



Ministerio de Cultura y Educación  
Universidad Nacional de San Luis  
Facultad de Química Bioquímica y Farmacia  
Departamento: Química  
Área: Qca Orgánica

(Programa del año 2011)

### I - Oferta Académica

Materia	Carrera	Plan	Año	Período
QUIMICA ORGANICA I	ING. EN ALIMENTOS	7/08	2011	1° cuatrimestre

### II - Equipo Docente

Docente	Función	Cargo	Dedicación
CIFUENTE, DIEGO ALBERTO	Prof. Responsable	P.Adj Exc	40 Hs
PUNGITORE, CARLOS RODOLFO	Prof. Responsable	P.Adj Exc	40 Hs
MASCOTTI, MARIA LAURA	Responsable de Práctico	JTP Simp	10 Hs

### III - Características del Curso

Credito Horario Semanal				
Teórico/Práctico	Teóricas	Prácticas de Aula	Práct. de lab/ camp/ Resid/ PIP, etc.	Total
Hs	Hs	Hs	Hs	6 Hs

Tipificación	Periodo
B - Teoría con prácticas de aula y laboratorio	1° Cuatrimestre

Duración			
Desde	Hasta	Cantidad de Semanas	Cantidad de Horas
16/03/2011	24/06/2011	15	90

### IV - Fundamentación

La Química Orgánica es la Química de los Compuestos del Carbono. Su continuo desarrollo ha impactado prácticamente en todos los aspectos de nuestra vida cotidiana. Uno de estos aspectos está particularmente relacionado con la Química de los Alimentos. En este primer Curso de Química Orgánica se impartirán los principios generales de los diversos grupos de compuestos orgánicos siguiendo el clásico esquema de grupos funcionales. A partir del estudio de la nomenclatura y de las propiedades fisicoquímicas de dichos grupos se establecerán conceptos generales que permitan deducir el comportamiento químico de una molécula determinada. Asimismo, se abordará el estudio de los diferentes mecanismos de reacción buscando establecer esquemas de razonamiento lógico que permitan generalizar ciertos rasgos moleculares.

### V - Objetivos / Resultados de Aprendizaje

Que el alumno mediante un adecuado conocimiento básico de la relación estructura molecular y propiedades físico-químicas de los compuestos orgánicos y su relación con la química de los alimentos pueda:

- 1)-Adquirir un adecuado manejo de la nomenclatura de los compuestos orgánicos.
- 2)-Alcanzar un adecuado conocimiento de la relación estructura molecular de los compuestos orgánicos, así como de las propiedades fisicoquímicas que caracterizan a los mismos.
- 3)-Lograr un amplio dominio de los principales mecanismos de reacción que operan en las reacciones orgánicas.
- 4)-Integrar los conocimientos teóricos con la experimentación programada en el Laboratorio y la resolución de Problemas de Aula.

## VI - Contenidos

**TEMA Nº 1.- ESTRUCTURA ELECTRONICA, ENLACES Y PROPIEDADES:** Configuración electrónica. Revisión de las teorías del enlace químico. Repaso de Teoría de Orbitales Moleculares. Orbitales atómicos y moleculares: enlaces y solapamiento, orbitales híbridos. Carga Formal. Hibridación tetraédrica (sp<sup>3</sup>). Hibridación trigonal (sp<sup>2</sup>). Hibridación digonal (sp). Estructura de las moléculas y propiedades físicas. Polaridad de los enlaces. Moléculas polares y no polares. Interacciones no enlazantes entre moléculas. Interacciones dipolo-dipolo. Interacciones de Van der Waals. Enlace puente hidrógeno. Teoría de la resonancia: postulados y condiciones. Efectos derivados de desplazamientos electrónicos: Efectos inductivo y de resonancia. Ácidos y Bases. Teorías de Bronsted- Lowry y de Lewis. Concepto de Nucleófilo y Electrófilo.

**TEMA Nº 2.- MOLECULAS ORGANICAS Y SUS REACCIONES:** Grupos funcionales. Hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Grupos funcionales con enlaces simples: haluros de alquilos; alcoholes; éteres; tioles; aminas alifáticas. Grupos funcionales con enlaces múltiples: Grupo Carbonilo: aldehídos y cetonas; ácidos carboxílicos y derivados. Compuestos aromáticos. Derivados halogenados, nitrados y sulfonados. Fenoles. Aminas aromáticas; diazo- y azocompuestos. Distintas modalidades de ruptura y formación de enlaces covalentes. Equilibrios, cinética, mecanismos y perfiles de reacción: Sustituciones, Adiciones, Eliminaciones.

