



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“MODELACIÓN DE LA ESTABILIDAD Y PRECIPITACIÓN DE  
ASFALTENOS USANDO DISPERSANTES A BASE DE LÍQUIDOS  
IÓNICOS.”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**ANA CRISTINA RAMÍREZ GALLARDO**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX**

**2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE: DR. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO MARTÍNEZ

VOCAL: Q. ROSA MARIA VILLEGAS ORTEGA

SECRETARIO: DR. ISIDORO GARCÍA CRUZ

1er. SUPLENTE: M EN C. MARTHA MAGDALENA FLORES LEONAR

2do SUPLENTE: I. Q. JOSE LUIS LÓPEZ CERVANTES

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

EDIFICIO 6-122 GERENCIA DE REFINACIÓN DE HIDROCARBUROS, DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN EN TRANSFORMACIÓN DE HIDROCARBUROS, INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO, CIUDAD DE MÉXICO. CP. 07730.

## **ASESOR DEL TEMA:**

DR. ISIDORO GARCÍA CRUZ



---

## **SUSTENTANTE:**

ANA CRISTINA RAMÍREZ GALLARDO

---

## Resumen

Los asfaltenos se definen como la fracción pesada del petróleo, que es soluble en tolueno e insoluble en heptano. Estos compuestos están constituidos principalmente por anillos aromáticos fusionados, con cadenas alquílicas ramificadas, cicloalcanos y compuestos heterocíclicos con N, S y O. Para mejorar el transporte de aceite crudo se buscan opciones que mejoren el flujo mediante la disolución de los asfaltenos con diferentes dispersantes, detergentes, anfifilos y disolventes, entre ellos los líquidos iónicos (LI), con lo que se inhibe la formación de agregados asfalténicos. Los LI han sido considerados como una nueva clase de disolventes que permiten hacer los procesos más verdes o ecológicos debido a sus propiedades físicas y químicas.

En este trabajo se estudia, mediante técnicas de dinámica molecular y de estructura electrónica, algunos modelos de asfaltenos y su interacción con los líquidos iónicos, aplicando teoría de funcionales de la densidad, para entender el proceso de disolución de asfaltenos, con el código computacional DMol<sup>3</sup> del paquete de programas Materials Studio de BIOVIA. Los resultados obtenidos incluyen estudios de propiedades energéticas y electrónicas, así como la energía de amarre o de adsorción y el análisis de cargas de átomos.

Los resultados obtenidos sobre la geometría molecular de los modelos de asfaltenos, después de la optimización, presentan una estructura plana. Además, los resultados muestran que los modelos de asfaltenos son muy reactivos, de acuerdo a la separación electrónica  $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ , con lo que se favorece la interacción de los asfaltenos con los líquidos iónicos. Esta interacción también se analiza tomando en cuenta el efecto solvente, considerando diferentes solventes con polaridad creciente, como el hexano, tolueno y acetonitrilo.

# Índice General

Índice de figuras.....	1
Índice de tablas.....	4
Abreviaturas.....	6
Capítulo 1. Introducción.....	7
1.1 Antecedentes.....	7
1.2 Asfaltenos y resinas.....	8
1.3 Líquidos iónicos.....	10
1.4 Control de la depositación de asfaltenos aplicando un potencial de corriente directa.....	13
1.5 Micelas y coacervados de asfaltenos en un disolvente puro.....	14
1.6 Solubilidad.....	15
1.7 Efecto solvente.....	17
Capítulo 2. Objetivo e hipótesis de trabajo.....	18
2.1 Objetivo general.....	18
2.2 Objetivos particulares.....	18
2.3 Hipótesis de trabajo.....	19
Capítulo 3. Metodología computacional.....	20
3.1 Construcción y optimización de los sistemas estudiados.....	21
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	27
4.1 Estructuras optimizadas de asfaltenos en fase gas.....	27
4.1.1 Estructuras optimizadas de asfaltenos del Bloque 1 en fase gas.....	27
4.1.2 Estructuras optimizadas de asfaltenos del Bloque 2 en fase gas.....	29
4.1.3 Estructuras optimizadas de los líquidos iónicos en fase gas.....	42
4.2 Forma de los orbitales moleculares de núcleos aromáticos en fase gas.....	45
4.3 Orbitales moleculares de líquidos iónicos en fase gas.....	50
4.4 Propiedades energéticas y electrónicas de los modelos de asfaltenos en fase gas.....	51
4.5 Propiedades energéticas y electrónicas de los modelos de líquidos iónicos en fase gas.....	53
4.6 Análisis poblacional de los modelos de asfaltenos en fase gas.....	54
4.7 Análisis poblacional de los líquidos iónicos en fase gas.....	59

4.8 Orden de enlaces de asfaltenos y de los líquidos iónicos en fase gas .....	62
4.9 Polaridad de los modelos de asfaltenos y de los líquidos iónicos en fase gas.....	62
4.11 Propiedades electrónicas de los modelos de asfaltenos con efecto solvente.....	71
4.12 Propiedades electrónicas de los modelos de líquidos iónicos con efecto solvente.....	73
4.13 Análisis poblacional de los modelos de asfaltenos con efecto solvente ...	74
4.14 Análisis poblacional de los líquidos iónicos con efecto solvente .....	80
4.15 Estudio de la interacción molecular de los modelos de asfaltenos con líquidos iónicos .....	83
4.16 Geometría de la interacción molecular asfalteno-LI en fase gas .....	84
4.17 Orbitales moleculares de la interacción molecular asfalteno-LI en fase gas .....	90
4.18 Propiedades energéticas y electrónicas de la interacción de asfaltenos-LI en fase gas .....	92
4.19 Análisis poblacional de la interacción de los asfaltenos con los líquidos iónicos en fase gas .....	93
4.20 Análisis poblacional de la interacción de los asfaltenos con los líquidos iónicos con efecto solvente .....	96
4.21 Energías de amarre de interacción de los asfaltenos con los líquidos iónicos en fase gas .....	99
Capítulo 5. Conclusiones .....	100
Anexos .....	103
Anexo I. Petróleo crudo en México.....	103
Anexo II. Norma del diesel de ultra bajo azufre (UBA) .....	105
Anexo III. Metodología Teórica .....	108
1.1 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo .....	108
1.2 Teoría de funcionales de la densidad (TFD).....	110
1.3 Funciones de base .....	114
1.4 Funciones de base con polarización.....	115
1.5 Funciones de base con pseudopotenciales (core potencial) .....	115
1.6 Funciones de base numéricas .....	115
1.7 Determinación de las propiedades electrónicas .....	116
1.8 Energía del gap, Eg, brecha electrónica o separación electrónica.....	117

<b>1.9 Teorema de Koopmans .....</b>	<b>118</b>
<b>1.10 Análisis de población .....</b>	<b>119</b>
<b>1.11 Análisis de población por el método de Mulliken.....</b>	<b>119</b>
<b>1.12 Análisis de población por el método de Hirshfeld .....</b>	<b>120</b>
<b>1.13 Orden de enlace de Mayer .....</b>	<b>121</b>
<b>Anexo IV. Parámetro de interacción y números de coordinación en la interacción asfalteno-LI .....</b>	<b>123</b>
<b>Anexo V. Orden de enlace tipo Mayer en fase gas.....</b>	<b>127</b>
<b>Anexo VI. Trabajos derivados de esta tesis.....</b>	<b>146</b>
<b>Referencias bibliográficas .....</b>	<b>151</b>

## Índice de figuras.

<b>Figura 1.1</b> Cationes presentes en los líquidos iónicos .....	12
<b>Figura 1.2</b> Aniones presentes en los líquidos iónicos.....	12
<b>Figura 1.3</b> Mecanismo de reacción de proceso BASIL .....	13
<b>Figura 1.4</b> Efecto de la concentración en la viscosidad relativa a 90°C .....	15

<b>Figura 3.1</b> Interacción asfalteno-LI; <b>a)</b> vista lateral; <b>b)</b> vista frontal de interacción, sin optimizar, entre el modelo de asfalteno CA1, del Bloque 1 y el modelo de LI, ILC2.....	24
---	----

<b>Figura 4.1</b> Estructura del Modelo CA1: <b>a)</b> vista frontal antes de la optimización de geometría; <b>b)</b> vista lateral antes de la optimización de geometría; <b>c)</b> vista frontal después de la optimización de geometría; <b>d)</b> vista lateral después de la optimización de geometría .....	28
---	----

<b>Figura 4.2</b> Estructura del Modelo CA6: <b>a)</b> vista frontal antes de la optimización de geometría; <b>b)</b> vista lateral antes de la optimización de geometría; <b>c)</b> vista frontal después de la optimización de geometría; <b>d)</b> vista lateral después de la optimización de geometría .....	29
---	----

<b>Figura 4.3</b> Estructura del Modelo CA14: <b>a)</b> vista frontal antes de la optimización de geometría; <b>b)</b> vista lateral antes de la optimización de geometría; <b>c)</b> vista frontal después de la optimización de geometría; <b>d)</b> vista lateral después de la optimización de geometría .....	29
--	----

<b>Figura 4.4</b> Estructura del Modelo CA15-N: <b>a)</b> vista frontal antes de la optimización de geometría; <b>b)</b> vista lateral antes de la optimización de geometría; <b>c)</b> vista frontal después de la optimización de geometría; <b>d)</b> vista lateral después de la optimización de geometría .....	30
--	----

<b>Figura 4.5</b> Estructura del Modelo CA15-S: <b>a)</b> vista frontal antes de la optimización de geometría; <b>b)</b> vista lateral antes de la optimización de geometría; <b>c)</b> vista frontal después de la optimización de geometría; <b>d)</b> vista lateral después de la optimización de geometría .....	31
--	----

<b>Figura 4.6</b> Estructura del Modelo CA16-N: <b>a)</b> vista frontal antes de la optimización de geometría; <b>b)</b> vista lateral antes de la optimización de geometría; <b>c)</b> vista frontal después de la optimización de geometría; <b>d)</b> vista lateral después de la optimización de geometría .....	32
--	----

<b>Figura 4.7</b> Estructura del Modelo CA16-S: <b>a)</b> vista frontal antes de la optimización de geometría; <b>b)</b> vista lateral antes de la optimización de geometría; <b>c)</b> vista frontal después de la optimización de geometría; <b>d)</b> vista lateral después de la optimización de geometría .....	33
--	----

<b>Figura 4.8</b> Estructura del Modelo CA23-N: <b>a)</b> vista frontal antes de la optimización de geometría; <b>b)</b> vista lateral antes de la optimización de geometría; <b>c)</b> vista frontal después de la optimización de geometría; <b>d)</b> vista lateral después de la optimización de geometría .....	34
--	----

<b>Figura 4.9</b> Estructura del Modelo CA23-S: <b>a)</b> vista frontal antes de la optimización de geometría; <b>b)</b> vista lateral antes de la optimización de geometría; <b>c)</b> vista frontal después	
---	--



de la optimización de geometría; <b>d)</b> vista lateral después de la optimización de geometría	34
<b>Figura 4.10</b> Estructuras optimizadas de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 1: <b>a)</b> Modelo CA1; <b>b)</b> Modelo CA6; <b>c)</b> Modelo CA14	35
<b>Figura 4.11</b> Numeración asignada a los sustratos orgánicos de pireno	35
<b>Figura 4.12</b> Estructuras optimizadas de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 2: <b>a)</b> Modelo CA15-N; <b>b)</b> Modelo CA15-S; <b>c)</b> Modelo CA16-N; <b>d)</b> Modelo CA16-S; <b>e)</b> Modelo CA23-N; <b>f)</b> Modelo CA23-S	38
<b>Figura 4.13</b> Numeración asignada a los sustratos orgánicos de carbazol y DBT	39
<b>Figura 4.14</b> Estructuras antes y después de la optimización con PW91/DNP de los líquidos iónicos: <b>a)</b> Modelo ILC vista frontal inicial; <b>b)</b> Modelo ILC vista lateral inicial; <b>c)</b> Modelo ILC vista frontal optimizada; <b>d)</b> Modelo ILC vista lateral optimizada; <b>e)</b> Modelo ILCA vista frontal inicial; <b>f)</b> Modelo ILCA vista lateral inicial; <b>g)</b> Modelo ILCA vista frontal optimizada; <b>h)</b> Modelo ILCA vista lateral optimizada; <b>i)</b> Modelo [BMIM <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ] C <sub>2</sub> vista frontal inicial; <b>j)</b> Modelo [BMIM <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ] C <sub>2</sub> vista lateral inicial; <b>k)</b> Modelo [BMIM <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ] C <sub>2</sub> vista frontal optimizada; <b>l)</b> Modelo [BMIM <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ] C <sub>2</sub> vista lateral optimizada	42
<b>Figura 4.15</b> Forma de los OM, HOMO y LUMO de los modelos de asfaltenos del Bloque 1: <b>a)</b> HOMO del Modelo CA1; <b>b)</b> LUMO de Modelo CA1; <b>c)</b> HOMO del Modelo CA6; <b>d)</b> LUMO del Modelo CA6; <b>e)</b> HOMO del Modelo CA14; <b>f)</b> LUMO del Modelo CA14, obtenidos con PW91/DNP	46
<b>Figura 4.16</b> Forma de los OM, HOMO y LUMO de los modelos de asfaltenos del Bloque 2: <b>a)</b> HOMO del Modelo CA15-N; <b>b)</b> LUMO de Modelo CA15-N; <b>c)</b> HOMO del Modelo CA15-S; <b>d)</b> LUMO del Modelo CA15-S; <b>e)</b> HOMO del Modelo CA16-N; <b>f)</b> LUMO del Modelo CA16-N; <b>g)</b> HOMO del Modelo CA16-S; <b>h)</b> LUMO del Modelo CA16-S; <b>i)</b> HOMO del Modelo CA23-N; <b>j)</b> LUMO del Modelo CA23-N; <b>k)</b> HOMO del Modelo CA23-S; <b>l)</b> LUMO del Modelo CA23-S, obtenidos con PW91/DNP	49
<b>Figura 4.17</b> Forma de los OM, HOMO y LUMO de los modelos de asfaltenos de líquidos iónicos: <b>a)</b> HOMO del Modelo ILC2; <b>b)</b> LUMO de Modelo ILC2; <b>c)</b> HOMO del Modelo ILC2A; <b>d)</b> LUMO del Modelo ILC2A; <b>e)</b> HOMO del Modelo [BMIM][Br <sup>-</sup> ] C <sub>2</sub> ; <b>f)</b> LUMO del [BMIM][Br <sup>-</sup> ] C <sub>2</sub> , obtenidos con PW91/DNP	51
<b>Figura 4.18</b> Análisis de cargas de Mulliken en los átomos de C y H en los modelos de asfaltenos del Bloque 1, obtenidos con PW91/DNP: <b>a)</b> Modelo CA1; <b>b)</b> Modelo CA6; <b>c)</b> Modelo CA14.	55
<b>Figura 4.19</b> Análisis de cargas de Mulliken en los átomos de C y H en los asfaltenos del Bloque 2, obtenidos con PW91/DNP: <b>a)</b> Modelo CA15-N; <b>b)</b> Modelo CA15-S; <b>c)</b> Modelo CA16-N; <b>d)</b> Modelo CA16-S; <b>e)</b> Modelo CA23-N; <b>f)</b> Modelo CA23-S	56
<b>Figura 4.20</b> Análisis de cargas de Mulliken de los líquidos iónicos obtenidos con PW91/DNP: <b>a)</b> ILC2; <b>b)</b> ILC2A; <b>c)</b> [BMIM <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]C <sub>2</sub>	60
<b>Figura 4.21</b> Análisis de cargas de Mulliken de los modelos de asfaltenos del Bloque 1 obtenidos con PW91/DNP, con efecto solvente: <b>a)</b> CA1 con hexano; <b>b)</b> CA6 con hexano; <b>c)</b> CA14 con hexano; <b>d)</b> CA1 con tolueno; <b>e)</b> CA6 con tolueno; <b>f)</b> CA14 con tolueno; <b>g)</b> CA1 con acetonitrilo; <b>h)</b> CA6 con acetonitrilo; <b>i)</b> CA14 con acetonitrilo	75
<b>Figura 4.22</b> Análisis de cargas de Mulliken en los átomos de C y H en los asfaltenos del Bloque 2, obtenidos con PW91/DNP: <b>a)</b> Modelo CA15-N; <b>b)</b> Modelo CA15-S; <b>c)</b> Modelo CA16-N; <b>d)</b> Modelo CA16-S; <b>e)</b> Modelo CA23-N; <b>f)</b> Modelo CA23-S con efecto solvente hexano	76

