

## CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, ESPECTROSCÓPICA Y TERMOQUÍMICA DEL $C_2Cl_4$ DE INTERÉS MEDIOAMBIENTAL

### STRUCTURAL, SPECTROSCOPIC AND THERMOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF $C_2Cl_4$ OF ENVIRONMENTAL CONCERN

MARÍA LIZ FERREIRA<sup>1</sup>, MARÍA EUGENIA TUCCERI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-Universidad Nacional de Asunción, Paraguay. E-mail: liz.ferres@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas-Universidad Nacional de La Plata, Argentina. E-mail: mtucceri@inifta.unlp.edu.ar

**Resumen:** El desarrollo del sector industrial en Paraguay es relativamente reciente, por lo tanto actualmente no existe una problemática medioambiental pronunciada. No obstante, la amplia aplicación del tetracloroetileno,  $C_2Cl_4$ , como solvente en tintorerías de lavado a seco, genera productos de descomposición que pueden llegar a afectar la tropósfera. Con el fin de aportar datos precisos para la caracterización de esta especie en fase gaseosa, se realizaron cálculos mecánico-cuánticos basados en la Teoría del Funcional de Densidad (DFT). En particular se utilizó el funcional B3LYP combinado con el conjunto base 6-311+G(d) para efectuar una caracterización estructural, espectroscópica y termoquímica del  $C_2Cl_4$ . Estos resultados pueden ser utilizados en el futuro como base para realizar un estudio profundo de la cinética y tiempo de residencia de este compuesto en la atmósfera, lo que permitiría elaborar inferencias más directas acerca de los efectos que podría causar en la salud humana y el medioambiente.

**Palabras clave:** tetracloroetileno, química computacional, química atmosférica.

**Abstract:** The development of industry in Paraguay is relatively recent, therefore currently there is no pronounced environmental issues. However, the wide application of tetrachloroethylene,  $C_2Cl_4$ , as a solvent in dry cleaning laundries generates decomposition products that may affect the troposphere. In order to provide accurate data for the characterization of this species in gas phase, quantum mechanical calculations based on Density Functional Theory (DFT) have been performed. Particularly the functional B3LYP combined with the basis set 6-311+G(d) has been employed to make an structural, spectroscopic and thermochemical characterization of  $C_2Cl_4$ . These results can be used in the future to perform a detailed study of the kinetics and residence time of this compound in the atmosphere, which would allow to analyze its effects on human health and environment.

**Key words:** tetrachloroethylene, computational chemistry, atmospheric chemistry

## INTRODUCCIÓN

La importancia en la Química Atmosférica de los compuestos orgánicos volátiles (COV) surgió a partir de la identificación de la oxidación de hidrocarburos en presencia de la luz solar y de óxidos de nitrógeno, como una fuente fotoquímica de ozono y sus oxidantes (Derwent, 1995). Entre los compuestos orgánicos volátiles más importantes se encuentra el tetracloroetileno  $C_2Cl_4$ , el cual se utiliza principalmente como disolvente en limpiadores de tintorería (lavado en seco) y limpiadores de metal. Además se lo utiliza en el proceso y acabado de la industria textil como solvente de extracción, fumigante de granos y en la fabricación de fluorocarbonos (OMS,

2003; ISTAS,2010).

A su vez, varias especies de algas marinas, tanto microalgas como macroalgas, han sido identificadas como productoras de hidrocarburos halogenados (Moore, 2001). Por ejemplo la microalga roja marina *P. purpureum* es un organismo epífito normalmente encontrado en las aguas costeras, la cual ha sido asociada en cultivos de laboratorio con la producción de tricloroetileno y tetracloroetileno, así como cantidades pequeñas de otros compuestos halogenados (Moore, 2001).

Un informe sobre la carcinogenicidad del tetracloroetileno fue llevado a cabo por La Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC,

por sus siglas en inglés) en el año 1995 y basándose en evidencias suficientes de pruebas en animales de laboratorio, lo ha clasificado en el grupo 2A, una sustancia considerada como “probablemente carcinogénica para los humanos” (WHO, 2006).

El tetracloroetileno es ampliamente utilizado a escala industrial, específicamente en instalaciones de tintorerías de lavado en seco en el Paraguay. El desarrollo industrial en el Paraguay es relativamente reciente, el sector es modesto aún y está tratando de superar dificultades y limitaciones (Sub-Secretaría de Estado de Recursos Naturales y Medio Ambiente, 1998). Según datos aportados por la Secretaría del Ambiente (SEAM, 2003), las tintorerías más importantes a nivel nacional presentan un consumo total de 25 kg/mes, emitiéndose un total de 6 toneladas/año de tetracloroetileno por un total de 20 empresas nacionales. También se tiene una exposición a bajos niveles del mismo en el medioambiente, alimentos y en el agua potable (SEAM, 2003). Presenta una eliminación relativamente rápida en la tropósfera (tiempo de vida: 0,3 años), menos del 1% de las emisiones son capaces de pasar a la estratósfera (Singh *et al.*, 1996).