**TEMA Nº 3.- ALCANOS Y CICLOALCANOS:** Estructura del metano. Series homólogas. Isomería. Análisis conformacional de etano y n-butano. Síntesis de alcanos y cicloalcanos. Fuentes naturales de alcanos. Petróleo. Reacciones. Halogenación fotoquímica. Reactividad de halógenos frente a metano, cambios de energía, mecanismo. Halogenación de alcanos superiores. Reactividad y selectividad, balance energético. Pirólisis de alcanos; combustión. Estructura de cicloalcanos, calores de formación, análisis conformacional, tensión de anillo, estabilidades relativas. Cicloalcanos sustituidos, isomería, análisis conformacional.

**TEMA Nº 4.- ESTEREOISOMERIA:** Isomería Distintos tipos. Isomería plana y estructural. Tipos de isomería plana: isómeros de cadena; de posición; de función. Estereoisomería. Isómeros cis- y trans-. Propiedades. Estereoisomería en compuestos cíclicos. Isomería óptica. Quiralidad. Poder rotatorio. Actividad óptica y enantiómeros. Regla de secuencias para especificar la configuración. Racematos. Compuestos con más de un centro quiral. Diastereómeros.

**TEMA Nº 5.- HALUROS DE ALQUILO. REACCIONES DE SUSTITUCION NUCLEOFILA ALIFATICA Y DE ELIMINACION:** Estructuras, propiedades, conformación. Métodos de obtención. SN<sub>2</sub>: mecanismo, cinética, estereoquímica; efecto de la naturaleza del sustrato, nucleófilo, grupo saliente y solvente. E<sub>2</sub>: mecanismo, cinética, efecto isotópico, competencia con SN<sub>2</sub>, regioselectividad, naturaleza de la base, estereoquímica. Reacciones de eliminación y conformación en derivados de ciclohexano. SN<sub>1</sub>: mecanismo, cinética, estabilidad de intermedios, reordenamientos, efecto del solvente, estereoquímica. Competencia entre SN<sub>1</sub> y E<sub>2</sub>. S<sub>N</sub>i. Velocidades relativas en la formación de ciclos. Eliminación de Hofmann: factores que determinan la regioselectividad. Carbaniones: estructura, reactividad.

**TEMA Nº 6.- ALQUENOS:** Estructura. Isomería, nomenclatura cis/trans y E/Z. Estabilidad. Preparación y síntesis: Cracking de alcanos, deshidratación de alcoholes, deshidrohalogenación; mecanismos. Reacciones de adición electrofílica de alquenos, evidencias del mecanismo, transposición de carbocationes. Adición de haluros de hidrógeno a olefinas: Regla de Markovnikov: Justificación. Adición de agua. Solvomercuración-demercuración. Formación de halohidrinas. Hidrobioración-oxidación. Adición de halógenos, compromiso estereoquímico. Ozonólisis, epoxidación; apertura de anillos oxirano: regio y estereoselectividad. Alenos: Estructura, estereoquímica.

**TEMA Nº 7.- SISTEMAS CONJUGADOS Y ALQUINOS:** Dienes conjugados: preparación, estructura y estabilidad. Adición 1,2 y 1,4. Control cinético y termodinámico. Reacción de Diels-Alder, dienos y dienófilos; consideraciones estereoquímicas. Sistemas alílicos: cationes, aniones y radicales alílicos. Carbocationes y radicales bencílicos,

estabilidad, reactividad. Adición de Michael: Mecanismo, aplicaciones. Alquinos: Estructura. Preparación y síntesis a partir de carburos metálicos, por reacciones de sustitución nucleófila, por reacciones de eliminación. Reacciones de alquinos: acidez, iones alquino como nucleófilos, condiciones de preparación. Reducción mediante catalizador de Lindlar y por metales en amoníaco líquido, mecanismo y estereoquímica. Adiciones electrófilas: halogenación, hidratación, hidroboración-oxidación. Haluros de vinilo, obtención y usos.