<b>Figura 4.23</b> Análisis de cargas de Mulliken en los átomos de C y H en los asfaltenos del Bloque 2, obtenidos con PW91/DNP: <b>a)</b> Modelo CA15-N; <b>b)</b> Modelo CA15-S; <b>c)</b> Modelo CA16-N; <b>d)</b> Modelo CA16-S; <b>e)</b> Modelo CA23-N; <b>f)</b> Modelo CA23-S con efecto solvente tolueno.....	78
<b>Figura 4.24</b> Análisis de cargas de Mulliken en los átomos de C y H en los asfaltenos del Bloque 2, obtenidos con PW91/DNP: <b>a)</b> Modelo CA15-N; <b>b)</b> Modelo CA15-S; <b>c)</b> Modelo CA16-N; <b>d)</b> Modelo CA16-S; <b>e)</b> Modelo CA23-N; <b>f)</b> Modelo CA23-S con efecto solvente acetonitrilo .....	79
<b>Figura 4.25</b> Análisis de cargas de Mulliken de los líquidos iónicos obtenidos con PW91/DNP, con efecto solvente: <b>a)</b> ILC2 con hexano; <b>b)</b> ILC2A con hexano; <b>c)</b> [BMIM <sup>+</sup> ][Br]C2 con hexano; <b>d)</b> ILC2 con tolueno; <b>e)</b> ILC2A con tolueno; <b>f)</b> [BMIM <sup>+</sup> ][Br] C <sub>2</sub> con tolueno; <b>g)</b> ILC2 con acetonitrilo; <b>h)</b> ILC2A con acetonitrilo; <b>i)</b> [BMIM <sup>+</sup> ][Br]C2 con acetonitrilo .....	81
<b>Figura 4.26</b> Estructuras optimizadas con PW91/DNP de la interacción asfalteno-LI, con los modelos del Bloque 1 en fase gas: <b>a)</b> CA1&[ILC2] vista de arriba; <b>b)</b> vista frontal CA1&[ILC2]; <b>c)</b> CA14&[ILC2] vista de arriba; <b>d)</b> vista frontal CA14&[ILC2]; <b>e)</b> CA14&[ILCA2] vista de arriba; <b>f)</b> vista frontal CA14&[ILC2A] .....	85
<b>Figura 4.27</b> Estructuras optimizadas con PW91/DNP de la interacción asfalteno-LI, con los modelos del Bloque 2 en fase gas: <b>a)</b> CA15-N&[ILC2] vista de arriba; <b>b)</b> CA15-N&[ILC2] vista frontal; <b>c)</b> CA15-S&[ILC2] vista de arriba; <b>d)</b> CA15-S&[ILC2] vista frontal; <b>e)</b> CA23-S&[ILC2A] vista de arriba; <b>f)</b> CA23-S&[ILC2A] vista frontal .....	86
<b>Figura 4.28</b> Distancias importantes de las estructuras optimizadas con PW91/DNP de la interacción asfalteno-LI, con los modelos del Bloque 2 en fase gas: <b>a)</b> CA1&[ILC2] <b>b)</b> CA15-N&[ILC2] <b>c)</b> CA15-S&[ILC2] <b>d)</b> CA23-S&[ILC2A] .....	87
<b>Figura 4.29</b> OM de la interacción asfalteno-LI en fase gas con PW91/DNP: <b>a)</b> OM HOMO CA1&[ILC2] <b>b)</b> OM LUMO CA1&[ILC2] <b>c)</b> OM HOMO CA1&[ILC8] <b>d)</b> OM LUMO CA1&[ILC8] <b>e)</b> OM HOMO CA15-N&[ILC2] <b>f)</b> OM LUMO CA15-N&[ILC2] <b>g)</b> OM HOMO CA15-N&[ILC8] <b>h)</b> OM LUMO CA15-N&[ILC8] <b>i)</b> OM HOMO CA23-S&[ILC2A] <b>j)</b> OM LUMO CA23-S&[ILC2A] <b>k)</b> OM HOMO CA23-S&[ILC8A] <b>l)</b> OM LUMO CA23-S&[ILC8A].	92
<b>Figura 4.30</b> Análisis de cargas de Mulliken de la interacción asfalteno-LI en fase gas con PW91/DNP: <b>a)</b> CA1&[ILC2]; <b>b)</b> CA1&ILC8; <b>c)</b> CA15-N&ILC2; <b>d)</b> CA15-N&ILC8; <b>e)</b> CA23-S&ILC2A; <b>f)</b> CA23-S&ILC8A.....	94
<b>Figura 6.1</b> Diferencia entre los niveles HOMO-LUMO y la brecha de sistemas. ....	117
<b>Figura 6.2</b> Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1 que solvatan a CA1: <b>a)</b> vista frontal <b>b)</b> vista lateral .....	124
<b>Figura 6.3</b> Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1A que solvatan a CA6: <b>a)</b> vista frontal <b>b)</b> vista lateral .....	124
<b>Figura 6.4</b> Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1 que solvatan a CA14: <b>a)</b> vista frontal <b>b)</b> vista lateral.....	125
<b>Figura 6.5</b> Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1A que solvatan a CA14: <b>a)</b> vista frontal <b>b)</b> vista lateral .....	125
<b>Figura 6.6</b> Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1 que solvatan a CA15-N: <b>a)</b> vista frontal <b>b)</b> vista lateral.....	125
<b>Figura 6.7</b> Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1 que solvatan a CA15-S: <b>a)</b> vista frontal <b>b)</b> vista lateral.....	126

<b>Figura 6.8</b> Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1A que solvatan a C23-N: <b>a)</b> vista frontal <b>b)</b> vista lateral.....	126
<b>Figura 6.9</b> Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1A que solvatan a CA23-S: <b>a)</b> vista frontal <b>b)</b> vista lateral .....	126

## Índice de tablas.

<b>Tabla 1.1</b> Composición de asfaltenos, considerando pentano y heptano como agentes precipitantes .....	9
<b>Tabla 1.2</b> Relación entre solubilidad y polaridad .....	16
<b>Tabla 1.3</b> Constante dieléctrica de algunos solventes más utilizados. ....	17
<b>Tabla 3.1</b> Modelos de asfaltenos reportados en la literatura .....	21
<b>Tabla 3.2</b> Modelos de líquidos iónicos reportados en la literatura .....	22
<b>Tabla 3.3</b> Modelos de interacción asfaltenos-LI, propuestos en este trabajo de tesis .....	24
<b>Tabla 3.4</b> Estructuras y constante dieléctrica de los solventes considerados en este trabajo de tesis.....	26
<b>Tabla 4.1</b> Parámetros geométricos optimizados de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 1 con PW91/DNP .....	36
<b>Tabla 4.2</b> Parámetros geométricos optimizados de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 2 con PW91/DNP .....	39
<b>Tabla 4.3</b> Parámetros geométricos optimizados de los líquidos iónicos con PW91/DNP..	43
<b>Tabla 4.4</b> Energía total, energía orbital y gap electrónico $\Delta_{H-L}$ de modelos de asfalteno en fase gas obtenidos con PW91/DNP .....	52
<b>Tabla 4.5</b> Energía total, energía orbital y gap electrónico $\Delta_{H-L}$ de modelos de líquidos iónicos en fase gas obtenidos con PW91/DNP .....	53
<b>Tabla 4.6</b> Análisis de cargas de Mulliken en algunos átomos de C y H en los en la región de estructuras con doble enlace y resonantes en los modelos de asfaltenos del Bloque 1, obtenidos con PW91/DNP .....	56
<b>Tabla 4.7</b> Análisis de cargas de Mulliken en algunos átomos de C y H en los en la región de estructuras con doble enlace y resonantes de algunos asfaltenos del Bloque 2, obtenidos con PW91/DNP .....	57
<b>Tabla 4.8</b> Análisis de cargas de Mulliken en algunos átomos de C, N y H de los líquidos iónicos, obtenidos con PW91/DNP .....	61
<b>Tabla 4.9</b> Momento dipolar para los modelos de asfaltenos y los líquidos iónicos estimado con PW91/DNP.....	63
<b>Tabla 4.10</b> Parámetros geométricos optimizados de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 1 con PW91/DNP considerando el efecto solvente.....	65
<b>Tabla 4.11</b> Parámetros geométricos optimizados de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 2 con PW91/DNP considerando el efecto solvente.....	67
<b>Tabla 4.12</b> Parámetros geométricos optimizados de los líquidos iónicos con PW91/DNP considerando el efecto solvente.....	69

<b>Tabla 4.13</b> Gap electrónico $\Delta_{H-L}$ de los diferentes modelos de asfalto obtenidos con PW91/DNP con efecto solvente .....	72
<b>Tabla 4.14</b> Momento dipolo de modelos de diferentes modelos de líquidos iónicos obtenidos con PW91/DNP con efecto solvente .....	73
<b>Tabla 4.15</b> Análisis de cargas de Mulliken en algunos átomos de C, N, S y H de los núcleos aromáticos del Bloque 2, obtenidos con PW91/DNP con efecto solvente .....	80
<b>Tabla 4.16</b> Análisis de cargas de Mulliken en algunos átomos de Br, C, N y H de los líquidos iónicos, obtenidos con PW91/DNP con efecto solvente .....	82
<b>Tabla 4.17</b> Parámetros geométricos importantes de la interacción asfalto-LI con PW91/DNP .....	89
<b>Tabla 4.18</b> Energía total, energía orbital y gap electrónico $\Delta_{H-L}$ de la interacción asfalto-LI en fase gas con PW91/DNP .....	93
<b>Tabla 4.19</b> Análisis de cargas de Mulliken en algunos átomos de Br, B, O, N y S de la interacción de los asfaltos con los líquidos iónicos, obtenidos con PW91/DNP en fase gas .....	95
<b>Tabla 4.20</b> Análisis de cargas de Mulliken en algunos átomos de Br, B, O y S de la interacción de los asfaltos con los líquidos iónicos, obtenidos con PW91/DNP con efecto solvente .....	97
<b>Tabla 4.21</b> Energías de amarre de la interacción de los asfaltos con los líquidos iónicos, obtenidos con PW91/DNP .....	99
<b>Tabla 6.1</b> Tipos de petróleo en México .....	104
<b>Tabla 6.2</b> Petróleo crudo mexicano de exportación. ....	104
<b>Tabla 6.3</b> Especificaciones del contenido permitido de agentes contaminantes en los combustibles en México. ....	105
<b>Tabla 6.4</b> Energías de amarre y número de coordinación de mezclas de asfaltos-LI..	123

## Abreviaturas.

CMC Concentración micelar crítica.

DBT Dibenzotiofeno.

DC Potencial de carga de corriente directa.

DNP Funciones de base doblemente polarizada.

GGA Aproximación de gradiente generalizado.

HAP Hidrocarburos aromáticos policíclicos.

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital. Orbital molecular más alto ocupado.

LI Líquidos iónicos.

LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital. Orbital molecular no ocupado más bajo.

MCP Punto de coacervación de micelas.

MS Materials Studio.

OM Orbitales moleculares.

PW91 Funcional Perdew-Wang 91.

SARA Análisis de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

TFD. Teoría de funcionales de la densidad.

[ILC] Bromuro 1-propil ácido borónico-3-alquil imidazolio.

[ILCA] Bromuro 1-propenil-3-alquil imidazolio.

[BMIM][Br] Bromuro 1-butil-3-alquil imidazolio.

$\Delta_{H-L}$  Separación electrónica HOMO-LUMO.

$\xi$  Constante dieléctrica.

$\mu$  Momento dipolar.

$\Delta H$  Entalpía de reacción.

$\Delta G$  Energía libre de Gibbs.

$\Delta E$  Energía de interacción entre los asfaltenos y los líquidos iónicos.

# Capítulo 1. Introducción

## 1.1 Antecedentes

Los asfaltenos se definen como la fracción pesada del petróleo, los cuales son solubles en tolueno e insolubles en heptano, basándose en el principio de que lo polar disuelve a lo polar y lo no polar disuelve a lo no polar. Los asfaltenos están constituidos de anillos aromáticos fusionados, enlazados a cadenas alquílicas ramificadas, cicloalcanos y compuestos heterocíclicos con átomos de N, S y O.<sup>1,2</sup> La presencia y formación de agregados asfálticos, provoca una serie de problemas en la extracción, procesamiento y el transporte del aceite. La deposición, adhesión y precipitación de asfaltenos en el yacimiento y en las tuberías donde se transporta, es decir en las líneas de flujo, separadores, bombas, tanques y otros equipos, causa grandes problemas, generando un aumento considerable en el costo de producción. Para mejorar el flujo de aceite, se buscan alternativas para la disolución de los asfaltenos con diferentes dispersantes, entre ellos los líquidos iónicos, con lo que se puede inhibir la formación de agregados asfálticos.<sup>3</sup> Los LI, han sido considerados como una nueva clase de disolventes que permiten hacer los procesos más verdes o ecológicos debido a sus propiedades físicas y químicas.

El aceite crudo es una mezcla compuesta de miles de hidrocarburos, lo que hace difícil su caracterización molecular. Esto ha llevado a proponer procedimientos alternativos para caracterizar de mejor manera estas mezclas. En esta mezcla, un papel importante lo establece la presencia de los asfaltenos. La deposición y precipitación de asfaltenos se lleva a cabo cuando la presión y temperatura en el yacimiento se modifican o cuando se introducen hidrocarburos ligeros u otros compuestos gaseosos, con lo que se desestabiliza la suspensión coloidal del aceite, resultando la formación de asfaltenos. Durante la extracción de petróleo, los asfaltenos pueden estar involucrados en la formación de una fase sólida, que genera el taponamiento del yacimiento en el pozo, dando lugar a problemas de

producción. Además, los asfaltenos pueden causar problemas en los procesos de refinación de petróleo crudo, depositándose en las líneas de transporte en las refinerías. Al formarse los agregados asfálticos, se obtiene un componente sólido que al precipitarse y depositarse en los yacimientos y en los ductos, causa enormes problemas que impactan en la producción de aceite, generando un costo económico muy alto.<sup>4</sup> Las características del Petróleo en México y las normas respecto a las emisiones permitidas de NO<sub>x</sub>, son discutidas en los Anexos I y II respectivamente.