Un área de preocupación medioambiental ha sido la toxicidad y la capacidad del  $C_2Cl_4$  para producir productos de descomposición (Singh *et al.*, 1996). Por lo que resulta sumamente importante realizar una caracterización detallada de este compuesto, de manera de disponer de datos que luego permitan realizar análisis cinéticos sobre su comportamiento en la atmósfera y sus efectos en la salud humana.

Es bien conocido que la química computacional puede ser una herramienta útil en la estimación de diferentes propiedades moleculares tales como geometrías moleculares, frecuencias vibracionales, espectros infrarrojos y ultravioletas, entre otros (Ramachandran *et al.*, 2008). Por lo tanto, en este trabajo se efectuaron cálculos mecánico-cuánticos para caracterizar al tetracloroetileno, a partir de la estimación de sus parámetros estructurales, espectroscópicos y termoquímicos. Asimismo, se determinó experimentalmente el espectro infrarrojo de esta especie para compararlo con los resultados

de los cálculos realizados. Los datos obtenidos podrán luego ser utilizados en estudios cinéticos para poder realizar inferencias más directas acerca de los efectos en el medioambiente (especialmente en la disminución del ozono y en la formación de sustancias más tóxicas) a nivel local y regional así como en la salud humana.

## MÉTODOS

Para los cálculos de optimización de geometrías, estimación de frecuencias vibracionales y algunas propiedades termoquímicas se empleó la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), en particular el funcional híbrido B3LYP (Becke, 1993) combinado con el conjunto de bases 6-311+G(d) disponible en el programa computacional Gaussian 09 (Frisch *et al.*, 2009).

Estos cálculos fueron desarrollados en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas de la Universidad Nacional de La Plata-Argentina, donde se encontraban disponibles 6 computadoras destinadas a cálculos mecánico-cuánticos con sistema operativo Windows INTEL CORE 2 Quad CPU, 2.83 GHZ, 3.24 GB de RAM.

Por otro lado, se determinó experimentalmente el espectro IR del  $C_2Cl_4$  líquido (Sigma-Aldrich 99%, sin previa purificación) mediante un espectrofotómetro FTIR Nicolet 8700 con accesorio ATR, con el fin de compararlo con el espectro IR calculado anteriormente.

Además, se efectuó la estimación de la entalpía de formación estándar del  $C_2Cl_4$  por medio de dos métodos: esquema de reacciones isodésmicas y cálculo de energías de atomización totales.

## Geometría molecular y frecuencias vibracionales

La optimización de la geometría de una molécula es el paso elemental en el estudio de la misma. En dicho cálculo se pretende localizar un mínimo en la superficie de energía potencial, con el fin de determinar la estructura más estable de dicha molécula. Las frecuencias vibracionales dependen de la segunda derivada de la energía respecto a las coordenadas nucleares y se calcularon en base a la geometría optimizada del compuesto (Ramachan-

dran et al., 2008).

En este trabajo se efectuaron cálculos de la geometría del  $C_2Cl_4$  al nivel B3LYP/ 6-311+G(d) y se los comparó con valores experimentales conocidos. Además se determinaron las frecuencias vibracionales de esta especie con el mismo método de cálculo y a partir de ellas la energía en el punto cero ( $E_{ZPE}$ ), la energía a 0 K ( $E_{0K}$ ) y a 298 K ( $E_{298K}$ ) y la entalpía a 298 K ( $H_{298K}$ ) que se utilizaron en este trabajo (Ochterski, 2000).

Mediante la observación de los desplazamientos de los átomos correspondientes a las diferentes frecuencias vibracionales fue posible realizar también una asignación aproximada de las mismas. Estos resultados se compararon con el espectro IR medido en este trabajo y con datos de literatura.

### Termoquímica

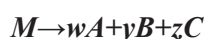
La entalpía de formación de una especie proporciona información acerca de la estabilidad y reactividad molecular, a partir de la cual se pueden realizar inferencias acerca de los efectos en los procesos químicos, posibles mecanismos cinéticos, tiempo de residencia en la atmósfera, entre otros.

### Estimación de Entalpías de Formación

Dos posibles métodos para estimar entalpías de formación estándar de una especie lo constituyen los cálculos de energías de atomización totales y esquemas de reacciones isodésmicas. En este trabajo, se emplearon ambos métodos para estimar la entalpía de formación correspondiente al  $C_2Cl_4$ . A continuación se describen brevemente los mismos.

### Mediante el cálculo de energías de atomización total

Una forma de estimar la entalpía de formación a 298 K,  $\Delta H_{f, 298K}^\circ$  de una especie dada, es mediante cálculos de energías de atomización total a 0 K,  $\Sigma D_o(M)$ , la cual se define como la cantidad de energía necesaria para separar a la molécula  $M$  en cada uno de sus átomos constituyentes. Dada la siguiente reacción:



La energía de atomización total a 0 K está dada por la siguiente expresión (Ochterski, 2000):

$$\Sigma D_o(M) = \Sigma x \epsilon_o(X) - \epsilon_o(M) - \epsilon_{ZPE}(M) \quad (2.1)$$

donde:

$\epsilon_o(M)$  es la energía electrónica total de la molécula,

$\epsilon_{ZPE}(M)$  es la energía del punto cero de la molécula,

$M$  representa a la molécula de interés,

$X$  es cada átomo que conforma  $M$ , y

$x$  es el número de átomos  $X$  en  $M$ .