**TEMA N° 8.- BENCENO Y AROMATICIDAD:** El benceno: estructura, modelo de Kekulé; propiedades asociadas al carácter aromático, resonancia. Descripción de benceno según Teoría de Orbitales Moleculares. Regla de Huckel: bases electrónicas. Iones aromáticos. Hidrocarburos aromáticos polinucleares, propiedades, reactividad comparativa. Introducción al estudio de los heterociclos aromáticos: piridina y pirrol.

**TEMA N° 9.- SUSTITUCIONES AROMATICAS:** Sustitución aromática electrófila: mecanismo general, nitración, sulfonación, halogenación, reacciones de alquilación y acilación de Friedel-Crafts. Factores que influyen en la velocidad y orientación. Utilidad sintética. Sustitución aromática nucleófila: mecanismos de adición-eliminación y eliminación-adición. Benceno. Factores que influyen en mecanismo y velocidad.

**TEMA N° 10.- ALCOHOLES, TIOLES, ETERES Y FENOLES:** Estructura. Nomenclatura. Isomería. Propiedades de los alcoholes. Acidez y basicidad. Preparación de alcoholes: Hidratación de alquenos: hidroboración y oximercuración. Dioles. Obtención de alcoholes por reducción de compuestos carbonílicos: aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos y reactivos de Grignard. Reacciones de los alcoholes: deshidratación, oxidación, conversión de haluros de alquilo y tosilatos. Tioles (mercaptanos). Estructura, obtención y propiedades. Éteres. Nomenclatura. Estructura y propiedades. Obtención y reacciones de los éteres. Fenoles. Estructura, propiedades físicas. Métodos de preparación y síntesis. Acidez. Reacciones de sustitución electrófila aromática. Derivados alquilados. Ácidos y ésteres fenólicos. Quinonas. Benzoquinonas. Métodos de preparación y síntesis. Reacciones de óxido-reducción.

**TEMA N° 11.- ALDEHIDOS Y CETONAS. ADICION A GRUPO CARBONILO:** Propiedades físicas y preparación de aldehídos y cetonas. Reacciones de adición nucleófila a grupo carbonilo (AdN): Mecanismo general, estereoquímica. Formación de acetales y cetales, adición nucleófila de reactivos organometálicos, adición de cianuro, reducción con hidruros metálicos, mecanismo, condiciones operativas. Reacción con aminas: formación de iminas y enaminas. Reacción de Wittig. Tautomería ceto-enólica. Enolización: iones enolatos, reacciones de condensación aldólica. Reacción de Cannizzaro. Oxidación de aldehídos y cetonas. Enolización: Iones enolato. Reacciones de condensación catalizadas por bases (reacciones aldólicas simples e intramoleculares).

**TEMA N° 12.- ACIDOS CARBOXILICOS Y DERIVADOS:** Ácidos carboxílicos: estructura; acidez: factores determinantes; síntesis y reacciones. Esteres: estructura, mecanismos de esterificación a hidrólisis: reacciones. Amidas, halogenuros y anhídridos ácidos: estructura, síntesis, reacciones. Sustitución acil-nucleófila: mecanismo, factores que afectan el curso del mismo.

**TEMA N° 13.- AMINAS:** Clasificación. Nomenclatura. Características estructurales. Propiedades físicas. Propiedades químicas. Métodos de obtención. Reactividad. Derivados. Sales de Diazonio. Reacciones de diazotación. Reacciones de copulación.

#### **PROGRAMA DE EXAMEN**

Bolilla 1: Tema 1: ESTRUCTURA ELECTRONICA, ENLACES Y PROPIEDADES.

Bolilla 2: Tema 2: MOLECULAS ORGANICAS Y SUS REACCIONES.

Bolilla 3: Tema 3: ALCANOS Y CICLOALCANOS.

Bolilla 4: Tema 4: ESTEREOISOMERIA.

Bolilla 5: Tema 5: HALUROS DE ALQUIL0. REACCIONES DE SUSTITUCION NUCLEOFILA ALIFATICA Y DE

## ELIMINACION.

Bolilla 6: Tema 6: ALQUENOS.

Bolilla 7: Tema 7: SISTEMAS CONJUGADOS Y ALQUINOS.

Bolilla 8: Tema 8: BENCENO Y AROMATICIDAD.