## 1.2 Asfaltenos y resinas

Los asfaltenos representan la fracción más pesada y polar del aceite crudo. Su estructura molecular es variada y depende del aceite crudo del cual proviene y del tipo de yacimiento. La estructura molecular de los asfaltenos, está constituida por anillos aromáticos que contienen cadenas alquílicas de más de 30 átomos de carbono y además contiene átomos de azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O). Para ser considerado un modelo aceptable de asfaleno, este debe tener al menos cuatro o más anillos aromáticos fusionados, unidos por enlaces resonantes.<sup>5,6,7</sup> Cabe señalar que en la estructura de los asfaltenos, están presentes complejos de níquel (Ni) y vanadio (V) a través de estructuras porfirínicas, sin embargo, al tener una concentración muy pequeña del orden de ~0.03% de Ni o V en peso, estas estructuras no se consideran cuando se estudian las propiedades fisicoquímicas de los asfaltenos.

Una característica importante de los asfaltenos, es su aromaticidad, así como la relación de Carbono/Heteroátomo, es decir, la relación Carbono/Azufre (C/S), Carbono/Nitrógeno (C/N) y Carbono/Oxígeno (C/O) presente en su estructura. Hay una diferencia significativa de los asfaltenos precipitados, parcialmente en heptano, respecto a los parcialmente solubles en pentano, donde la relación Hidrogeno/Carbono (H/C) de los primeros es más bajo, lo que indica su alto grado de aromaticidad. Las relaciones C/N, C/O y C/S, son mayores en los asfaltenos precipitados en heptano, debido a la alta proporción de heteroátomos en esta fracción. En la Tabla 1.1 se muestra la composición elemental de varios asfaltenos,

así como su relación C/H, C/N, C/S y C/O, de acuerdo al agente precipitante considerado.

**Tabla 1.1** Composición de asfaltenos, considerando pentano y heptano como agentes precipitantes

Origen	Solvente	Composición en peso (%)					Relación atómica			
		C	H	N	O	S	C/H	C/N	C/O	C/S
Canadá	n-pentano	79.5	8.0	1.2	3.8	7.5	1.21	0.013	0.036	0.035
	n-heptano	78.4	7.6	1.4	4.6	8.0	1.16	0.015	0.044	0.038
Irán	n-pentano	83.4	7.5	1.4	2.3	5.0	1.07	0.014	0.021	0.022
	n-heptano	84.2	7.0	1.6	1.4	5.8	1.00	0.016	0.012	0.026
Iraq	n-pentano	81.7	7.9	0.8	1.1	8.5	1.16	0.008	0.010	0.039
	n-heptano	80.7	7.1	0.9	1.5	9.8	1.06	0.010	0.014	0.046
Kuwait	n-pentano	82.4	7.9	0.9	1.4	7.4	1.14	0.009	0.014	0.034
	n-heptano	82.0	7.3	1.0	1.9	7.8	1.07	0.010	0.017	0.036

Por otra parte, el peso molecular de los asfaltenos siempre ha estado inmerso en un gran dilema y normalmente se debe a la técnica experimental empleada para su medición, así como a las condiciones para su análisis, como el disolvente o la temperatura. Existen diferentes técnicas para determinar su peso molecular, dividiéndolos en métodos coligativos termodinámicos, métodos de separación y métodos espectroscópicos. Todas estas técnicas han inferido en valores de peso molecular para los asfaltenos con diferencia hasta un orden de magnitud. Es difícil determinar el peso molecular promedio de un asfalteno debido a la asociación que existe entre las moléculas individuales de estos componentes de aceite crudo, así como del agente precipitante en el sistema en el cual se mantiene disperso y estable. Así por ejemplo, en las micelas de asfaltenos, estos se aglomeran en forma de partículas ramificadas e incluso en soluciones diluidas, los asfaltenos tienden a disociarse.

El fenómeno de formación y depositación de asfaltenos como una fase líquido-sólido se debe a los cambios de presión, temperatura y composición química. Así, la precipitación de asfaltenos en yacimientos, pozos y tuberías genera depósitos



sólidos indeseables que obstruyen el flujo del aceite de manera parcial o total, afectando el aseguramiento de flujo y como consecuencia, los costos de remediación, pérdida o disminución de la producción de aceite aumentan exponencialmente, razón por la cual, cualquier esfuerzo que se lleve a cabo para entender de mejor manera el fenómeno de precipitación y deposición de asfaltenos, resulta de gran utilidad.

Por otra parte, las resinas que están asociadas a los asfaltenos, son estructuras conformadas por una cabeza polar en un extremo y en el otro por una cadena alifática. Estas pueden actuar como estabilizadores en la dispersión de partículas de asfaltenos y tienden a convertirse en asfaltenos por oxidación. Las resinas puras son líquidos pesados o sólidos pegajosos tan volátiles como los hidrocarburos de su mismo tamaño y se consideran como fracciones orgánicas solubles del petróleo.

### 1.3 Líquidos iónicos

Recientemente, los LI han sido utilizados en la industria petrolera, como dispersantes y para controlar el tamaño de los agregados de asfalteno.<sup>8,9</sup> En este trabajo de tesis hemos considerado LI derivados de bromuros y boronatos de imidazolio, para estudiar la solubilidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante la interacción asfalteno-LI. En este caso, para los modelos de asfalteno, se tomaron como base las estructuras de anillos aromáticos fusionados reportadas por B. Schuler et al *J. Am. Chem. Soc.* **2015** y para los LI se consideraron algunos modelos reportados M. Bookherissa et al *Energy Fuels* **2009**.

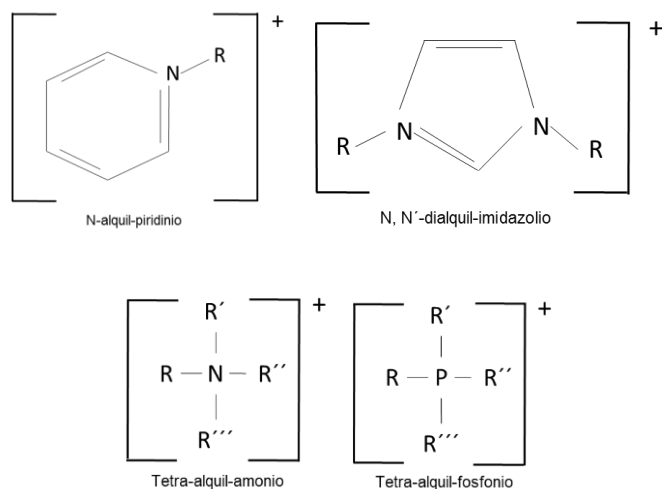
Un dispersante, anfifilo o disolvente debe tener cierta afinidad por la especie a dispersar o disolver. Para el caso concreto de los asfaltenos, el o los dispersantes a considerar deben tener una afinidad por estos componentes del petróleo y deben absorberse en la superficie de agregados asfalténicos y crear un enlace con el grupo polar de las moléculas de asfalteno. La capacidad de dispersión de los anfifilos se explica en términos de la energía de solvatación, donde la cantidad de dispersante debe ser comparable con la cantidad de soluto o asfalteno presente en el aceite. La energía de estabilización se define por la energía de interacción entre el asfalteno y el dispersante.

Por las características fisicoquímicas de los LI, estos se definen como sales inorgánicas sólidas con baja presión de vapor, presentando una buena capacidad de dispersión o solubilidad en un ambiente polar y no polar, por tener propiedades tanto electro-donador y electro-aceptor. Además los LI, presentan características químicas importantes y están compuestos por un anión de carácter inorgánico y por catión de carácter orgánico, con lo que se tiene una estructura neutra y muy polar. El anión puede ser un halógeno o un complejo inorgánico cargado negativamente y el catión, un derivado alquílico con anillo aromático, pirrólico o bencénico, con un heteroátomo de N y S. La parte apolar o no polar tiene afinidad por la parte apolar de los asfaltenos y la parte polar tiene afinidad por la parte polar de los asfaltenos. La parte polar se denomina hidrofílica, mientras que la parte no polar es hidrofóbica. Los dispersantes, como los líquidos iónicos, tienen afinidad por los asfaltenos, debido a que estos presentan una parte polar y una parte poco polar o no polar en su estructura. Los LI tienen puntos de fusión no mayores a 100°C y presentan una buena estabilidad química y térmica, baja volatilidad, alta conductividad, alta polaridad y pueden ser reutilizados. Otra característica de los LI es que la parte aniónica y la parte catiónica se pueden diseñar a modo de obtener un resultado tal que sea apropiado para las necesidades específicas de cada sistema molecular a analizar, razón por la cual, los LI son conocidos como solventes de diseño.<sup>10</sup>

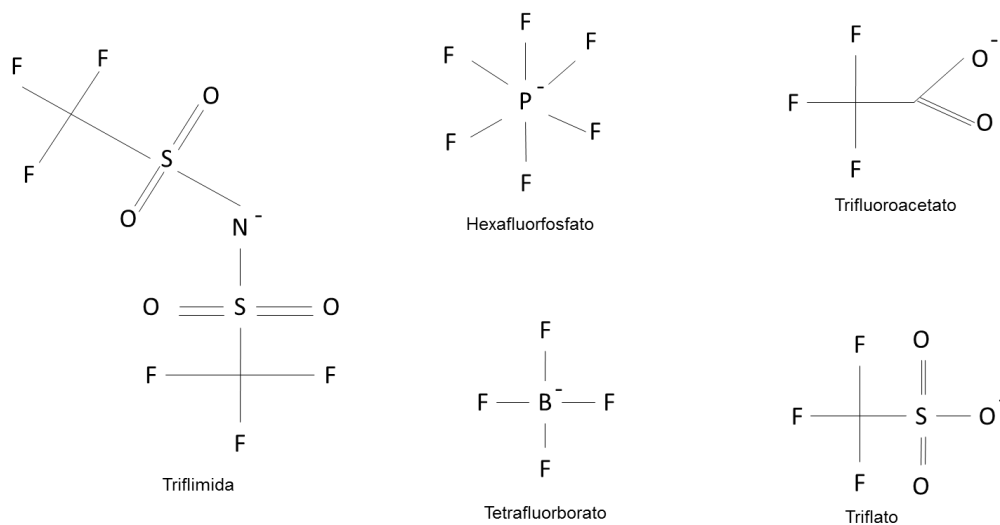
Por otra parte es posible diseñar LI no tóxicos y biodegradables mediante una adecuada selección del catión y el anión. No obstante la cantidad de datos generados experimentalmente para LI, se siguen estudiando, para obtener solventes verdes con nula toxicidad ya que estos compuestos son solventes que se usan a temperatura ambiente y están expuestos al contacto directo. Es importante resaltar que se han realizado diferentes ensayos y estudios para determinar la toxicidad y la biodegradabilidad de los LI, donde se muestra que algunos de estos LI pueden ser poco tóxicos, inofensivos y biodegradables, sin embargo, algunos LI son irritantes y tienen una toxicidad comparable a los disolventes orgánicos convencionales.

Los LI se pueden clasificar con base a la estructura del catión.<sup>11</sup> Las estructuras de los cationes y aniones se muestran en las Figuras 1.1 y 1.2

- Cationes heterocíclicos de cinco miembros
- Cationes heterocíclicos de seis miembros y benzo-condensados
- Cationes con base amonio, fosfonio y sulfonio
- Cationes imidazolio funcionalizados
- Cationes quirales



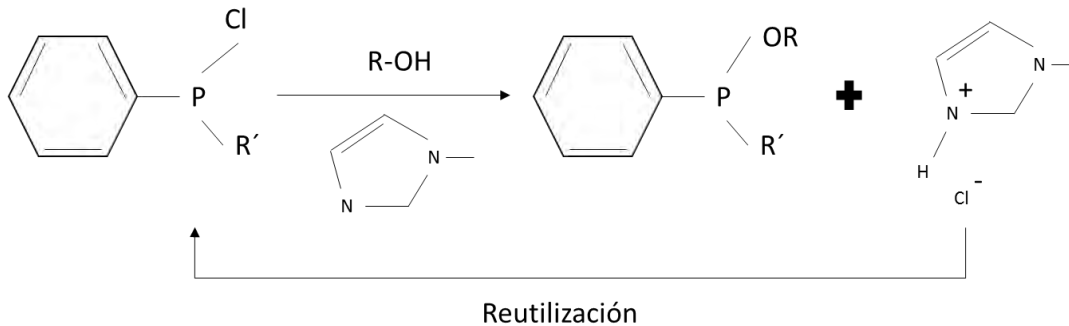
**Figura 1.1** Cationes presentes en los líquidos iónicos



**Figura 1.2** Aniones presentes en los líquidos iónicos

No obstante, a lo expuesto anteriormente sobre la toxicidad de los LI, existe un proceso industrial desarrollado por la compañía alemana BASF para la obtención de LI a base de alcoxifenilfosfinas, el cual es un proceso bastante limpio y no tóxico.

El proceso Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids (BASIL)<sup>12</sup>, es el ejemplo más importante de un proceso limpio en cuanto a líquidos iónicos se refiere. La Figura 1.3 muestra la reacción química por la cual se lleva a cabo este proceso.



**Figura 1.3** Mecanismo de reacción de proceso BASIL

## 1.4 Control de la depositación de asfaltenos aplicando un potencial de corriente directa

El estudio sobre la depositación de los asfaltenos es muy complejo y existen diferentes modelos que describen su comportamiento, entre ellos un modelo coloidal.

La caracterización fisicoquímica del petróleo se lleva a cabo mediante un análisis químico de componentes saturados, asfaltenos, resinas y aromáticos, conocido como SARA. Los asfaltenos y las resinas son los componentes más polares del petróleo. A partir del análisis SARA se puede calcular el índice de inestabilidad coloidal.<sup>13</sup> La depositación y precipitación de los asfaltenos mediante un estudio con un modelo coloidal se puede realizar con diversas técnicas. Una de ellas es la aplicación de potencial de carga de corriente directa (DC) en la superficie de forma estabilizada y no estabilizada, la cual permite monitorear el control de la velocidad de depositación de asfaltenos en líneas de flujo. Dicha depositación depende de la carga de potencial eléctrico aplicada, así como de la carga presente en el asfalteno. La aplicación de un potencial DC causa una rápida y excesiva precipitación de asfaltenos.