Una vez obtenida  $\Sigma D_o(M)$ , se procede a calcular la entalpía de formación a 0 K,  $\Delta H_{f, 0K}^\circ$  mediante la expresión:

$$\Delta H_{f, 0K}^\circ(M) = \sum_{\text{átomos}} x \Delta H_{f, 0K}^\circ(X) - \Sigma D_o(M) \quad (2.2)$$

donde:

$\Delta H_{f, 0K}^\circ(X)$  es el valor experimental de la entalpía de formación a 0 K de cada uno de los átomos extraído de la literatura (Ochterski, 2000).

Y por último, se realiza una conversión de la entalpía de formación a 298 K,  $\Delta H_{f, 298K}^\circ(M)$ , mediante la adición de algunas correcciones térmicas (Ochterski, 2000):

$$\Delta H_{f, 298K}^\circ(M) = \Delta H_{f, 0K}^\circ(M) + (H_{M, 298K}^\circ - H_{M, 0K}^\circ) - \sum_{\text{átomos}} x (H_{X, 298K}^\circ - H_{X, 0K}^\circ) \quad (2.3)$$

donde:

$\Delta H_{f, 0K}^\circ(M)$  es la entalpía de formación a 298 K del compuesto en estudio  $M$ ,

$H_{M, 298K}^\circ$  y  $H_{M, 0K}^\circ$  corresponden a las entalpías a 298 K y 0 K de la especie de interés  $M$  calculada en el programa Gaussian 09,

$x$  es la cantidad de cada átomo presente en la especie  $M$ , y

$H_{X, 298K}^\circ$  y  $H_{X, 0K}^\circ$  son las entalpías a 298 K y 0 K de los átomos aislados de carbono y cloro, respectivamente, extraídos de la literatura.

Por lo que, para estimar la entalpía de formación a 298 K,  $\Delta H_{f, 298K}^\circ$  se emplean las contribuciones

$H^\circ(298K) - H^\circ(0K)$  extraídas de la referencia (Ochterski, 2000) para los átomos de C y Cl con valores iguales a 0,25 y 1,10 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Previamente, se aplica la corrección de desdoblamiento de espín, el cual incluye las correcciones correspondientes a la cantidad de átomos de C y Cl en la molécula de interés, y este es sustraído al valor calculado de la entalpía de formación a 0 K (NIST, 2011).

### Mediante esquemas de Reacciones isodésmicas

En el segundo método para estimar entalpías de formación estándar se emplean reacciones isodésmicas, las cuales son reacciones hipotéticas donde el número y tipo de enlaces son idénticos tanto en reactivos como productos (Ochterski, 2000).

Se procede a calcular la entalpía de reacción a 298 K,  $\Delta H_{r,298K}^\circ$ , de cada reacción propuesta

$$\Delta H_{r,298K}^\circ = \sum (H_{298K}^\circ)_p - (H_{298K}^\circ)_r \quad (2.4)$$

donde:

$H_{298K}^\circ$  es la entalpía a 298 K de cada especie calculada mediante el programa Gaussian 09, y  $p$  y  $r$  son los subíndices que representan a los productos y reactivos, respectivamente (Ochterski, 2000).

Posteriormente, se calcula la entalpía de formación a 298 K de la especie de interés,  $\Delta H_{f,298K}^\circ(M)$ , a partir del resultado anterior y de las entalpías de formación conocidas de las otras especies,  $\Delta H_{f,298K}^\circ$  que intervienen en la reacción isodésmica (Sander *et al.*, 2011), teniendo en cuenta que:

$$\Delta H_{r,298K}^\circ = \sum (\Delta H_{f,298K}^\circ)_p - (\Delta H_{f,298K}^\circ)_r \quad (2.5)$$

Y siendo la única incógnita la entalpía de formación a 298 K de la especie de interés.

Para dichos cálculos se utilizó el método B3LYP/6-311+G(d) para el C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> y el B3LYP/6-311++G(d,p) para las especies que contenían átomos de H. Es decir que para éstos últimos, se adicionaron funciones de polarización y funciones difusas a los conjuntos de base.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Geometría del C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>