Bolilla 9: Tema 9: SUSTITUCIONES AROMATICAS.

Bolilla 10: Tema 10: ALCOHOLES, TIOLES, ETHERES Y FENOLES.

Bolilla 11: Tema 11: ALDEHIDOS Y CETONAS. ADICION A GRUPO CARBONILO

Bolilla 12: Tema 12: ACIDOS CARBOXILICOS Y DERIVADOS.

Bolilla 13: Tema 13: AMINA

## VII - Plan de Trabajos Prácticos

### TRABAJOS PRACTICOS DE AULA:

- Ejercicios de Nomenclatura
- Resolución de Problemas

### TRABAJOS PRACTICOS DE LABORATORIO:

- TPL N° 1-Haluros de Alquilo. Obtención de Bromuro de Etilo. Propiedades y reacciones.
- TPL N° 2-Hidrocarburos. Obtención de acetileno. Propiedades y reacciones.
- TPL N° 3-Sustituciones Aromáticas. Obtención de p-nitroanilina.
- TPL N° 4-Aldehídos y cetonas. Propiedades y reacciones.
- TPL N° 5-Destilación de una muestra de vino y determinación de su contenido de alcohol etílico.
- TPL N° 6-Separación e identificación cromatográfica de ácido benzoico, ácido cítrico y ácido ascórbico de jugos de frutas comerciales.

### SEGURIDAD EN EL LABORATORIO QUÍMICO

El laboratorio químico constituye un medio ambiente riesgoso en el que debemos desarrollar nuestras tareas habituales. El riesgo es muchas veces inevitable toda vez que se deben manipular algunas sustancias agresivas. Sin embargo, con ciertas precauciones y normas a respetar escrupulosamente, el laboratorio no será más peligroso que el propio hogar.

Muchas de las drogas que se utilizarán en el laboratorio para la ejecución de los Trabajos Prácticos no es posible reemplazarlas, así el cloroformo utilizado para extracciones resulta ser el solvente ideal ya que es poco soluble en agua, excelente solvente de la mayoría de las moléculas orgánicas de tamaño medio, pero..... “sospechoso de ser agente cancerígeno y probado tóxico hepático”, de igual forma el metanol para el sistema nervioso central y múltiples ejemplos más. Sin embargo su uso con ciertas precauciones, no conlleva mayor peligro.

Todos los que trabajamos en un laboratorio somos responsables de conocer y respetar ciertas normas básicas de seguridad. Cada uno de nosotros deberá llevar a cabo su tarea de la manera más segura para sí mismo y su grupo de trabajo.

#### 1. Reglas Esenciales para la Seguridad en el Laboratorio

Las reglas esenciales para la seguridad en el laboratorio químico pueden ser expresadas en dos simples subtítulos: SIEMPRE y NUNCA.

#### SIEMPRE

- Consulte al Jefe de Trabajos Prácticos y Ayudantes ante cualquier duda.
- Preocúpese por conocer las normas de seguridad a aplicar en cada Trabajo Práctico.
- Tenga en cuenta la Salida de Emergencia del Laboratorio.
- Identifique los lugares donde se encuentran los matafuegos, no los utilice salvo que se le solicite.
- Utilice protección en los ojos con anteojos adecuados.
- Utilice guantes aptos para manipular muestras biológicas.
- Vista la ropa adecuada.

- Lave sus manos antes de abandonar el laboratorio.
- Lea las instrucciones cuidadosamente antes de iniciar cualquier experimento.
- Utilice propipetas o probetas para medir volúmenes de cáusticos y solventes.
- Verifique que el equipo a utilizar esté perfectamente armado.
- Maneje todas las sustancias químicas con el máximo de los cuidados.
- Mantenga su área de trabajo limpia y ordenada.
- No deje papeles ni abrigos cerca de la mesada.
- Esté atento a las salpicaduras de líquidos.

#### NUNCA

- Beba o coma en el laboratorio.
- Fume en el laboratorio.
- Caliente solventes con llama directa.
- Introduzca material enjuagado con solventes inflamables en la estufa de secado.
- Pipetee cáusticos o solventes.
- Descarte las capas orgánicas de las extracciones en la pileta de lavados.
- Pruebe o inhale sustancias químicas, salvo que se le indique.
- Camine por el laboratorio innecesariamente.
- Distraiga a sus compañeros de trabajo.
- Corra en el laboratorio, ni aún en caso de accidentes.
- Retire material caliente de la estufa de secado sin utilizar guantes.
- Trabaje solo en el laboratorio.