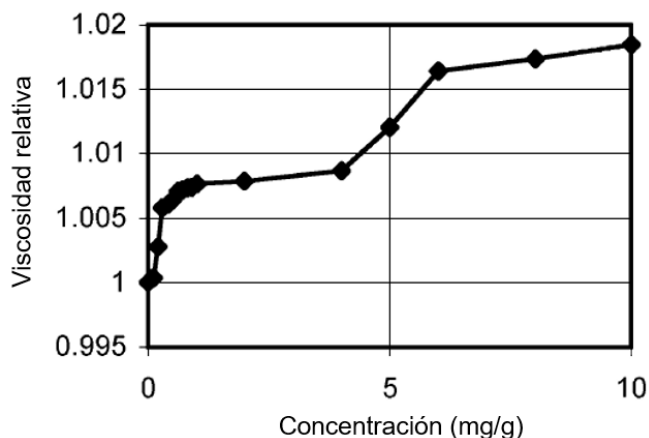
## 1.5 Micelas y coacervados de asfaltenos en un disolvente puro

Otro modelo con el que se puede estudiar la precipitación de los asfaltenos, es el de micelas, donde la concentración micelar crítica (CMC) y el punto de coacervación de micelas (MCP) son datos importantes que se pueden obtener por viscosimetría. Una micela, es un conjunto reversible de moléculas de tensoactivos o surfactantes que se ensamblan juntos en una disolución. Este fenómeno se produce sólo cuando la concentración del tensoactivo o surfactante es superior a la CMC. La concentración micelar crítica, es la concentración mínima de surfactante a partir de la cual se forman micelas espontáneamente en una disolución. El punto de coacervación de micelas o autoasociación de micelas de asfaltenos, se debe al incremento de la CMC en un medio aromático polar.<sup>14</sup> Cuando las micelas forman una disolución se comportan como un medio microheterogéneo. Algunos puntos importantes de la CMC en la formación de micelas son:

- i) Afecta poco la presión y la temperatura
- ii) Disminuye conforme aumenta la cadena hidrocarbonada del grupo apolar
- iii) La formación de micelas reduce la conductividad eléctrica

Partiendo de micelas en disolución en un disolvente apropiado (aromático polar), se puede alcanzar un incremento en la CMC y la separación en una nueva fase, una pobre y otra rica en concentración de micelas. La fase rica en un estado disperso hace que aparezcan gotas del líquido amorfo denominado coacervados. En este caso, los asfaltenos pueden alcanzar en promedio un diámetro molecular de 5 nm, mientras que la distribución del tamaño de micelas de asfaltenos puede tener un tamaño de 25 nm y los coacervados micelares pueden tener tamaños mayores de 25 nm. La tensión superficial de disolventes que contienen asfalto disminuye con la adición de una mayor concentración de asfaltenos, la cual se mantiene constante después de alcanzar la CMC, como lo establecen P. Slamet et al. *Chemical Engineering Science* **2001**. La disminución de la CMC de asfaltenos en disolución con tolueno se modifica con la temperatura, el cual aumenta en un intervalo de temperaturas de 20°C - 150°C.

La técnica de viscosimetría desarrollada por Escobedo y Mansoori <sup>15</sup> se utiliza para la formación de micelas y coacervados de asfaltenos en disolventes polares. En este caso, el disolvente es el 1-metil naftaleno, con el que se observa una tendencia de las variaciones de viscosidad relativa con el aumento de la concentración de asfaltenos, como se muestra en la Figura 1.4, donde los puntos de inflexión corresponden a la CMC y MCP.



**Figura 1.4** Efecto de la concentración en la viscosidad relativa a 90°C

## 1.6 Solubilidad

La solubilidad es la capacidad que presenta una sustancia para disolverse en otra. La sustancia disuelta se denomina soluto y la sustancia donde se disuelve se conoce como disolvente. Comúnmente la solubilidad se define como la concentración de un soluto en un solvente a condiciones de equilibrio a una temperatura y presión específica.<sup>16</sup> Las fuerzas de interacción entre disolvente y soluto conducen al viejo principio de "quién disuelve a quién" y, esto tiene que ver con las características químicas del soluto y el solvente. En muchos casos, la presencia de grupos funcionales similares en las moléculas soluto-solvente, es suficiente. Cuando existe una similitud química, la disolución de los dos componentes soluto-solvente tendrá normalmente una estructura similar a la de los materiales puros, (e.g, mezcla alcohol-agua).

Sin embargo, en lugar de la regla de "quién disuelve a quién", son las interacciones intermoleculares entre las moléculas del solvente y del soluto las que determinan la

solubilidad mutua. Un compuesto *A* se disuelve en un solvente *B* sólo cuando las fuerzas intermoleculares de atracción  $K_{AA}$  y  $K_{BB}$  para los compuestos puros son mayores a las fuerzas  $K_{AB}$  en disolución. La suma de las fuerzas de interacción entre las moléculas de solvente y soluto están relacionadas con la polaridad de *A* y *B*. Así, por ejemplo, compuestos con grandes interacciones  $A.....A$  o  $B.....B$ , respectivamente, se conocen como compuestos polares, mientras que aquellos con pequeñas interacciones se les conocen como compuestos no polares. Se pueden distinguir cuatro casos que permiten una predicción cualitativa de la solubilidad. Una verificación experimental de estas consideraciones simples se da a través de los datos de disolución como se muestra en la Tabla 1. 2.

**Tabla 1.2** Relación entre solubilidad y polaridad

Soluto <i>A</i>	Soluto <i>B</i>	Interacción			Solubilidad de <i>A</i> en <i>B</i>
		$A.....A$	$B.....B$	$A.....B$	
No polar	No polar	Débil	Débil	Débil	Puede ser alta
No polar	Polar	Débil	Fuerte	Débil	Probablemente baja
Polar	No polar	Fuerte	Débil	Débil	Probablemente baja
Polar	Polar	Fuerte	Fuerte	Fuerte	Puede ser alta

Experimentalmente, para que se tenga una buena solubilidad del soluto en el solvente se deben tomar en cuenta diversos factores como son la polaridad, temperatura, número de coordinación, así como el efecto que causan las diferentes fuerzas en la interacción del soluto-solvente.

Teóricamente, mediante cálculos de dinámica molecular, se deben considerar algunos parámetros, entre ellos, el parámetro de solubilidad de Flory-Huggins (F-H).<sup>17</sup> Para la interacción asfalteno-LI, se determinó el parámetro F-H con cálculos de dinámica molecular haciendo una mezcla. El parámetro F-H se reporta en el Anexo IV. Si bien este parámetro es para la disolución de polímeros, también se puede aplicar para diferentes sistemas químicos, como la disolución de asfaltenos por medio de diferentes tipos de solventes.

## 1.7 Efecto solvente

Los disolventes, dispersantes o anfifilos, tienen un efecto en la solubilidad, estabilidad y en la velocidad de reacción. Diferentes disolventes pueden afectar la constante de equilibrio de una reacción por estabilización diferencial del reactante o el producto. El equilibrio se desplaza en la dirección de la sustancia que es estabilizada preferentemente. La estabilización del reactante o producto puede darse a través de cualquiera de las interacciones no covalentes con el disolvente, tales como el enlace por puente de hidrógeno, y las diferentes fuerzas de interacción, dipolo-dipolo, ion-dipolo, dipolo-dipolo inducido. El efecto del solvente está relacionado con la acidez, la basicidad y también con la constante dieléctrica  $\xi$  y la capacidad de solvatación. Cambios o diferencias en la capacidad de solvatación o en la constante dieléctrica influyen de manera importante en la estabilidad del sistema en estudio. No obstante, la cantidad de información sobre el efecto solvente aún se sigue estudiando con el fin de encontrar nuevos solventes que ayuden a disolver o dispersar agregados asfálticos, entre ellos los LI, que pueden inhibir la formación de agregados asfálticos.<sup>18,19</sup>

Así, para fines prácticos, en este trabajo de tesis hemos considerado diferentes solventes a base de LI, para estudiar las interacciones asfalteno-LI con lo que esperamos poder entender la solubilidad de asfaltenos en diferentes LI, tomando en cuenta la constante dieléctrica  $\xi$  de algunos solventes que se muestran en la Tabla 1.3, entre estos, agua, tolueno, benceno, acetonitrilo, etc.

**Tabla 1.3** Constante dieléctrica de algunos solventes más utilizados.

<b>Solvente</b>	<b>Constante dieléctrica <math>\xi</math></b>
Agua	78.3553
Acetonitrilo	35.688
Benceno	2.2706
Etanol	24.852
Tolueno	2.3741
n-hexano	1.8819



## Capítulo 2. Objetivo e hipótesis de trabajo

### 2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de inhibición de depositación y precipitación de asfaltenos con diferentes líquidos iónicos, así como el efecto solvente en la interacción asfalteno-líquido iónico, a través de metodologías de simulación y modelación molecular.

### 2.2 Objetivos particulares

Para alcanzar el objetivo general, se parte de la:

- Construcción de los modelos de asfaltenos y LI con metodologías de simulación molecular.
- Construcción de los modelos de interacción con metodologías de simulación molecular.
- Construcción de los diferentes modelos de asfaltenos a partir de diferentes núcleos aromáticos fusionados.
- Construcción de los diferentes modelos de LI derivados del anillo imidazolínico.
- Optimizar diferentes modelos de asfaltenos.
- Optimizar diferentes modelos de líquidos iónicos.

Después de la optimización de los sistemas estudiados, se obtiene la energía total del sistema, así como diferentes índices de reactividad, tales como, las energías de los orbitales HOMO y LUMO, separación electrónica HOMO-LUMO, la forma de los OM, el análisis de población de Mulliken y el orden de enlace de Mayer, que nos permiten conocer la reactividad de los asfaltenos y LI y de esta manera entender cómo se lleva a cabo el proceso de inhibición de la formación de agregados asfálténicos.

## **2.3 Hipótesis de trabajo**

Los asfaltenos son compuestos muy estables debido a su carácter aromático y su estructura de resonancia, que al formar agregados moleculares se vuelven más estables y se pueden adherir a las superficies metálicas de las tuberías, obstruyendo el transporte del fluido, razón por la cual es necesario el uso de dispersantes, disolventes o anfifilos que ayuden a inhibir la formación de agregados asfálticos. Se ha observado que algunos líquidos iónicos son una alternativa adecuada para evitar la formación de agregados asfálticos.

## Capítulo 3. Metodología computacional

En este capítulo se describe la construcción de los modelos de asfaltenos y de los líquidos iónicos, así como la metodología computacional para la optimización de los sistemas químicos estudiados en este trabajo de tesis. El número inicial de modelos de asfaltenos fue de 16. Para fines prácticos en este trabajo se consideraron 6 modelos, algunos con heteroátomos de N y S, y 3 diferentes tipos de líquidos iónicos. Los líquidos iónicos considerados son el bromuro de 1-propil ácido borónico-3-alkil imidazolio, el bromuro 1-propenil-3-alkil imidazolio y el bromuro 1-butil-3-alkil imidazolio. En cada uno de los LI, se incrementó la cadena alquílica desde 2 hasta 8 carbonos, para entender el efecto de la cadena alquílica en el proceso de solvatación de asfaltenos por los líquidos iónicos.

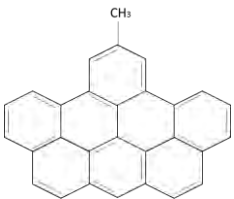
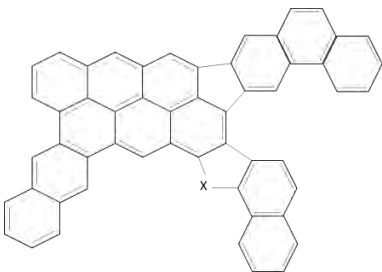
En este trabajo se estudió la estructura electrónica de algunos modelos de asfaltenos y líquidos iónicos, así como la interacción entre ellos para tratar de entender el proceso de disolución de los asfaltenos, que es un problema importante en la industria petrolera. El estudio se realizó con metodologías de simulación molecular y teoría de funcionales de la densidad (TFD), mediante la optimización de geometría de los sistemas químicos involucrados, haciendo uso del código computacional DMol<sup>3</sup> de Materials Studio (MS), de la compañía BIOVIA.<sup>20</sup> Como se estableció anteriormente, los modelos de asfaltenos y los líquidos iónicos estudiados en este trabajo de tesis, ya se han reportado de manera experimental en la literatura. En este trabajo, estudiamos las propiedades fisicoquímicas de los modelos de asfaltenos y líquidos iónicos de manera aislada, así como la interacción entre ellos, con lo que podemos entender la posible solubilidad de asfaltenos en diferentes LI. Para mejorar la solubilidad de los asfaltenos en los LI, se consideró el efecto solvente.

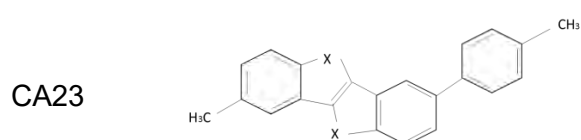
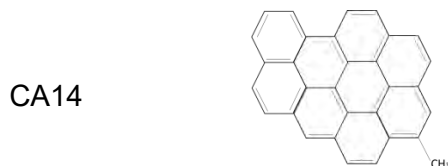
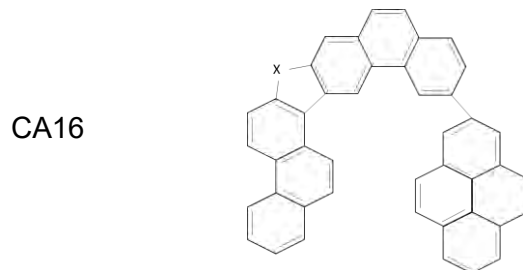
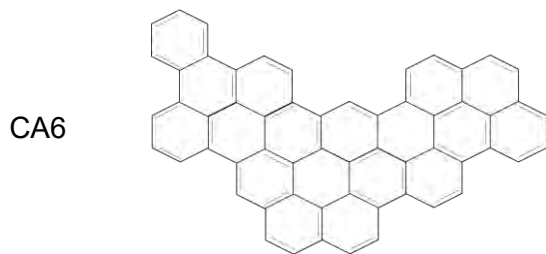
Los conceptos generales de la metodología teórica, así como de la teoría de funcionales de la densidad se encuentran descritos en el Anexo III.

### 3.1 Construcción y optimización de los sistemas estudiados

Para la construcción de los modelos se usó la opción *built* del visualizador del programa Materials Studio, tomando en cuenta la base de datos con la que cuenta este código computacional. Para la interacción asfalteno-LI se construyeron y optimizaron los modelos con el *amorphous cell*, con dinámica molecular. Para la optimización de geometría de los sistemas estudiados, asfaltenos y líquidos iónicos, así como la interacción entre ellos, aplicando teoría de funcionales de la densidad, se utilizó el funcional de aproximación gradiente generalizado (GGA), Perdew-Wang 91 (PW91), considerando todos los electrones y un conjunto de funciones numéricas de base doblemente polarizada (DNP). Una vez alcanzada la convergencia total del proceso de optimización, se determinaron los diferentes índices de reactividad para entender la inhibición de agregación asfáltica. Para fines prácticos en esta tesis sólo se tomaron en cuenta 6 modelos de asfaltenos, cuyas estructuras se muestran en la Tabla 3.1, mientras que las estructuras de los LI considerados se describen en la Tabla 3.2

Tabla 3.1 Modelos de asfaltenos reportados en la literatura

Modelo propuesto	Estructura	Modelo propuesto	Estructura
CA1		CA15	



**Tabla 3.2** Modelos de líquidos iónicos reportados en la literatura

Modelo	Estructura
[ILC] Bromuro 1-propil ácido borónico-3-alquil imidazolio	<p>Br-</p>
[ILCA] Bromuro 1-propenil-3-alquil imidazolio	<p>Br-</p>
[BMIM] [Br <sup>-</sup> ] Bromuro 1-butil-3-alquil imidazolio	<p>Br-</p>

El proceso de optimización de geometría de los sistemas químicos considerados, consiste en encontrar puntos estacionarios de mínima energía, cuya primera

derivada de la función de onda sea igual a cero, lo que indica que se ha alcanzado una estructura de mínima energía en equilibrio y estable. Para garantizar que se ha encontrado una estructura de mínima energía y estable, se determinan los modos normales de vibración, donde la segunda derivada de la función debe ser mayor a cero, y las frecuencias de vibración son reales con signo positivo, de lo contrario, si la segunda derivada es menor a cero entonces las frecuencias son imaginarias y tienen un valor negativo. Estas frecuencias son características de los estados de transición. La optimización de la geometría permite obtener la energía total del sistema, la energía del orbital más alto ocupado, HOMO, la energía del orbital más bajo desocupado, LUMO y el gap electrónico o separación electrónica  $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ , así como la optimización de geometría de los sistemas estudiados, la energía total del sistema, las energías orbitales HOMO y LUMO y las cargas de los átomos mediante un análisis de población de Mulliken.