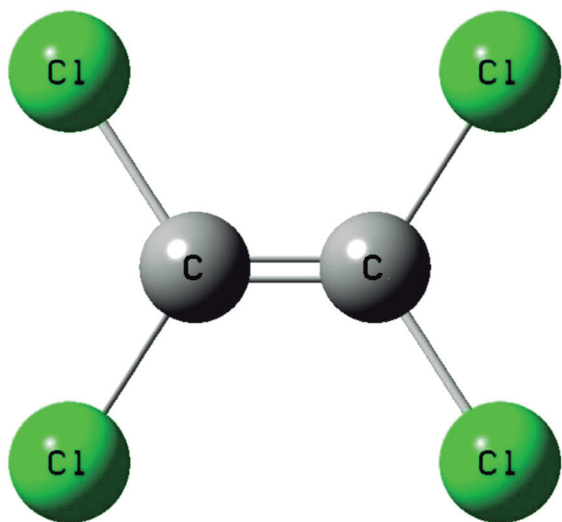
Para la determinación de la geometría se aplicó el funcional B3LYP (Becke, 1993) con el conjunto de base 6-311+G(d), la cual tiene en cuenta funciones de polarización y difusas, específicamente sobre los átomos pesados (átomos de cloro, ya que no se disponen de átomos de hidrógeno). Este funcional fue elegido de manera particular, por la precisión de sus resultados y por el bajo costo computacional.

Teniendo en cuenta que el tetracloroetileno contiene un doble enlace y 4 átomos de cloro, se espera que la conformación más estable sea plana (Ramachandran *et al.*, 2008; Davis *et al.*, 2008). En la Tabla 1 se muestran los valores de los parámetros geométricos obtenidos para el tetracloroetileno utilizando el método mencionado anteriormente y en la Figura 1 se muestra un esquema de la estructura molecular encontrada para esta especie.

En base a los resultados observados en la Tabla 1, es posible concluir que en general existe una buena concordancia entre los valores calculados al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d) y los datos experimentales de literatura (NIST, 2011). En particular, la desviación media es de 0,013 Å para las longitudes de enlace y de 0,5 grados para los ángulos. Inclusive, los resultados obtenidos en el presente trabajo concuerdan razonablemente bien con los valores obtenidos en un estudio computacional realizado por Zhang (Zhang, 2006), el cual emplea el funcional PBE (Perdew-Burke-Enzerhof) y la base 6-31G(d,p) para la determinación de los parámetros geométricos del tetracloroetileno.

**Tabla 1.** Parámetros geométricos del C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (longitudes de enlace en angstrom y ángulos de enlace en grados).

Parámetros geométrico	B3LYP/6-311+G(d)	Valores experimentales <sup>1</sup>
C-C	1,342	1,354
C-Cl	1,731	1,718
< C-C-Cl	122,6	122,2
< Cl-C-Cl	114,9	115,7



**Figura 1.** Parámetros geométricos calculados en este trabajo al nivel B3LYP/6-311+G(d)

### Frecuencias vibracionales

Se calcularon las frecuencias vibracionales del  $C_2Cl_4$  al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d) a partir de la geometría obtenida en la sección anterior. A su vez, se efectuó la asignación aproximada de las

**Tabla 2.** Frecuencias vibracionales del  $C_2Cl_4$  calculadas con el método B3LYP/6-311+G(d) (en  $cm^{-1}$ ), intensidades IR (en  $km\ mol^{-1}$ ), asignaciones aproximadas y valores experimentales conocidos.

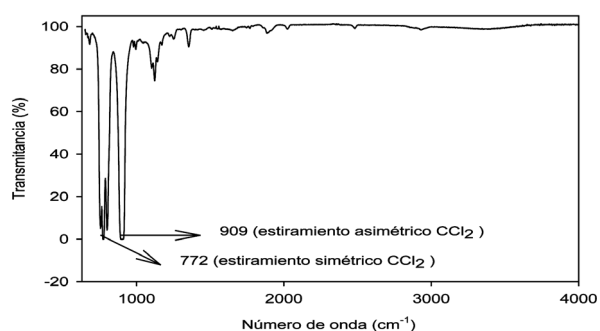
Asignación aproximada	B3LYP/6-311+G(d) (Intensidad)	Frecuencias experimentales <sup>2</sup>
torsión $CCl_2$	96 (0)	110
balanceo $CCl_2$	181 (1)	176
tijereteo $CCl_2$	242 (0)	237
meneo $CCl_2$	295 (1)	288
tijereteo $CCl_2$	317 (0)	310
balanceo $CCl_2$	342 (0)	347
est. sim $CCl_2$	444 (0)	447
meneo $CCl_2$	546 (0)	512
est. sim $CCl_2$	767 (78)	777
est. asim $CCl_2$	875 (223)	908
est. asim $CCl_2$	957 (0)	1000
est. CC	1617 (0)	1571

<sup>2</sup>(NIST, 2011)

mismas. En la Tabla 2 se listan las frecuencias calculadas para el  $C_2Cl_4$  junto con las intensidades, las asignaciones aproximadas y valores experimentales de literatura.

Puede observarse que los valores correspondientes a los doce modos vibracionales del  $C_2Cl_4$  calculados en este trabajo están en buen acuerdo con los datos experimentales (NIST, 2011), y presentan una desviación media de  $18\ cm^{-1}$ .

