClBr líquido puro medido en este trabajo.

tensidad calculada de 71 km mol^{-1} se corresponde con una banda intensa en el espectro experimental. Por otro lado, las demás frecuencias vibracionales calculadas presentan menor intensidad y están en buen acuerdo con las bandas observadas en el espectro IR experimental.

Tabla 3. Energía de atomización y entalpías de formación calculadas para el CH_2ClBr (en kcal mol^{-1}).

Nivel de teoría	CH_2ClBr		
	ΣD_0	$\Delta H_{f,0}^\circ$	$\Delta H_{f,298}^\circ$
B3LYP/6-311++(d,p)	330,3	-4,8	-8,1

Termoquímica

La entalpía de formación estándar de un compuesto permite estimar su estabilidad y es de gran utilidad en la realización de cálculos termodinámicos. La entalpía de formación del halon CH_2ClBr , se estimó al nivel B3LYP/6-311++(d,p) aplicando dos métodos diferentes: cálculo de energías de atomización total y esquemas de reacciones isodésmicas. En la Tabla 3 se muestran los valores calculados de ΣD_0 , $\Delta H_{f,0}^\circ$ y $\Delta H_{f,298}^\circ$ para el CH_2ClBr . El valor experimental de entalpía de formación recomendado en la Tabla de la NASA para el CH_2ClBr es de $-10,4 \pm 0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Sander *et al.*, 2011), con el cual la estimación realizada a partir de energía de atomización total tiene buena concordancia.

La entalpía de formación estándar del CH_2ClBr también fue determinada mediante el uso de reacciones isodésmicas. Las reacciones isodésmicas planteadas, las entalpías de reacción de cada una de ellas y entalpías de formación determinadas en cada caso para el CH_2ClBr se muestran en la Tabla 4. En éstos cálculos se utilizaron las siguientes entalpías de formación bien conocidas (en kcal

Tabla 4. Reacciones isodésmicas, cambios de entalpía y entalpías de formación calculadas (en kcal mol⁻¹) para el CH₂ClBr.

Reacciones isodésmicas	B3LYP/6-311++(d,p)	
	ΔH_r°	$\Delta H_{f,298}^\circ$
(1) CH ₂ ClBr + CH ₄ → CH ₃ Cl + CH ₃ Br	-1,1	-9,4
(2) CH ₂ ClBr + CH ₃ Cl → CH ₂ Cl ₂ + CH ₃ Br	-0,8	-11,1
(3) CH ₂ ClBr + CHCl ₃ → CCl ₄ + CH ₃ Br	6,3	-13,3
(4) CH ₂ ClBr + CH ₂ Cl ₂ → CHCl ₃ + CH ₃ Br	1,8	<u>-12,3</u>
Promedio		-11,5

mol⁻¹): -17,818±0,014 (CH₄), -19,6±0,1 (CH₃Cl), -8,69±0,1 (CH₃Br), -22,7±0,6 (CH₂Cl₂), -24,6±0,6 (CHCl₃) y -22,8±0,6 (CCl₄) (Sander *et al.*, 2011). En todos ellos los errores son menores a 2 kcal mol⁻¹.

El valor de entalpía de formación derivada a partir de la energía de atomización total de la Tabla 3 es más positivo que los valores del método isodésmico determinados mediante reacciones isodésmicas. Es de esperar que a partir de este último método se obtengan valores más precisos porque algunos errores sistemáticos inherentes a los métodos de cálculos utilizados son mayormente compensados. Por lo tanto, al nivel de teoría empleado, B3LYP/6-311++(d,p), se recomienda en este trabajo el valor promedio de -11,5 kcal mol⁻¹ para la entalpía de formación del CH₂ClBr con un error asignado de ±2 kcal mol⁻¹, basado en las entalpías de formación experimentales utilizadas.

El valor experimental recomendado en la Tabla de la NASA para el CH₂ClBr es de -10,4 ± 0,5 kcal mol⁻¹ (Sander *et al.*, 2011), obtenido mediante un estudio de fotoionización disociativa, utilizando energías de ionización y entalpías de formación experimentales de halometanos (Lago *et al.*, 2005). Además, se conoce de la literatura un valor de $\Delta H_{f,298}^\circ$ de -10,7 ± 2,0 kcal mol⁻¹ obtenido utilizando un esquema de aditividad de enlace conteniendo

interacciones de dos o tres enlaces (Kudchadker y Kudchadker, 1978). Otro valor disponible en la literatura es de -11,5 ± 1,1 kcal mol⁻¹, calculado utilizando reacciones de hidrogenación e isodésmicas con métodos *ab initio*. Si bien estos valores de entalpía de formación del CH₂ClBr, disponibles en la literatura, presentan buen acuerdo, también se dispone de un valor experimental con marcada diferencia de ellos, $\Delta H_{f,298}^\circ$ de -5 ± 2 kcal mol⁻¹ reportado por Skorobogatov *et al.* (1996). Como puede observarse, el valor derivado en nuestro trabajo a partir de esquema de reacciones isodésmicas al nivel B3LYP/6-311++(d,p) de -11,5 ± 2 kcal mol⁻¹ concuerda muy bien con la mayoría de los valores reportados en la literatura y confirma que el valor de -5 ± 2 kcal mol⁻¹ (Skorobogatov *et al.* (1996) es el más alejado entre las determinaciones existentes.

Como se mencionó anteriormente, se estimó la entalpía de disociación del enlace C-Br del CH₂Cl-Br, mediante dos procedimientos. Utilizando la entalpía de formación derivada para el CH₂ClBr dada en la Tabla 4 junto con las entalpías de formación del radical CH₂Cl y el Br disponible en la literatura (Sander *et al.*, 2011). También se la estimó utilizando las energías totales calculadas con corrección de los efectos térmicos. Los resultados obtenidos de ambos procedimientos se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Entalpía de disociación del enlace C-Br en el CH₂Cl-Br calculada a 298 K derivada a partir del método directo y entalpía de formación determinada por reacciones isodésmicas (en kcal mol⁻¹).

Reacción	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	
	B3LYP/6-311++(d,p)	
	Isod.	Direct.
CH ₂ ClBr → CH ₂ Cl + Br	66,2	61,5

Al examinar los resultados, se observa que están en buen acuerdo con los valores de energías de disociación C-Br, reportadas para bromoclorometano y compuestos similares, como: 68 ± 4 (CH₂ClBr), 64 ± 5 (CHCl₂Br) y 62 kcal mol⁻¹ (CHClBr₂) (Papulova, 2010). Considerando que las reacciones de disociación de enlace no son isodésmicas y rara vez isogíricas, no se cancelan los errores inherentes a cada método. Mientras que, al utilizar entalpías de formación derivadas a partir de reacciones isodésmicas junto con otros datos termoquímicos bien conocidos, tales problemas son reducidos. Por eso recomendamos aquí el valor de $66,2 \pm 2$ kcal mol⁻¹ para la entalpía de disociación de enlace C-Br en CH₂ClBr, derivado con la entalpía de formación del mismo calculada a partir de reacciones isodésmicas al nivel B3LYP/6-311++G(d,p) y entalpías de formación experimentales disponibles en la literatura para el radical CH₂Cl y el átomo de Br (Sander *et al.*, 2011).

Algunos datos disponibles en la literatura de entalpías de disociación de enlace C-Cl en el bromoclorometano y halones similares, 78 ± 5 (CH₂ClBr), 75 (CHCl₂Br) y 73 kcal mol⁻¹ (CHClBr₂) (Papulova, 2010), indican la mayor tendencia de disociación del enlace más débil C-Br respecto al C-Cl, lo cual se refleja también en los estudios de dinámica de fotodisociación del CH₂ClBr (Lee *et al.*, 2000; Rozgonyi y González, 2008b) y CF₂ClBr (Lee y Jung, 2001).

A partir del valor de la entalpía de disociación de enlace C-Br en CH₂ClBr obtenida y asumiendo un factor de colisión típico 1×10^{15} s⁻¹, se estimó el

tiempo de vida del halon, con lo cual se busca estimar la estabilidad asociada a la energía de enlace C-Br. El valor bastante elevado obtenido refleja la estabilidad del CH₂ClBr, pudiendo éste vivir cientos de años. Esta propiedad de estabilidad de los halones respecto a otras especies presentes en la tropósfera, hace que puedan trasladarse distancias grandes antes de reaccionar con otras (como OH, Cl, etc.) y que puedan llegar a la estratósfera donde se fotolizan generando átomos de Br que participan en los ciclos catalíticos del ozono.

CONCLUSIONES

Se realizó una caracterización del CH₂ClBr mediante la estimación de las propiedades estructurales, frecuencias vibracionales armónicas, intensidades y propiedades termoquímicas del mismo mediante la teoría funcional de la densidad, B3LYP/6-311++G(d,p). Se encontró que los resultados calculados concuerdan bien con el espectro IR de este halon medido experimentalmente. La entalpía de formación estándar a 298 K del CH₂ClBr, $-11,5 \pm 2$ kcal mol⁻¹, fue derivada a partir de entalpías de reacciones isodésmicas como promedio de los resultados al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p). Utilizando este valor se estimó una entalpía de disociación del enlace C-Br de $66,2 \pm 2$ kcal mol⁻¹ en dicho halon, lo cual confirma la gran estabilidad ambiental de esta especie.

AGRADECIMIENTOS

Los agradecimientos a la Universidad Nacional de La Plata (Argentina), INIFTA (Argentina), Universidad Nacional de Asunción (Paraguay), CONACYT (Paraguay) por el apoyo y financiamiento de esta investigación y a la Dra. Norma B. Caballero por su constante apoyo como co-tutora de la Tesis de Maestría de L.T.A.

REFERENCIAS

- Becke, A.D. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics 98:5648-5652.
- Carpenter, L.J.; Liss, P.S.; Penkett, S.A. 2003. Marine organohalogenes in the atmosphere

- over the Atlantic and Southern Oceans. *J. Geophys. Res.* 108:4256.
- Carpenter, L.J.; Malin, G.; Liss, P.S.; Küpper, F.C. 2000. Novel biogenic iodine-containing trihalomethanes and other short-lived halocarbons in the coastal east Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles* 14:1191–1204.
- Espinosa-García, J.; Dóbé, S. 1999. Theoretical C–H Bond Dissociation Enthalpies for CH₃Br and CH₂ClBr. *J. Phys. Chem. A* 103:6387–6393.
- Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A. 2009. *Gaussian 09*. Wallingford CT: Gaussian, Inc.
- Hehre, W.J.; Radom, L.; Schleyer, P.V.R.; Pople, J.A. 1986. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley. New York.
- Hellwege, K.; Hellwege, A.M. 1987. *Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology*. New series. Berlin: Springer-Verlag.
- Huber, K.P.; Herzberg, G. 1979. *Constants of Diatomic Molecules, Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. IV*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Imrik, K.; Kovács, G.; Fejes, I.; Szilágyi, I.; Sarzyński, D.; Dóbé, S.; Bérces, T.; Márta, F.; Espinosa-García, J. 2006. Absolute and Relative-Rate Kinetics Experiments and Direct Dynamics Computations for the Reaction of Br Atoms with CH₂ClBr†. *J. Phys. Chem. A* 110:6821–6832.
- Jordan, A.; Harnisch, J.; Borchers, R.; Le Guern, F.; Shinohara, H. 2000. Volcanogenic Halocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 34:1122–1124.
- Kerkweg, A.; Jöckel, P.; Warwick, N.; Gebhardt, S.; Brenninkmeijer, C.A.M.; Lelieveld, J. 2008. Consistent simulation of bromine chemistry from the marine boundary layer to the stratosphere - Part 2: Bromocarbons. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 8:9477–9530.
- Kudchadker, S.A.; Kudchadker, A.P. 1978. Ideal gas thermodynamic properties of CH₄–(a+b+c+d)F_aCl_bBr_cI_d Halomethanes. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7:1285.
- Lago, A.F.; Kercher, J.P.; Bödi, A.; Sztáray, B.; Miller, B.; Wurzelmann, D.; Baer, T. 2005. Dissociative Photoionization and Thermochemistry of Dihalomethane Compounds Studied by Threshold Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* 109:1802–1809.
- Lee, S-H; Jung, K-H. 2001. Photodissociation of CF₂ClBr at 234 nm via a state-resolved imaging technique. *Chemical Physics Letters* 350:306–312.
- Lee, S-H.; Jung, Y-J.; Jung, K-H. 2000. Photodissociation dynamics of CH₂BrCl at 234 nm. *Chemical Physics* 260:143–150.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 37:785–789.
- Li, J.; Yang, J.; Mo, Y.; Lau, K.C.; Qian, X.M.; Song, Y.; Liu, J.; Ng, C.Y. 2007. Combined vacuum ultraviolet laser and synchrotron pulsed field ionization study of CH₂BrCl. *J. Chem. Phys.* 126:184304.
- Moore, C.E. 1949. *Atomic Energy Levels*. Print. Off. Wash.
- Ochterski, J.W. 2000. "Thermochemistry in Gaussian". Copyright. Gaussian Inc.
- Papulova, D.R. 2010. Methods of calculations of the energy of chemical bonds. *Russ. J. Phys. Chem.* 85:146–151.
- Rozgonyi, T.; González, L. 2008. Control of the photodissociation of CH₂BrCl using a few-cycle IR driving laser pulse and a UV control pulse. *Chemical Physics Letters* 459:39–43.
- Sander, S.P.; Friedl, R.R.; Abbatt, J.P.D.; Barker, J.R.; Burkholder, J.B.; Golden, D.M.; Kolb, C.E.; Kurylo, M.J.; Moortgat, G.K.; Wine, P.H. 2011. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*. California: National Aeronautics and Space Administration.
- Seetula, J.A. 1996. Kinetics and thermochemistry of

- the $R + HBr - RH + Br$ ($R = CH_2Cl, CHCl_2, CH_3CHCl$ or CH_3CCl_2) equilibrium. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92:3069-3078.
- Seetula, J.A. 2003. Kinetics of the $R+HBr - RH+Br$ ($R=CH_2Br, CHBrCl$ or CCl_3) equilibrium. Thermochemistry of the CH_2Br and $CHBrCl$ radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5:849-855.
- Shuman, N.S.; Zhao, L.Y.; Boles, M.; Baer, T.; Sztáray, B. 2008. Heats of Formation of $HCCl_3, HCCl_2Br, HCClBr_2, HCBBr_3$, and Their Fragment Ions Studied by Threshold Photoelectron Photoion Coincidence. *J. Phys. Chem. A* 112:10533-10538.
- Skorobogatov, G.A.; Dymov, B.P.; Nedozeleva, I.V. 1996. Equilibrium and Rate Constants of the Reactions $RBr - R + Br$ and $Br + RBr - Br_2 + R$ ($R = CH_2Cl, CHCl_2, CCl_3$, and $CBrF_2$) at 300-700°C. *Russian Journal of General Chemistry* 66:1777-1785.
- Wayne, R.P. 2002. The Stratosphere. In: *Chemistry of Atmospheres*. 3ra. Edición. Oxford: Oxford University Press. p. 149-162.
- Yvon-Lewis, S.A.; Saltzman, E.S.; Montzka, S.A. 2009. Recent trends in atmospheric methyl bromide: analysis of post-Montreal Protocol variability. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9:5963-5974.

ESTUDIO TEÓRICO DE LA TERMOQUÍMICA DEL CONTAMINANTE 1-CLOROHEXANO DE INTERÉS ATMOSFÉRICO

THEORETICAL STUDY OF THE THERMODYNAMICS OF THE ATMOSPHERIC CONTAMINANT, 1-CLOROHEXANE

ELIZABETH GAONA¹; MARÍA EUGENIA TUCCERI²

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FACEN), Universidad Nacional de Asunción. Email: elizabeth7404@hotmail.com

²Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Sucursal 4, Casilla de Correo 16, 1900 La Plata, Argentina

Resumen: El trabajo consiste en un estudio de la energética de un compuesto órgano clorado, el 1-clorohexano. Para ello se realizaron cálculos mecano-cuánticos para obtener geometrías moleculares, frecuencias vibracionales armónicas y estimar entalpías de formación estándar, por el método de cálculo de energías de atomización totales y por el método esquemas de reacciones isodésmicas. Además, se efectuó una estimación de las entalpías de reacción para los diversos canales de reacción de la descomposición térmica del 1-clorohexano. Estas propiedades se estudiaron empleando el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) disponibles en el programa Gaussian (03).

Palabras clave: *1-clorohexano, cálculos mecano-cuánticos, entalpía de formación estándar, energías de atomización totales, esquema de reacciones isodésmicas.*

Abstract: This work is a study of the energetic of the organochloride compound, the 1-chlorohexane. For this purpose it was performed quantum-mechanical calculations for molecular geometries, harmonic vibrational frequencies and the estimation of standard enthalpies of formation by the calculation of total atomization energies and by isodesmic reactions schemes. Furthermore, an estimation of enthalpies of reaction for the different possible channels for the thermal decomposition reaction of 1-chlorohexane was carried out. These properties were studied using the level of theory B3LYP/6-311++G(d,p) available in the Gaussian (03) program.

Key words: *1-chlorohexane, quantum-mechanical calculations, standard enthalpies of formation, total atomization energies, isodesmic reactions schemes.*

INTRODUCCIÓN

Los compuestos organoclorados abarcan una enorme cantidad de aplicaciones como disolventes de pinturas y barnices, como solventes o para producción de plásticos. Estos compuestos constituyen uno de los tipos de contaminantes atmosféricos que más preocupación ha despertado en las dos últimas décadas, debido a que incluye una gran cantidad de productos tóxicos para el ser humano cuya velocidad de degradación biológica en suelos y aguas es baja, lo que agrava sus efectos (Jong, 2004). Generalmente los compuestos organoclorados son volátiles y por lo tanto son responsables de la contaminación no solo de áreas cercanas a las fuentes de origen, sino que además pueden desplazarse a otras áreas depositándose en la biota, sedimentos, suelos y aguas. Los

solventes clorados contenidos en los efluentes se vaporizan y avanzan a la atmósfera, contribuyendo al calentamiento global del planeta, a la formación del smog fotoquímico, además de tener efectos directos sobre la salud de los seres vivos (González, *et al.* 2006). Asimismo, son capaces de generar radicales libres en la atmósfera, dañando de este modo la capa de ozono estratosférico (WMO, 2002-2003).

La mayoría de los compuestos organoclorados son contaminantes orgánicos persistentes, debido a que tienen una vida media atmosférica relativamente larga y se encuentran distribuidos más o menos homogéneamente en la atmósfera global. (Sanhueza *et al.*, 1995). Por otro lado, la combustión incompleta de especies que contienen cloro tiende a producir una gran cantidad de productos altamente tóxicos

(González, 2006). Es por ello, que los compuestos hidrocarburos halogenados constituyen un grupo importante entre los contaminantes ambientales atmosféricos.

Entre los solventes clorados se encuentra el *1-clorohexano*, también denominado *cloruro de hexilo*. Este es un líquido de color claro, insoluble en agua, es tóxico y cualquier contacto con la piel puede generar irritaciones (www.merck-chemicals.com). Sus vapores pueden formar mezclas explosivas con el aire. Además, estos vapores pueden viajar hasta una fuente de ignición y regresar en llamas, la mayoría de estos vapores son más pesados que el aire, de ahí que generalmente se dispersan a lo largo del suelo y se acumulan en zonas bajas o confinadas (alcantarillas, sótanos, tanques, etc.) (Padilla *et al.*, 2005).

La termoquímica en fase gaseosa es una de las principales aplicaciones de la química cuántica. Los cálculos mecano-cuánticos (Jalbout *et al.*, 2004), son de gran utilidad porque a través de ellos se pueden efectuar estimaciones de algunos parámetros que se desconocen experimentalmente o en los que hay discrepancias. Los mismos son empleados, por ejemplo, para calcular geometrías moleculares, frecuencias vibracionales armónicas, energías y entalpías, para luego ser empleadas en la estimación de propiedades termoquímicas, tales como entalpías de formación y de reacción.

El cálculo de la energía total, la energía libre o la entalpía de formación de una molécula es fundamental porque brinda información sobre la estabilidad y la reactividad molecular, a partir de lo cual se puede analizar el efecto que tiene sobre diferentes procesos químicos.

Este trabajo tiene como principal objetivo ampliar los datos termoquímicos disponibles para el *1-clorohexano* para poder usarlos posteriormente en estudios cinéticos y ambientales. Para ello se realizaron aquí cálculos mecano-cuánticos para obtener las geometrías moleculares, frecuencias vibracionales armónicas y estimar entalpías de formación estándar del *1-clorohexano* y algunos radicales relacionados, por el método de cálculo de energías de atomización totales y por el método

esquemas de reacciones isodésmicas. Además, se efectuó una estimación de las entalpías de reacción para los diversos canales de reacción de la descomposición térmica del *1-clorohexano* en fase gaseosa.

METODOLOGÍA

Se realizaron cálculos de geometrías, energías y frecuencias vibracionales armónicas del *1-clorohexano* y sus radicales relacionados mediante cálculos mecano-cuánticos. En particular se utilizó el funcional de la densidad híbrido B3LYP (Becke, 1992) ampliamente utilizado, acoplado al conjunto de bases 6-311++G(d,p) disponible en el programa Gaussian 03 (Frisch, 2004).