Para los cálculos de estructura electrónica, en los modelos de asfaltenos se consideró una carga igual a cero, debido a que estos modelos son neutros, por lo que la aproximación es de capa cerrada, mientras que en los líquidos iónicos, tanto el anión como el catión, presentan una carga positiva y negativa respectivamente, por lo que la aproximación es de capa abierta, aunque el sistema completo del líquido iónico es neutro.

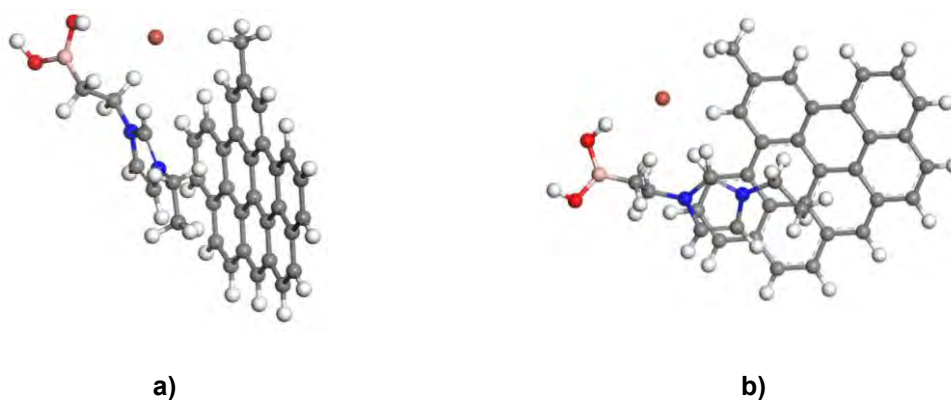
Por otra parte, para la interacción asfalto-LI, se consideraron 6 modelos de asfaltenos y 3 modelos de LI descritos anteriormente, donde la cadena alquílica de los LI se fue incrementando de un átomo de carbono (grupo  $-\text{CH}_3$ ), hasta 8 átomos de carbono (grupo  $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ). Experimentalmente, se sabe que la síntesis de LI se lleva a cabo preferentemente con cadenas alquílicas pares, es decir, con cadenas alquílicas -etil, -butil, -hexil, -octil, etc.

Como resultado de la interacción de asfaltenos-LI se obtuvieron 51 combinaciones, 21 corresponden al Bloque 1, con núcleos aromáticos sólo con C y H, y los 30 restantes corresponden al Bloque 2, con núcleos aromáticos con C y H y un heteroátomo de N y S, como se muestra en la Tabla 3.3

**Tabla 3.3** Modelos de interacción asfalteno-LI, propuestos en este trabajo de tesis

Modelo		Modelo	
Bloque 1	Bloque 2	Bloque 1	Bloque 2
CA1&ILC1	CA15-N&ILC1	CA14&ILC1A	CA16-S&BMIM Br C2
CA1&ILC2	CA15-N&ILC2	CA14&ILC2A	CA16-S&BMIM Br C4
CA1&ILC4	CA15-N&ILC4	CA14&ILC4A	CA16-S&BMIM Br C6
CA1&ILC6	CA15-N&ILC6	CA14&ILC6A	CA16-S&BMIM Br C8
CA1&ILC8	CA15-N&ILC8	CA14&ILC8A	CA23-N&ILC1A
CA1&ILC10	CA15-S&ILC1		CA23-N&ILC2A
CA6&ILC1A	CA15-S&ILC2		CA23-N&ILC4A
CA6&ILC2A	CA15-S&ILC4		CA23-N&ILC6A
CA6&ILC4A	CA15-S&ILC6		CA23-N&ILC8A
CA6&ILC6A	CA15-S&ILC8		CA23-S&ILC1A
CA6&ILC8A	CA16-N&BMIM Br C1		CA23-S&ILC2A
CA14&ILC1	CA16-N&BMIM Br C2		CA23-S&ILC4A
CA14&ILC2	CA16-N&BMIM Br C4		CA23-S&ILC6A
CA14&ILC4	CA16-N&BMIM Br C6		CA23-S&ILC8A
CA14&ILC6	CA16-N&BMIM Br C8		
CA14&ILC8	CA16-S&BMIM Br C1		

Para fines prácticos, la Figura 3.1 muestra un ejemplo del tipo de interacción asfalteno-LI, sobre lo que se discutirá en este trabajo de tesis.



**Figura 3.1** Interacción asfalteno-LI; **a)** vista lateral; **b)** vista frontal de interacción, sin optimizar, entre el modelo de asfalteno CA1, del Bloque 1 y el modelo de LI, ILC2

## 3.2 Efecto solvente en la interacción asfalteno-LI

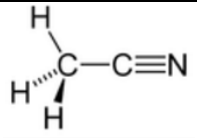
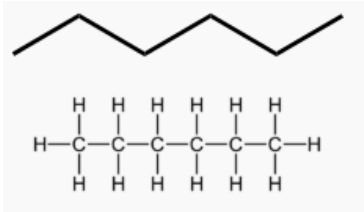
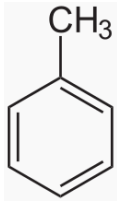
Una vez optimizadas las estructuras de las interacciones entre los asfaltenos y los LI, de acuerdo a lo establecido en la sección anterior, se hizo el estudio de efecto solvente para incrementar la solubilidad de los asfaltenos con los LI. Para ello, se consideraron solventes con diferente polaridad, tomando en cuenta su constante dieléctrica  $\xi$ . Los solventes de mayor a menor polaridad considerados en este trabajo de tesis son acetonitrilo, tolueno y hexano, cuya estructura y constante dieléctrica  $\xi$  se muestran en la Tabla 3.4

Se consideró tolueno y hexano, debido a que operacionalmente se sabe que los asfaltenos son insolubles en pentano, hexano y heptano, pero son solubles en tolueno. Mientras que el acetonitrilo fue considerado debido a que es un solvente aprótico y que puede tener un efecto en las interacciones asfalteno-LI, modificando la solubilidad de los asfaltenos.

La metodología para la optimización de la interacción asfalteno-LI con efecto solvente es similar a la descrita en la sección anterior, sólo que en este caso se considera la constante dieléctrica  $\xi$  del solvente seleccionado, que está implícita en la base de datos del código computacional DMol<sup>3</sup> del MS. En caso de que la constante dieléctrica  $\xi$  del solvente considerado no se encuentre en la base de datos del código computacional DMol<sup>3</sup> del MS, se puede adicionar manualmente.



**Tabla 3.4** Estructuras y constante dieléctrica de los solventes considerados en este trabajo de tesis

Solvente	Fórmula química	Estructura	Constante dieléctrica $\epsilon$
Acetonitrilo	$CH_3 \equiv N$		35.688
n-Hexano	$C_6H_{14}$		1.8819
Tolueno	$C_6H_5 - CH_3$		2.3741

## Capítulo 4. Resultados y discusión

En esta sección, se presentan y discuten los resultados de estructura electrónica aplicando TFD, mediante la optimización de geometrías de los sistemas estudiados de asfaltenos y LI, con lo que se obtiene la energía total, los diferentes índices de reactividad a través de las energías de los orbitales HOMO y LUMO, la separación electrónica  $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ , las propiedades electrónicas y la energía de interacción  $\Delta E$  entre los asfaltenos y los LI en fase gas y con efecto solvente. Los resultados de la dinámica molecular, aunque no se discuten de manera amplia, sí se presentan en el Anexo IV y se discuten brevemente.

Los índices de reactividad obtenidos con los cálculos de estructura electrónica, nos ayudan a entender si el proceso de interacción entre los asfaltenos y los LI es viable o no termodinámicamente, conociendo la  $\Delta E$  de reacción. Si consideramos solo la energía total de cada uno de los sistemas estudiados, o la entalpía de la reacción  $\Delta H$  y mejor aún la energía libre de Gibbs  $\Delta G$ , la termodinámica de los sistemas estudiados nos dirá si la interacción se favorece o no. En este trabajo, solo hemos considerado la energía de interacción  $\Delta E$  entre los asfaltenos y los LI en fase gas y con efecto solvente.

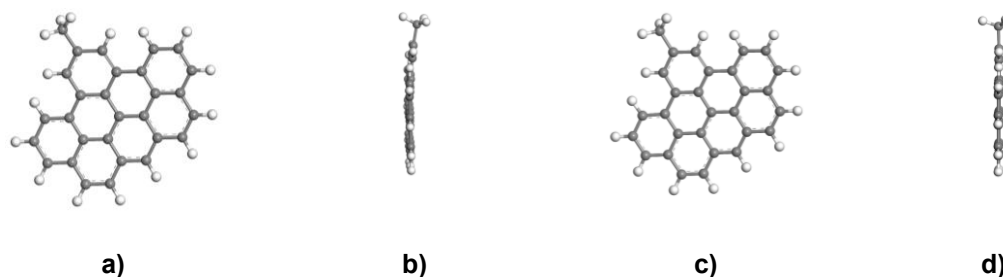
### 4.1 Estructuras optimizadas de asfaltenos en fase gas

En esta sección se describirá la optimización de geometría en fase gas de los modelos de asfaltenos, que para fines prácticos los hemos dividido en Bloque 1 y Bloque 2, de acuerdo a la Tabla 3.1 Después de diferentes ciclos de auto-consistencia durante el proceso de optimización de geometría, se alcanza una estructura en equilibrio de mínima energía.

#### 4.1.1 Estructuras optimizadas de asfaltenos del Bloque 1 en fase gas

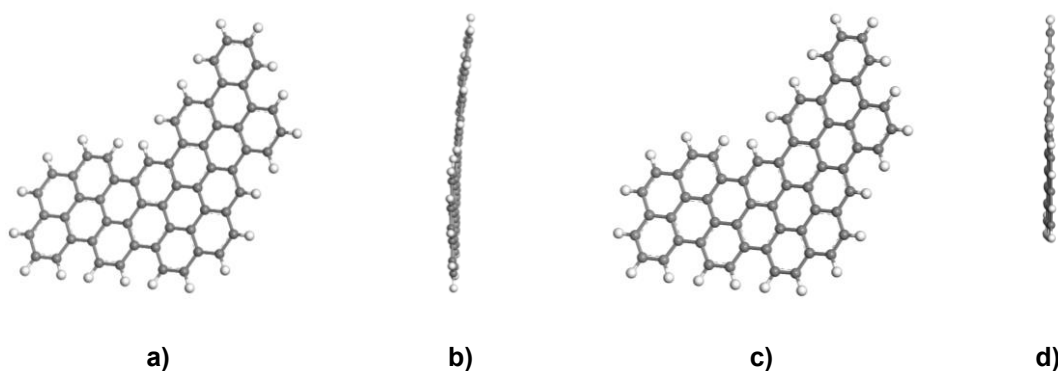
En esta sección se describirán las estructuras de los modelos de asfaltenos del Bloque 1 antes y después de la optimización de geometría en fase gas. Así, el modelo de asfaltano CA1 que se muestra en la Figura 4.1, contiene 45 átomos en total, 26 átomos de C y 19 átomos de H, donde al inicio el modelo CA1 presenta

una estructura ligeramente cóncava en la parte donde está el sustituyente el grupo metilo,  $-CH_3$  (Figura 4.1b). Después de la optimización de geometría presenta una estructura completamente plana (Figura 4.1d), debido a los dobles enlaces y enlaces resonantes, presentes en esta estructura de asfalteno. Esta estructura es muy reactiva, de acuerdo a su separación electrónica,  $\Delta_{HOMO-LUMO}$  de 2.50 eV (Tabla 4.4)



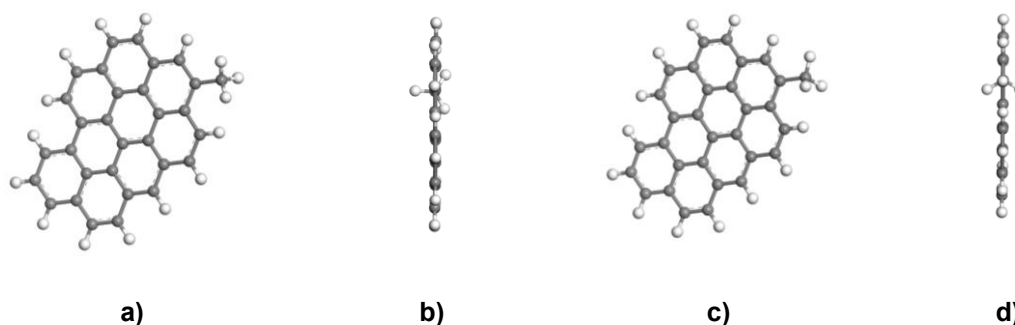
**Figura 4.1** Estructura del Modelo CA1: **a)** vista frontal antes de la optimización de geometría; **b)** vista lateral antes de la optimización de geometría; **c)** vista frontal después de la optimización de geometría; **d)** vista lateral después de la optimización de geometría

El modelo de asfalteno CA6, que se muestra la Figura 4.2 contiene un total de 55 átomos, 35 átomos de C y 20 átomos de H. De manera similar al caso anterior, al inicio el modelo presenta cierta concavidad (Figura 4.2b), pero después de la optimización de geometría presenta una estructura completamente plana (Figura 4.2d) como consecuencia de los dobles enlaces y enlaces resonantes de los núcleos aromáticos presentes en esta estructura. Como en el caso anterior, esta estructura de asfalteno es muy reactiva, de acuerdo a su separación electrónica,  $\Delta_{HOMO-LUMO}$  de 1.46 eV (Tabla 4.4)



**Figura 4.2** Estructura del Modelo CA6: **a)** vista frontal antes de la optimización de geometría; **b)** vista lateral antes de la optimización de geometría; **c)** vista frontal después de la optimización de geometría; **d)** vista lateral después de la optimización de geometría

El modelo de asfalteno CA14, que se presenta en la Figura 4.3 contiene un total de 47 átomos, 31 átomos de C y 16 átomos de H, De igual manera que en los casos anteriores, al inicio el modelo presenta cierta concavidad sobre todo en la región donde está enlazado al núcleo aromático el grupo metilo  $-CH_3$  (Figura 4.3b), y después de la optimización de geometría presenta una estructura completamente plana (Figura 4.3d), como consecuencia de los dobles enlaces y enlaces resonantes de los núcleos aromáticos presentes en esta estructura. Esta estructura de asfaltenos, también es muy reactiva, de acuerdo a su separación electrónica,  $\Delta_{HOMO-LUMO}$  de 2.15 eV (Tabla 4.4)