En la Figura 2 se muestra el espectro del  $C_2Cl_4$  líquido obtenido experimentalmente en este trabajo. Es posible apreciar la buena concordancia entre el espectro medido, las frecuencias vibracionales calculadas en esta investigación y las frecuencias experimentales de la literatura (NIST, 2011). Particularmente, en los cálculos se observa que las frecuencias de mayor intensidad corresponden al estiramiento simétrico  $CCl_2$  a  $767\ cm^{-1}$  y al estiramiento asimétrico  $CCl_2$  a  $875\ cm^{-1}$ , lo cual concuerda con lo observado en el espectro infrarrojo medido. Es decir, los picos de mayor intensidad en la Figura 2,  $772\ cm^{-1}$  y  $909\ cm^{-1}$ , corresponden respectivamente a los estiramientos simétrico y asimétrico del  $CCl_2$ . Incluso, las frecuencias vibracionales calculadas con el método B3LYP/6-311+G(d) en este trabajo están en buen acuerdo con las reportadas por Zhang (Zhang, 2006), calculadas al nivel PDB(funcional Perdew-Burke-Enzerhof) con la base 6-31G(d,p).



**Figura 2.** Espectro infrarrojo del compuesto  $C_2Cl_4$  (líquido) obtenido experimentalmente en este trabajo.

### Entalpía de formación estándar del $C_2Cl_4$

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para la entalpía de formación estándar del  $C_2Cl_4$  mediante el cálculo de la energía de atomización

**Tabla 3.** Entalpías de formación estándar del  $C_2Cl_4$  ( $kcal\ mol^{-1}$ ), a partir del cálculo de la energía de atomización total.

Parámetro	B3LYP/6-11+G(d)
$\sum D_o$	431,8
$\Delta H_{f0K}^\circ$	19,0
$\Delta H_{f298K}^\circ$	18,8

total al nivel B3LYP/6-311+G(d).

El valor de entalpía de formación estándar a 298 K para el  $C_2Cl_4$  obtenido a partir de la entalpía de atomización total al nivel B3LYP/6-311+G(d) de  $18,8\ kcal\ mol^{-1}$  es considerablemente más alto que el dato existente en la literatura de  $-5,7\ kcal\ mol^{-1}$  (NIST, 2011) proveniente de resultados experimentales. Por esto, se estimó también este valor a partir del planteo de reacciones isodésmicas a ese mismo nivel de teoría. En la Tabla 4 se presentan las reacciones isodésmicas empleadas para estimar la entalpía de formación a 298 K del  $C_2Cl_4$  y los resultados obtenidos.

De la Tabla 4 puede observarse, que si bien, las entalpías de reacción de las cinco reacciones isodésmicas presentan diferencias de varias  $kcal\ mol^{-1}$ , se obtiene un buen acuerdo entre las entalpías de formación derivadas de cada una de ellas. El valor promedio de entalpía de formación estándar a 298 K para el  $C_2Cl_4$  al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) de  $-5,1\ kcal\ mol^{-1}$ , está en muy buen acuerdo con el valor existente en la literatura de  $-5,7\ kcal\ mol^{-1}$  (NIST, 2011) con una desviación media

**Tabla 4.** Entalpías de formación a 298K para el  $C_2Cl_4$  ( $kcal\ mol^{-1}$ ), calculadas a partir de reacciones isodésmicas con el método B3LYP/6-311++G(d,p).

Reacciones isodésmicas	$\Delta H_{r,298K}$	$\Delta H_{f,298K}^\circ$
1) $C_2H_3Cl + CCl_4 \rightarrow C_2Cl_4 + CH_3Cl$	-7,87	-5,88
2) $2\ C_2HCl_3 \rightarrow C_2Cl_4 + C_2H_2Cl_2$	3,22	-5,72
3) $C_2H_3Cl + CHCl_3 \rightarrow C_2Cl_4 + CH_2Cl_2$	0,41	-5,64
4) $C_2HCl_3 + CCl_3O \rightarrow C_2Cl_4 + CH_3O$	6,28	-3,88
5) $C_2HCl_3 + CH_2Cl_2 \rightarrow C_2Cl_4 + CH_3Cl$	2,94	-4,40
<b>Promedio</b>		<b>-5,1</b>

igual a  $0,8\ kcal\ mol^{-1}$ . Se aprecia asimismo una marcada diferencia entre los resultados derivados a partir del cálculo de la energía de atomización total y mediante reacciones isodésmicas. Este hecho radica en que en las reacciones isodésmicas se compensan los errores sistemáticos inherentes a los métodos y a las limitaciones de los conjuntos de base.

Es importante señalar que se estima que la entalpía de formación derivada en este trabajo por el método de reacciones isodésmicas presentan un error de  $\pm 2\ kcal/mol$ . Considerando esto, el resultado promedio calculado para el  $C_2Cl_4$  está en muy buen acuerdo con el valor de literatura.

Por lo tanto, a partir de todos los resultados de esta sección se puede concluir que el método B3LYP/6-311+G(d,p) es apropiado para predecir los parámetros geométricos, las frecuencias vibracionales y la entalpía de formación estándar del  $C_2Cl_4$ .

Basándonos en estos resultados se podría analizar la estabilidad de esta especie y continuar un estudio sistemático de compuestos relacionados con el anterior, para hacer luego un análisis de su impacto en la química atmosférica y en la salud humana.