Optimización de la geometría y cálculo de las frecuencias vibracionales

Se realizó la optimización de la geometría de las especies de interés mediante el programa Gaussian (03), que procedió automáticamente al cálculo de los diferentes mínimos a través de las derivadas de la energía potencial con respecto a las coordenadas nucleares. La optimización de la geometría da lugar a una estimación de la energía electrónica molecular U , evaluada en un mínimo local, y una búsqueda conformacional que da lugar a una estimación del mínimo de energía global.

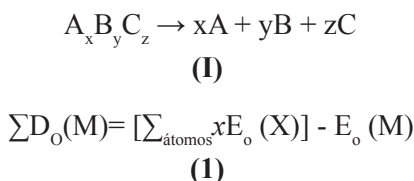
En dicho mínimo, la estructura se encuentra lo suficientemente relajada, lo que permite obtener una matriz de constante de fuerza (o hessiana) y, con ello, sus frecuencias vibracionales. La obtención de valores de frecuencias vibracionales todos positivos es una indicación de que se ha alcanzado un mínimo global. El cálculo teórico de las frecuencias vibracionales ayuda a analizar el espectro infrarrojo de moléculas poliatómicas. Y por sobre todo, permite clasificar un punto estacionario encontrado en una superficie de energía potencial (PES) por un método de optimización de geometría como mínimo local.

Las frecuencias se utilizan para estimar la energía del punto cero (E_{ZPE}) y las correcciones térmicas (298 K, 1atm) de una especie dada (Levine, 2005) y así derivar la entalpía a 0 a 298 K. Estos valores se emplean posteriormente en cálculos termoquímicos, como la estimación de entalpías de formación

y en la determinación de entalpías de reacción.

Estimación de la entalpía de formación estándar a partir del cálculo de energías de atomización totales

Este método es utilizado para calcular la entalpía de formación estándar a 298 K, $\Delta H_{f,298K}^{\circ}$, mediante el cálculo de la energía de atomización total, $\sum D_0(M)$, la cual está definida como la energía necesaria para disociar totalmente una molécula en todos sus átomos constituyentes (Ochterski, 2000). Entonces, dada la reacción (I) la expresión (1) describe la energía de atomización total:



Los valores de E_0 corresponden a la energía de las especies en el 0 K (X se refiere a los átomos constituyentes y M a la molécula).

Con el valor de la energía de atomización total $\sum D_0(M)$ se procedió a obtener la entalpía de formación a 0 K, $\Delta H_{f,0K}^{\circ}$, de la molécula de interés y posteriormente, convertirla a su correspondiente valor a 298 K, como se muestran en las ecuaciones (2 y 3):

$$\Delta H_{f,0K}^{\circ}(M) = [\sum_{\text{átomos}} x \Delta H_{f,0K}^{\circ}(X)] - \sum D_0(M) \quad (2)$$

$$\Delta H_{f,298K}^{\circ}(M) = \Delta H_{f,0K}^{\circ}(M) + [H_{298K}^{\circ}(M) - H_{0K}^{\circ}(M)] - \sum_{\text{átomos}} x [H_{298K}^{\circ}(X) - H_{0K}^{\circ}(X)] \quad (3)$$

donde:

$\Delta H_{f,0K}^{\circ}(X)$ son las entalpías de formación experimental a 0 K de los átomos extraídas de Tablas (Curtiss *et al.*, 1997).

$[H_{298K}^{\circ}(M) - H_{0K}^{\circ}(M)]$ corresponde a la diferencia de entalpías a 298 y a 0 K de la molécula.

$[H_{298K}^{\circ}(X) - H_{0K}^{\circ}(X)]$ corresponde a la diferencia de entalpías a 298 y a 0 K para cada

átomo y se extrae de tablas (Ochterski, 2000).

Estimación de Entalpías de formación a partir de esquemas de reacciones isodésmicas

Una reacción isodésmica es una reacción química hipotética en la cual el número de enlaces de cada tipo es idéntico en reactivos y productos aunque ocurren cambios entre sus relaciones mutuas. Las reacciones isodésmicas ofrecen muy buenos resultados para la obtención de datos termoquímicos debido a la cancelación de errores sistemáticos del método empleado (Rogers, 2003). Este tipo de reacciones son frecuentemente utilizadas para estimar entalpías de formación de un compuesto desconocido. La limitación de este método está principalmente centrada en el conocimiento de datos termoquímicos precisos de las especies que participan en la reacción.

Para la estimación de la entalpía de formación de la especie deseada mediante este método, primero se debe calcular la entalpía de la reacción isodésmica planteada, $\Delta H_{r,298K}^{\circ}$, a partir de las entalpías H_{298K}° de las especies que intervienen en la reacción:

$$\Delta H_{r,298K}^{\circ} = \sum [(H_{298K}^{\circ})_{\text{Productos}} - (H_{298K}^{\circ})_{\text{Reactivos}}] \quad (4)$$

Los valores de H_{298K}° de cada una de las especies intervinientes se obtienen, como se mencionó más arriba, mediante el programa Gaussian.

Teniendo en cuenta la expresión (5), la entalpía de reacción determinada anteriormente y las entalpías de formación conocidas de las especies intervinientes en la reacción isodésmica, se procede a calcular la entalpía de formación de la sustancia deseada:

$$\Delta H_{f,r,298K}^{\circ} = \sum [(\Delta H_{f,298K}^{\circ})_{\text{Productos}} - (\Delta H_{f,298K}^{\circ})_{\text{Reactivos}}] \quad (5)$$

Estimación de entalpías de reacción

La entalpía de formación se determinó por dos métodos. El primero de ellos es el método directo, es decir usando los valores de entalpía a 298 K que se obtienen de los resultados de cálculo mecanocuántico con el programa Gaussian, mediante la

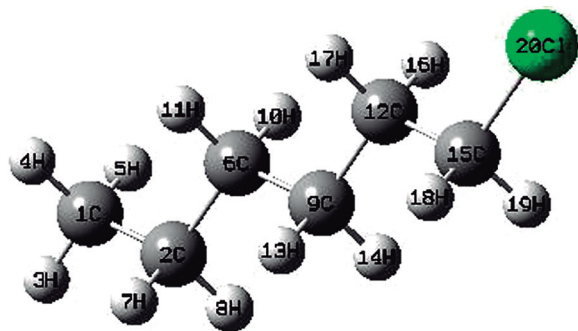


Figura 1. 1-clorohexano al B3LYP/6-311++G(d,p)

expresión (4) dada anteriormente. El segundo método consiste en usar los valores de entalpías de formación estándar a 298 K según la expresión (5)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Geometrías y frecuencias vibracionales

Se determinó la geometría del 1-clorohexano al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p). La estructura obtenida en el cálculo se muestra en la Figura 1 y los parámetros geométricos correspondientes se listan en la Tabla 1

Estos resultados no se pueden comparar con valores experimentales debido a que no se ha encontrado registro sobre los mismos en la literatura. Pero si se los compara con los parámetros geométricos experimentales de un compuesto semejante, el 1-cloropropano, se pueden apreciar ciertas similitudes: $R(C-H) = 1.113$ (3) Å, $R(C-C) = 1.525$ (2) Å, $R(C-Cl) = 1.796$ (2) Å, $A(C-C-C)(g) = 113.9$ (5)°, $A(C-C-C)(t) = 111.3$ (13)°, $A(C-C-Cl)(g) = 112.2$ (6)°, $A(C-C-Cl)(t) = 111.3$ (7)° (Yamanouchiet al., 1984). Esto nos permite decir que el nivel de teoría aquí empleado, B3LYP/6-311++G(d,p) es satisfactorio para estimar los parámetros geométricos del 1-clorohexano y, por ello, se utilizó para el cálculo de las frecuencias vibracionales y propiedades termoquímicas de este compuesto y de sus radicales relacionados.

En la Tabla 2 se muestran las frecuencias vibracionales armónicas y las intensidades IR calculadas con el método B3LYP/6-311++G(d,p) para el 1-clorohexano. Estas frecuencias dieron valores reales y positivos y son utilizadas para estimar la

energía del punto cero y las correcciones térmicas, las cuales se utilizaron posteriormente en el cálculo de entalpías de formación. En la Tabla 2 se puede apreciar el razonable acuerdo entre los resultados obtenidos y los valores experimentales extraídos de literatura (Jaiswal *et al.*, 1990).

Además en este trabajo se determinó la geometría y frecuencias vibracionales para dos radicales hexanos, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\cdot$ y $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\cdot$, al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p), los parámetros geométricos determinados presentan valores parecidos a los obtenidos para la molécula

Tabla 1. Parámetros geométricos de la molécula del 1-clorohexano calculadas al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p). Las longitudes de enlace están expresadas en Å y los ángulos en grados.

B3LYP/6-311++G(d,p)			
Parámetros Geométricos		Parámetros Geométricos	
R2(C1C2)	1.531	A11(C2C6H11)	109.1
R3(C1H3)	1.093	A12(C6C9C12)	113.1
R4(C1H4)	1.095	A13(C6C9H13)	109.4
R5(C1H5)	1.095	A14(C6C9H14)	109.4
R6(C2C6)	1.533	A15(C9C12C15)	114.8
R7(C2H7)	1.097	A16(C9C12H16)	110.2
R8(C2H8)	1.097	A17(C9C12H17)	109.4
R9(C6C9)	1.532	A18(C12C15H18)	111.7
R10(C6H10)	1.098	A19(H12C15H19)	111.9
R11(C6 H11)	1.098	A20(H12C15Cl20)	112.5
R12(C9C12)	1.531	D4(C1C2H3H4)	120.1
R13(C9H13)	1.098	D5(C1C2H3H5)	-120.1
R14(C9H14)	1.095	D6(C2C1H3C6)	179.9
R15(C12C15)	1.520	D7(C2C1C6H7)	122.1
R16(C12H16)	1.095	D8(C2C1C6H8)	-122.0
R17(C12H17)	1.099	D9(C6C2C1C9)	-179.8
R18(C15H18)	1.086	D10(C6C2C9H10)	122.1
R19(C15H19)	1.089	D11(C6C2C9H11)	-122.4
R20(C15Cl20)	1.827	D12(C9C6C2C12)	-179.9
A3(C2C1H3)	111.4	D13(C9C6C12H13)	121.8
A4(C2C1H4)	111.2	D14(C9C6C12H14)	-122.0
A5(C2C1H5)	111.2	D15(C12C9C6C15)	178.9
A6(C12C2C6)	113.3	D16(C12C9C15H16)	123.7
A7(C1C2H7)	109.4	D17(C12C9C15H17)	-119.6
A8(C1C2H8)	109.5	D18(C15C12C9H18)	-174.8
A9(C2C6C9)	113.5	D19(C15C12H18H19)	122.9
A10(C2C6H10)	109.1	D20(C15C12H18Cl20)	-118.2

Tabla 2. Frecuencias vibracionales armónicas (en cm^{-1}) y las intensidades IR (Km/mol) para el 1-clorohexano calculadas al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) y comparación con los respectivos valores experimentales.

B3LYP/6-311++G(d,p)		Experimental	B3LYP/6-311++G(d,p)		Experimental
Frec.	IR Int.	Frec. ^a	Frec.	Int.	Frec. ^a
50	0.6				
67	1	416	1325	11	985
111	0.5	440	1332	0.4	994
113	0.1	455	1340	19	1018
154	0.6	473	1353	8	1036
241	0.1	482	1395	1	1056
252	0.4	502	1405	0.4	1082
336	0.5	512	1415	4	1116
381	2	538	1473	4	1157
489	1	565	1484	4	1178
643	29	601	1488	0.1	1185
735	6	610	1492	1	1202
763	4	651	1499	8	1238
834	5	725	1503	1	1277
869	5	730	1513	10	1310
897	1	735	2991	6	1346
966	6	780	2999	8	1352
1013	3	803	3001	16	1372
1021	1	815	3007	45	1432
1063	4	840	3015	17	1445
1067	2	856	3017	51	1462
1118	0.4	868	3036	20	2860
1129	1	904	3045	10	2865
1210	0.4	915	3063	31	2910
1233	0.2	932	3077	60	2920
1280	0.6	952	3080	51	2940
1293	5	970	3083	43	2960
			3135	11	2995

^aReferencia: Jaiswal *et al.* (1990)

del 1-clorohexano a igual que las frecuencias vibracionales armónicas.

Estimación de entalpías de formación estándar

Generalmente una determinación experimental directa de la entalpía de formación es muy deseable, sin embargo cuando se presentan limitaciones experimentales o cuando no se cuentan con registros de cálculos experimentales los cálculos mecanocuánticos constituyen una herramienta confiable para estimar propiedades fisicoquímicas de sistemas

moleculares de tamaño moderado y con muy buena exactitud.

En esta investigación se calculó las entalpías de formación de tres especies ya que las mismas no cuentan con datos conocidos, en la Tabla 3 se pueden apreciar, los resultados obtenidos de la energía de atomización total al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) y las entalpías de formación a 0 y 298 K, para el 1-clorohexano y los dos radicales hexanos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}\text{CH}_3$. Las entalpías de forma

Tabla 3. Energías de atomización ΣD_0 y entalpías de formación a 0 K, $\Delta H_{f,0}^\circ$, y a 298 K, $\Delta H_{f,298}^\circ$ (en kcal mol⁻¹) para el 1-clorohexano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p).

Compuestos	ΣD_0	$\Delta H_{f,0}^\circ$	$\Delta H_{f,298}^\circ$
1-clorohexano	1730.9	11.3	21.9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$	1654.2	36.9	27.9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$	1657.6	33.4	24.5

ción obtenidas no se comparan con valores experimentales ya que no se ha encontrado registros de los mismos en la literatura, es por ello que se determino en este trabajo, los valores recomendados se encuentran en la Tabla 3.

En la Tabla 4 se pueden observar las reacciones isodésmicas planteadas para el 1-clorohexano y los dos radicales hexanos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\cdot$, los valores obtenidos

para las entalpías de dichas reacciones y las entalpías de formación a 298 K obtenidas al nivel de teoría estudiado. Se utilizaron los siguientes valores de entalpías de formación $\Delta H_{f,298}^\circ$ (kcal/mol) extraídas de literaturas CH_4 : -17.88 (Nasa, 1997); CH_3Cl : -19.6 (Nasa, 1997); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$: -26.8 (Nasa, 1997); C_2H_6 : 20.0 (Nasa, 1997); C_5H_{12} : -35.08 (Good, 1970); C_6H_{14} : -39.94 (Nist). De los resultados presentados se puede apreciar la muy

Tabla 4. Esquema de reacciones isodésmicas, entalpías de reacción ($\Delta H_{r,298}^\circ$) y entalpías de formación a 298K (en kcalmol⁻¹) para el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p).

Reacciones isodésmicas	B3LYP/6-311++G(d,p) $\Delta H_{r,298}^\circ$	B3LYP/6-311++G(d,p) $\Delta H_{f,298}^\circ$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$		
1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_{14}$	4.2	-45.8
2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_5\text{H}_{12}$	1.5	-45.5
3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_{14}$	-0.04	<u>-46.6</u> -45.9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$		
1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12} + \text{CH}_3\text{CH}_2$	0.9	10.7
2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}$	0.8	10.1
3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}$	-0.5	<u>9.6</u> 10.4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$		
1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{CH}_3\text{CH}_2$	2.9	6.1
2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}$	4.3	7.5
3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{C}_5\text{H}_{12}$	2.8	<u>6.2</u> 6.6

buena concordancia entre las entalpías de formación obtenidas para las tres reacciones isodésmicas propuestas para el compuesto en estudio y los dos radicales reaccionados.

Si se comparan los resultados de la entalpía de formación estándar a 298 K obtenidos mediante esquemas de reacciones isodésmicas y por cálculo de entalpías de atomización totales al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p), los resultados indican que las entalpías de formación encontradas a partir de reacciones isodésmicas son menores que las calculadas por energías de atomización totales para las tres especies estudiadas.

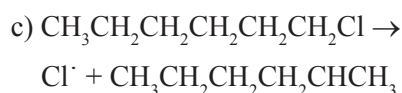
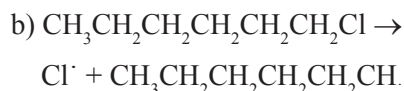
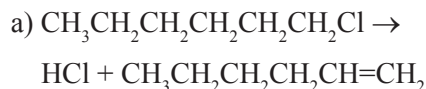
Puesto a que no se ha encontrado en la literatura valores experimentales de la entalpía de formación para las tres especies estudiadas, los valores recomendados en este trabajo obtenidas por reacciones isodésmicas y promediadas son, para el 1-clorohexano: - 45.9 kcal/mol, para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ el valor promedio: 10.4 kcal/mol y para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\cdot$ el valor promedio: 6.6 kcal/mol.

La elección de estos resultados es que el método de estimación de entalpías de formación por medio de esquemas de reacciones isodésmicas es más preciso y presenta menor error que la estimación vía cálculos de energías de atomización totales. Se estima que el error en nuestro valor promedio recomendado es de ± 2 kcal mol⁻¹, el cual tiene en cuenta los errores en el método y los correspondientes a las entalpías de formación de las otras especies intervinientes en las reacciones isodésmicas.

Las entalpías de formación estándar obtenidas aquí luego fueron utilizadas para determinar la entalpía de reacción de la descomposición térmica de la molécula del 1-clorohexano, cuyos resultados se presentan en la siguiente sección.

Energética de la reacción

La reacción de descomposición térmica del 1-clorohexano podría tener más de un canal posible, en este trabajo se estudia la energética de los tres canales dados a continuación:



En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos para las entalpías de reacción a 298 K ($\Delta H_{r,298K}^\circ$) de los canales (a) - (c) determinados por el método directo al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p), calculadas usando las entalpías de formación obtenidas en este trabajo mediante esquemas de reacciones isodésmicas detalladas en la sección anterior.

Puede observarse de estos resultados que las tres reacciones son endotérmicas, pero la reacción (a) es la que presenta menor diferencia de energía entre productos y reactivos. Los resultados entre los métodos dan resultados cualitativamente comparables. De los tres canales de reacciones propuestos se encontró que la reacción transcurre por el canal que forma ácido clorhídrico HCl y hexeno, lo cual concuerda con resultados experimentales, (Nisar *et al.* 2006).

Se han encontrado otros compuestos organoclorados que al descomponerse también dan como productos HCl, de los cuales se mencionan algunos como la descomposición térmica del n-cloropropano (Maccoll, 1968), el n-clorobutano (Maccoll,

Tabla 5. Entalpías de reacción $\Delta H_{r,298K}^\circ$ a 298 K en kcalmol⁻¹ para los tres canales posibles de descomposición del 1-clorohexano obtenidos por el método directo y por usando $\Delta H_{f,298K}^\circ$ obtenidos en este trabajo por reacciones isodésmicas.

Nivel de teoría	$\Delta H_{r,298K}^\circ$ (1)		$\Delta H_{r,298K}^\circ$ (2)		$\Delta H_{r,298K}^\circ$ (3)	
	Directo	Isodésmicas	Directo	Isodésmicas	Directo	Isodésmicas
B3LYP/6-311++G(d,p)	11.9	13.9	78.1	85.4	74.6	81.6

1968), el 2-cloropropeno (Nisar *et al.*, 2008). Cabe destacar que con los estudios realizados y los resultados obtenidos, se pudo calcular la barrera energética para la reacción de descomposición térmica del 1-clorohexano ya que se ha determinado que la reacción transcurre por el canal (a) dando como producto el ácido clorhídrico y el 1-hexeno.

CONCLUSIONES

Se realizó un estudio teórico de algunas de las propiedades termoquímicas de la molécula del 1-clorohexano y para todas ellas se utilizó el funcional B3LYP acoplado a la base 6-311++G(d,p).

Se realizó un análisis de la geometría y las frecuencias vibracionales armónicas del 1-clorohexano y se compararon cuando fue posible, con valores experimentales, encontrando buena concordancia entre ellos. Posteriormente, se estimó la entalpía de formación estándar del 1-clorohexano y de los radicales relacionados a partir de reacciones isodésmicas y por cálculos de energías de atomización totales, puesto que no se disponía de información al respecto en la literatura.

Los resultados indican que las entalpías de formación encontradas a partir de reacciones isodésmicas son más menores que las calculadas por energías de atomización totales. Los valores promedios recomendados en este trabajo para las entalpías de formación estándar a 298 K de 1-clorohexano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ son respectivamente, $\Delta H_{f,298}^\circ$: - 45.9; $\Delta H_{f,298}^\circ$: 10.4 y $\Delta H_{f,298}^\circ$: 6.6 kcal/mol.

Se estima que el error en nuestros valores promedio recomendados es de ± 2 kcal mol⁻¹, el cual tiene en cuenta los errores en el método y los correspondientes a las entalpías de formación de las otras especies intervinientes en las reacciones isodésmicas.

Los resultados obtenidos de las entalpías de reacción a 298K ($\Delta H_{r,298K}^\circ$) para los tres canales de la descomposición del 1-clorohexano por los métodos directos y por reacciones isodésmicas dan valores concordantes. Además se obtuvo que las tres reacciones son endotérmicas, pero hay una menor diferencia de energía entre los productos y

reactivos en la reacción del canal (a). De los tres canales de reacciones propuestos se encontró que la reacción transcurre por el canal que forma ácido clorhídrico y hexeno.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) UNLP por darme la oportunidad de realizar la investigación en la institución.