#### 2. Protección de los ojos:

Es obligatorio el uso de protección ocular; “es recomendable que adquiera sus propios anteojos para uso personal; puede hacerlo en cualquier comercio de artículos de seguridad industrial”.

#### “USO OBLIGATORIO DE PROTECCION OCULAR”

No es aconsejable trabajar en el laboratorio con “lentes de contacto”, ya que en caso de proyecciones de cáusticos o solventes éstos pueden dañar el ojo en forma irreversible antes de lograr remover la lente. Si debe usar lentes de contacto sólo puede hacerlo con la protección ocular (anteojos) permanente.

#### 3. Ropa:

El laboratorio no es el lugar apropiado para vestir sus mejores ropas. Estas deben ser simples y adecuadas. Las proyecciones y salpicaduras de productos químicos pueden ser inevitables. Por esta razón no es conveniente usar faldas, shorts o guardapolvos cortos ni tampoco calzado abierto.

#### “USO OBLIGATORIO DE GUARDAPOLVO LARGO”

De igual manera es desaconsejable una cabellera larga, y de tenerla llevar el cabello recogido. Disponga siempre en la mesada de un repasador de tela de algodón.

#### 4. Equipos y aparatos:

No comenzar a utilizarlos si no se comprende su funcionamiento; por ejemplo bombas de vacío, evaporadores rotatorios, fusiómetros o cilindros de gases comprimidos. Se puede arruinar equipo costoso o bien ocasionar un accidente. Siga esta regla de oro:

#### “ANTE UNA DUDA... CONSULTE”

Siempre verifique que el aparato esté correctamente ensamblado.

#### 5. Manipulación de Reactivos:

Muchos de ellos son tóxicos, corrosivos, inflamables o explosivos, por lo que su manipulación deber hacerse con gran cuidado.

“EL FUEGO ES EL MAYOR RIESGO EN UN LABORATORIO DE QUIMICA ORGANICA Y MUCHOS SOLVENTES SON ALTAMENTE INFLAMABLES”

Un fuego producido por solventes puede llevar la temperatura del ambiente por encima de los 100 °C en unos pocos segundos!!!!.

Si se trabaja con mecheros cuide no tener solventes inflamables en las proximidades. Nunca transfiera solventes inflamables existiendo una llama próxima. Todo reactivo volátil, en particular los corrosivos o tóxicos, debe manipularse bajo campana con extracción forzada de aire. Evite el contacto de los productos químicos con la piel, en todo momento.

#### 6. Salpicaduras:

Toda superficie salpicada se deberá limpiar de inmediato de la forma que se le indique. En general, ácidos se neutralizan con bicarbonato de sodio o carbonato de sodio y los álcalis con sulfato ácido de sodio. Si la salpicadura es de un solvente inflamable apagar los mecheros de la zona hasta que se haya evaporado y si se trata de una sustancia altamente tóxica, alerte de inmediato a sus compañeros de trabajo e informe al Jefe de Trabajos Prácticos.

“EN GENERAL,LOS ACIDOS SE NEUTRALIZAN CON BICARBONATO DE SODIO O CARBONATO DE SODIO Y LOS ALCALIS CON SULFATO ACIDO DE SODIO”,

#### 7. Drogas Peligrosas, su clasificación:

Una de las reglas básicas de seguridad indica que se deben leer cuidadosamente las instrucciones contenidas en la Guía de Laboratorio antes de iniciar cualquier experimento. Las diferentes drogas a utilizar en el laboratorio pueden pertenecer a cualquiera de los siguientes grupos:

“Inflamables, Explosivos, Oxidantes, Corrosivos, Tóxicos, Irritantes, Lacrimógenos,Agente sospechoso de carcinogénesis”

### **VIII - Regimen de Aprobación**

Evaluación: APROBACION CON EXAMEN FINAL.

Todo alumno regular de la materia aprobará la asignatura mediante de una evaluación final teórico práctica de la totalidad de los contenidos del curso.