## CONCLUSIONES

Con el fin de aportar datos precisos para la caracterización del  $C_2Cl_4$  en fase gaseosa, se realizaron cálculos mecánico-cuánticos basados en la Teoría del Funcional de Densidad (DFT). En particular se utilizó el funcional B3LYP combinado con el conjunto bases 6-311+G(d) para efectuar una caracterización estructural, espectroscópica y termoquímica del  $C_2Cl_4$ . En particular se determinaron los parámetros geométricos y las frecuencias vibracionales armónicas del mismo, encontrando un excelente acuerdo con los valores registrados en la literatura. Además, se determinó experimentalmente el espectro infrarrojo del  $C_2Cl_4$  concordando con los resultados de los cálculos. Se determinó a su vez la entalpía de formación estándar del  $C_2Cl_4$ , también en muy buen acuerdo con el valor experimental recomendado en las tablas NIST 2011. Se preten-

de que estos resultados sirvan como base para su posterior uso en estudios termoquímicos y cinéticos de interés atmosférico, así como para caracterizar a otras especies de la familia de compuestos  $C_2Cl_x$  de interés ambiental.

### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción, a las del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) de la Universidad Nacional de La Plata-Argentina, especialmente al Dr. Carlos Cobos y la Dra. Adela Croce por permitir la estadía de M.L.F. en el grupo de investigación, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de Paraguay (CONACYT-Py) por el soporte financiero y el apoyo relevante para el desarrollo de este trabajo de investigación y a la Dra. Norma B. Caballero por su constante apoyo como cotutora de la Tesis de Maestría de M.L.F.

### LITERATURA CITADA

- ABLETT, E; BELLIZI, D; BOWSE, R; BYERS, J; COVE, S; DOBRUSIN, M; FREY, A; HANKE, J; KOOPMANS, R; NEWCOMB, J; *et al.*, 2005. Espectrofotómetro FTIR con transformada de Fourier. Consultado 13 abril 2013. Disponible en: <http://bibite.wikispaces.com/FT-IR>
- ABRAHAMSSON, K; EKDAHL, A; COLLEN, J; PEDERSEN, M. 1995. Marine algae-a source of trichloroethylene and perchloroethylene. *American Society of Limnology and Oceanography*.40:1321–1326.
- Addlink Software Científico. 1994. Hyperchem. Consultado 22 enero 2013. Disponible en: <http://www.addlink.es/productos/simulacion/hyperchem-detail>.
- AGGAZZOTTI, G; RIGHI, E; FANTUZZI, G; PREDIERI, FG. 1999. Assessment of indoor exposure to Perchloroethylene (PCE) in dry-cleaners' family members. *Journal of Preventive Medicine and Hygiene*. 40:43–48.
- ATENCIO B, IGNACIO C. 2012. Estudios termoquímicos, espectroscópicos y cinéticos teóricos de reacciones de especies de interés ambiental. 175 p. Tesis/ Disertación (Doctorado). La Plata, Argentina: Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata.
- BECKE, AD. 1993. Density-functional thermochemistry. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*. 98:5648–5652.
- CÁRDENAS, RA. 2007. Espectroscopía Infrarroja. Consultado 28 febrero 2013. Disponible en: <http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/antonioc/IR>.
- CASAS, J. 2012. Alternativas al Percloroetileno (PERC). Los disolventes Alternativos. Los hidrocarburos. Consultado 29 marzo 2013. Disponible en: <http://www.lacoctelera.com/tintorerias/perfil>.
- CHRISTIANSEN, CJ; FRANCISCO, JS. 2010. Atmospheric Oxidation of Tetrachloroethylene: An Ab Initio Study. *J. Phys. Chem. A*. 114:9177–9191.
- COHEN, AJ; HANDY, NC. 2001. Dynamic correlation. *Molecular Physics*. 99: 607–615.
- DA SILVA, AUGUSTO LG; LIEBER, SR; RUIZ, MA; DE SOUZA, CA. 1997. Micronucleus monitoring to assess human occupational exposure to organochlorides. *Environmental and Molecular Mutagenesis*. 29:46–52.
- DERWENT, RG. 1995. Sources, distributions, and fates of VOCs in the atmosphere. In: Harrison, RM; Hester, R E. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. The Royal Society of Chemistry. 1–16 p.
- DIMMER, C; MCCULLOCH, A; SIMMONDS, P; NICKLESS, G; BASSFORD, M; SMYTHE-WRIGHT, D. 2001. Tropospheric concentrations of the chlorinated solvents, tetrachloroethene and trichloroethene, measured in the remote northern hemisphere. *Atmospheric Environment*. 35:1171–1182.
- Facultad de Ciencias (Departamento de Quími-