LITERATURA CITADA

- BECKE, A. D. 1992. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98 (7) pp. 5648- 5652.
- BOESE, A. D.; MARTIN, J. M. 2004. Development of Novel Density Functionals for Thermochemical Kinetics. *Journal of Chemical Physics*. 121, pp. 3405-3416.
- CUEVAS G., CORTES F., 2003. Introducción a la química computacional. FCE pp.169
- CURTISS, L. A.; RAGHAVACHAR, K. I.; REDFERN, P. C.; POPLE, J. A. 1997. *J. Chem. Phys.* 106, pp.1063.
- FIGUERUELO, J. E.; DAVILA, M. M. 2004. En: Química física del ambiente y de los procesos medioambientales, Reverte, .591 p.
- FRISCH, M. J. et al. 2004. Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 1v..
- GONZÁLEZ, C.; BUSTAMANTE, F.; MONTES, de C. 2006. Hidrodecloración catalítica de diclorometano, cloroformo y tetracloroetileno. En: *Revista Facultad de Ingeniería* No. 38, pp. 73-87.
- GOOD, W. D. 1970. The enthalpies of combustion and formation of the isomeric pentanes, *J. Chem. Thermodyn.* 2, pp.237-244.
- JAISSWAL, R. M.; GARG, R. K.; CROWDER, G. A. 1990. Vibrational spectra of 1,6-dichlorohexane, n-chloro-, 2-chloro- and 3-chlorohexanes. *Chem. Sci.* Vol. 12, No5 pp. 661-667.
- JALBOUT, A. F.; NAZARIB, F.; TURKER, L. 2004. Gaussian-based computations in molecular science. *Journal of Molecular Structure*

- (Theochem) 671, pp. 1–21
- JONG, V. DE; LOUW, R. 2004. En: Applied Catalysis A: General 271 p.
- LEVINE, I. N. 2005. Química cuántica. 5ta Edición. 685 p.
- MACCOLL, A. 1968. Heterolysis and Pyrolysis of Alkyl Halides in the Gas Phase. pp 34-60.
- MOVILLA, J. L.; RAJADELL, F. 2005. Termoquímica Química. Universitat Jaume I, D, L. 333 p.
- NASA. 1997. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation Number 12.
- NISAR, J.; AWAN, I. A. 2008. Gas-Phase Kinetic Study on the Thermal Decomposition of 2-Chloropropene En: Kinetics and Catalysis Number 4, Volume 49, , pp. 461-465
- OCHTERSKI, J. W., PH.D. 2000. Thermochemistry in Gaussian June 2, pp. 1-19 s. n.
- ROGERS, D. 2003. Computational Chemistry Using the PC, 3rd Edition. John Wiley & Sons. 1v..
- STARTED, G. 2002 HyperChem Release 7 for Windows, 860 p.
- WWW.MERC-CHEMICAL.COM. Fichas de Datos de Seguridad. 1-Clorohexano para síntesis
- WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO). 2003. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, WMO, Geneva, Switzerland. 1v..
- YAMANOUCHI, K.; SUGIE, M.; TAKEO, H.; MATSUMURA, C. H.; KUCHITSU, K. (1984). Molecular Structure and Conformation of I-Chloropropane As Determined by Gas Electron Diffraction and Microwave Spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 88, No 11, pp 2315-2320.. Fichas de Datos de Seguridad. 1-Clorohexano para síntesis
- WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO). 2003. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, WMO, Geneva, Switzerland. 1v..
- YAMANOUCHI, K.; SUGIE, M.; TAKEO, H.; MATSUMURA, C. H.; KUCHITSU, K. (1984). Molecular Structure and Conformation of I-Chloropropane As Determined by Gas Electron Diffraction and Microwave Spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 88, No 11, pp 2315-2320.

SOBRE LOS CICLOS LÍMITE ALGEBRAICOS DE LOS SISTEMAS CUADRÁTICOS**ABOUT THE ALGEBRAIC LIMIT CYCLES OF THE QUADRATIC SYSTEMS**SABINO ACOSTA DELVALLE¹

¹Departamento de Matemática, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, San Lorenzo.
E-mail: sabinoad@hotmail.es

Resumen: En este artículo, se estudian los ciclos límite algebraicos de los campos vectoriales polinomiales planos reales de segundo grado. Se dará la clasificación de los ciclos límites de sistemas cuadráticos conocidos hasta la actualidad, es decir; los de grado 2, de grado 3 (que no existe), y los de grado 4. Los de grado 5 y 6 están parcialmente estudiados. Y aún no se sabe si hay ciclos límite algebraicos de grado mayor que 6 en los sistemas cuadráticos.

Palabras clave: Ecuaciones Diferenciales Cualitativas, campos vectoriales polinomiales planos reales de segundo grado, Ciclos límite algebraicos.

Abstract: In this article we study the algebraic limit cycles of a real affine quadratic polynomial vector field. It is known that the only algebraic limit cycles which are completely classified are those of degree 2, of degree 3 (which does not exist), and of degree 4. The ones of degree 5 and 6 are partially studied. And it is unknown if there exists algebraic limit cycles of degree greater than 6 in quadratic systems.

Keywords: Qualitative Differential Equations, Real affine quadratic polynomial vector field, Algebraic limit cycles.

INTRODUCCIÓN

Se presenta una clasificación de los ciclos límite de los sistemas cuadráticos conocidos hasta la fecha. Un sistema cuadrático es un sistema diferencial polinomial en el plano. A tales sistemas se puede asociar un campo vectorial polinomial de segundo grado. Dentro de los mencionados campos vectoriales polinomiales se puede introducir las ideas de ciclos límite algebraicos como una solución periódica aislada real en el conjunto de todas las soluciones periódicas contenido en el conjunto de puntos de una curva algebraica invariante.

Recién en 1958 se descubrió que los sistemas cuadráticos podían tener ciclos límite algebraicos de grado 2. Entre 1970 y 1979 se demostró que los sistemas cuadráticos no tenían ciclos límite algebraicos de grado 3. En 1970 se probó que los sistemas cuadráticos podían tener ciclos límite algebraicos de grado 4, en 1973 otra familia de ciclos límite algebraicos de grado 4 fue encontrada. Más adelante, se demostró que además de las dos familias mencionadas de ciclos límites algebraicos

de grado 4 hay otras dos familias adicionales, y no más de grado 4. Finalmente, se comprobó que los sistemas cuadráticos podían tener ciclos límite algebraicos de grado 5 y de grado 6.

Para finalizar este trabajo se presenta algunos problemas abiertos que aparecieron en el estudio de los ciclos límite algebraico de los campos vectoriales polinomiales en el plano real.

METODOLOGÍA

Para la realización de este artículo se procede a la investigación bibliográfica para así comprender los resultados de la teoría cualitativa de las Ecuaciones Diferenciales, específicamente en la teoría de Ciclos límite.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN**Sistemas Cuadráticos**

Todo el trabajo se centra en los denominados sistemas cuadráticos, por lo que se empezará definiendo la misma. Para ello, se considera el sistema diferencial polinomial

$$\begin{cases} \dot{x} = P(x, y) \\ \dot{y} = Q(x, y) \end{cases} \quad (1)$$

donde $P(x, y)$ y $Q(x, y)$ son polinomios coprimos reales. Si el máximo de los grados de P y Q es m , entonces se dice que el sistema (1) es de grado m . Si $m = 2$, tales sistemas se denominan *sistemas cuadráticos*.

Curvas algebraicas invariantes

Sea $\mathbb{R}[x, y]$ el anillo de polinomios en las variables x y y con coeficientes reales. Sea $f \in \mathbb{R}[x, y]$. Se dice que $f = f(x, y) = 0$ es una curva algebraica invariante del sistema (1) si cumple la siguiente relación:

$$\frac{\partial f}{\partial x} P(x, y) + \frac{\partial f}{\partial y} Q(x, y) = k(x, y) f(x, y)$$

para algún polinomio $k(x, y)$ de grado a lo sumo $m - 1$. Al polinomio $k(x, y)$ se lo llama el cofactor de $f(x, y)$. Si el cofactor es idénticamente cero, entonces $f(x, y)$ es una integral primera polinomial para el sistema (1).

Ciclos límite algebraicos

Se define el *ciclo límite* del sistema (1) como una solución periódica aislada real en el conjunto de todas las soluciones periódicas. Si además, el ciclo límite está contenido en el conjunto de puntos de una curva algebraica invariante se lo denomina *ciclo límite algebraico*. Se dice que un ciclo límite es de grado n si está contenido en el conjunto de puntos de una curva algebraica invariante irreducible de grado n .

Se enuncia un teorema que ayuda a clasificar los ciclos límite de los sistemas cuadráticos:

Teorema 1.

Sea $f(x, y) = 0$ una curva real algebraica invariante de grado mayor que 1 para el sistema cuadrático real (1) con $p(x, y)$ y $q(x, y)$ coprimos. Sea $k(x, y)$ el cofactor de f . Se define

$$P(X, Y, Z) = Z^2 p\left(\frac{X}{Z}, \frac{Y}{Z}\right), \quad Q(X, Y, Z) = Z^2 q\left(\frac{X}{Z}, \frac{Y}{Z}\right),$$

$$K(X, Y, Z) = Zk\left(\frac{X}{Z}, \frac{Y}{Z}\right)$$

Supóngase que se tiene dos puntos A_1 y A_2 en $\mathbb{C}P^2$ de tal manera que $P(A_i) = Q(A_i) = 0$ y $K(A_i) = 0$ para $i = 1, 2$. Entonces todos los ciclos límite del sistema se encuentran en $f = 0$, por lo que en particular, son algebraicos.

La demostración de este teorema se puede encontrar con detalles en Chavarriga *et al.* (2001a).

Clasificación de los ciclos límite algebraicos de los Sistemas Cuadráticos

Ciclos límite algebraicos de grado 2

Si un sistema cuadrático tiene un ciclo límite algebraico de grado 2, entonces después de un cambio de las variables afín, el ciclo límite se convierte en el círculo $\Gamma : = x^2 + y^2 - 1 = 0$. Por otra parte, Γ es el único ciclo límite del sistema cuadrático que se puede escribir en la forma

$$\begin{cases} \dot{x} = -y(ax + by + c) - (x^2 + y^2 - 1) \\ \dot{y} = x(ax + by + c) \end{cases} \quad (2)$$

con $a \neq 0, c^2 + 4(b + 1) > 0$ y $c^2 > a^2 + b^2$.

Demostración

Se considera el sistema cuadrático (2) que tiene el ciclo límite algebraico $f = x^2 + y^2 - 1 = 0$ con cofactor $K = -2x$. Esto es,

$$\begin{aligned} P \frac{\partial f}{\partial x} + Q \frac{\partial f}{\partial y} &= [-y(ax + by + c) - (x^2 + y^2 - 1)] 2x + x(ax + by + c) 2y \\ &= -2xy(ax + by + c) - 2x(x^2 + y^2 - 1) + 2xy(ax + by + c) \\ &= -2x(x^2 + y^2 - 1) \\ &= kf \end{aligned}$$

Los componentes P y Q del campo vectorial asociado al sistema (2) son coprimos. Usando la inequación $c^2 + 4(b + 1) < 0$ se sigue que los puntos $A_1 = (0, \alpha_+, 1)$ y $A_2 = (0, \alpha_-, 1)$ con

$$\alpha_{\pm} = \frac{-c \pm \sqrt{c^2 + 4(b + 1)}}{2(b + 1)} \in \mathbb{C} \text{ Satisfaciendo}$$

$P(A_i) = Q(A_i) = 0$ y $K(A_i) = 0$ para $i = 1, 2$

Por lo tanto, el sistema (2) satisface todas las hipótesis del **Teorema 1**; y en consecuencia se tiene un único ciclo límite, que es $f = 0$.

Ciclos límite algebraicos de grado 3

Los campos vectoriales polinomiales cuadráticos afín real no tienen ciclos límite algebraico de grado 3.

Este resultado se prueba en Chavarriga *et al.* (2001b), con los detalles y las aclaraciones para entender el mecanismo de análisis.

En esta sección se muestra un esbozo de la prueba del resultado mencionado.

Sea $f = 0$ una curva algebraica invariante de grado 3 de un campo vectorial polinomial afín real de segundo grado. Si la curva cúbica $f = 0$ tiene puntos múltiples, entonces debe ser racional y no puede contener forma ovalada.

Si $f = 0$ no tiene puntos múltiples, la ecuación

$$h + h' = \frac{d^3 + (r-1)^3}{d+r-1} = d^2 + (r-1)(r-d+1)$$

implica que $h = 2^2 = 4$

Con lo que el sistema tiene una integral primera racional (Ver Chavarriga *et al.* (2001b)) y por lo tanto no hay ciclo límite.

Ciclos límite algebraicos de grado 4

Después de un cambio de variable afín los únicos sistemas cuadráticos con un ciclo límite algebraicos de grado 4 son:

(a) Sistema de Yablonskii

$$\begin{cases} \dot{x} = -4abcx - (a+b)y + 3(a+b)cx^2 + 4xy \\ \dot{y} = (a+b)abx - 4abcy + \left(4abc^2 - \frac{3(a+b)^2}{2} + 4ab\right)x^2 + 8(a+b)cxy + 8y^2 \end{cases}$$

con $a, b, c \neq 0$, $a \neq b$, $ab > 0$, y $4c^2(a-b)^2 + (3a-b)(a-3b) < 0$.

Este sistema posee la curva algebraica invariante irreducible $(y + cx^2)^2 + x^2(x-a)(x-b) = 0$, de grado 4 con dos componentes; un óvalo (el ciclo

límite algebraico) y un punto aislado (un punto singular). Ver Figura 1a.

(b) Sistema de Filiptsov

$$\begin{cases} \dot{x} = 6(1+a)x + 2y - 6(2+a)x^2 + 12xy \\ \dot{y} = 15(1+a)y + 3a(1+a)x^2 - 2(9+5a)xy + 16y^2 \end{cases}$$

con $0 < a < 3/13$. Este sistema posee una curva algebraica invariante irreducible $3(1+a)(ax^2 + y)^2 + 2y^2(2y - 3(1+a)x) = 0$, de grado 4 con dos componentes; uno es un óvalo y el otro es homeomorfo a una línea recta. Este último componente incluye tres puntos singulares del sistema. Ver Figura 1b.

(c) El sistema

$$\begin{cases} \dot{x} = 5x + 6x^2 + 4(1+a)xy + ay^2 \\ \dot{y} = x + 2y + 4xy + (2+3a)y^2 \end{cases}$$

con $(-71 + 17\sqrt{17})/32 < a < 0$ posee una curva

algebraica invariante irreducible

$$x^2 + x^3 + x^2y + 2axy^2 + 2axy^3 + a^2y^4 = 0, \quad \text{de}$$

grado 4 con tres componentes; uno es un óvalo y cada uno de los otros dos es homeomorfo a una línea recta. Cada uno de estos dos últimos componentes contiene un punto singular del sistema. Ver Figura 1c.

(d) El sistema

$$\begin{cases} \dot{x} = 2(1 + 2x - 2ax^2 + 6xy) \\ \dot{y} = 8 - 3a - 14ax - 2axy - 8y^2 \end{cases}$$

con $0 < a < 1/4$ posee la curva algebraica invariante

$$\text{irreducible } \frac{1}{4} + x - x^2 + ax^3 + xy + x^2y^2 = 0, \quad \text{de}$$

grado 4 que tiene tres componentes: uno es un óvalo y cada uno de los otros dos es homeomorfo a una línea recta. Cada uno de estos dos últimos componentes contiene un punto singular del sistema. Véase Figura 1d.

Ciclos límite algebraicos de grado 5 y 6

En esta apartado se presentarán ejemplos de siste-

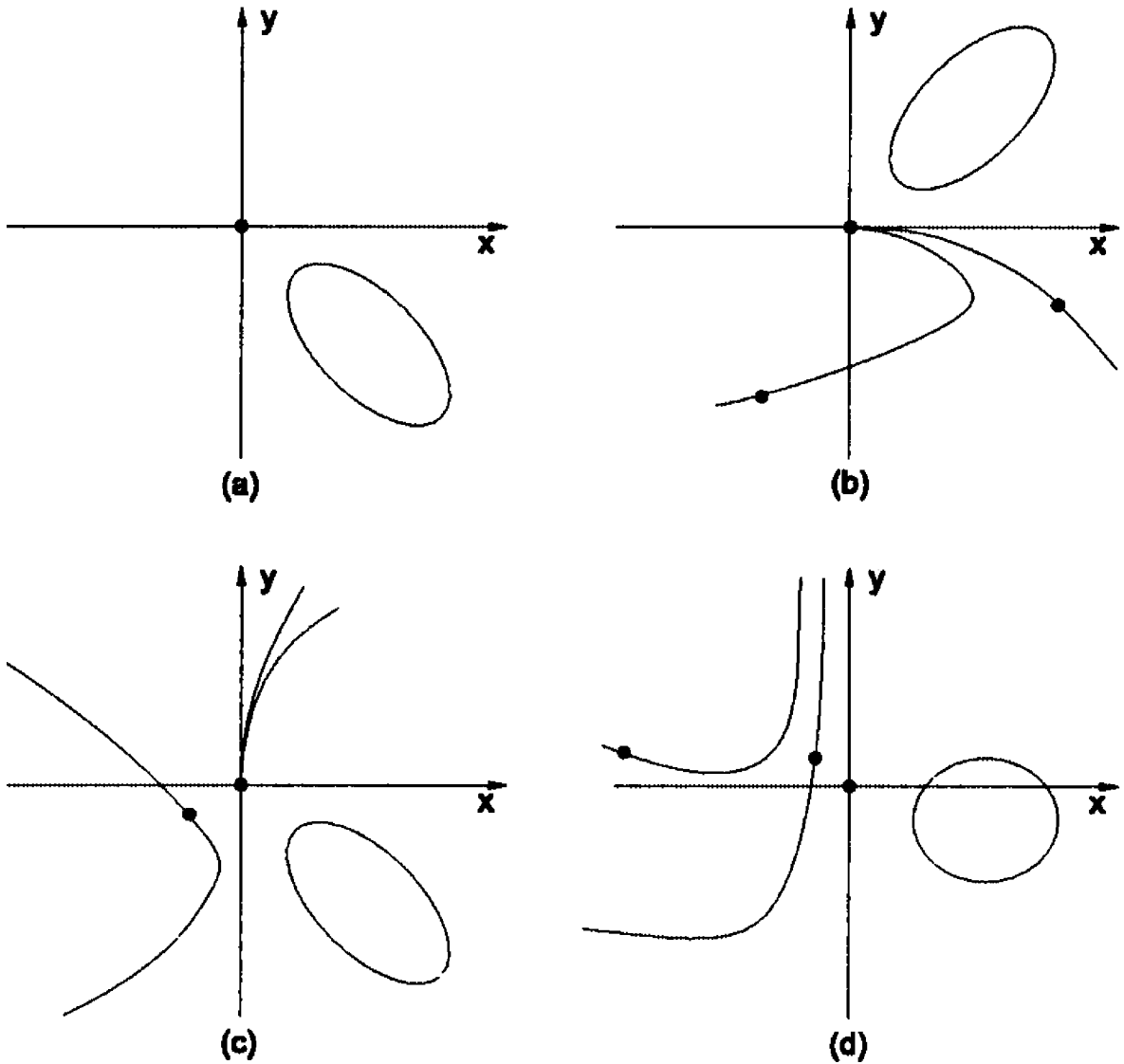


Figura 1. Ciclos límite algebraicos de grado 4.

mas cuadráticos que tienen ciclos límite algebraicos de grado 5 y de grado 6.

La idea principal que se utiliza es la de aplicar un cambio de variables de un sistema cuadrático conocido con un ciclo límite algebraico, que conserva el grado del sistema, pero aumenta el grado de la curva algebraica invariante. A fin de obtener lo que se necesitan también se debe cambiar la variable independiente o el tiempo del sistema. Para esto se utiliza la transformación birracional $(x, y) = \left(\frac{x}{y^2}, \frac{1}{y}\right)$,

luego de una adecuada traslación.

Si el sistema es de la forma
$$\begin{cases} \dot{x} = \alpha x + \beta y + 2ex^2 + bxy + cy^2 \\ \dot{y} = \gamma x + \delta y + exy + fy^2 \end{cases}$$
, donde el punto denota derivada con respecto al tiempo t , entonces la aplicación de la transformación $X = \frac{x}{y^2}$, $Y = \frac{1}{y}$, y haciendo el cambio de tiempo $dt = Yds$, el sistema anterior aún está en la clase de sistemas cuadráticos, es decir, se obtiene el sistema

$$\begin{cases} \dot{x}' = -eX - fY - \gamma XY - \delta Y^2 \\ \dot{y}' = (b - 2f)X + cY - 2\gamma X^2 + (\alpha - 2\delta)XY + \beta Y, \end{cases}$$
 donde la prima denota la derivada con respecto al tiempo s .

Un ejemplo de este tipo de transformación se puede encontrar en Christopher *et al.* (2005), en donde se demuestra que el sistema de Yablonskii, presentado en este artículo, con ciclo límite algebraico de grado 4 se puede obtener a partir de un ciclo límite algebraico de grado 2.