#### Aprobación de la materia

La materia Química Orgánica I se considerará aprobada rindiendo el Examen Final con la nota de 4 (cuatro) o superior, para ello debe estar en condición regular. El Examen Final puede ser Oral o Escrito. Los alumnos que deseen rendir la asignatura en calidad de libres, deberán aprobar un examen escrito de todos los temas incluidos en el programa y realizar los correspondientes Trabajos Prácticos de Laboratorio según las reglamentaciones vigentes para lograr la regularización de la materia y luego pasarán a la instancia de Examen Final.

El curso regular de Química Orgánica I consta de Clases Teóricas (de asistencia no obligatoria), Trabajos Prácticos de Aula (de asistencia no obligatoria) y Trabajos Prácticos de Laboratorio (de asistencia obligatoria) a lo largo de un cuatrimestre.

Para regularizar la materia el alumno debe:

a) Aprobar no menos del 70% de los Trabajos Prácticos de Laboratorio. Cada Tema de Trabajo Práctico de Laboratorio se aprueba con la asistencia a la Clase de Laboratorio y la correspondiente aprobación del Informe y de la Evaluación de Laboratorio. La Evaluación de Laboratorio puede ser oral o escrita y se llevará a cabo antes o durante el transcurso de la Clase de Laboratorio o al finalizar el mismo. El Informe correspondiente deberá ser entregado en la Clase de Laboratorio siguiente a la del Trabajo Práctico en cuestión.

b) Aprobar el 100% de las correspondientes Examinaciones Parciales. Cada Examinación Parcial deberá aprobarse con un puntaje no menor al 70% del total. El régimen de recuperaciones se ajustara a la ordenanza vigente

### **IX - Bibliografía Básica**

[1] -Química Orgánica, Care F.A., McGraw-Hill/Interamericana Editores S.A., 2006.-

- [2] -Química Orgánica, Solomons G.T.W., Limusa, 1999.
- [3] -Química Orgánica, Vollhardt, K.P.C. and Schore, N.E., Omega S.A., 1996.-
- [4] -Química Orgánica, Ege S., Editorial Reverté S.A., Tomos I y II, 1998.-
- [5] -Organic Chemistry, Loudon M., Addison-Wesley Publishing Company, 1995.-
- [6] -Química Orgánica, Morrison y Boyd, Ed. Fondo Educativo Interamericano, 1995.-
- [7] -Química Orgánica, Streitwieser A. y Heathcock C.H, Interamericana-Mc. Graw-Hill, 1989.-

## **X - Bibliografía Complementaria**

- [1] -Química Orgánica para Estudiantes de Ingeniería. J. C. Vega de K. Ed. Alfaomega, 2000.-
- [2] -Química Orgánica Industrial. Weisermel K. y Arpe H.J, Ed. Reverte, 1994.-
- [3] -Advanced Organic Chemistry, March, Ed. Mc. Graw-Hill,1990.-
- [4] -Advanced Organic Chemistry, Carey, F.A. and Sundberg, R.J. Plenum Press., 1981.-
- [5] -Mecanismos de las Reacciones Orgánicas, Pérez A. Ossorio, Tomos 1 y 2; Ed. Alhambra, 1977-76.-
- [6] -Unit Poccess in Organic Chemistry. Groggins P., Ed. McGraw Hill, 1958.-

## **XI - Resumen de Objetivos**

Adquirir un adecuado manejo de la nomenclatura de los compuestos orgánicos. Alcanzar un adecuado conocimiento de la relación estructura molecular de los compuestos orgánicos, así como de las propiedades fisicoquímicas que caracterizan a los mismos. Lograr un integrado dominio de los principales mecanismos de reacción que operan en las reacciones orgánicas. Integrar los conocimientos teóricos, la experimentación de Laboratorio y la resolución de Problemas de Aula.

## **XII - Resumen del Programa**

Estructura electrónica, enlaces y propiedades. Moléculas orgánicas y sus reacciones. Alcanos y Cicloalcanos. Estereoisomería. Haluros de alquilo. Reacciones de Sustitución Nucleófila Alifática y Eliminación. Alquenos. Sistemas conjugados. Alquinos. Benceno y Aromaticidad. Sustituciones Aromáticas. Alcoholes. Tioles. Éteres y Fenoles. Aldehídos y cetonas. Ácidos carboxílicos y derivados. Aminas.

## **XIII - Imprevistos**

## **XIV - Otros**