- ca), Universidad de Granada (España) 2004. Elucidación estructural: espectroscopía de infrarrojo. Consultado 18 abril 2013. Disponible en: <http://www.ugr.es/~quiorred/espec/ir.htm>.
- Facultad de Ciencias Experimentales (Departamento de Biología). Universidad Miguel Hernández, Colombia. Toxicología Ambiental y Salud Pública. Espectroscopía. Consultado 18 abril 2013. Disponible en: [http://repositorio.innovacionumh.es/Proyectos/P\\_22CursoMateriales/Miguel\\_Angel\\_Sogorb/Wimba/Espectroscopia\\_03.htm](http://repositorio.innovacionumh.es/Proyectos/P_22CursoMateriales/Miguel_Angel_Sogorb/Wimba/Espectroscopia_03.htm).
- FINLAYSON-PITTS, BJ; PITTS JR, J. 1999. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. United States. Academic Press. 993 p.
- FORESMAN, J; FRISCH, A. 1993. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. 2nd ed. United States. Gaussian, Inc. 302 p.
- FRISCH, M; *et al.*, 2009. The Official Gaussian Website. Consultado 12 febrero 2013. Disponible en: <http://www.gaussian.com>.
- FRISCH, MJ; TRUCKS, G; SCHLEGEL, H; SCUSERIA, G; ROBB, M; CHEESEMAN, J; SCALMANI, VB; MENNUCCI B, G.A; PETERSSON, NAKATSUJI H; *et al.*, 2009. Gaussian 09.
- GÁSQUEZ, MATEOS JL; GALVÁN, M; VELA, A. 2009. La Enciclopedia de las Ciencias y la Tecnología en México. Consultado 24 febrero 2013. Disponible en: [http://www.izt.uam.mx/cosmosecm/QUIMICA\\_TEO-RICA.html](http://www.izt.uam.mx/cosmosecm/QUIMICA_TEO-RICA.html).
- GILL, PMW; JOHNSON, BG; POPLE, JA; FRISCH, MJ. 1992. The performance of the Becke—Lee—Yang—Parr (B—LYP) density functional theory with various basis sets. Chemical Physics Letters. 197:499–505.
- GONZÁLEZ, M. 2010. Espectroscopía Infrarroja. La Guía. Consultado 18 abril 2013. Disponible en: <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/espectroscopia-infrarroja>.
- HEWITT, CN. 1999. Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere. Unites States. Academic Press. 336 p.
- ISTAS (Instituto Sindical de Trabajo Ambiente y Salud). España. Compuestos orgánicos volátiles (COV). Consultado 5 noviembre 2012. Disponible en: <http://www.istas.net/risctox/index.asp?idpagina=621>
- LEVINE, IN. 2001. Química Cuántica. España. Pearson Educación. 696 p.
- LIN-VIEN, D; COLTHUP, NB; FATELEY, WG; GRASSELLI, JG. 1991. The Handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules. United States. Elsevier, Inc. 503 p.
- MANION, JA. 2002. Evaluated enthalpies of formation of the stable closed shell c1 and c2 chlorinated hydrocarbons. Journal of Physical and Chemical Reference Data. 31:123–172.
- MARTÍNEZ SERRANO, JL. 2011. Espectroscopía Infrarroja. In: Universidad Politécnica de Cartagena. Consultado 28 febrero 2013. Disponible en: [http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia\\_infrarroja.pdf](http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf).
- MAZARIEGOS, C. 2007. Determinación del riesgo en la salud de los trabajadores de empresas de lavado en seco que utilizan percloroetileno como solvente de limpieza en el área de la ciudad de Guatemala. 58 p. Tesis/Disertación (Carrera Química Farmacéutica). Facultad de Ciencias Química y Farmacia. Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.
- MIEHLICH, B; SAVIN, A; STOLL, H; PREUSS, H. 1989. Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and Lee, Yang and Parr. Chem. Phys. Lett. 157:200–206.
- MOORE, R. 2003. Marine Sources of Volatile Organohalogenes. The Handbook o Envi-