Ahora se aplicará la transformación al sistema

$$\begin{cases} \dot{x} = 2(1 + 2x - 2ax^2 + 6xy) \\ \dot{y} = 8 - 3a - 14ax - 2axy - 8y^2 \end{cases}$$

que tiene la curva algebraica invariante $\frac{1}{4} + x - x^2 + ax^3 + xy + x^2y^2 = 0$, que define un ciclo límite algebraico de grado 4 para $0 < a < 1/4$. Los detalles de la transformación se pueden encontrar en Christopher *et al.* (2005).

El sistema

$$\begin{cases} \dot{x} = 28x - \frac{12}{\alpha + 4}y^2 - 2(\alpha^2 - 16)(12 + \alpha)x^2 + 6(3\alpha - 4)xy \\ \dot{y} = (32 - 2\alpha^2)x + 8y - (\alpha + 12)(\alpha^2 - 16)xy + (10\alpha - 24)y^2 \end{cases}$$

que tiene una curva algebraica invariante irreducible de grado 5 dada por

$$x^2 + (16 - \alpha^2)x^3 + (\alpha - 2)x^2y + \frac{1}{(4 + \alpha)^2}y^4 - \frac{6}{(4 + \alpha)^2}y^5 - \frac{2}{4 + \alpha}xy^2 + \frac{(\alpha - 4)(12 + \alpha)}{4}x^2y^2 + \frac{12 + \alpha}{4 + \alpha}xy^4 + \frac{8 - \alpha}{4 + \alpha}xy^3 = 0$$

Para $\alpha \in \left(\frac{3\sqrt{7}}{2}, 4\right)$ la curva anterior contiene un ciclo límite algebraico de grado 5.

La prueba de esta última afirmación se puede encontrar en Christopher *et al.* (2005).

Por otro lado, aplicando transformaciones se puede mostrar un ejemplo de sistema cuadrático con ciclo límite algebraico de grado 6.

El sistema

$$\begin{cases} \dot{x} = 28(\beta - 30)\beta x + y + 168\beta^2x^2 + 3xy \\ \dot{y} = 16\beta(\beta - 30)(14(\beta - 30)\beta x + 5y + 84\beta^2x^2) + 24(17\beta - 6)\beta xy + \beta 6y^2 \end{cases}$$

que tiene una curva algebraica invariante irreducible de grado 6 dada por

$$\begin{aligned} & -7y^3 + 3(\beta - 30)^2\beta y^2 + 18(\beta - 30)(-2 + \beta)\beta xy^2 + 27(\beta - 2)^2\beta x^2y^2 \\ & + 24(\beta - 30)^3\beta^2xy + 144(\beta - 30)(\beta - 2)^2\beta^2x^3y + 48(\beta - 30)^4\beta^3x^2 \\ & + 576(\beta - 30)^2(-2 + \beta)^2\beta^3x^4 - 432(\beta - 2)^2\beta^2(3 + 2\beta)x^4y - 3456(\beta \\ & - 30)(-2 + \beta)^2\beta^3(3 + 2\beta)x^5 + 3456(\beta - 2)^2\beta^3(12 + \beta)(3 + 2\beta)x^6 \\ & + 24(\beta - 30)^2\beta^2(9\beta - 4)x^2y + 64(\beta - 30)^3\beta^3(9\beta - 4)x^3 = 0 \end{aligned}$$

Para $\beta \in \left(\frac{3}{2}, 2\right)$ la curva presentada contiene un ciclo límite algebraico de grado 6.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha detallado uno de las temáticas más importante de la Teoría cualitativa de las Ecuaciones Diferenciales. A lo largo del documento se ha logrado la clasificación de los ciclos límite algebraicos de los sistemas cuadráticos en el plano conocidos hasta la fecha, explicitando las ecuaciones que las definen.

En el desarrollo del trabajo se detallaron las siguientes aseveraciones: un campo vectorial polinomial cuadrático afín real puede tener un único ciclo límite algebraico de segundo grado; no existen sistemas cuadráticos con ciclo límite algebraico de grado 3; en tanto que existen cuatro familias con ciclos límites algebraicos de grado 4, con la especificidad de que si un sistema cuadrático tiene ciclo límite algebraico de grado 4, este es el único ciclo límite del sistema. Además, se ha encontrado una familia de sistemas de segundo grado con ciclo límite de grado 5 y otro de grado 6, estos dos últimos se obtienen mediante cambio de coordenadas. Se especifica que cada ciclo límite algebraico de los sistemas cuadráticos estudiados, están contenidos en curvas algebraicas invariantes, por lo que la forma de obtener los ciclos límite es identificar los curvas algebraicas invariantes que los contiene.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por darme la fortaleza espiritual y física. A todas las personas que de una u otra manera hicieron posible la culminación del presente trabajo.

LITERATURA CITADA

CHAVARRIGA, J.; GIACOMINI H.; LLIBRE, J. 2001a. Uniqueness of algebraic limit cycles for quadratic system, J. Math. Anal. Appl.

- 261: 85-99.
- CHAVARRIGA, J.; LLIBRE, J.; MOULIN OL-
LAGNIER, J. 2001b. On a result of Darboux,
LMS J. Comput. Math. 4: 197-210.
- CHRISTOPHER, C.; LLIBRE, J.; SWIRSZCZ,
G. 2005. Invariant algebraic curves of large
degree for quadratic system, J. Math. Anal.
Appl. 303: 450-461.

REMEDIACIÓN DE SUELO CONTAMINADO CON FENANTRENO EMPLEANDO REACTIVO FENTON

PHENANTHRENE CONTAMINATED SOIL REMEDIATION USING FENTON REAGENT

N.M. VILLALBA¹; M. PELUFFO³; M.V. MARTIN³; V.C. MORA²

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química, Universidad Nacional de Asunción. San Lorenzo. Paraguay. E-mail: nadiavillalba86@gmail.com

²Centro de Investigación y Desarrollo en Fermentaciones Industriales (CINDEFI), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Argentina.

³Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Argentina.

Resumen: La contaminación del suelo se encuentra en constante incremento debido al crecimiento de la población, el cual propicia la producción y la liberación de compuestos de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) en el ambiente. Se realizaron ensayos para la remediación de suelos contaminados con fenantreno utilizando reactivo Fenton y peróxido de hidrógeno. Los mismos se contrastaron con un control biológico para comparar la eficiencia de degradación y evaluar si estos tratamientos afectan a la comunidad microbiana nativa del suelo. Los ensayos fueron realizados durante 28 días con las muestras incubadas a 24 ± 2 °C. Se monitorearon propiedades fisicoquímicas y parámetros microbiológicos. Con las dosis empleadas de H_2O_2 y $H_2O_2/Fe:EDTA$ se obtuvo una degradación del 80% del fenantreno presente en las muestras de suelo, los mismos no provocan efectos negativos sobre la comunidad microbiana del suelo.

Palabras Clave: Remediación, Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos, Fenantreno, Reactivo Fenton, Comunidad Microbiana.

Abstract: Soil contamination is increasing due to the global population growth. This promotes the production and release of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon compounds (PAH) in the environment. In this work were tested chemical oxidants to find sustainable methods that efficiently degrade the phenanthrene present in a contaminated soil without affect the autochthonous microbial populations of the soil. Two treatments: hydrogen peroxide (H_2O_2) and hydrogen peroxide catalyzed by ferrous ions and ethylenediaminetetraacetic as chelating agent ($H_2O_2/Fe:EDTA$) were carried out compared against a biological control. The assays were performed during 28 days with the samples incubated at 24 ± 2 °C. The physicochemical properties and microbiological properties were carried out. The H_2O_2 and $H_2O_2/Fe:EDTA$ showed good degradation with an 80% of the phenanthrene eliminated, and these treatments do not produce negative effects on the soil microbial community.

Key Words: Remediation, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, Phenanthrene, Fenton reagent, microbial community.

INTRODUCCIÓN

El suelo, es un cuerpo natural que comprende a sólidos (minerales y materia orgánica), líquidos y gases que se encuentran en la superficie de la tierra, que ocupa un espacio y se caracteriza por capas que se distinguen del material inicial como resultado de adiciones, pérdidas, transferencias y transformaciones de energía y materia o por la habilidad de soportar plantas en un ambiente natural (USDA, 2010).

Los suelos contaminados son aquellos suelos en los cuales se encuentran presentes sustancias o compuestos de carácter peligroso de origen humano, los cuales representan un riesgo a la salud pública o el medio ambiente (Sabroso y Eixarch, 2004). La contaminación es un problema a escala mundial por esta razón encontrar métodos eficientes y sustentables para la descontaminación de suelos se ha convertido en un importante desafío no solo tecnológico sino también social, por su efecto sobre

los seres vivos y sobre la calidad de vida de los seres humanos.

Los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAHs) que se encuentran presentes en suelos y sedimentos contaminados, son los mayores componentes del petróleo crudo, creosota, alquitrán de hulla, desechos de la combustión de petróleo; desechos de la gasificación del carbón, de la incineración de desechos industriales han recibido mucha atención desde que se conoció que son potencialmente mutagénicos o carcinogénicos para los seres humanos y para otros microorganismos (Seo y Bishop, 2007; Mallick et al., 2007). Están considerados como la familia de compuestos potencialmente carcinogénicos mas distribuida en el

medio ambiente (Rivas, 2006).

No solo por esto merecen especial atención, sino también porque son hidrofóbicos, con lo cual permanecen absorbidos en la materia orgánica del suelo durante años, convirtiendo este compartimiento en un depósito de PAH, con el alto riesgo de que se contaminen tanto las aguas subterráneas como otras porciones del suelo (de Souza e Silva *et al.*, 2009). La remediación de suelos crónicamente contaminados con PAH es uno de los principales objetivos perseguidos por los profesionales dedicados a disminuir los impactos ambientales (Schippers *et al.*, 2000; Rivas, 2006; Ferrarese et al., 2008).

Los PAHs son un grupo de moléculas orgánicas compuestas por la fusión de los anillos del benceno

Tabla 1. Características de los Hidrocarburos Policlínicos Aromáticos (PAHs).

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs)	Estructura (número de anillos)	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidad (mg/L)	Presión de Vapor (mmHg)
Naftaleno	2	128,17	31	8,89 x 10 ²
Acenafteno	3	154,21	3,8	3,75x 10 ³
Acenaftileno	3	152,20	16,1	2,90x 10 ²
Antraceno	3	178,23	0,045	2,55 x 10 ⁵
Fenantreno	3	178,23	1,1	6,80 x 10 ⁴
Fluoreno	3	166,22	1,9	3,24 x 10 ³
Fluorantreno	4	202,26	0,26	8,13 x 10 ⁶
Benzo(a)antraceno	4	228,29	0,011	1,54 x 10 ⁷
Criseno	4	228,29	0,0015	7,80 x 10 ⁹
Pireno	4	202,26	0,132	4,25 x 10 ⁶
Benzo(a)pireno	5	252,32	0,0038	4,89 x 10 ⁹
Benzo(b)fluorantreno	5	252,32	0,0015	8,06 x 10 ⁸
Benzo(k)fluorantreno	5	252,32	0,0008	9,59 x 10 ¹¹
Dibenzo(a,h)antraceno	6	278,35	0,0005	2,10 x 10 ¹¹
Benzo(g,h,i)perileno	6	276,34	0,00026	1,00 x 10 ¹⁰
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	276,34	0,062	1,40 x 10 ¹⁰

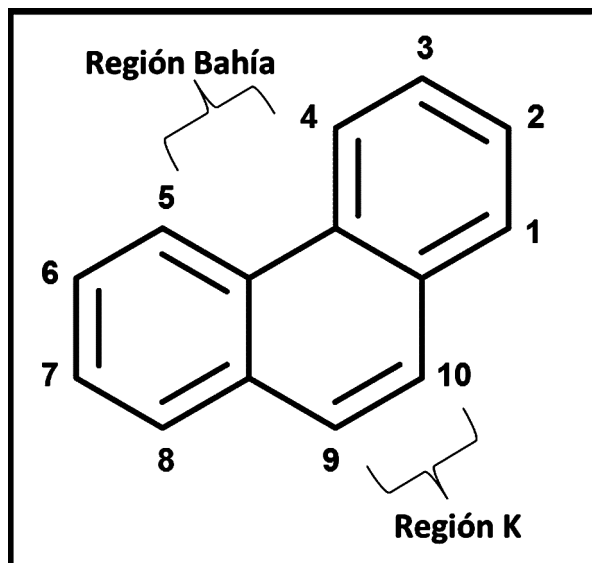


Figura 1. Estructura del Fenantreno.

los cuales son clasificados dentro del grupo de los compuestos orgánicos hidrofóbicos (HOCs, de las siglas en inglés Hydrophobic Organic Compounds) (Ferrarese *et al.*, 2008).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA, de las siglas en inglés United States Environmental Protection Agency) ha clasificado a dieciséis de los PAHs como contaminantes prioritarios Tabla 1, basados en la toxicidad, en la exposición potencial de los seres humanos, en la frecuencia de aparición en los sitios de desechos peligrosos (Bojes y Pope, 2007).

El fenantreno (Figura 1) es un PAH de bajo peso molecular, compuesto por tres anillos bencénicos fusionados en un modelo angular, posee principalmente dos regiones llamadas “región Bahía” y “región K” y es frecuentemente utilizado como sustrato modelo para estudios sobre metabolismo carcinogénico de los PAHs (Mallick *et al.*, 2007).

La “región Bahía” se forma entre los carbonos 4 y 5, mientras que la “región K” se forma entre los carbonos 9 y 10. La importancia de estas regiones estriba en el hecho de que el ataque microbiológico es específico en alguna de ellas dependiendo del microorganismo y la enzima producida (Sanchez *et al.*, 2010).

El uso de procesos naturales como parte de la remediación de un sitio es llamada “atenuación natural”. Algunos de los procesos que se producen pueden transformar contaminantes a formas menos tóxicas para inmovilizarlos reduciendo los riesgos (Committee On In Situ Bioremediation *et al.*, 2011).

El principio más importante de la biorremediación es que los microorganismos (principalmente las bacterias) pueden ser utilizados para degradar a los contaminantes o transformarlos en formas menos peligrosas (Committee On Intrinsic Remediation *et al.*, 1993).

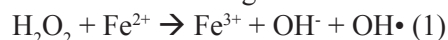
En la remediación química la tecnología de oxidación química está basada en el poder oxidante de los compuestos químicos específicos. A través de los procesos de oxidación los contaminantes son degradados a dióxido de carbono y agua (ITCR, 2005).

La Oxidación Química In Situ (ISCO, de las siglas en inglés In Situ Chemical Oxidation) es una innovadora tecnología de tratamiento en la cual los oxidantes químicos son inyectados en el sitio contaminado para oxidar los contaminantes (Killian *et al.*, 2007).

Habitualmente se emplean cinco oxidantes en este tipo de tecnologías: ozono (O_3), permanganato de potasio ($KMnO_4$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), peroxodisulfato (o persulfato) de sodio ($Na_2S_2O_8$) y peróxido de calcio (CaO_2) (García *et al.*, 2009).

Los procesos de remediación química en los que se emplea al peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante involucran la generación de radical libre hidroxilo ($OH\cdot$) y la oxidación directa con peróxido de hidrógeno. Este compuesto químico es un efectivo agente oxidante (ITCR, 2001).

Cuando las soluciones acuosas de hierro se mezclan con peróxido de hidrógeno, la mezcla se conoce como reactivo Fenton; el cual es empleado debido a la producción de radicales hidroxilos. La reacción básica es la siguiente:



Estos radicales sirven como un agente oxidante no específico, efectivo y muy poderoso (ITCR, 2001).

En un estudio realizado por Bavel (2006) se demostró que la degradación de PAH más efectiva

se obtuvo al utilizar el reactivo Fenton, con el cual se alcanzó una eficiencia de degradación del 40 al 86%, mientras que empleando como oxidante químico al ozono se logró una eficiencia de degradación del 10 al 70%.

Se investigó como extender el rango de aplicabilidad al valor de pH natural del suelo y de esta forma producir radicales hidroxilos para lograr una degradación eficiente de contaminantes orgánicos a valores de pH cercanos a la neutralidad. Para ello se utilizaron minerales de hierro o agentes complejantes (Usman *et al.*, 2012). Estos últimos, por ejemplo: ácido cítrico, ciclodextrinas, EDTA, catecol, se emplearon para incrementar la disponibilidad del Fe^{2+} (Ferrarese, 2008).

MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se utilizaron los reactivos que se detallan a continuación, tal como se recibieron y sin posterior purificación: peróxido de hidrógeno (Biopack), etilendiamintetraacético (Anedra), fenantreno (Carlo Erba).

Los solventes, metanol (J.T. Baker), acetato de etilo (Sintorgan), ácido fosfórico (Riedel-de Haëd), grado HPLC.

El agua destilada utilizada se filtró mediante un sistema Millipore ($>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, $< 20 \text{ ppb}$ de carbono orgánico).

Para los ensayos se utilizó suelo contaminado artificialmente con fenantreno y con dos años de atenuación natural; proveniente del proyecto de investigación del grupo dirigido por la Dra. Teresa del Panno y la Dra. Irma Morelli. La muestra seleccionada para el estudio fue un suelo no contaminado de un área cercana a la ciudad de La Plata, Argentina ($34^{\circ}50' \text{ S}$, $58^{\circ}10' \text{ O}$). Ésta fue analizada y caracterizada en el Laboratorio de Ciencias del Suelo en la Universidad Nacional de La Plata. La misma fue tamizada con una malla de 2mm.

Se colocó en recipientes adecuados para su almacenamiento. Se contaminó artificialmente con 10.000 ppm de fenantreno y se dejó en incubadora a 20°C durante 6 meses. Luego se humedeció, se volvió a contaminar varias veces y se dejó a 5°C durante 18 meses. De esta manera se obtuvo suelo

contaminado artificialmente con dos años con atenuación natural.

A partir de este suelo; se prepararon microcosmos para los ensayos, a los cuales se le aplicaron dos tratamientos: peróxido de hidrógeno en una dosis de fenantreno: H_2O_2 de $1,3 \pm 0,3$ y peróxido de hidrógeno catalizado con hierro complejoado con etilendiamintetraacético (EDTA) - ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe:EDTA}$), en una dosis de fenantreno: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe:EDTA}$ de $1,3 \pm 0,3$ con una relación (1:1,2) de metal: agente complejante (Saelee y Bunyakan, 2012). Los mismos fueron contrastados con un control biológico. Todos los sistemas fueron preparados por triplicados.

Los ensayos tuvieron un tiempo de duración de 28 días con las muestras incubadas a $(24 \pm 2)^{\circ}\text{C}$. Durante el transcurso de los cuales se sacaron muestras periódicas cada siete días. Se monitorearon las propiedades fisicoquímicas: pH empleando un pH-metro (Multi-parameteranalyser. Consort C830), concentración de fenantreno utilizando equipo HPLC-UV de la marca Waters; conductividad eléctrica (CE) empleando un conductímetro (Multi-parameteranalyser. Consort C830) y se determinó la humedad del suelo; también se midieron los parámetros microbiológicos: recuentos de bacterias heterótrofas cultivables en medios de cultivo R2A expresados como $\log \text{ UFC/KgTs}$ (Reasoner y Geldreich, 1985) y recuento de bacterias degradadoras de PAH en medio mineral líquido expresados como NMP/KgTs (Schippers *et al.*, 2000) empleando solución patrón de PAH para bacterias degradadoras de estos compuestos.

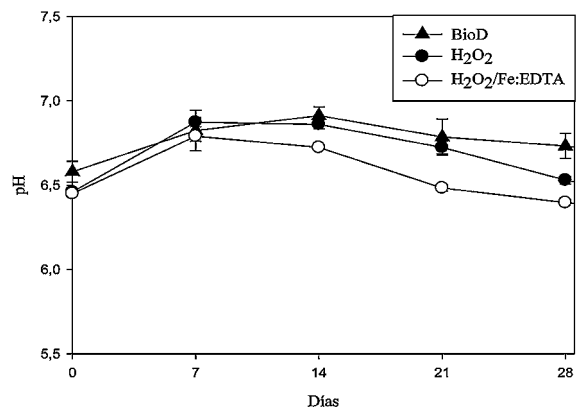


Figura 2. Valores de pH del suelo vs días.

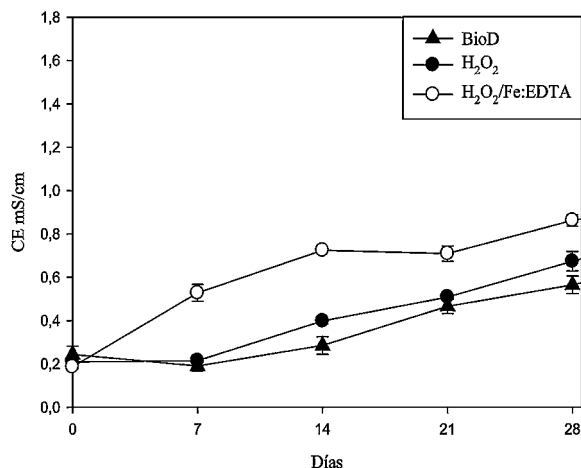


Figura 3. Valores de Conductividad Eléctrica vs días.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se presentan los valores de pH de cada sistema en el transcurso del tiempo de acuerdo al tipo de tratamiento aplicado: H₂O₂, H₂O₂/Fe:EDTA y el control biológico: BioD.