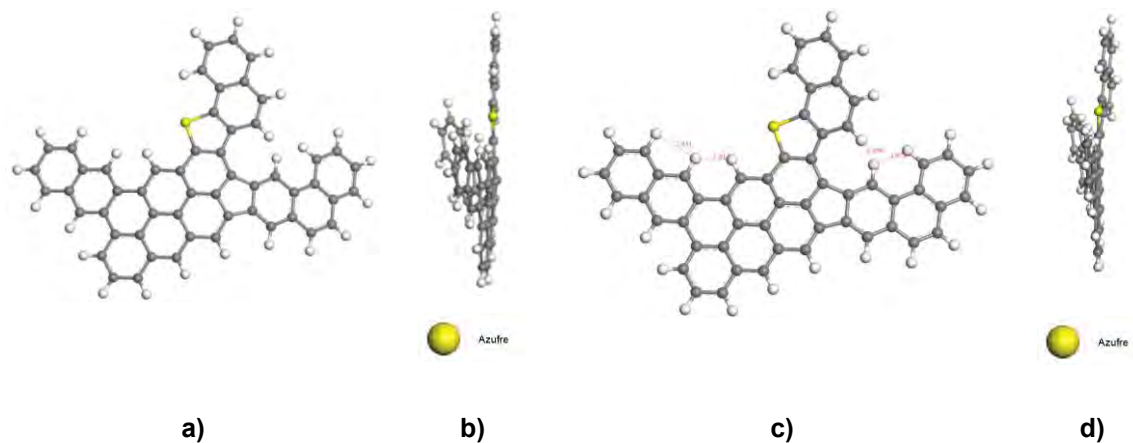
**Figura 4.3** Estructura del Modelo CA14: **a)** vista frontal antes de la optimización de geometría; **b)** vista lateral antes de la optimización de geometría; **c)** vista frontal después de la optimización de geometría; **d)** vista lateral después de la optimización de geometría

#### 4.1.2 Estructuras optimizadas de asfaltenos del Bloque 2 en fase gas

En esta sección se describirán las estructuras de los modelos de asfaltenos del Bloque 2 antes y después de la optimización de geometría en fase gas. La diferencia entre estos modelos de asfaltenos con los de Bloque 1 se debe a que los modelos de asfaltenos del Bloque 2, presentan en su estructura heteroátomos de N y S. Este tipo de asfaltenos, para fines prácticos, pueden ser considerados como fragmentos de estructuras de resinas. Esto es de suma importancia, debido a que las resinas forman parte de la estructura de los asfaltenos y a condiciones de yacimiento o de pozo, las resinas actúan como un disolvente natural de los asfaltenos.

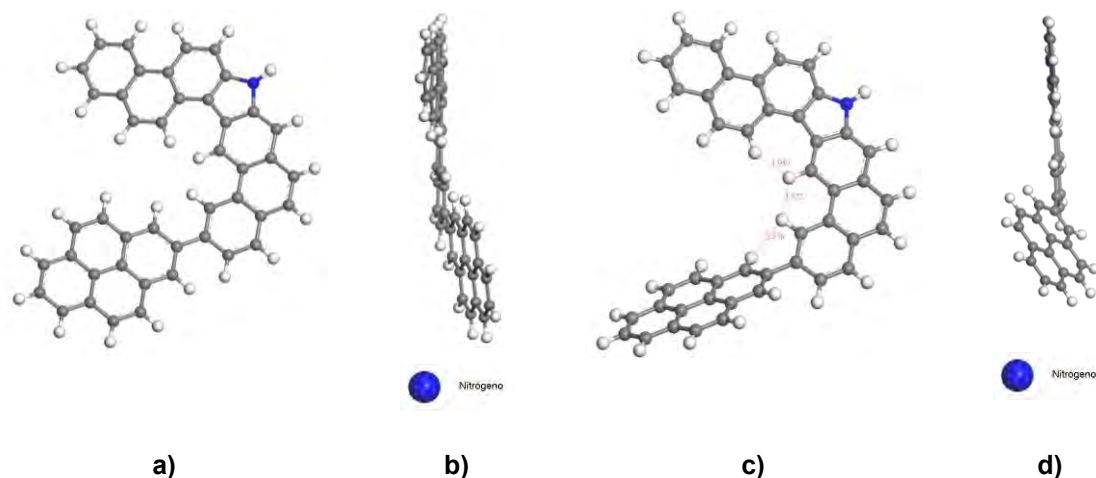


y enlaces resonantes presentes en esta estructura de asfalteno. En la región donde se encuentra el anillo de cinco átomos de C y el heterociclo con S, se estabilizan los anillos de seis miembros, debido a la formación de puentes de H a una distancia de enlace de 1.914 Å para el anillo de seis átomos de C y de 1.896 Å y 1.976 Å para los anillos de ocho y seis átomos de C, respectivamente, Figura 4.5c



**Figura 4.5** Estructura del Modelo CA15-S: **a)** vista frontal antes de la optimización de geometría; **b)** vista lateral antes de la optimización de geometría; **c)** vista frontal después de la optimización de geometría; **d)** vista lateral después de la optimización de geometría

La Figura 4.6 muestra el modelo de asfalteno CA16-N que contiene 70 átomos en total, 44 átomos de C, 1 átomo de N y 25 átomos de H, donde al inicio el modelo CA16-N, presenta una estructura ligeramente cóncava en la región donde se encuentra el fenantreno que conecta el núcleo aromático del pireno con el núcleo aromático del heteroátomo de N (Figura 4.6b). Después de la optimización de geometría, este asfalteno presenta una estructura plana (Figura 4.6d), como consecuencia de los dobles enlaces y enlaces resonantes presentes en esta estructura. La estructura final muestra que la parte aromática, donde está el heteroátomo de N, queda en forma ligeramente perpendicular al núcleo aromático del pireno. Esto debido a que la estructura se dobla parcialmente y forma enlaces por puente de H de 2.376 Å y de 1.972 Å, estabilizando anillos de seis átomos de C y a una distancia de enlace por puente de H de 1.940 Å, estabilizando un anillo de ocho átomos de C.

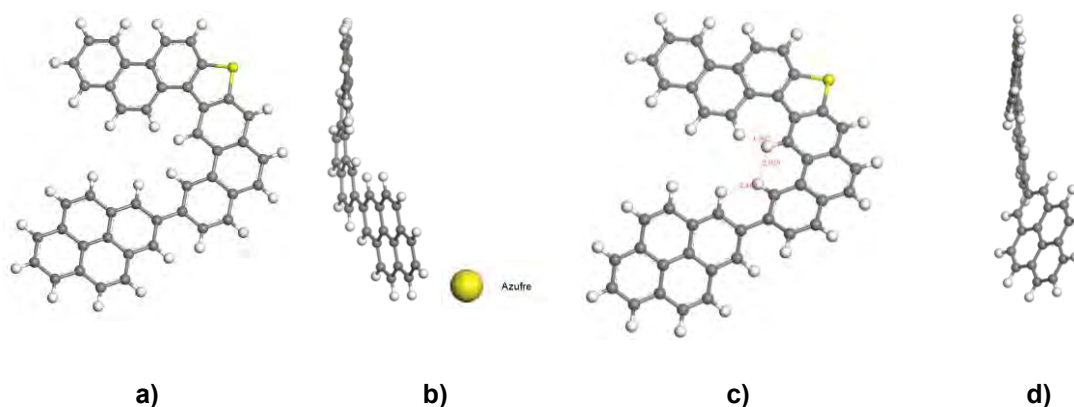


**Figura 4.6** Estructura del Modelo CA16-N: **a)** vista frontal antes de la optimización de geometría; **b)** vista lateral antes de la optimización de geometría; **c)** vista frontal después de la optimización de geometría; **d)** vista lateral después de la optimización de geometría

La Figura 4.7 muestra el modelo de asfalteno CA16-S que contiene 69 átomos en total, 44 átomos de C, 1 átomo de S y 24 átomos de H, donde al inicio el modelo CA16-S, presenta una estructura ligeramente cóncava en la región donde se encuentra el fenantreno que conecta el núcleo aromático del pireno con el núcleo aromático del heterociclo de S (Figura 4.7b). Después de la optimización de geometría, este asfalteno presenta una estructura plana (Figura 4.7d), como consecuencia de los dobles enlaces y enlaces resonantes presentes en esta estructura. La estructura final muestra, que la parte aromática donde está el heteroátomo de S, tiene una estructura casi perpendicular al núcleo aromático del pireno. Al igual que el caso anterior, la estructura se dobla parcialmente y forma enlaces por puentes de H de 2.419 Å y de 2.020 Å, estabilizando anillos de seis átomos de C y a una distancia de enlace por puente de H de 1.807 Å, estabilizando un anillo de ocho átomos de C.

Es interesante hacer notar que solo algunos modelos de asfaltenos del Bloque 2, los modelos CA15-N, CA15-S, CA16-N y CA16-S presentan una gran estabilidad por la presencia de enlaces por puente de H en su estructura, además de la presencia de dobles enlaces y enlaces resonantes, por lo que tienden a presentar una gran reactividad. No obstante, los demás modelos de asfaltenos, tanto del Bloque 1 como del Bloque 2, que no presentan enlaces por puente de H, también

muestran una reactividad aceptable, de acuerdo a su energía de separación electrónica o gap electrónico, como se confirmará más adelante en la Tabla 4.4

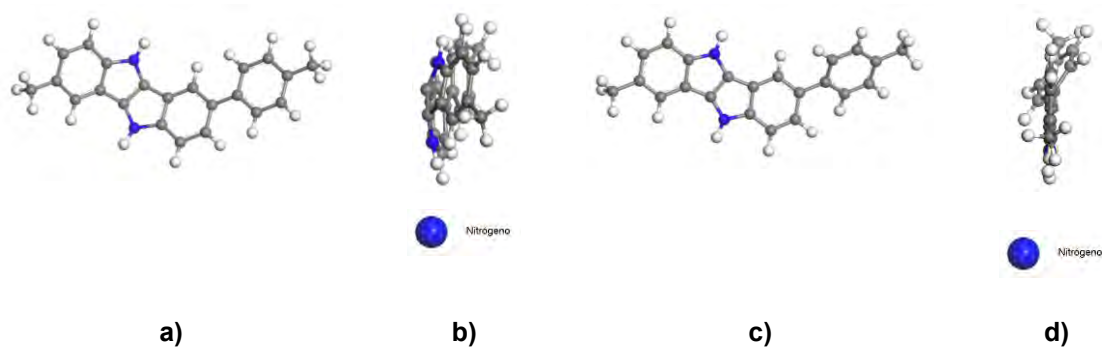


**Figura 4.7** Estructura del Modelo CA16-S: **a)** vista frontal antes de la optimización de geometría; **b)** vista lateral antes de la optimización de geometría; **c)** vista frontal después de la optimización de geometría; **d)** vista lateral después de la optimización de geometría

La Figura 4.8 muestra el modelo de asfalteno CA23-N que contiene 42 átomos en total, 22 átomos de C, 2 átomos de N y 18 átomos de H, donde al inicio el modelo CA23-N, presenta una estructura casi plana, a excepción de la región en que se encuentra los grupos metilo (-CH<sub>3</sub>) donde la estructura se dobla ligeramente (Figura 4.8b). Después de la optimización de geometría, este asfalteno presenta una estructura completamente plana (Figura 4.8d), a consecuencia de los dobles enlaces y enlaces resonantes presentes en esta estructura.

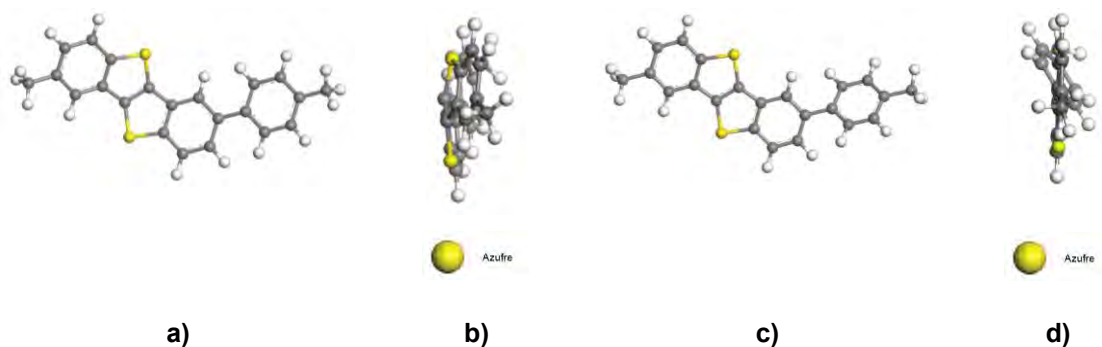
A diferencia de los modelos de asfaltenos anteriores, los modelos de asfaltenos de las Figuras 4.8 y 4.9, no están ligados a estructuras de pireno y fenantreno, siendo modelos más pequeños de asfaltenos, pero bastante interesantes por la presencia de dos átomos de N y S, que pueden incrementar la reactividad de los asfaltenos, por la presencia de pares de electrones solitarios en los átomos de N y S. La estructura de estos asfaltenos se mantiene plana en la región del anillo pirrólico y bencénico, pero en la región del tolueno hay una ligera desviación a la planaridad, quedando casi perpendicular al núcleo aromático.





**Figura 4.8** Estructura del Modelo CA23-N: **a)** vista frontal antes de la optimización de geometría; **b)** vista lateral antes de la optimización de geometría; **c)** vista frontal después de la optimización de geometría; **d)** vista lateral después de la optimización de geometría

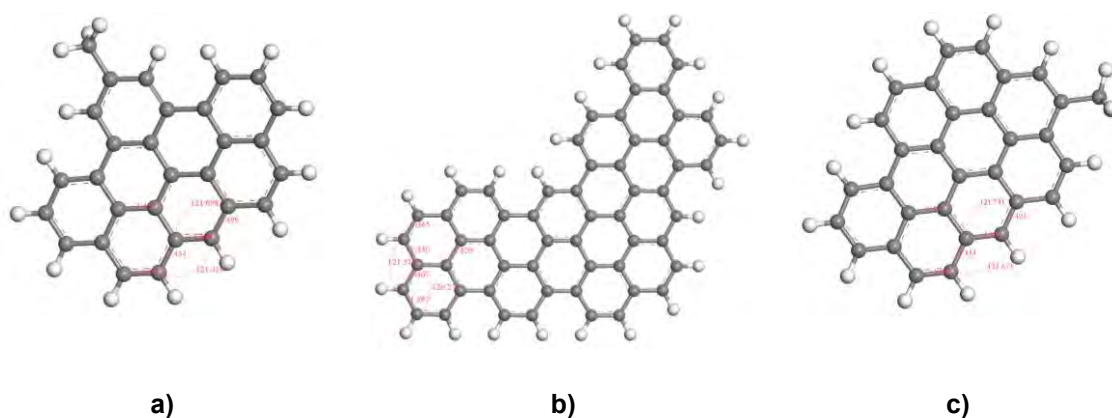
La Figura 4.9 muestra el modelo de asfalteno CA23-S que contiene 40 átomos en total, 22 átomos de C, 2 átomos de S y 16 átomos de H, donde al inicio el modelo CA23-S, presenta una estructura casi plana, a excepción de la región en que se encuentra los grupos metilo (-CH<sub>3</sub>) donde la estructura se dobla ligeramente (Figura 4.9b). Después de la optimización de geometría este asfalteno presenta una estructura completamente plana (Figura 4.9d), a consecuencia de los dobles enlaces y enlaces resonantes presentes en esta estructura de asfalteno.