- ronmental Chemistry. 3:85–101.
- MOORE, RM. 2001. Trichloroethylene and tetrachloroethylene in Atlantic waters. *J. Geophys. Res.* 106:27135–27143.
- NIST (National Institute of Standards and Technology). U.S Department of Commerce. Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. 2011. Consultado 15 noviembre 2012. Disponible en: <http://cccbdb.nist.gov/electspin.asp>.
- NIST (National Institute of Standards and Technology). U.S Department of Commerce. Libro del Web de Química del NIST. 2011. Consultado 30 octubre 2012. Disponible en: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- OCHTERSKI, JW. 2000. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc. Consultado 23 febrero 2013. Disponible en: [http://www.ict.jussieu.fr/manuels/Gaussian03/g\\_whitepap/thermo/thermo.pdf](http://www.ict.jussieu.fr/manuels/Gaussian03/g_whitepap/thermo/thermo.pdf).
- OMS (Organización Mundial de la Salud). 1993. Tetrachloroethylene. Health and Safety Guide. Metepec, México. 10:1–36.
- PERDEW, JP; CHEVARY, JA; VOSKO, S H; JACKSON, KA; PEDERSON, MR; SINGH, DJ; FIOLEHAIS, C. 1993. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B.* 48:4978–4978.
- POPLE, JA. 1970. Molecular orbital methods in organic chemistry. *Acc. Chem. Res.* 3:217–223.
- RAMACHANDRAN, K I; DEEPA, G; NAMBOORI, K. 2008. Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications. Alemania. Springer. 397 p.
- ROBLES SANTANA, LC. 2004. Impacto ambiental y riesgo potencial que genera el uso de percloroetileno en las lavanderías en seco de Bogotá. 75 p. Tesis/Disertación (Carrera Ingeniería Ambiental). Facultad de Ingeniería. Universidad de Los Andes, Colombia.
- ROMANO, D; GADEA, R; SANTOS, T; CADDALSO, J; JIMÉNEZ, R. 2008. Elaboración de una lista de sustancias prioritarias a sustituir, criterios para la selección de alternativas y métodos de comparación de alternativas. Consultado 18 noviembre 2012. Disponible en: <http://www.istas.ccoo.es>.
- ROMERO, AB. 2004. Configuraciones Estables de Aleaciones Metálicas Binarias Empleando el Método Montecarlo. 106 p. Tesis/Disertación (Licenciatura en Física). Escuela de Ciencias. Universidad de las Américas Puebla, México. 106 p.
- SANDER, S; GOLDEN, D; KURYLO, M; MOORTGAT, G; WINE, P; RAVISHANKARA, A; KOLB, C; MOLINA, M; FINLAYSON-PITTS, B; HUIE, R, *et al.*, 2011. Chemical kinetics and photochemical data for use in Atmospheric Studies Evaluation Number 17. Pasadena, CA: Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration. United States. Consultado 8 marzo 2013. Disponible en: <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>
- SCARRATT, M; MOORE, R. 1999. Production of Hydrocarbons and Methyl Iodide by the Red Microalga *Porphyridium purpureum*. *American Society of Limnology and Oceanography.* 44:703–707.
- SCHMIDER, HL; BECKE, AD. 1998. Optimized density functionals from the extended G2 test set. *The Journal of Chemical Physics.* 108:9624–9631.
- SERRANO, JL. 2011. Espectroscopía Infrarroja. Posgrado en Ingeniería del Agua y Terreno. Universidad Politécnica de Cartagena. Consultado 28 febrero 2013. Disponible en: [http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia\\_infrarroja.pdf](http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf)
- SINGH, HB; THAKUR, AN; CHEN, YE; KANAKIDOU, M. 1996. Tetrachloroethylene as an indicator of low Cl atom concentrations in the troposphere. *Geophysical Research Letters.* 23:1529–1532.
- SUB-SECRETARÍA DE ESTADO DE RECUR-

- SOS NATURALES Y MEDIO AMBIENTE (MINISTERIO DE AGRICULTURA Y GANADERÍA). 1998. Perfil Nacional del Manejo de Sustancias Químicas en el Paraguay. Consultado 19 noviembre 2012. Disponible en: [http://www2.unitar.org/cwm/publications/cw/np/np\\_pdf/Paraguay\\_National\\_Profile.pdf](http://www2.unitar.org/cwm/publications/cw/np/np_pdf/Paraguay_National_Profile.pdf).
- THÜNER, LP; BARNES, I; BECKER, KH; WALLINGTON, TJ; CHRISTENSEN, LK; ORLANDO, JJ; RAMACHER, B. 1999. Atmospheric Chemistry of Tetrachloroethene (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): Products of Chlorine Atom Initiated Oxidation. *J. Phys. Chem. A.* 103:8657–8663.
- TUCCERI, ME. 2003. Estudio teórico y de fotólisis flash con láser de la cinética de reacciones de radicales fluorados y fluorosulfurados en fase gaseosa. 165 p. Tesis/Disertación (Doctorado). Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
- VÁZQUEZ, MI; CHIÑAS, EM; CASTRO MARTÍNEZ, FM; RUVALCABA, RM. 2006. Algunos Aspectos Básicos de la Química Computacional. 1ra ed. México. Comité Editorial. 65 p.
- WHO (World Health Organization). 2006. Concise international chemical assessment document 68: Tetrachloroethene. Consultado 5 octubre 2012. Disponible en: <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad68.htm>.
- WON, Y-S. 2009. Thermal decomposition of tetrachloroethylene with excess hydrogen. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 15:510–515.
- WU, YO-PING G; LIN, YA-FEN; HUANG, CHUNG-LEI. 2004. Kinetic study of the pyrolysis of tetrachloroethylene in a hydrogen rich environment. *Fuel.* 83: 2237–2248.
- XIANG, T; LIU K, ZHAO S, SU H, KONG F; WANG, B. 2007. Multichannel Reaction of C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> Studied by Time-Resolved Fourier Transform Infrared Emission Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A.* 111:9606–9612.
- ZHANG, N. 2006. Understanding Environmental Reactions of Carbon Tetrachloride, Trichloroethylene, Perchloroethylene, and Arsenic Applying Computational Chemistry Methods. Consultado 8 marzo 2013. Disponible en: <http://arizona.openrepository.com/arizona/handle/10150/195287>.