Se puede apreciar que en los sistemas tratados con H₂O₂ y H₂O₂/Fe:EDTA los valores de pH no varían con respecto a los valores de pH del control biológico (BioD).

En la Figura 3 se observan los valores de la CE de cada sistema para los diferentes tratamientos aplicados y el control biológico durante el periodo del ensayo.

Los sistemas tratados con H₂O₂ y H₂O₂/Fe:EDTA no presentan cambios muy marcados en los valores de CE y presentan valores similares a los del BioD.

El uso de H₂O₂, H₂O₂/Fe:EDTA en las cantidades agregadas en estos sistemas parecen no afectar de forma apreciable las propiedades fisicoquímicas del suelo, ya que el pH y la CE durante los tratamientos presentan valores comparativos con los del BioD.

En la Figura 4 se muestran las curvas normalizadas de las concentraciones de fenantreno de cada uno de los distintos tratamientos aplicados y el control biológico durante el periodo del estudio.

Se puede observar que el ensayo BioD es el que presenta mayor degradación (superior al 80% a los 7 días) a tiempos más cortos, esto se debe a que a pesar de haber atenuado el suelo durante dos años,

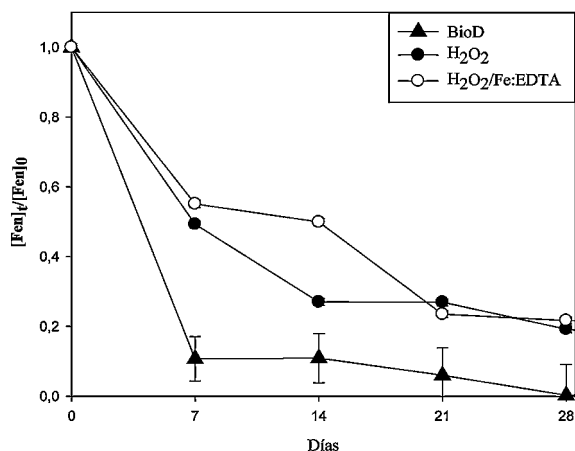


Figura 4. Curvas de concentración de fenantreno normalizadas.

el contaminante, igualmente, quedó biodisponible, es decir accesible a las bacterias. Debido a esto, el control biológico se usará como blanco de los otros tratamientos; es decir nos indica las condiciones normales de este suelo.

Se compararon entre sí los dos tratamientos químicos, para luego decidir entre ellos cual sería la mejor opción cuando la biorremediación no puede degradar totalmente el contaminante o se quieran acelerar los tiempos.

Los sistemas tratados con H₂O₂ y H₂O₂/Fe:EDTA en general describen comportamientos similares entre sí, ya que al día 7 del tratamiento ambos degradan aproximadamente el 50% del fenantreno presente.

Estos tratamientos logran una degradación de aproximadamente el 80% del fenantreno presente inicialmente. El 20 % del fenantreno no degradado se pudo deber a que la presencia de los oxidantes interfirió en la metabolización de este compuesto por las bacterias, ya que una evidencia de las misma es el cambio en la diversidad de estos microorganismos; por lo cual la degradación biológica no fuera total dando así una menor eficiencia en la degradación del compuesto, ya que la degradación química solo ocurre durante los primeros días del tratamiento.

En la Tabla 2 se listan los valores de los Log UFC/gTS y de los Log NMP/gTS correspondientes a los días 0, 7 y 28 días de los distintos tipos de

Tabla 2. Valores de los Log UFC/gTS y de los Log NMP/gTS correspondientes a los 0, 7 y 28 días de los distintos tipos de tratamientos aplicados a los sistemas y del control biológico.

Tratamiento	Log UFC/gTS			Log NMP/gTS		
	Día 0	Día 7	Día 28	Día 0	Día 7	Día 28
BioD	8,9 ± 0,2	9,0 ± 0,5	8,4 ± 0,2	4,5 ± 0,9	4,2 ± 0,1	4,4 ± 0,1
H ₂ O ₂	9,2 ± 0,1	9,2 ± 0,1	8,1 ± 0,1	4,2 ± 0,3	4,2 ± 0,2	5,3 ± 0,6
H ₂ O ₂ /Fe:EDTA	9,2 ± 0,1	9,3 ± 0,1	8,5 ± 0,1	4,1 ± 0,3	4,3 ± 0,2	7,6 ± 0,7

tratamientos aplicados a los sistemas y del control biológico.

Para los tratamientos H₂O₂ y H₂O₂/Fe:EDTA, el recuento de las bacterias heterótrofas cultivables fueron similares a los del BioD durante el periodo de los ensayos. Los sistemas tratados con H₂O₂ y H₂O₂/Fe:EDTA presentan valores de Log NMP/gTS próximos a los encontrados en el BioD, excepto en el día 28 del tratamiento en el cual se puede

observar un mayor valor de este parámetro. Esto se pudo deber a que aún se encontraba presente un 20 % de fenantreno en las muestras. En la Figura 5 se puede apreciar que la diversidad ya no es la misma que al comienzo de los ensayos.

En cuanto al empleo de estos oxidantes H₂O₂ y H₂O₂/Fe:EDTA y en las dosis utilizadas resultan en un porcentaje de degradación importante del fenantreno. En ambos casos los cambios en el pH,

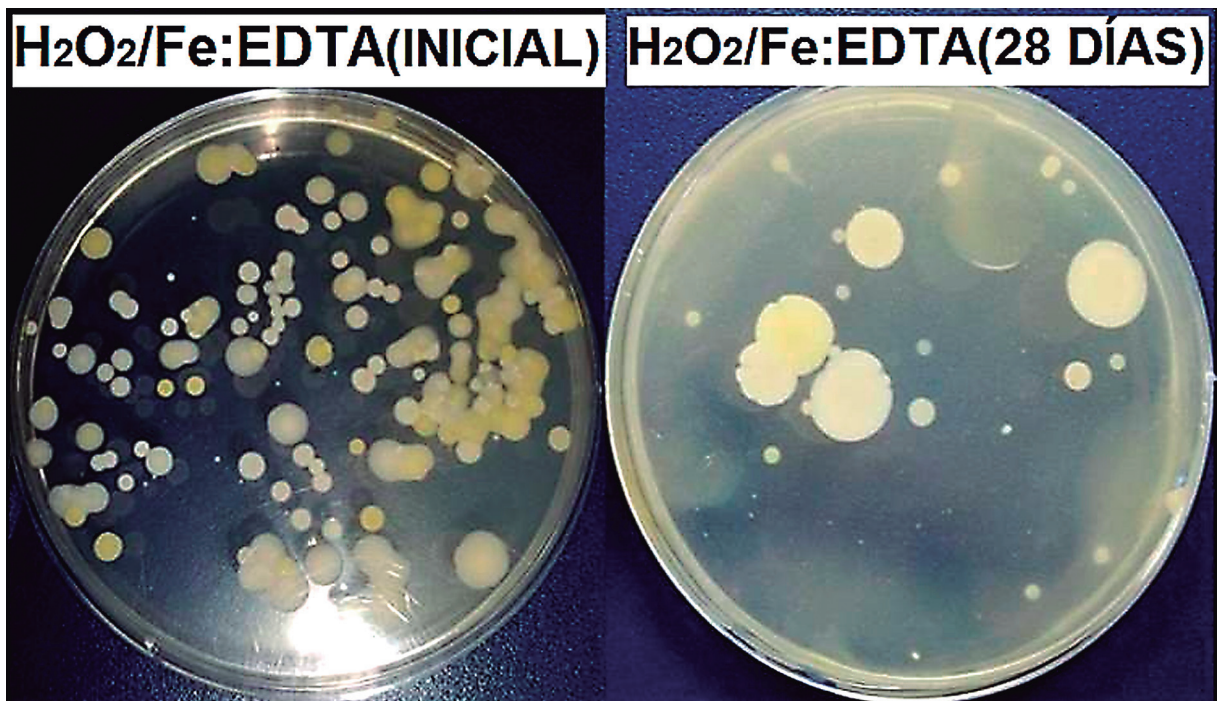


Figura 5. Bacterias heterótrofas cultivables. Tratamiento con H₂O₂/Fe:EDTA.

la CE y en los valores de los recuentos no son muy marcados a lo largo de todo el tratamiento; con lo cual se logra la recuperación del suelo pero con un leve cambio en la diversidad de la población y la comunidad microbiana autóctona del suelo.

En base a los valores de los parámetros físicos, químicos y microbiológicos obtenidos antes y después de haber aplicado cada tratamiento se pudo evaluar la efectividad y conveniencia de utilizar este método para cumplir con el objetivo de la descontaminación del suelo y sobre todo su remediación; es decir, si este suelo luego de pasar por todos los procesos de oxidación son capaces de seguir manteniendo la vida y el desarrollo de los microorganismos. Lo que si se puede observar es que la diversidad microbiológica presenta diferencias con respecto a las de la muestra inicial.

CONCLUSIÓN

Se avanzó respecto de la información de literatura en la aplicación de técnicas oxidativas para la degradación de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos.

Los tratamientos empleando H_2O_2 y $H_2O_2/Fe:EDTA$ con las dosis utilizadas en el estudio, logran una buena degradación del fenantreno. Estos tratamientos no presentan diferencias significativas entre sí en la capacidad de degradación del fenantreno ya que con ambos se logra un 80% de degradación.

A partir del monitoreo de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos, fue posible obtener información útil para la evaluación del efecto de los tratamientos oxidativos sobre la comunidad microbiana propia del suelo y sobre la calidad del suelo.

La ventaja que tiene el empleo de estos oxidantes es que no producen cambios fisicoquímicos y microbiológicos marcados en el suelo, por lo que son agentes oxidantes con los cuales se logra una degradación importante del contaminante modelo sin afectar de forma negativa a la calidad del suelo.

A partir de los beneficios que tienen el uso de estos oxidantes para la remediación de suelos, es importante seguir realizando más ensayos para aumentar la eficiencia de degradación de fenantreno empleando a estos oxidantes y aplicando distintas

dosis o utilizando otros agentes complejantes. De esta forma se estaría investigando nuevas condiciones y distintas dosis que degraden eficientemente al fenantreno y así aumentar el uso potencial de estos oxidantes para la recuperación de suelos contaminados.

Para lograr la degradación completa del fenantreno se podría aumentar la dosis; pero antes de los ensayos se deben optimizar las condiciones ya que un exceso de oxidante genera un autoconsumo de los mismos.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación y Desarrollo en Fermentaciones Industriales (CINDEFI); a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP); a la Universidad Nacional de Asunción (UNA) y a la Asociación de Universidades del Grupo Montevideo (AUGM), por proveer el apoyo financiero para la realización de este trabajo de investigación.

LITERATURA CITADA

- BAVEL, B. V. 2006. Comparison of Fenton's Reagent and Ozone Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aged Contaminated Soils. *Journal of Soils and Sediments*, núm. 4, vol. 6, pp. 208–214.
- BOJES, H. K., POPE, P. G. 2007. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, núm.3, vol. 47, pp. 288–295.
- COMMITTEE ON IN SITU BIOREMEDIATION; NATIONAL RESEARCH COUNCIL. 1993. *In situ Biorremediation. When does it work?*. The National Academies Press. Disponible: <http://books.nap.edu/catalog/2131.html>. (Consultado: 2013, Marzo 13).
- COMMITTEE ON INTRINSIC REMEDIATION; WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY BOARD; BOARD ON RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT; NATIONAL RESEARCH COUNCIL. 2011. *Natural*

- Attenuation for Groundwater Remediation. The National Academies Press. Disponible: <http://www.nap.edu/catalog/9792.html>. (Consultado: 2013, Marzo 12).
- DE SOUZA E SILVA, P. T., DA SILVA, V. L., NETO, B. B. Y SIMONNOT, M. 2009. "Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils". En: "Journal of Hazardous Materials", num. 2 - 3, vol.168, pp. 1269–1273.
- EPA - METHOD 9045D. SOIL AND WASTE pH. (Revisión 4, Noviembre 2004). Disponible: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/9045.d>. (Consultado: 2012, Mayo 10).
- EPA - METHOD 9050A. SPECIFIC CONDUCTANCE. (Revisión 1, Diciembre 1996). Disponible:<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/9050a.pdf>. (Consultado: 2012, Mayo 10).
- FERRARESE, E., ANDREOTTOLA, G., OPREA, I. A. 2008. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, num. 1, vol. 152, pp. 128–139.
- GARCÍA, F., MORA, V., CARLOS, L., VERCHER, R., AMAT, A. M. 2009. Métodos Térmicos y Fotoquímicos. Autores Varios. Procesos químicos y fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de efluentes acuosos industriales, 1ra ed., Valencia, Marfil S.A. pp. 117-126.
- ITRC - Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater. 2005. The Interstate and Regulatory Council In Situ Chemical Oxidation Team, 2nd ed., Enero de 2005. Disponible: www.itrcweb.org/Guidance/GetDocument?documentID=44. (Consultado: 2012, Noviembre 19).
- MALLICK, S., CHATTERJEE, S., DUTTA, T. 2007. A novel degradation pathway in the assimilation of phenanthrene by *Staphylococcus* sp. strain PN/Y via meta-cleavage of 2-hydroxy-1-naphthoic acid: formation of trans-2,3-dioxo-5-(2'-hydroxyphenyl)-pent-4-enoic acid. *Microbiology*, num. 7, vol. 153, pp. 2104–2115.
- REASONER, D. J., GELDREICH, E. 1985. A New Medium for the Enumeration and Subculture of Bacteria from Potable Water. *Applied Environmental Microbiology*, num. 1, vol. 49, pp. 1–7.
- RIVAS, F. J. 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments. *Journal of Hazardous Materials*, num. 2, vol. 138, pp. 234–251.
- SABROSO, M. C., EIXARCH, A. P. 2004. Guía sobre suelos contaminados. CEPYME ARAGON. GOBIERNO ARAGON. Disponible: http://www.conectapyme.com/files/medio/guia_suelos_contaminados.pdf. (Consultado: 2013, 13 de Marzo).
- SAELEE, R., BUNYAKAN, C. 2012. "Degradation Kinetics of Fe-EDTA in Hydrogen Sulfide Removal Process". En: "ISRN Chemical Engineering", vol. 2012, pp.1–8.
- SANCHEZ, R. M., RODRIGUEZ, T. M., LEAL, E., CRUZ, C. M., ESPARZA, F. J. 2010. Determinación de subproductos de biotransformación del fenantreno por *Mucorrouxii* IM-80. Segundo Congreso, 2010, Cancún, Q Roo – Mexico. Sociedad Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal (SO-LABIAA). Resumen, pp. 310. Disponible: <http://www3.inecol.edu.mx/solabiaa/>. (Consultado: 2013, Marzo 12).
- SCHIPPERS, C., GEBNER, K., MÜLLER, T., SCHEPER, T. 2000. Microbial degradation of phenanthrene by addition of a sophorolipid mixture. *Journal of Biotechnology*, num. 3, vol.83, pp. 189–198.
- SEO, Y., BISHOP, P. L. 2007. Influence of Nonionic Surfactant on Attached Biofilm Formation and Phenanthrene Bioavailability during Simulated Surfactant Enhanced Bioremediation. *Environmental Science and Technology*, num. 20, vol. 41, pp. 7107–7113.
- USDA – United States Department of Agriculture.

Keys to Soil Taxonomy. Natural Resources Conservation Service, 10° ed., Washington, DC., 2010. Disponible: ftp://ftp-fc.sc.egov.usda.gov/NSSC/Soil_Taxonomy/keys/2010_Keys_toSoil_Taxonomy.pdf. (Consultado: 2012, Julio 23).

USMAN, M., FAURE, P., RUBY, C., HANNA, K. 2012a. Application of magnetite-activated persulfate oxidation for the degradation of PAHs in contaminated soils. *Chemosphere*, vol. 87, pp. 234–240.

DEGRADACIÓN DE NITROFENOLES EN SOLUCIÓN ACUOSA CON PERSULFATO TÉRMICAMENTE ACTIVADO

NITROPHENOLS DEGRADATION IN AQUEOUS SOLUTION BY THERMAL ACTIVATION OF PERSULFATE

FELICIA MABEL DÍAZ CUBILLA^{1,2}; MARCELA VANESA MARTIN¹; PAULA ISABEL VILLABRILLE³;
JANINA ALEJANDRA ROSSO²

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay.

²Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, I.N.I.F.T.A., Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Diagonal 113 y 64 (CP.1900). La Plata, Argentina.

³Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, C.I.N.D.E.C.A., Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Calle 47 N° 257 La Plata, Argentina.

E-mail: mabydiaz17@gmail.com; marcemartin84@gmail.com; pvillabrille@yahoo.com; janinarosso@gmail.com

Resumen: Los compuestos fenólicos son considerados como desechos peligrosos liberados al ambiente acuático por industrias tales como siderúrgicas, petroquímicas y farmacéuticas. En este trabajo se propone una alternativa para la degradación de nitrofenoles en aguas contaminadas mediante Métodos de Oxidación Avanzados, basadas en la utilización de persulfato de sodio (PS) como oxidante. Se estudió la degradación de nitrofenoles: 2-nitrofenol, 4-nitrofenol y el 2,4-dinitrofenol, en solución acuosa, a través de la activación térmica del PS. En nuestras condiciones experimentales se logró la degradación total de los nitrofenoles estudiados en 45 minutos. Sin embargo los valores de Carbono Orgánico Total (COT) llegaron a $84 \pm 3\%$ a los 180 minutos, demostrando que la mineralización fue buena pero no total. Se propuso un mecanismo de reacción para los nitrofenoles con radicales sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), similar al publicado para fenol.

Palabras clave: Nitrofenoles - Métodos de Oxidación Avanzados – Persulfato – Agua - Degradación.

Abstract: Phenolic compounds are considered hazardous waste released into the environment by industries such as steel, petrochemicals and pharmaceuticals. Here, we propose the degradation of nitrophenols in aqueous solutions by Advanced Oxidation Technologies by the use of sodium persulfate (PS) as an oxidant.

Degradation of nitrophenols (2-nitrophenol, 4-nitrophenol and 2,4-dinitrophenol) in aqueous solution, by thermal activation of PS was studied. In our experimental conditions, total degradation of nitrophenols was achieved in 45 minutes. However, Total Organic Carbon (TOC) values reached $84 \pm 3\%$ after 180 minutes, showing that mineralization was high but not complete. A reaction mechanism of sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) radicals with nitrophenols was proposed.

Key words: Nitrophenols - Advanced Oxidation Methods – Persulfate – Degradation - Water.

INTRODUCCIÓN

La presencia de los fenoles en el ambiente está relacionada con acciones naturales como la descomposición de materia orgánica, pero principalmente con el aporte antropogénico, fundamentalmente de carácter agrícola e industrial (Camacho Campos 2006).

Los compuestos fenólicos son muy difíciles de remover con los tratamientos convencionales. Si un efluente que contiene fenoles es sometido a la cloración, los derivados fenólicos clorados pueden cambiar el olor y el sabor del agua, lo que no necesari-

amente será percibido en la planta de tratamiento, pero sí puede manifestarse en las conexiones domiciliarias (Barrenechea M. 2004).

La mayoría de los llamados Métodos de Oxidación Avanzada (MOA), puede aplicarse a la remediación y destoxicación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Los MOA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la es-

estructura química de los contaminantes (Domènech, *et al.*, 2001).

Existen varios oxidantes que se pueden utilizar en la degradación de contaminantes, entre ellos el anión persulfato (PS). La activación del persulfato de sodio posee el potencial de destruir in situ, contaminantes orgánicos comúnmente presentes en el suelo y aguas subterráneas incluyendo metanos clorados, etanos, etenos y ácido tricloroacético (Mora *et al.*, 2011). Estas propiedades, junto con un manejo seguro y alta solubilidad del persulfato en agua hacen de él un excelente aditivo para el tratamiento de residuos (Mora *et al.*, 2011).

El anión persulfato ($S_2O_8^{2-}$, $E^o = 2,01 V$) es un oxidante fuerte, que puede utilizarse para generar un oxidante más fuerte, conocido como radical anión sulfato ($SO_4^{\cdot-}$, $E^o = 2,43 V$) (Huie, *et al.*, 1991). La generación de radicales aniones sulfato ($SO_4^{\cdot-}$), a partir del anión persulfato, requiere la activación térmica (Mora *et al.*, 2009), fotoquímica (Herrmann 2007) o vía metales de transición (Anipsitakis and Dionysiou 2004), mostradas en las reacciones 1, 2 y 3. Estas propiedades, junto con un manejo seguro y la alta solubilidad del persulfato en agua hacen de él un excelente aditivo para el tratamiento de residuos (Mora *et al.*, 2011).



En general, las velocidades de degradación aumentan con la temperatura y la concentración del oxidante, y son afectadas también, por la composición de la matriz, la presencia de iones carbonato y el pH (García E. *et al.*, 2009).

MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos se realizaron en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), La Plata - Argentina. Se estudió la



Figura 1. Reactor y baño termostático utilizado para ensayos con nitrofenoles.

degradación de 2-nitrofenol (2N), 4-nitrofenol (4N) y 2,4-dinitrofenol (2,4DN) en solución acuosa.