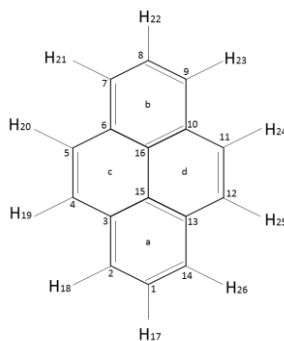
**Figura 4.9** Estructura del Modelo CA23-S: **a)** vista frontal antes de la optimización de geometría; **b)** vista lateral antes de la optimización de geometría; **c)** vista frontal después de la optimización de geometría; **d)** vista lateral después de la optimización de geometría

Todos los modelos de asfaltenos tanto del Bloque 1 como del Bloque 2, después del proceso de optimización de geometría, presentan una estructura plana, con algunas pequeñas variaciones en su geometría, quedando en algunos casos de manera perpendicular, pero con una gran estabilidad energética.

Hasta ahora, solo hemos discutido la forma de la estructura antes y después del proceso de optimización de los asfaltenos. En la estructura final optimizada, los parámetros geométricos a considerar son las distancias de enlace, los ángulos de enlace y los ángulos diedros. Para fines prácticos, en esta discusión no comentaremos los ángulos diedros. La Figura 4.10 y la Tabla 4.1 muestran los parámetros geométricos alcanzados después de la optimización de geometría de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 1. Para efectos de comparación, se toma como referencia, parámetros geométricos del pireno reportados anteriormente.<sup>21</sup> El pireno es una molécula muy reactiva y puede reaccionar con otros hidrocarburos aromáticos policíclicos a través de un acoplamiento Diels-Alder. La reacción tiene lugar entre un compuesto de dos dobles enlaces conjugados y una olefina simple. Este acoplamiento es favorable bajo condiciones de extracción de petróleo crudo.<sup>22</sup>



**Figura 4.10** Estructuras optimizadas de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 1: **a)** Modelo CA1; **b)** Modelo CA6; **c)** Modelo CA14



**Figura 4.11** Numeración asignada a los sustratos orgánicos de pireno

Como se puede observar en la Figura 4.10 y en la Tabla 4.1, las distancias de enlace y los ángulos de enlace de los modelos de asfaltenos del Bloque 1, las geometrías de los modelos de asfaltenos CA1, CA6 y CA14 son muy similares a los del pireno, reportado por I. García-Cruz et al. *J. Phys. Chem.* **2004**. Así, por ejemplo la distancia de enlace C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> del modelo CA1 es ligeramente mayor a la del pireno de 1.395 Å, mientras que la distancia de enlace de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> del modelo CA6 es de 1.387 Å, un poco mayor a la del pireno, la distancia de enlace C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> del modelo CA14 es de 1.403 Å la cual difiere ligeramente a la del pireno. Respecto a los ángulos de enlace, todos los modelos de asfaltenos considerados, CA1, CA6 y CA14 presentan un ángulo enlace de aproximadamente 120 ° muy parecido al del pireno, característico de los núcleos aromáticos planos. Debido a que el pireno es muy reactivo por su aromaticidad y planaridad, se puede inferir que, debido a que la geometría de los modelos de asfaltenos considerados es muy parecida a la del pireno, lo que indica que estos modelos de asfaltenos son muy reactivos.

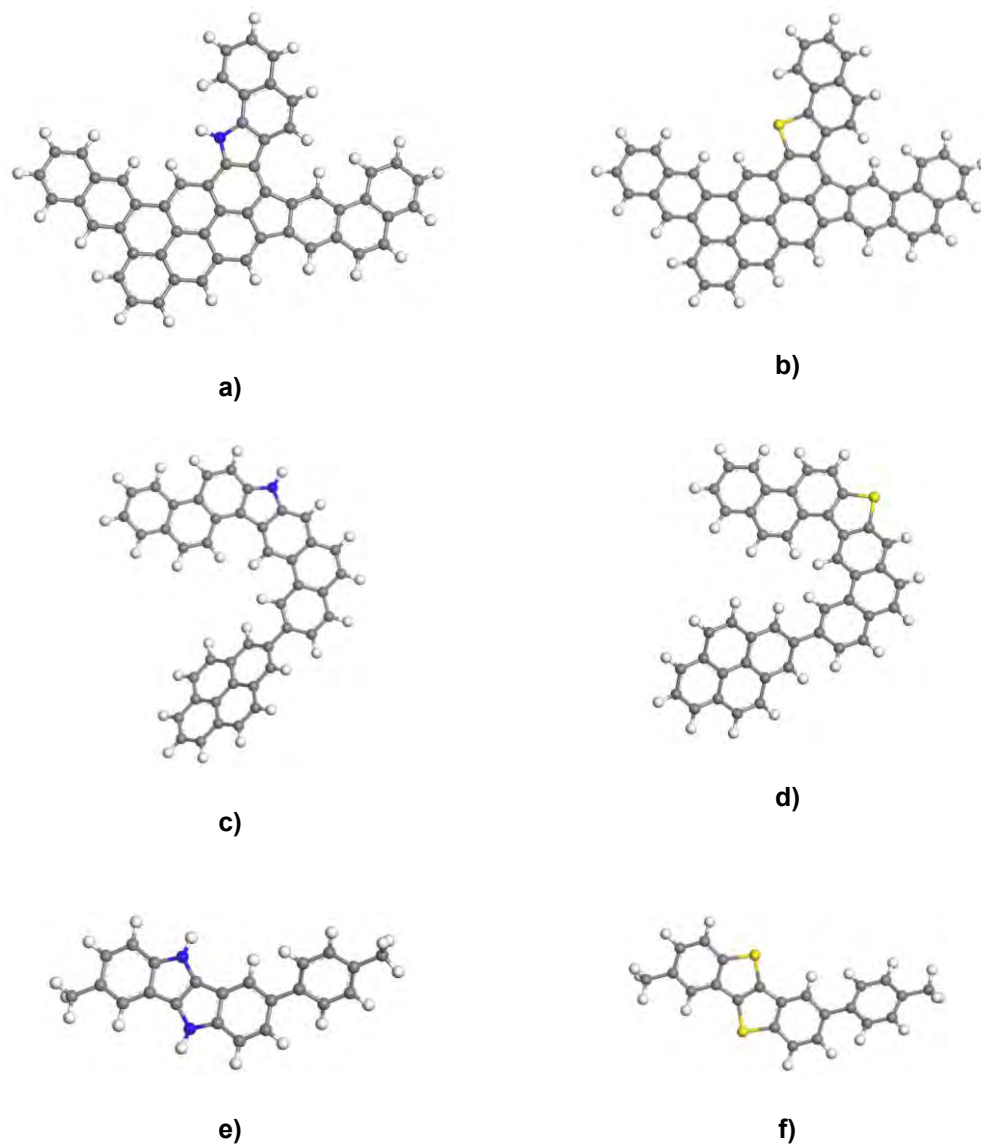
**Tabla 4.1** Parámetros geométricos optimizados de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 1 con PW91/DNP

Parámetro	Modelo CA1	B3LYP/6-31++G**	Rayos – X
Distancia de enlace (Å)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.399	1.395	1.396
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.398	1.406	1.406
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.434	1.439	1.424
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.362	1.363	1.363
C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub>	1.430	1.428	1.430
Angulo de enlace (°)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	121.6	120.7	121.0
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	121.4	122.4	-----
Parámetro	Modelo CA6	B3LYP/6-31++G**	Rayos – X
Distancia de enlace (Å)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.387	1.395	1.396
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.407	1.406	1.406
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.430	1.439	1.424

C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.365	1.363	1.363
C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub>	1.429	1.428	1.430
Angulo de enlace (°)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	120.2	120.7	121.0
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	121.3	122.4	-----
Parámetro	Modelos CA14	B3LYP/6-31++G**	Rayos – X
Distancia de enlace (Å)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.403	1.395	1.396
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.396	1.406	1.406
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.434	1.439	1.424
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.362	1.363	1.363
C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub>	1.427	1.428	1.430
Angulo de enlace (°)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	121.7	120.7	121.0
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	121.6	122.4	-----

En Figura 4.11 y en la Tabla 4.2, se observa que las distancias de enlace y los ángulos de enlace de los modelos de asfaltenos del Bloque 2, modelo CA15-N, CA15-S, CA16-N, CA16-S, CA23-N y CA23-S, difieren ligeramente de las distancias de enlace y ángulos de enlace para el carbazol y dibenzotiofeno (DBT) aislados, reportados anteriormente por I. García-Cruz et al.<sup>23</sup> Así, la distancia de enlace C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> de 1.374 Å y 1.391 Å del modelo CA15-N y CA23-N, es menor a la del carbazol que es de 1.394 Å, mientras que la distancia de enlace C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> de 1.408 Å del modelo CA16-N es mayor que la del carbazol. Las distancias de enlace de C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> de los modelos CA15-N y CA16-N son mayores a la del carbazol. La distancia de enlace C<sub>4</sub>-C<sub>α</sub> del modelo CA15-N, es mayor a la del carbazol, mientras que la distancia de enlace C<sub>4</sub>-C<sub>α</sub> del modelo CA16-N es menor a la del carbazol. Las distancias de enlace C<sub>α</sub>-N del modelo CA15-N y CA16-N, son menores a la del carbazol. Las distancias de enlace C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>α</sub>, C<sub>α</sub>-N, del modelo CA23-N, son muy parecidas a la del carbazol. Los ángulos de enlace, donde la hibridación es *sp*<sup>2</sup>, se mantiene en ~120 ° en todos los modelos de asfaltenos del Bloque 2, el cual es muy

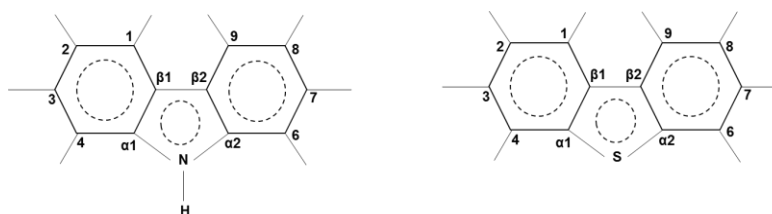
parecido al ángulo de enlace del carbazol, mientras que el ángulo de enlace  $C_{\alpha}$ -N- $C_{\alpha}$  es de  $\sim 110^{\circ}$ , característico de una hibridación  $sp^3$ , por la presencia de un par solitario de electrones (lone pair) del átomo de N.



**Figura 4.12** Estructuras optimizadas de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 2: **a)** Modelo CA15-N; **b)** Modelo CA15-S; **c)** Modelo CA16-N; **d)** Modelo CA16-S; **e)** Modelo CA23-N; **f)** Modelo CA23-S

La distancia de enlace  $C_1$ - $C_2$  de 1.374 Å y 1.394 Å del modelo CA15-S y CA23-S, respectivamente, es ligeramente menor a la distancia de enlace del DBT, que es de 1.396 Å, mientras que la distancia de enlace  $C_1$ - $C_2$  de 1.410 Å del modelo CA16-S es mayor que la del DBT. Las distancias de enlace de  $C_2$ - $C_3$  de los modelos CA15-

S y CA16-S son mayores a la del DBT. La distancia de enlace C<sub>4</sub>-C<sub>α</sub> 1.422 Å del modelo CA15-S, es mayor a la del DBT, mientras que la distancia de enlace C<sub>4</sub>-C<sub>α</sub> del modelo CA16-S es menor a la del DBT. Las distancias de enlace C<sub>α</sub>-S del modelo CA15-S y CA16-S, son menores a la del DBT. Las distancias de enlace C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>α</sub>, C<sub>α</sub>-S, del modelo CA23-S, son parecidas a la del DBT. Para estos modelos de asfaltenos, los ángulos de enlace donde la hibridación es sp<sup>2</sup>, se mantiene en ~ 119 °, el cual es muy parecido al ángulo de enlace del DBT, mientras que el ángulo de enlace C<sub>α</sub>-S-C<sub>α</sub> es de ~ 91 °, el cual es muy cercano a una hibridación sp<sup>3</sup>. Una posible explicación sobre por qué este ángulo disminuye, tal vez se deba a la presencia de dos pares solitarios de electrones, del átomo de S.



**Figura 4.13** Numeración asignada a los sustratos orgánicos de carbazol y DBT

**Tabla 4.2** Parámetros geométricos optimizados de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 2 con PW91/DNP

Parámetro	Modelo CA15-N	B3LYP/6-31++G**	
		Carbazol	DBT
Distancia de enlace (Å)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.374	1.394	1.392
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.427	1.408	1.405
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.435	1.394	1.394
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	1.420	1.398	1.398
C <sub>α</sub> -N	1.379	1.388	1.768
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.447	1.451	1.456
N-H	1.011	1.007	----
Angulo de enlace (°)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	121.9	120.7	120.5
C <sub>α</sub> -N-C <sub>α</sub>	110.1	109.6	----

Parámetro	Modelo CA15-S	B3LYP/6-31++G**	
		Carbazol	DBT
Distancia de enlace (Å)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.374	1.394	1.392
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.425	1.408	1.405
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.434	1.394	1.394
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	1.422	1.398	1.398
C <sub>α</sub> -S	1.751	1.388	1.768
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.451	1.451	1.456
Angulo de enlace (°)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	121.7	120.7	120.5
C <sub>α</sub> -S-C <sub>α</sub>	91.4	109.6	90.9

Parámetro	Modelo CA16-N	B3LYP/6-31++G**	
		Carbazol	DBT
Distancia de enlace (Å)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.408	1.394	1.392
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.439	1.408	1.405
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.408	1.394	1.394
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	1.381	1.398	1.398
C <sub>α</sub> -N	1.382	1.388	1.768
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.455	1.451	1.456
N-H	1.011	1.007	----
Angulo de enlace (°)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	118.9	120.7	120.5
C <sub>α</sub> -N-C <sub>α</sub>	109.6	109.6	----