La concentración inicial de los analitos a degradar fue de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, se utilizó PS como oxidante en concentración inicial de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Se trabajó a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, con un volumen total de 250 mL. Estas condiciones se eligieron en base al estudio de degradación de fenol publicado en (Mora *et al.* 2011).

Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex y baño termostático Vicking, modelo Masson D (Fig. 1). Se comenzó con un volumen inicial de agua bidestilada (AB) de 230 mL, se llevó a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, una vez alcanzada dicha temperatura se agregó 10 mL de solución de PS $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ y 10 mL de solución madre $25 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ del respectivo nitrofenol.

Para todos los casos se ensayó un blanco conteniendo solo el analito, en ausencia de oxidante. Para estos ensayos, el reactor se cargó con 240 mL de AB, se llevó a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente se

agregó 10 mL de solución madre $25 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ del nitrofenol en estudio.

Se tomaron muestras de 5 mL a intervalos regulares (entre 0,5 a 180 minutos). Las muestras fueron colocadas en un baño de agua fría con hielo, inmediatamente después de ser extraídas del reactor para detener la degradación térmica y luego guardadas en el freezer. Antes de realizar las determinaciones de pH, concentración de analito y Carbono Orgánico Total (COT), se dejó que las muestras alcancen temperatura ambiente.

Para la determinación del pH se utilizó un electrodo de vidrio y pH-metro marca Consort model C830 y para la calibración se utilizaron dos buffers de pH 4 y 7.

La determinación de contenido de carbono orgánico total se realizó con un equipo Shimadzu TOC-5000^a, a partir de las soluciones y las muestras acuosas de nitrofenoles, luego de ser filtradas por membrana de celulosa de $0,45 \mu\text{m}$.

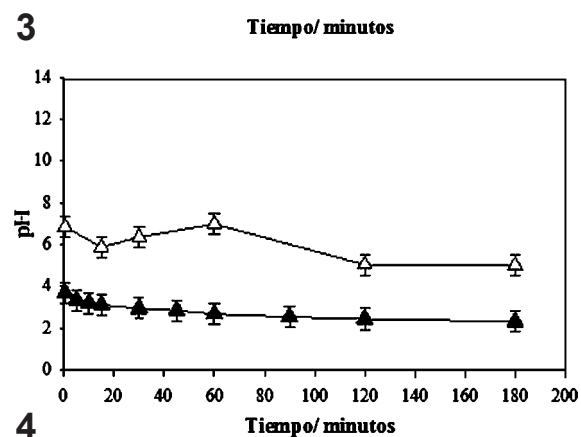
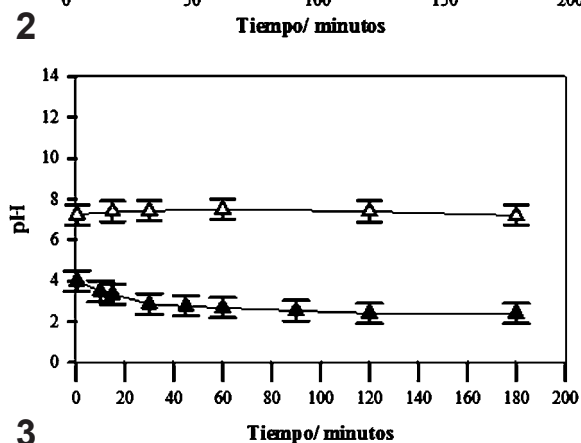
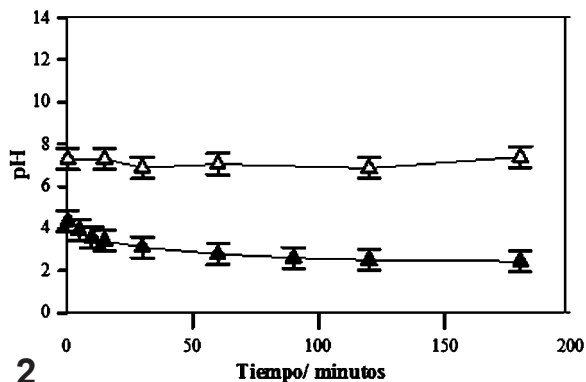
Para la calibración se utilizaron cuatro soluciones de biftalato de potasio de concentración conocida de 10, 5, 2, 1 ppm, preparadas por pesada.

Para las medidas de concentración de nitrofenoles se utilizó un equipo Hewlett-Packard HPLC modelo 1050 (Ti series) con detector de longitud de onda múltiple, inyección automática y una columna C18 Restek Pinnacle II (tamaño de partícula de $5 \mu\text{m}$, $2,1 \text{ mm}$ de diámetro interno y 250 mm de longitud).

Las muestras se inyectaron luego de ser filtradas por membrana de celulosa de $0,45 \mu\text{m}$, como eluyente se utilizó una mezcla de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4$ (50/50/0.1), previamente sonicada durante 20 minutos. Las condiciones cromatográficas fueron: flujo constante de $0,3 \text{ mL/min}$, volumen de inyección igual a $15 \mu\text{L}$, tiempo de corrida 8 minutos, longitud de onda a 200 nm . Las medidas se realizaron por comparaciones de áreas entre las muestras y los patrones respectivos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se estudió la degradación del 2-nitrofenol (2N), 4-nitrofenol (4N) y 2,4-dinitrofenol (2,4DN), iniciada por el radical anión sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), con una concentración inicial de PS de $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ a 70°C .



Figuras 2-4. Evolución del pH para el sistema a 70°C , sin tratamiento (Δ) y con tratamiento con PS (\blacktriangle). 2) Con 2-nitrofenol. 3) Con 4-nitrofenol. 4) Con 2,4-dinitrofenol.

La variación en los valores de pH para los ensayos con 2N, 4N y 2,4DN se presentan en las Figuras 2, 3 y 4, respectivamente.

En los casos del 2N y del 4N, los valores de pH en los ensayos blanco oscilan alrededor de 7.3 ± 0.1 , no mostrando variaciones hasta los 180 minutos. Para el 2,4DN se obtuvo un valor inicial

promedio de 6.9 ± 0.1 llegando a 5.0 ± 0.1 a los 180 minutos.

Sin embargo, los valores iniciales de pH para las muestras tratadas con PS son más bajos e iguales para todos los ensayos ($4,0 \pm 0,3$). Se ha observado el mismo efecto en muestras de α,α,α -trifluoroto-

lueno tratadas con PS (Rosso *et al.*, 1999), donde el pH inicial de las soluciones de PS es de alrededor de 2,5 debido al contenido de ácido incorporado por este anión.

A lo largo del tratamiento, el pH disminuye hasta llegar a $2,4 \pm 0,1$ a los 180 minutos en todos los casos. Para ensayos de degradación de fenol con PS (Mora *et al.*, 2011) se informaron comportamientos similares, y se propuso un mecanismo de reacción que implica la formación de H^+ .

Los resultados de la evolución del COT y de la concentración de 2N, 4N y 2,4DN en los ensayos blancos y en el tratamiento con PS se muestran en las Figuras 5, 6 y 7, respectivamente.

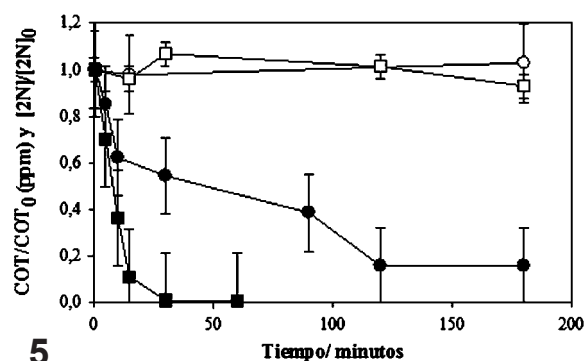
Para las muestras blanco (sin tratamiento con PS), se observa que las medidas de concentración y contenido de COT, prácticamente no varían en el transcurso del tiempo. Esta observación indica que el tratamiento térmico, sin oxidante no afecta a los nitrofenoles estudiados.

En las muestras tratadas con PS, los tres contaminantes se degradaron completamente a los 45 minutos, en tanto que los valores de COT disminuyeron más lentamente alcanzando 84 ± 3 % de mineralización a los 180 minutos, indicando que la mineralización es muy buena, aunque no total.

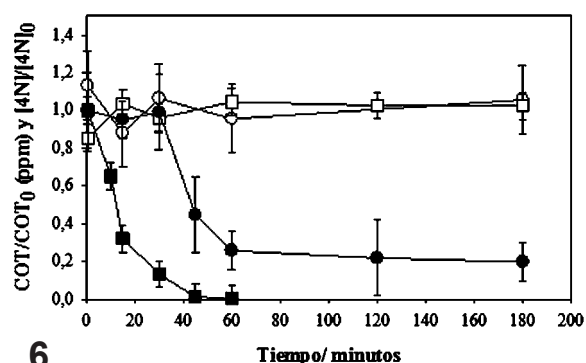
Se ha informado un comportamiento similar para el estudio de degradación de fenol. Se sabe que el PS en solución acuosa a $70^\circ C$ se activa y genera el radical anión sulfato ($SO_4^{\cdot-}$). Los radicales $SO_4^{\cdot-}$, por ataque al anillo aromático, degradan al fenol (Mora *et al.*, 2011). La disminución de la concentración de los nitrofenoles observada en las figuras previas se puede explicar en base al ataque del radical $SO_4^{\cdot-}$, de manera análoga a la reacción con el fenol.

Por otra parte, la disminución más lenta observada para los valores de COT se asocia con la formación de intermediarios de degradación de los nitrofenoles estudiados. Estos intermediarios sufren reacciones posteriores que, en algunos casos, conducen a la mineralización (CO_2 y H_2O) y la consecuente disminución del valor de COT.

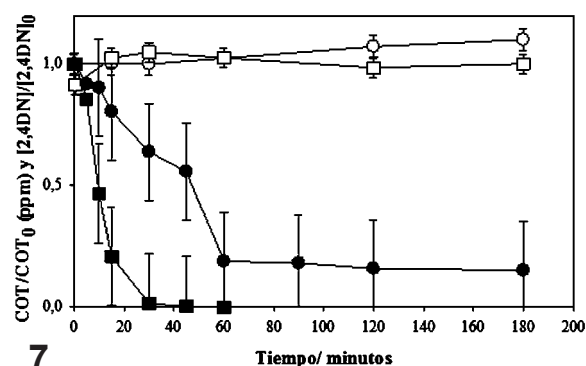
Se ha propuesto un mecanismo de reacción donde el radical $SO_4^{\cdot-}$ ataca al anillo aromático del



5



6



7

Figuras 5-7) Ensayos con cada X compuesto: $[X]_0=1.10^{-4}$ M, $[PS]_0=1.10^{-2}$ M. Evolución temporal de $[X]/[X]_0$ blanco (\square), tratamiento (\blacksquare), y de COT/COT_0 blanco (\circ) y tratamiento (\bullet). $COT_0 = 7$ ppmC. 5) Ensayos con 2-nitrofenol (2N). 6) Ensayos con 4-nitrofenol (4N). 7) Ensayos con 2,4-dinitrofenol (2,4DN).

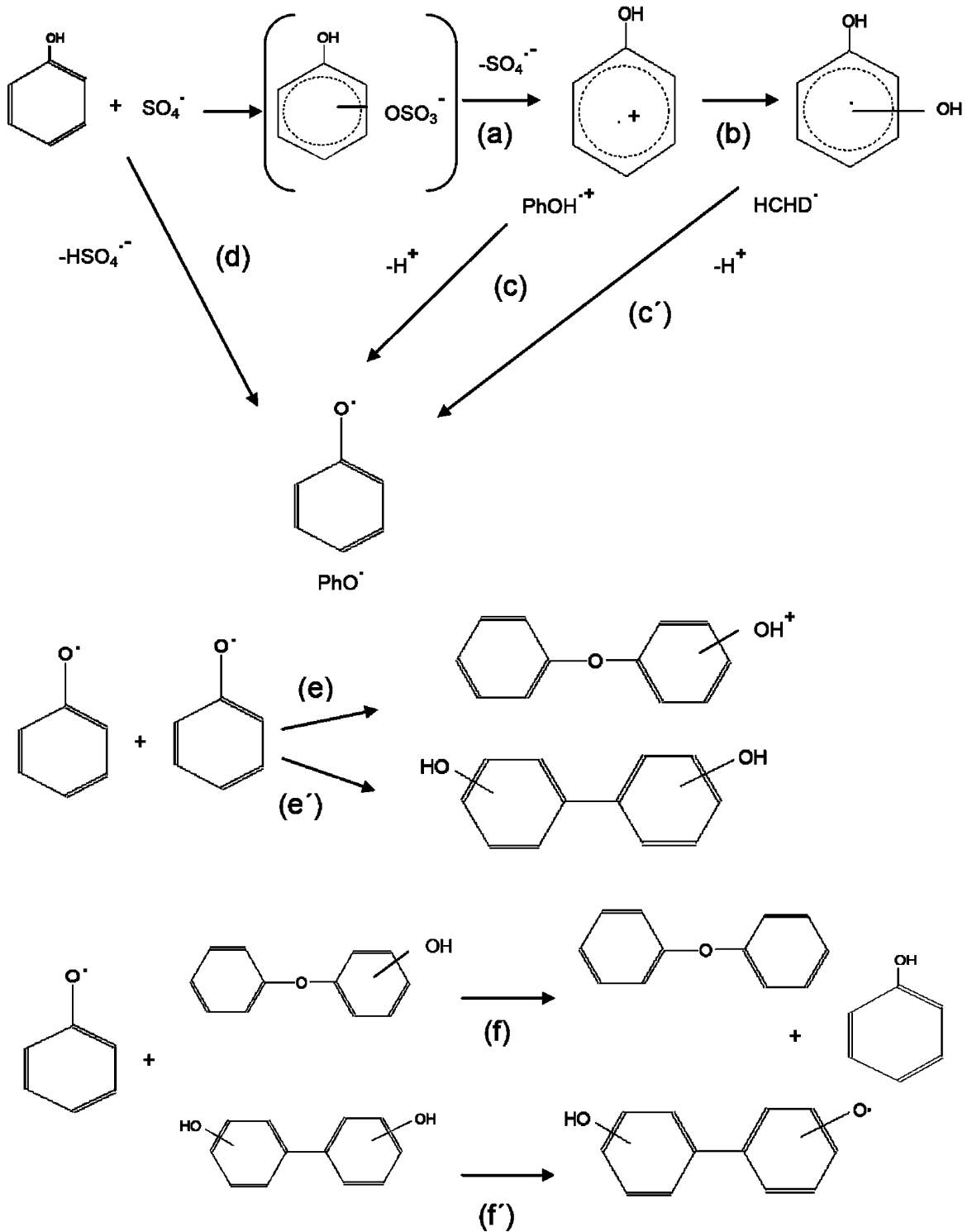


Figura 8 Esquema del mecanismo propuesto para la degradación del fenol en solución acuosa, iniciada por el radical anión sulfato a 70 °C, adaptado de (Mora *et al.*, 2011).

fenol generando distintos radicales orgánicos intermediarios (Figura 8). En el mismo, se plantea el ataque al anillo aromático por adición/eliminación del anión sulfato generando el radical anión PhOH^+ (reacción a). Posteriormente se produce la adición/eliminación de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ para producir el radical dihidroxiciclohexadienilo HCHD (reacción b). La generación del radical PhO^\cdot , puede ocurrir a través de varias vías, eliminación de HSO_4^- (reacción d), eliminación de H^+ a partir de PhOH^+ y de HCHD (reacción c y c').

Como puede observarse, este mecanismo postula la formación de varios compuestos orgánicos y la liberación de H^+ que puede asociarse con la disminución del pH.

En este trabajo se utilizaron concentraciones iniciales de cada nitrofenol de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y siempre la concentración de PS fue $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a 70°C . El tiempo de degradación de estos compuestos fue de 45 minutos aproximadamente. Comparando con los ensayos de degradación del fenol en las mismas condiciones experimentales reportado en (Mora *et al.* 2011), el tiempo requerido para la desaparición de los nitrofenoles es mayor que el requerido para el fenol (15 minutos). Esto puede explicarse en base al carácter del grupo nitro ($-\text{NO}_2$) en un anillo aromático, que actúa como desactivante fuerte, ante un ataque de los radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (Wade 2004).

En base a los resultados obtenidos y la relación estructural de los contaminantes se postula un mecanismo similar al descrito para el fenol a 70°C . La confirmación del mecanismo requeriría la realización de ensayos adicionales, que evidencien los intermediarios propuestos.

CONCLUSIONES

Se ha estudiado la degradación del 2-nitrofenol, 4-nitrofenol y 2,4-dinitrofenol en solución acuosa, mediante la activación térmica del persulfato. Se determinaron los tiempos de degradación y porcentajes de mineralización. En todos los casos se ensayaron sistemas control y tratamiento.

En nuestras condiciones experimentales se logró la degradación total de los nitrofenoles estudiados en 45 minutos. Sin embargo los valores de COT

llegaron a $84 \pm 3 \%$ a los 180 minutos, demostrando que la mineralización fue buena pero no total.

RECOMENDACIONES

Este método es eficiente para la degradación de nitrofenoles y podría utilizarse para la descontaminación de efluentes que los contenga. Posiblemente también sea aplicable a otros compuestos fenólicos. La determinación de los intermedios y productos de reacción en estos sistemas podría verificar el mecanismo de reacción propuesto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar sus agradecimientos a CONICET (Argentina), INIFTA (La Plata, Argentina) y CONACyT (Paraguay), por la financiación de esta investigación.

LITERATURA CITADA

- ANIPSITAKIS, G.P.; DIONYSIOU, D.D. 2004. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination. *Appl. Catal. B Environ.* 54:155–163. [accessed 2014 May 26]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337304003698>
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. 2001. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. In: Blesa MA, editor. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. La Plata, Argentina: Gráfica 12 y 50.
- GARCÍA EINSCHLAG, F.; MORA, V.C.; CARLOS, L.; VERCHER, R.; AMAT, A.M. 2009. Métodos Térmicos y Fotoquímicos. In: *Procesos químicos y Fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de efluentes acuosos industriales*. Alcoy. España.
- HERRMANN, H. 2007. On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O^-/OH , SO_x^- and Cl in aqueous solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9:3935–3964. [accessed 2014 May 25]. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2007/cp/b618565g>
- HUIE, R.E.; CLIFTON, C.L.; NETA, P. 1991. Elec-

- tron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C Radiat. Phys. Chem.* 38:477–481. [accessed 2014 May 25]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135901979190065A>
- MORA, V.C.; ROSSO, J.A.; CARRILLO, L.E.; ROUX, G.; MÁRTIRE, D.O.; GONZALEZ, M.C. 2009. Thermally activated peroxydisulfate in the presence of additives: A clean method for the degradation of pollutants. *Chemosphere* 75:1405–1409. [accessed 2014 May 26]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653509002227>
- MORA, V.C.; ROSSO, J.A.; MÁRTIRE, D.O.; GONZALEZ, M.C. 2011. Phenol depletion by thermally activated peroxydisulfate at 70°C. *Chemosphere* 84:1270–1275.
- ROSSO, J.A.; ALLEGRETTI, P.E.; MÁRTIRE, D.O.; GONZÁLEZ, M.E. 1999 Nov. Reaction of sulfate and phosphate radicals with α,α,α -trifluorotoluene. *J. Chem. Soc.*:205–210.
- RUÍZ MUÑOZ, G. 2010. Fotólisis Homogénea de 2-,3-,4-Nitrofenol. [Doctoral]. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química: CARLOS III DE MADRID.
- WADE, L.G.J. 2004. *Química Orgánica*. 5ta ed. México: McGraw Hill/Interamericana Editores, S.A. DE CV.

DIEZ REGLAS SIMPLES PARA LA ORGANIZACIÓN DE UN EVENTO CIENTÍFICO***TEN SIMPLE RULES FOR ORGANIZING A SCIENTIFIC MEETING***MANUEL CORPAS¹; NILS GEHLENBORG²; SARATH CHANDRA JANGA³; PHILIP E. BOURNE⁴

Adaptación:

NIDIA B. BENÍTEZ⁵; DANILO FERNÁNDEZ RÍOS⁵; ENRIQUE ZAMORANO-PONCE⁶¹European Bioinformatics Institute, Wellcome Trust Genome Campus, Hinxton, Cambridge, United Kingdom.²Graduate School of Life Sciences, University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom.³Medical Research Council—Laboratory of Molecular Biology, University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom.⁴Skaggs School of Pharmacy and Pharmaceutical Science, University of California San Diego, La Jolla, California, United States of America. Email: bourne@scsd.edu⁵Departamento de Biotecnología, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción. E-mail: biotecnologia@facen.una.py⁶Laboratorio de Genética Toxicológica (GENETOX), Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ciencias, Universidad del Bio-Bío. E-mail: ezamorano@ubiobio.cl

Resumen: El presente artículo es un compendio de diez reglas a ser tomadas en cuenta para la organización de un evento científico.**Palabras clave:** *Eventos científicos, logística, organización.***Abstract:** This article deals with a set of ten rules to be observed for organizing a scientific meeting.**Key words:** *Scientific meetings, logistics, organization.*

INTRODUCCIÓN

Existen varios tipos de reuniones científicas—desde talleres de un día con 1-20 participantes hasta reuniones a gran escala de varios días con 1000 o más delegados, incluyendo conferencias, sesiones, posters, eventos sociales, etc. Estas diez reglas intentan ser una guía para la organización de reuniones dentro de este amplio espectro.

Las reuniones científicas se encuentran en el corazón de la vida profesional del científico ya que proveen una oportunidad invaluable para el aprendizaje, el establecimiento de redes de contactos, y la

exploración de nuevas ideas. Además, las reuniones deben ser experiencias amenas que añaden pausas agradables a la rutina usual del laboratorio. Estar involucrado en la organización de estas reuniones al final de la carrera académica es una responsabilidad con la comunidad y participar en dicha organización al inicio de ésta será una experiencia de aprendizaje muy valiosa (Tomazou & Powell, 2007).

Primero, provee visibilidad y hace que su nombre y su rostro sean conocidos en la comunidad. Segundo, es útil para el desarrollo de habilidades esenciales en organización, coordinación, trabajo en equipo y responsabilidad financiera, todas habilidades útiles para su desenvolvimiento profesional futuro. Sin embargo, toma una gran cantidad de tiempo y antes de aceptar ser parte de un equipo de organización debe considerar el tiempo que necesita dedicar a su investigación; por lo que también es una lección sobre manejo de tiempo. Lo que sigue son las experiencias de estudiantes de posgrado en

*Citación: Corpas M, Gehlenborg N, Janga SC, Bourne PE (2008) Ten Simple Rules for Organizing a Scientific Meeting. PLoS Comput Biol 4(6): e1000080. doi:10.1371/journal.pcbi.1000080. Este es un artículo de acceso libre distribuido bajo los términos de Creative Commons Attribution Licence, el cual permite uso, distribución y reproducción sin restricciones en cualquier medio, siempre que el trabajo original sea apropiadamente citado. No se recibió financiamiento específico para este trabajo. El autor ha declarado que no existen conflictos de interés.

la organización de reuniones científicas con alguna supervisión editorial de alguien con más experiencia (Philip E. Bourne) en la realización de eventos de alta envergadura.

El Consejo de Estudiantes de la Sociedad Internacional de Biología Computacional (ISCB en inglés) (ISCB Student Council, 2013) es una organización dentro de la ISCB que se dedica a los biólogos computacionales al inicio de sus carreras. El Consejo de Estudiantes del ISCB provee actividades y eventos que facilitan el desarrollo científico de sus miembros.

Desde nuestra experiencia en la organización del Simposio del Consejo de Estudiantes (Corpas, 2005; Gehlenborg *et al.*, 2007) un evento que hasta ahora se ha realizado en el contexto de la ISMB (*Annual International Conference on Intelligent Systems for Molecular Biology*) (Lengauer *et al.* 2007; 3rd ISCB Student Council Symposium, 2007) y la ECCB (*European Conference on Computational Biology*), hemos adquirido conocimientos que no son típicamente parte de una malla curricular y que están encarnados en las siguientes diez reglas.

Regla 1: La ciencia es lo más importante

La buena ciencia, por sobre todo lo demás, define a un buen evento; **la logística es importante, pero secundaria**. Convoque a la gente correcta, concretamente a los mejores del área y aquellos que serán los mejores, y lo demás vendrá por añadidura.

A la hora de escoger un tema para su evento, tenga en cuenta las necesidades de su audiencia objetivo. Asegúrese de tener un rango suficientemente amplio de áreas, sin ser demasiado general. A mayor número de temas cubiertos, mayor probabilidad de que la convocatoria del evento sea buena, pero menor tiempo para enfocarse en un tema en particular.

Las áreas emergentes pueden atraer mayor interés; intente incluirlas en su programa tanto como sea posible; permita que su audiencia decida el programa a través de los artículos que sometan a la convocatoria general de artículos. Esto puede hacerse con temas amplios y atractivos como “Tendencias emergentes en...” o “Nuevos desarrollos en...”.

Regla 2: Comience a organizar con mucha antelación

El tiempo de planeamiento debe variar entre nueve meses y más de un año antes del congreso, dependiendo del tamaño del evento. Destine mucho tiempo para seleccionar el lugar del evento; para convocar, revisar y aceptar artículos científicos; para obtener reservaciones de hotel a un precio razonable; para agenciar vuelos y otras formas de transporte para la conferencia.

Tener conferencistas sobresalientes en su evento también requerirá que los contacte con meses de antelación—cuanto más prestigioso el conferencista, mayor será la antelación necesaria.

Regla 3: Estudie todos los inconvenientes financieros posibles que afectan a su evento

Los auspiciantes son usualmente su fuente primaria de fondos, a la par de los aranceles de inscripción. Para incrementar las chances de obtener auspicio de industrias, escríbales una propuesta clara de cómo se gastará el dinero y qué beneficios pueden esperar a cambio. Tal vez también quiera reservar un poco de tiempo para la realización de charlas a posibles auspiciantes de manera a ilustrarles la importancia de los temas a ser tratados en el evento para sus intereses, pero tenga cuidado con que el tenor científico del evento no sea contaminado por un comercialismo flagrante.

Asegúrese de acercarse primero a los auspiciantes con mayores coincidencias con sus temas de interés. Si dicen que no están interesados este año, conserve su información de contacto, ya que podrían acceder a auspiciarlo en próximos eventos. Acérquese a ellos más temprano que tarde en cualquier caso. El coste de su conferencia será proporcional a la capacidad de la sede; por lo tanto, una buena estimación del número de asistentes le proveerá de una buena estimación de sus costes.

Necesitará incluir comidas y recesos en conjunto con el coste de renta del local de su evento. Sea consciente de los costes de los materiales audiovisuales y de la ayuda que podría necesitar contratar—busque costes ocultos. Además de los costes relacionados con la sede, podrían surgir

gastos extra relacionados con becas de viaje, costes de publicación de procedimientos en alguna revista, y reconocimientos a contribuyentes sobresalientes.

Todos estos temas determinarán cuánto debe cobrar a los participantes por asistir. Tome nota de estos gastos en una hoja de cálculo y **haga cuentas**. Considere contingencias como fluctuaciones en el tipo de cambio y eventos de alto impacto que afectarían la concurrencia al congreso. Para reuniones grandes, considere un seguro contra tales eventos. Tener como guía planes que otros hayan usado para congresos similares puede ser de gran ayuda.

Regla 4: Escoja la fecha y el lugar apropiados

Su congreso debe estar tan lejos como sea posible de otros congresos establecidos sobre temas relacionados. Alternativamente, usted podría querer organizar su evento alrededor de un congreso principal, en la forma de un evento satélite o un Grupo de Interés Especial. Acoplarse a congresos establecidos puede incrementar las posibilidades de atraer más gente (especialmente si esta es su primera vez), y también ahorrarle un montón de trabajo administrativo.

Si decide hacerlo solo, debe considerar qué tan fácil es viajar hasta el lugar elegido, si el lugar cuenta con una comunidad local sólida en el campo, y si tiene atracciones turísticas culturales o de otro tipo. La accesibilidad en términos de hospedaje y transporte también suman puntos.

Regla 5: Cree una agenda equilibrada

Un congreso es un lugar para gente que busca compartir e intercambiar ideas. Tener muchos oradores reconocidos aumentará la demanda de su evento (y el coste) pero eso debe estar equilibrado con tiempo suficiente para la presentación de materiales. Una mezcla de científicos experimentados y jóvenes principiantes siempre es la mejor combinación. Los investigadores jóvenes pueden ser más entusiastas e inspiradores para los estudiantes, y los investigadores experimentados podrían presentar una perspectiva más completa del campo.

Destine tiempo para la socialización también; las pausas, comidas, y sesiones de exhibición de posters

son ocasiones ideales para conocer a potenciales colaboradores y para promover la formación de contactos entre pares.

Regla 6: Seleccione cuidadosamente a sus ayudantes clave: los comités de organización

Una sola persona no tendrá todas las cualidades necesarias para organizar un evento grande, pero el comité organizador como colectivo necesita tener la pericia requerida. Tal vez quiera separar las áreas de responsabilidades entre sus colaboradores teniendo en cuenta sus intereses y disponibilidad.

Algunas responsabilidades potencialmente delegables son: 1) contenido y diseño del sitio web de promoción del evento; 2) materiales de promoción y mercadeo; 3) finanzas y recaudación de fondos; 4) recepción y revisión de artículos remitidos; 5) posters; 6) conferencias; 7) organización local; 8) programa y conferencistas; 9) premios.

Su comité organizador debe ser suficientemente grande para manejar todo lo anterior pero no demasiado grande, de manera a evitar aprovechados y problemas de comunicación. Las organizaciones locales también podrían ayudarle con las tareas administrativas; por ejemplo, el registro de los asistentes y la búsqueda de lugares de alojamiento apropiados de ubicación cercana al lugar del evento⁷.

Regla 7: Haga que los miembros de los comités organizadores se comuniquen regularmente

Es bueno tener sesiones de planificación por teleconferencia antes del evento. Tanto como sea posible, todos deben estar familiarizados con todos los aspectos de la organización del evento. Esta sabiduría colectiva hará menos probable que cuestiones importantes sean olvidadas. Los organizadores locales deben convencer a todos de que el lugar escogido es el apropiado.

Use estas sesiones para asignar responsabilidades con antelación al evento. Las tareas tales como

⁷Nota de los traductores: Un mapa de localización en que se señale hospedajes cercanos al lugar del evento es información que los participantes agradecen. Los costes de los alojamientos también deben ser informados de tal manera que cada participante potencial pueda decidir qué elige sobre la base del dinero con que cuenta.

estar a cargo de la mesa de registro de asistentes, el acarreo de micrófonos, la verificación anticipada de las presentaciones, y la consecución de tableros para la exhibición de posters, materiales para fijar los posters, etc., son descuidadas fácilmente. En resumen, la **buena comunicación** llevará a que usted cubra todas las pequeñas cosas que son tan fácilmente olvidadas.

La buena comunicación debe continuar a lo largo del evento. Todos los organizadores deben poder contactarse entre sí a lo largo del evento a través de teléfonos móviles y correo electrónico. Distribuya a todos los organizadores la información de contacto de los proveedores de las comidas, los administradores del local del evento, el personal administrativo, los técnicos y el organizador del congreso principal si su evento es parte de otro congreso.

Los cambios *in situ* que ocasionan costes adicionales deben requerir la aprobación de un solo organizador clave en lugar de depender de todos los organizadores que operan independientemente unos de otros. Esto garantizará que no haya sorpresas financieras al final. También es importante que tenga un punto de encuentro designado en donde alguien del comité organizador esté disponible en todo momento para ayudar en la resolución de problemas.

Regla 8: Prepárese para emergencias

Los asistentes deben estar al tanto de todos los procedimientos de emergencia⁸ en términos de evacuación, etc. Esto debe ser discutido con los administradores del local del evento.

Todos los asistentes deben ser localizables durante el congreso. Si un asistente tiene una emergencia en su casa, su familia debe poder contactarlo a través de la recepción del congreso —después de todo, los teléfonos móviles no son perfectos.

⁸Es conveniente además advertir que cada participante que debe viajar al lugar del evento con el correspondiente seguro de vida, de tal forma que, generada una emergencia de salud de algún participante durante el evento *in situ*, éste tenga la atención médica o profesional oportuna y asegurada.

Regla 9: Clausure la conferencia apropiadamente

Al final del congreso, debe agradecer a todos los colaboradores que hicieron posible que el evento fuera un éxito. Si tiene premios que presentar, este es el momento correcto para su ceremonia de entrega. Dedique algo de tiempo a agradecer a sus conferencistas y auspiciantes así como a cada uno de los involucrados en la organización del congreso. También **recolecte comentarios sobre el evento a través de cuestionarios**.

Esta evaluación le ayudará a entender las fortalezas y debilidades de su congreso y le dará la oportunidad de mejorar posibles eventos futuros. Organice una fiesta o algún otro evento para todos los que hayan participado en la organización del congreso.

Regla 10: Haga que el impacto de su conferencia sea duradero.

Las actas son la mejor manera de hacer que los resultados de su conferencia sean duraderos. Negocie con revistas con antelación para la publicación de las actas y póngalas a disposición lo más ampliamente posible. Suba fotos y videos del evento en el sitio web del mismo y publique los nombres de los oradores que hayan sido premiados o becados.

También es buena idea vincular los resultados de su evaluación al sitio web. Envíe un último correo electrónico a todos los participantes, incluyendo un resumen de las actividades del congreso y agradeciéndoles por su participación. Esto es particularmente importante si considera organizar una nueva edición del congreso en años futuros, en cuyo caso es aconsejable que incluya alguna información sobre sus planes para el siguiente evento.

AGRADECIMIENTOS

Nos gustaría agradecer a la Sociedad Internacional de Biología Computacional (ISCB) por su apoyo en la organización de los Simposios del Consejo de Estudiantes, en particular a BJ Morrison-McKay y Steven Leard. Gracias a Michal Linial y Rita Casadio (nuestros contactos en la Junta de Directores de la ISCB), Burkhard Rost (presidente de la

ISCB), y todos los directores de la Junta de la ISCB por todo el apoyo que han brindado al trabajo del Consejo Estudiantil. También estamos agradecidos con todos los líderes del Consejo Estudiantil y con los miembros actuales y pasados del Consejo Estudiantil por su entusiasmo y arduo trabajo (no remunerado). Todos ustedes han hecho del Consejo Estudiantil una gran organización.

REFERENCIAS

- 3rd ISCB Student Council Symposium. 2013. (ISMB/ECCB 2007, Austria) [Internet]. [citado el 29 Junio 2013]. Disponible en: <http://www.iscb.org/scs3/>
- CORPAS, M. 2005. Scientists & societies. *Nature* [Internet]. 25 de agosto de 2005 [citado el 29 Junio 2013]. 436(7054): 1204–1204. Disponible en: <http://www.nature.com/naturejobs/science/articles/10.1038/nj7054-1204b>
- GEHLENBORG, N., M. CORPAS & S.C. JANGA. 2007. Highlights from the Third International Society for Computational Biology Student Council Symposium at the Fifteenth Annual International Conference on Intelligent Systems for Molecular Biology. *BMC Bioinformatics*. 8(Suppl 8): I1. Disponible en: <http://www.biomedcentral.com/1471-2105/8/S8/I1/abstract>
- ISCB STUDENT COUNCIL. 2013. Next Generation Computational Biologists | ISCB Student Council [Internet]. *Int. Soc. Comput. Biol. Stud. Counc.* [citado el 29 Junio 2013]. Disponible en: <http://www.iscb.org/>
- LENGAUER, T., B.J.M. MCKAY & B. ROST. 2007. ISMB/ECCB 2007: The Premier Conference on Computational Biology. *Plos Comput Biol* [Internet]. 25 de mayo de 2007 [citado el 29 Junio 2013]. 3(5): e96. Disponible en: <http://dx.plos.org/10.1371/journal.pcbi.0030096>
- TOMAZOU, E.M. & G.T. POWELL. 2007. Look who's talking too: graduates developing skills through communication. *Nat. Rev. Genet.* 8(9): 724–6. Disponible en: <http://www.nature.com/nrg/journal/v8/n9/full/nrg2177.html>

GUÍA PARA LA PRESENTACIÓN DE ARTICULOS CIENTÍFICOS EN LA REVISTA “REPORTES CIENTIFICOS DE LA FACEN”

Guía basada en los requisitos de publicación del Council of Science Editors (CSE)

Reportes Científicos de la FACEN es la revista científica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción, que publica trabajos científicos en las áreas de Biología, Química, Física, Matemáticas Pura, Matemática Estadística, Geología y Tecnología de Producción. Su edición es semestral y su objetivo general es difundir información científica.

En la revista pueden publicarse artículos originales, artículos de revisión, temas de actualidad reportes de casos, cartas al editor, y comunicaciones cortas (short communications).

CRITERIOS GENERALES DE PUBLICACIÓN

La Revista Reportes Científicos de la FACEN, se reserva todos los derechos de autor (copyright). El material publicado en la revista podrá reproducirse parcial o totalmente con la autorización expresa por escrito del Comité Editorial o el autor del artículo y se debe citar la fuente.

Los trabajos presentados para ser publicados deberán ser inéditos y originales y no podrán presentarse en otra revista mientras dure el proceso de revisión. Los trabajos publicados son responsabilidad de los autores y no necesariamente reflejan la opinión de la revista o de la Institución a la que pertenecen los autores. El idioma oficial de la revista es el español, aunque podrán aceptarse artículos en inglés.

PROCESO DE SELECCIÓN DE LOS ARTÍCULOS

Los principales criterios para la selección de los artículos son la solidez científica y la originalidad del tema. 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.

ESPECIFICACIONES TECNICAS POR TIPO DE ARTÍCULO

1. Artículo científico original

El investigador principal de una investigación deberá presentar el artículo científico, en formato impreso adjuntando en la primera hoja, la firma de todos los autores, en donde expresen que aceptan la publicación del trabajo en la revista, y una copia en disco compacto dirigido a: Comité Editorial de Reportes Científicos de la FACEN, Dirección de Investigación de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay o a nuestra dirección de correo electrónico como archivo adjunto a cinvestigacion@facen.una.py, solicitando acuse de recibo. Debe estar corregido, sin faltas ortográficas o de estilo.

El trabajo científico debe tener un texto variable entre 10 y 25 páginas incluyendo cuadros y figuras y que se deriven de resultados de investigaciones o experimentaciones originales, que sigan la metodología científica y que posean resultados y discusión, y cuando el tipo de trabajo así lo amerite, en base a análisis estadísticos.

El texto debe ser procesado en Microsoft Word 6.0 o inferior con tipo de letra Times New Roman de 12 cpi, escrito a doble espacio. Las tablas y gráficos deben ser procesados en Microsoft Excel 6.0 o inferior, en archivos independientes. Las Figuras y los Gráficos pueden ser remitidos en formato digital jpg en archivos independientes.

El artículo científico debe contener los siguientes apartados: TÍTULO (en español e inglés), AUTORES, INSTITUCIÓN EN LA QUE TRABAJAN LOS AUTORES DIRECCIÓN ELECTRÓNICA DEL AUTOR RESPONSABLE (para la correspondencia), RESUMEN, PALABRAS CLAVES, ABSTRACT, KEY WORDS INTRODUCCIÓN, MATERIALES Y MÉTODOS, RESULTADOS Y DISCUSIÓN, AGRADECIMIENTOS y LITERATURA CITADA.

1.1. Título: (en español e inglés)

El título, debe dar una idea clara de lo que trata el trabajo. Debe ser breve, preciso y conciso. Debe contener hasta un máximo de 25 palabras. Estará ubicado en la primera página de la publicación. Debajo del título debe figurar el nombre del autor o de los autores; usar el sobrescrito 2 y número sucesivos para indicar, al pie de página, la Institución donde trabajan. Deberá indicarse cuál de los autores será el principal encargado de la correspondencia que habrá entre él y el cuerpo editorial en el proceso de revisión y preedición. A falta de esta información, el cuerpo editorial podrá asumir al primer autor como responsable de la correspondencia.

1.2. Resumen

Debe dar información sobre el propósito u objetivo del trabajo, lugar donde se realizó y los aspectos más destacables de MATERIALES Y MÉTODOS (sólo si es muy importante), RESULTADOS, CONCLUSIONES. No exceder de 150 palabras. La parte de MATERIALES Y MÉTODOS no debe sobrepasar 33 % del resumen. Debe ser redactado a renglón seguido, sin punto aparte, ni subtítulos. Debajo del resumen presentar hasta un máximo de diez palabras clave.

1.3. Abstract

Es el mismo Resumen redactado en inglés y conteniendo hasta un máximo de diez Key Words (Palabras Clave).

1.4. Introducción

En la introducción se debe informar sobre la importancia del tema. El tipo de problema encarado. Citas bibliográficas de trabajos similares o relacionados estrechamente con el tema que apoyan o respaldan el estudio y por último el objetivo del trabajo. Las informaciones, que no son del autor del trabajo, deben estar avaladas por citas bibliográficas. Cuando se hace participar al autor de la cita en la narración, sólo el año va entre paréntesis.

1.5. Materiales y Métodos

Se debe indicar el lugar donde se realizó el trabajo y reportar los datos necesarios y suficientes para que otros investigadores puedan repetir el trabajo o simplemente, verificar las condiciones en que fue realizado el experimento o la metodología seguida. Se presentará con claridad los tratamientos, las variables respuesta o parámetros de evaluación, el diseño estadístico empleado y el número de repeticiones. Se debe explicar cómo estuvo constituida la unidad experimental. Se deberá usar el Sistema Internacional de Medidas (SIU) y sus abreviaciones. Los nombres científicos deberán ser escritos en cursiva, el Género en mayúscula y la especie en minúscula. La primera vez que se nombra a la especie se puede utilizar todo el nombre científico. Las subsiguientes veces se puede utilizar la abreviación, especialmente si hay mucha repetición del nombre.

1.6. Resultados y Discusión

Los resultados deben ser expuestos claramente. Pueden ser presentados Cuadros o Figuras. Los gráficos, fotos, mapas y dibujos se denominarán figuras. Enumerar los cuadros con números arábigos en forma secuencial no importa si pertenecen a MATERIALES Y MÉTODOS o a RESULTADOS Y DISCUSIÓN, lo mismo para las figuras.

El título del cuadro y de las figuras debe ser descriptivo dando idea cabal de lo que se trata y estará ubicado al pie de la figura o del cuadro. El cuadro resumen deberá contener los tratamientos en detalle, con el promedio de las variables respuesta, acompañadas de las letras que indican si las diferencias son significativas o no. Al pie del cuadro se colocarán las aclaraciones de las llamadas hechas en el cuadro. Los cuadros y las figuras deben estar referidas en el texto y ubicados lo más próximo a su llamada. No repetir la información del cuadro con una figura. En la discusión resaltar los logros relacionándolos con los resultados de otros autores. Tratar de explicar el porqué de los resultados obtenidos, haciendo referencia a investigadores especialistas en el tema.

1.7. Agradecimientos

Deben ser breves y dirigidos a personas o entidades sin las cuales el trabajo no hubiera sido posible. Serán incluidas antes de LITERATURA CITADA

1.8. Literatura citada

Hacer un listado, en orden alfabético, de las obras citadas en el texto. Cuando las referencias de un mismo autor coinciden en el año, diferenciarlas con letras seguidas del año.

1.9. Normas para la literatura citada

1.9..1) Libros y Folletos según el formato APA Harvard

AUTOR.//AÑO.//Título: subtítulo.//Edición.//
Local de publicación: Editora.//Número de páginas.//(Serie, nº).

AUTOR DEL CAPÍTULO.//AÑO.//Título del Capítulo.//In: Autor del libro.//Título del libro.//Edición.//Local de publicación: Editora.//Volumen, capítulo y/o página inicial-final de la parte referida.

AUTOR DEL LIBRO.//AÑO.//Título del Libro.//
Local de publicación: Editora.//Capítulo, página inicial-final: Título del Capítulo/parte.

1.9.2) Tesis y Disertaciones

AUTOR.//AÑO.//Título.//Local de publicación.//
Número de páginas.// Tesis/ Disertación (colocar el Grado al que corresponde la tesis)-Institución.

1.9.3) Artículos de Revistas

AUTOR.//AÑO.//Título del artículo.//Título de la revista, volumen(fascículo): página inicial-final.

1.9.4) Trabajos en Eventos (Congresos...)

AUTOR.//AÑO.//Título del trabajo.//In: Título del Evento, Número, local, año de realización.//Título de la publicación.//Local de publicación: Editora.//Volumen y/o página inicial-final.

1.9.5) Resúmenes de Artículos Científicos

AUTOR.//AÑO.//Título del artículo.//Título del periódico, volumen, fascículo, página inicial-final.///Resumen nº en Título del Abstracts, volumen, fascículo, página inicial-final, año de publicación del Abstract.

1.9.6) CD-ROM

AUTOR.//AÑO.//Título del artículo.//Título de la Revista, volumen (fascículo): página inicial-final.///Resumen en Título de la Base de Datos en CD-ROM, Vol., año.

1.9.7) Internet

AUTOR.//AÑO.//Título del artículo.//Título de la Revista, volumen (fascículo): página inicial-final.///Dirección en Internet//Fecha y hora de la consulta realizada.

2. Artículo de revisión

Documento resultado de una investigación donde se analizan, sistematizan e integran los resultados de investigaciones publicadas o no publicadas, sobre un campo en ciencia o tecnología, con el fin de dar cuenta de los avances y las tendencias de desarrollo. Se caracteriza por presentar una cuidadosa revisión bibliográfica de por lo menos

50 referencias.

3. Temas de actualidad

Serán solicitadas por el comité editorial al igual que los artículos de revisión deberán aportar un real interés científico, pero sin la profundidad de análisis crítico que requiere un artículo de revisión. Requiere de un resumen no estructurado, una introducción, texto y conclusiones. Puede incluir no más de cuatro gráficas o figuras. Deberá constar de: 1. Título en español y en inglés (no más de 250 palabras), 2. Resumen y palabras claves, en español y en inglés, 3. Desarrollo del tema, 4. Conclusión, 5. Bibliografía.

4. Reporte de casos

Se describen casos clínicos de uno a tres pacientes o una familia entera. En este caso el texto deberá tener un máximo de 2000 palabras sin incluir referencias. Deberán constar los siguientes puntos 1. Título en español y en inglés, 2. Resumen y palabras claves, en español y en inglés, 3. Una breve introducción, 4. Presentación de los casos, 5. Discusión de caso en base a la literatura y si es posible incluir el diagnóstico diferencial, 6. Referencias (no más de 25), 7. Tablas y figuras, en total tres.

5. Cartas al editor

Son comunicaciones cortas con varios objetivos. 1) Estimular la discusión de los artículos publicados en REPORTE CIENTIFICOS DE LA FACEN. Se invita a la comunidad científica a es-

cribir críticas constructivas no mayores a dos páginas y en un tiempo no mayor a dos meses después de publicado el artículo en cuestión. 2) Comunicación de observaciones científicas breves en las que el autor considere que no se requiere el espacio de un artículo original. En este caso se permitirá un máximo de 3 páginas, una tabla o figura y cinco referencias bibliográficas. La cantidad de autores no deberá exceder de tres, teniendo un autor responsable del cual se enviará la correspondencia.

6. Comunicaciones cortas (short communications)

Comunicaciones que involucran pocos resultados en general preliminares que no alcanzan para una publicación completa (full papers). Estas comunicaciones serán hechas siguiendo los ítems de una publicación completa pero en forma sucinta, de manera que todo el trabajo alcance 3 páginas como máximo. Los demás ítems se harán igual que para una comunicación completa (agradecimiento, bibliografías, figuras).

7. Editorial

Documento escrito por el editor, un miembro del comité editorial o un investigador invitado sobre orientaciones en el dominio temático de la revista.

8. Otras secciones

Resúmenes de congresos, jornadas o reuniones científicas, normas y especificaciones técnicas.

ANEXO I.

GUÍA PARA LA PRESENTACIÓN DE ARTICULOS CIENTÍFICOS

El investigador principal de una investigación deberá presentar el artículo científico, en formato impreso y en formato electrónico, enviado a la dirección de la revista (reportescientificos@gmail.com), siguiendo las normas contenidas en el presente Anexo.

El artículo científico debe tener un texto variable de 10 a 25 páginas, que deriven de resultados de investigaciones o experimentaciones originales, que sigan la metodología científica y que posean resultados y discusión con base en análisis estadísticos cuando el trabajo lo amerite.

El texto debe ser procesado en Microsoft Word 6.0 o inferior con tipo de letra Times New Roman de 12 cpi, escrito a doble espacio. **El archivo debe ser únicamente de texto y no debe contener figuras, gráficos, ni tablas o cuadros.** En el texto, en los lugares donde deben ir las Figuras (fotos, gráficos y similares) o los Cuadros (Tablas y similares) se colocará con numeración correlativa la Figura o el Cuadro que corresponde. Ej.: Cuadro 1, Cuadro 2; Figura 1; Figura 2.

Los pies de figuras, gráficos, tablas y cuadros deberán ir al final del texto, a continuación del la sección de literatura citada.

Los Cuadros y Figuras se presentarán en archivos separados en numeración correlativa diferenciada para cada uno. Ej. Cuadro 1, Cuadro 2; Figura 1, Figura 2. Los archivos de las Figuras o los Cuadros, deberán denominarse de manera coherente con su numeración, evitando poner nombres específicos. Así, se utilizará la denominación “Cuadro 1” en lugar de “Efectos del extracto de...”; “Figura 1” en lugar de “grafico dosis/efecto”.

Las figuras, gráficos, tablas y cuadros deberán ser remitidos en formato digital en archivos independientes. Los cuadros o tablas en archivos independientes en formato Excell; Cada foto (o lámina ya organizada y armada) en un archivo diferente que debe estar en formato TIF o JPG; los gráficos en en archivos independientes en formato Excel, TIF o JPG; Las imágenes satelitales y mapas en formato TIF o JPG y con respaldo en formato sph o cat. Los archivos se entregan comprimidos en formato RAR o ZIP. Toda imagen debe tener un mínimo de 300 dpi de resolución y proporción máxima de 15 cm de ancho por 21 cm de ancho.

El artículo científico debe contener las partes siguientes: TÍTULO, RESUMEN, ABSTRACT, INTRODUCCIÓN, MATERIALES Y MÉTODOS, RESULTADOS Y DISCUSIÓN, AGRADECIMIENTOS y LITERATURA CITADA.

1) Título en español e inglés

El título, debe dar una idea clara de lo que trata el trabajo. Debe ser breve, preciso y conciso. Debe contener hasta un máximo de 25 palabras. Estará ubicado en la primera página de la publicación. Debajo del título debe figurar el nombre del autor o de los autores; usar el sobrescrito 2 y número sucesivos para indicar, al pie de página, la Institución donde trabajan. Deberá indicarse cuál de los autores será el principal encargado de la correspondencia que habrá entre él y el cuerpo editorial en el proceso de revisión y preedición. A falta de esta información, el cuerpo editorial podrá asumir al primer autor cómo responsable de la correspondencia.

2) Resumen

Debe dar información sobre el propósito u objetivo del trabajo, lugar donde se realizó y los aspectos más destacables de MATERIALES Y MÉTODOS (sólo si es muy importante), RESULTADOS, CONCLUSIONES. No exceder de 150 palabras. La parte de MATERIALES Y MÉTODOS no debe sobrepasar 33 % del resumen. Debe ser redactado a renglón seguido, sin punto aparte, ni subtítulos. Debajo del resumen presentar hasta un máximo de diez palabras clave.

3) Abstract

Es el mismo Resumen redactado en inglés y conteniendo hasta un máximo de diez Key Words (Palabras Clave).

4) Introducción

En la introducción se debe informar sobre la importancia del tema. El tipo de problema encarado. Citas bibliográficas de trabajos similares o relacionados estrechamente con el tema que apoyan o respaldan el estudio y por último el objetivo del trabajo.

Las informaciones, que no son del autor del trabajo, deben estar avaladas por citas bibliográficas. Cuando se hace participar al autor de la cita en la narración, sólo el año va entre paréntesis. Ejemplo:

- 1- ... académico, utilizando el planteo de Garnica (1987)
- 2- ... las reacciones de recombinación del carbeno CFCL con CF2 y con CFCL Caballero (1999)

Cuando el autor o los autores no participan en la narración entonces tanto el autor o los autores con los respectivos años van entre paréntesis. Ejemplo:

- 1- probablemente como respuesta al cambio de las condiciones hidrogeológicas. Hayes & Fox (1991) y Hayes (1991) mostraron. . . .
- 2- ... Una séptima especie (*Placosoma* sp.) fue registrada mas recientemente (Fariña y Hostettler, 2003) y una octava ...
- 3- ... de la población en el territorio nacional, la cual se estima entre 2500 a 1000.000 individuos (Zarza y Morales, 2007)
- 4- La población indígena y rural utilizan para controlar la fecundidad ... (MORENO AZORERO, 2002; FERNANDEZ Y FRANCO , 2004).

Cuando el trabajo citado tiene más de dos autores se usará el apellido del primero seguido por et al. Ejemplos:

- 1- . . . la segunda interacción directa (Internacional Atomic Energy Agency, 1986; Jianlin et al., 2007)
- 2- FERNANDEZ et al. (2004) encontraron que el principio activo de
- 3- . . . que un echo físico de causa – efecto (Vallerga et al., 2006)
- 4- Variables sea mucho menor que el individuos (Hair et al, 2002; Cuadras Avellana, 1981).

5) Materiales y Métodos

Se debe indicar el lugar donde se realizó el trabajo y reportar los datos necesarios y suficientes para que otros investigadores puedan repetir el trabajo o simplemente, verificar las condiciones en que fue realizado el experimento o la metodología seguida. Se presentará con claridad los tratamientos, las variables respuesta o parámetros de evaluación, el diseño estadístico empleado y el número de repeticiones. Se debe explicar cómo estuvo constituida la unidad experimental. Se deberá usar el Sistema Internacional de Medidas (SIU) y sus abreviaciones. Los nombres científicos deberán ser escritos en cursiva, el Género en mayúscula y la especie en minúscula. Ejemplo: *Bachia bresslaui* . La primera vez que se nombra a la especie se puede utilizar todo el nombre científico. Las subsiguientes veces se puede utilizar la abreviación, especialmente si hay mucha repetición del nombre científico. Ejemplo: *B. bresslaui* Se debe usar símbolos o fórmulas para compuestos químicos, especialmente si hay mucha repetición. Se recomienda usar nombres comunes de ingredientes activos de formulaciones químicas en lugar de nombres comerciales.

6) Resultados y Discusión

Los resultados deben ser expuestos claramente. Pueden ser presentados Cuadros o Figuras. Los gráficos, fotos, mapas y dibujos se denominarán figuras. Enumerar los cuadros con números arábigos en forma secuencial no importa si pertenecen a MATERIALES Y MÉTODOS o a RESULTADOS Y DISCUSIÓN, lo mismo para las figuras. El título del cuadro y de las figuras debe ser descriptivo dando idea cabal de lo que se trata y estará ubicado al pie de la figura o del cuadro. El cuadro resumen deberá contener los tratamientos en detalle, con el promedio de las variables respuesta, acompañadas de las letras que indican si las diferencias son significativas o no. Al pie del cuadro se colocarán las aclaraciones de las llamadas hechas en el cuadro. Los cuadros y las figuras deben estar referidas en el texto y ubicados lo más próximo a su llamada. No repetir la información del cuadro con una figura. En la discusión resaltar los logros relacionándolos con los resultados de otros autores. Tratar de explicar el porqué de los

resultados obtenidos, haciendo referencia a investigadores especialistas en el tema.

7) Agradecimientos

Deben ser breves y dirigidos a personas o entidades sin las cuales el trabajo no hubiera sido posible. Serán incluidas sólo antes de LITERATURA CITADA.

8) Literatura citada

Hacer un listado, en orden alfabético, de las obras citadas en el texto. Cuando las referencias de un mismo autor coinciden en el año, diferenciarlas con letras seguidas del año. Ejemplo: González, A. 1998...; González, A. 1998a...; González, A. 1998b... Seguir lo indicado en el Punto 10 de este documento.

10) Normas para la literatura citada (Observación: Las dos barras (//) significan 2 espacios)

10.1) Libros y Folletos

AUTOR.//AÑO.//Título: subtítulo.//Edición.//Local de publicación: Editora.//Número de páginas.//(Serie, nº).

Ejemplo:

Con menos de tres autores

DI FIORE, M. 1975. Diagnostico histológico. 1ra. Edición. Buenos Aires Argentina. El Ateneo. 87p.

SORIA, N.; BASULDO, I.; Medicina Herbolaria de la comunidad Kavaju Kangué, Departamento de Caazapá Paraguay. Caazapá Paraguay. Edición Silvia Ocampos Araujo. Presidencia de la República. 138p.

Con más de tres autores

Indicación de todos los autores, o indicar los tres primeros separados entre sí por punto y coma (;) seguidos de la expresión et al.

Ejemplo:

ACUÑA, M.; CASTELLÓN, E.; CIFUENTES, L. et al. 1998. Problemas de biología celular. 1998. Primera edición. Santiago de Chile. Editorial Universitaria. 334p.

10.2) Capítulo (o parte) de libros

Con autoría específica

AUTOR DEL CAPÍTULO.//AÑO.//Título del Capítulo.//In: Autor del libro.//Título del libro.//Edición.//Local de publicación: Editora.//Volumen, capítulo y/o página inicial-final de la parte referida.

Ejemplo:

Rozman, K.; Klassen, C. 2005. Absorción, distribución y excreción de las sustancias tóxicas. In: KLASSEN, C.; WATKINS, J. Casarett y Doull fundamentos de toxicología. Primera Edición. España: McGraw-Hill/Interamericana de España. Unidad 2 Capitulo 5, p. 65-76.

Sin autoría específica

AUTOR DEL LIBRO.//AÑO.//Título del Libro.//Local de publicación: Editora.//Capítulo, página inicial-final: Título del Capítulo/parte.

Ejemplo:

MENSUA, J. 2003. Genética problemas y ejercicios resueltos. Madrid España. Person Educación S.A. Capitulo (4) 88-140: Herencia en relación con el sexo: Herencia influenciada por el sexo/Fenotipos de hembras y machos para un carácter influenciado por el sexo.

10.3) Tesis y Disertaciones

AUTOR.//AÑO.//Título.//Local de publicación.//Número de páginas.// Tesis/ Disertación (colocar el Grado al que corresponde la tesis)-Institución.

Ejemplo:

SILGUERO, N. 2009. Algunos modelos matemáticos sobre algunos neurotransmisores y neuromoduladores cerebrales determinación de parámetros por la teoría de curvas Alfa – Densas. 67p. Disertación (Maestría) Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad Nacional de Asunción.

10.4) Artículos de Revistas

AUTOR.//AÑO.//Título del artículo.//Título de la revista, volumen(fascículo): página inicial-

final.

Ejemplo:

ROJAS, H. 2010. Calidad de agua del embalse de Yasreta en la cota de 76 metros sobre el nivel del mar. Reportes científicos de la FaCEN. Vol 1 Nro1 40 – 55. 2010

CABALLERO, N.; CROCE, A.; COBOS, C. 2010. Estudio cinético de la reacción $CF_2 + CF_2 + He$ A 294k. Reportes científicos de la FaCEN. Vol 1 Nro1 3-9, 2010

CABANAÑAS, D.; MOLINAS, C.; CABRAL, M.; et al. 2010. Valoración de la calidad de la atención en los servicios de salud infantil según la percepción de usuarias/os en Asunción y departamento Central periodo 2007-2008. Reportes científicos de la FaCEN. Vol 1 Nro1 56-79

10.5) Trabajos en Eventos (Congresos...)

AUTOR.//AÑO.//Título del trabajo.//In: Título del Evento, Número, local, año de realización.//Título de la publicación.//Local de publicación: Editora.//Volumen y/o página inicial-final.

Ejemplo:

SOSA, V.; 2009. Entalpías de formación de nitrocompuestos aromáticos calculada con el modelo AB infinito de Guthrie. In XVII Jornadas de jóvenes investigadores, 1., Concordia Entre Ríos Republica Argentina. Libro de Resúmenes. Eduner. 247p.

10.6) Resúmenes de Artículos Científicos

AUTOR.//AÑO.//Título del artículo.//Título del periódico, volumen, fascículo, página inicial-

final.///Resumen nº en Título del Abstracts, volumen, fascículo, página inicial-final, año de publicación del Abstract.

Ejemplo:

GALEANO, ME.; AMARILLA, A.; PARRA, G.; 2007. Productividad científica del Paraguay en el área de biomedicina: un análisis bibliométrico. Memorias del instituto de investigación en ciencias de la salud. Vol 5(1). p26.

10.7) CD-ROM

AUTOR.//AÑO.//Título del artículo.//Título de la Revista, volumen (fascículo): página inicial-final.///Resumen en Título de la Base de Datos en CD-ROM, Vol., año.

Ejemplo:

TARBUCK, J.; LUTGENS, F.; 2005. Ciencias De La Tierra. Una Introducción A La Geología Física; Formación de Montañas y Evolución de Continentes. (20): 463-4873. Resumen y Graficas en CD-Rom.

10.8) Internet

AUTOR.//AÑO.//Título del artículo.//Título de la Revista, volumen (fascículo): página inicial-final.///Dirección en Internet//Fecha y hora de la consulta realizada.

Ejemplo:

CHU, Y.; OWEN, R.; GONZALEZ, L.; et al.; 2003 The complex ecology of hantavirus in Paraguay, Trop Med Hyg, (69): 263 - 268. <http://www.ajtmh.org/cgi/content/abstract/69/3/263> ; 10 de septiembre del 2010.; 21:52 hs.

REPORTES CIENTÍFICOS

DE LA FACEN

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Rep. cient. FACEN	San Lorenzo (Paraguay)	Vol. 5, Nº 1	enero-junio de 2014	ISSN 2078-399X (versión impresa) ISSN 2222-145X (versión online)
-------------------	------------------------	--------------	---------------------	---

EDITORIAL

- 3-4 **Genaro Coronel.** Cambio global, impacto de la actividad humana sobre el sistema tierra.

ARTÍCULOS ORIGINALES

- 5-13 **Lourdes T. Areco & María E. Tuccheri.** Estudio teórico de la energética y reactividad del CH_2ClBr de interés ambiental.
- 14-22 **Elizabeth Gaona & María Eugenia Tuccheri.** Estudio teórico de la termoquímica del contaminante 1-Clorohexano de interés atmosférico.
- 23-28 **Sabino Acosta Delvalle.** Sobre los ciclos límite algebraicos de los sistemas cuadrático.
- 29-37 **N.M. Villalba, M. Peluffo, M.V. Martín & V.C. Mora.** Remediación de suelo contaminado con fenantreno empleando Reactivo Fenton.
- 38-44 **Felicia Mabel Díaz Cubilla, Marcela Vanesa Martín, Paula Isabel Villabrille & Janina Alejandra Rosso.** Degradación de nitrofenoles en solución acuosa con persulfato térmicamente activado.

TEMAS DE ACTUALIDAD

- 45-49 **Manuel Corpas, Nils Gehlenborg, Sarath Chandra Janga & Philip E. Bournez.** Diez reglas simples para la organización de un evento científico.

COMUNICADOS DEL CUERPO EDITORIAL

- 82-85 Guía para la presentación de artículos científicos en la revista "Reportes Científicos de la FaCEN".