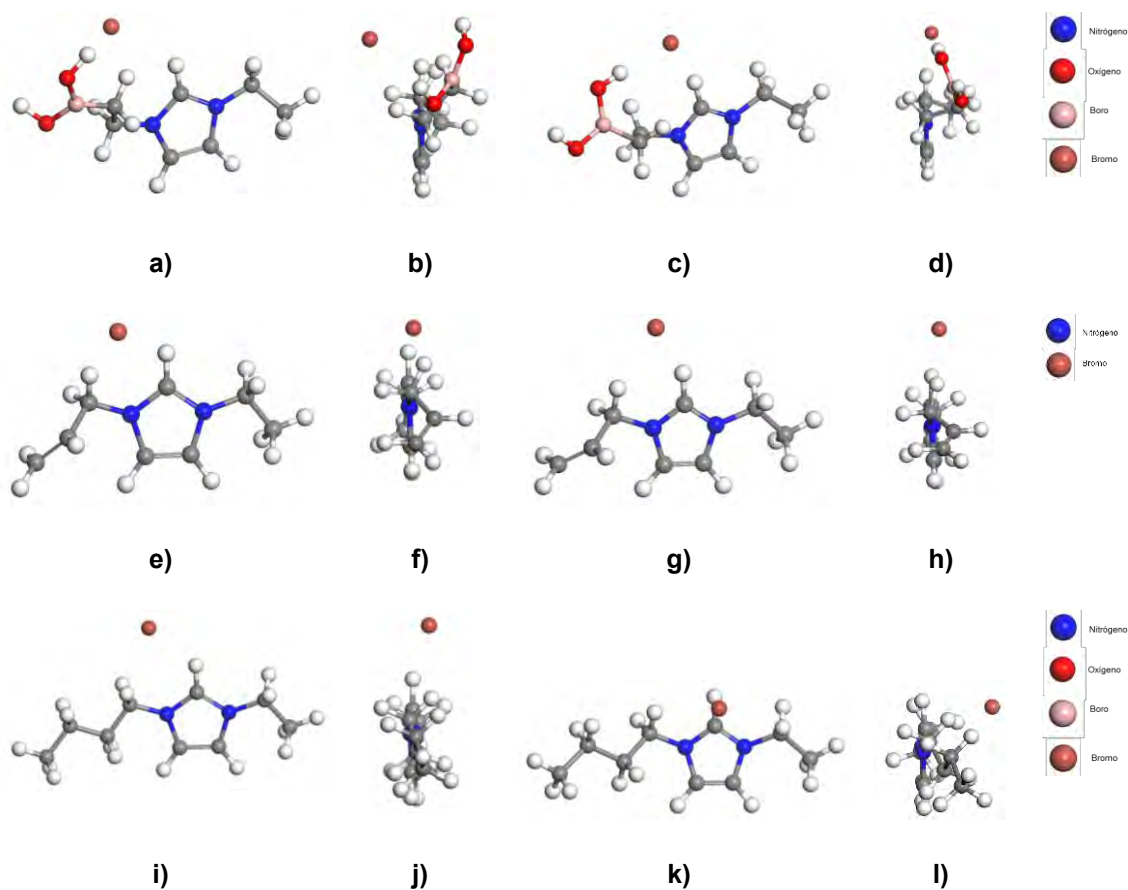
Parámetro	Modelo CA16-S	B3LYP/6-31++G**	
		Carbazol	DBT
Distancia de enlace (Å)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.410	1.394	1.392
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.436	1.408	1.405
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.406	1.394	1.394
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	1.381	1.398	1.398

$C_{\alpha}$ -S	1.752	1.388	1.768
$C_{\beta}$ - $C_{\beta}$	1.464	1.451	1.456
Angulo de enlace (°)			
$C_1$ - $C_2$ - $C_3$	118.5	120.7	120.5
$C_{\alpha}$ -S- $C_{\alpha}$	90.4	109.6	90.9
<b>Parámetro</b>	<b>Modelo CA23-N</b>	<b>B3LYP/6-31++G**</b>	<b>B3LYP/6-31++G**</b>
		<b>Carbazol</b>	<b>DBT</b>
Distancia de enlace (Å)			
$C_1$ - $C_2$	1.393	1.394	1.392
$C_2$ - $C_3$	1.415	1.408	1.405
$C_3$ - $C_4$	1.391	1.394	1.394
$C_4$ - $C_{\alpha}$	1.395	1.398	1.398
$C_{\alpha}$ -N	1.389	1.388	1.768
$C_{\beta}$ - $C_{\beta}$	1.425	1.451	1.456
N-H	1.010	1.007	----
Angulo de enlace (°)			
$C_1$ - $C_2$ - $C_3$	119.2	120.7	120.5
$C_{\alpha}$ -N- $C_{\alpha}$	108.2	109.6	----
<b>Parámetro</b>	<b>Modelo CA23-S</b>	<b>B3LYP/6-31++G**</b>	<b>B3LYP/6-31++G**</b>
		<b>Carbazol</b>	<b>DBT</b>
Distancia de enlace (Å)			
$C_1$ - $C_2$	1.394	1.394	1.392
$C_2$ - $C_3$	1.412	1.408	1.405
$C_3$ - $C_4$	1.392	1.394	1.394
$C_4$ - $C_{\alpha}$	1.397	1.398	1.398
$C_{\alpha}$ -S	1.766	1.388	1.768
$C_{\beta}$ - $C_{\beta}$	1.429	1.451	1.456
Angulo de enlace (°)			
$C_1$ - $C_2$ - $C_3$	118.9	120.7	120.5
$C_{\alpha}$ -S- $C_{\alpha}$	90.4	109.6	90.9



### 4.1.3 Estructuras optimizadas de los líquidos iónicos en fase gas

La Figura 4.14 y la Tabla 4.3, muestran los resultados de las geometrías optimizadas de los líquidos iónicos, con cadena alquílica de 2 átomos de C. Con base a las estructuras de los líquidos iónicos que se muestran en la Figura 4.14, podemos observar que el anión Br<sup>-</sup> originalmente se encuentra entre el H ácido del anillo imidazolinico y la cadena alquílica, donde se encuentra el ácido borónico, el doble enlace y la cadena alquílica saturada. Después de la optimización, como se muestra en la en la Figura 4.14 c y Figura 4.14 g, el anión Br<sup>-</sup> se mantiene en esa región, estabilizándose a una distancia de enlace de puente de hidrógeno de H-Br de 2.17 Å y de H<sub>(OH)</sub>-Br de 2.37 Å para el ILC2; mientras que para el ILC2A el anión Br<sup>-</sup>, se estabiliza a distancias de enlace por puente de hidrógeno de H-Br de 2.12 Å y de H<sub>C4</sub>-Br de 2.50 Å, de acuerdo a la Tabla 4.3.



**Figura 4.14** Estructuras antes y después de la optimización con PW91/DNP de los líquidos iónicos: **a)** Modelo ILC vista frontal inicial; **b)** Modelo ILC vista lateral inicial; **c)** Modelo ILC vista frontal optimizada; **d)** Modelo ILC vista lateral optimizada; **e)** Modelo ILCA vista frontal inicial; **f)** Modelo

ILCA vista lateral inicial; **g**) Modelo ILCA vista frontal optimizada; **h**) Modelo ILCA vista lateral optimizada; **i**) Modelo [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] C<sub>2</sub> vista frontal inicial; **j**) Modelo [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] C<sub>2</sub> vista lateral inicial; **k**) Modelo [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] C<sub>2</sub> vista frontal optimizada; **l**) Modelo [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] C<sub>2</sub> vista lateral optimizada

Por otro lado, en el IL [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>]C<sub>2</sub>, el anión Br<sup>-</sup> inicialmente se encuentra en la región del H ácido del anillo imidazolinico y la cadena alquílica, después del proceso de optimización el anión Br<sup>-</sup> migra y se coloca frente al átomo de H ácido del LI [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>]C<sub>2</sub>, a una distancia por puentes de H de H-Br de 2.71 Å, H<sub>C4</sub>-Br de 2.87 Å y H<sub>C6</sub>-Br de 2.92 Å, ver Figura 4.14 k

Para efectos de comparación de la geometría de los LI, se ha considerado al carbazol, reportado por I. Garcia-Cruz et al. *J. Phys. Chem. A* **2003**. Se observa que, la distancia C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub> del anillo imidazolico y el ángulo N-C-N disminuye respecto a la distancia de enlace y ángulos de enlace C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub> y C-N-C del carbazol, indicando que el anillo imidazolinico presenta una estructura tensionada, lo que lo hace más reactivo. Esto se corrobora con los OM LUMO de los líquidos iónicos, ya que es en la región del anillo imidazolínico donde está localizado principalmente el OM LUMO, en gran proporción.

**Tabla 4.3** Parámetros geométricos optimizados de los líquidos iónicos con PW91/DNP

Parámetro	Modelo ILC2	B3LYP/6-31++G** Carbazol
Distancia de enlace (Å)		
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	---	1.394
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	---	1.408
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	---	1.394
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	---	1.398
C <sub>4</sub> -N	1.487	---
C <sub>α</sub> -N	---	1.388
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.370	1.451
N-H	---	1.007
C-H	1.123	---
H-Br	2.174	---
H <sub>(OH)</sub> -Br	2.237	---
Angulo de enlace (°)		

C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	---	120.7
C <sub>α</sub> -N-C <sub>α</sub>	---	109.6
N-C-N	107.9	---

Parámetro	Modelo ILC2A	B3LYP/6-31++G** Carbazol
Distancia de enlace (Å)		
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	---	1.394
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	---	1.408
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	---	1.394
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	---	1.398
C <sub>4</sub> -N	1.486	---
C <sub>α</sub> -N	---	1.388
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.369	1.451
N-H	---	1.007
C-H	1.132	---
H-Br	2.121	---
H <sub>C4</sub> -Br	2.504	---
Angulo de enlace (°)		
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	---	120.7
C <sub>α</sub> -N-C <sub>α</sub>	---	109.6
N-C-N	107.4	---

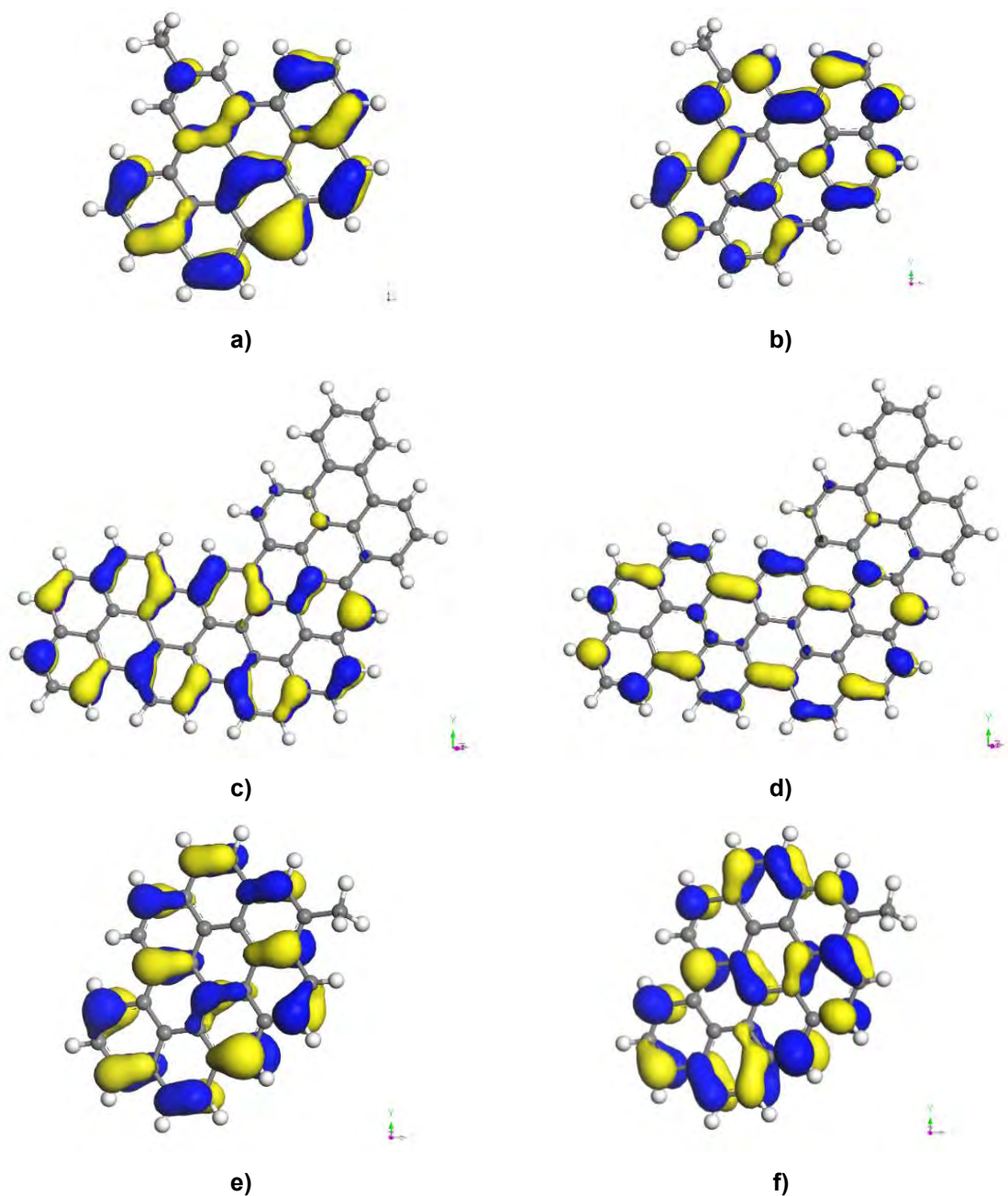
Parámetro	Modelo [BIMIM <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ] C <sub>2</sub>	B3LYP/6-31++G** Carbazol
Distancia de enlace (Å)		
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	---	1.394
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	---	1.408
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	---	1.394
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	---	1.398
C <sub>4</sub> -N	1.470	---
C <sub>α</sub> -N	---	1.388
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.365	1.451
N-H	---	---
C-H	1.080	---
H-Br	2.710	---
H <sub>C4</sub> -Br	2.872	---

H <sub>C6</sub> -Br	2.920	---
Angulo de enlace (°)		
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	---	120.7
C <sub>α</sub> -N-C <sub>α</sub>	---	109.6
N-C-N	108.1	---

---

## 4.2 Forma de los orbitales moleculares de núcleos aromáticos en fase gas

La Figura 4.15 despliega los orbitales moleculares HOMO y LUMO de los modelos de asfaltenos del Bloque1. La Figura 4.15 a muestra el OM HOMO, mientras que la Figura 4.15 b muestra el OM LUMO del modelo de asfalteno CA1 en toda la molécula donde se presenta la estructura del pireno, ambos OM son muy simétricos, siendo el OM LUMO el que está más disponible para interactuar con alguna otra especie química, que presente un OM HOMO disponible.<sup>24</sup> La Figura 4.15 c presenta el OM HOMO y la Figura 4.15 d despliega el OM LUMO del modelo de asfalteno CA6, solo que en este caso, ambos OM están desplegados en la parte más plana de la molécula donde está involucrado el pireno, mientras que donde no hay estructura de pireno involucrada, no se despliegan los OM HOMO y LUMO. En la Figura 4.15 e se despliega el OM HOMO y en la Figura 4.15 f muestra el OM LUMO del modelo de asfalteno CA14, donde una vez más ambos OM se despliegan en toda la molécula, en la parte donde está involucrada la estructura de pireno. Todo esto es consecuencia de la deslocalización electrónica que existe en las estructuras planas, con dobles enlaces y enlaces resonantes, para el caso de los modelos de asfaltenos del Bloque 1.



**Figura 4.15** Forma de los OM, HOMO y LUMO de los modelos de asfaltenos del Bloque 1: **a)** HOMO del Modelo CA1; **b)** LUMO de Modelo CA1; **c)** HOMO del Modelo CA6; **d)** LUMO del Modelo CA6; **e)** HOMO del Modelo CA14; **f)** LUMO del Modelo CA14, obtenidos con PW91/DNP

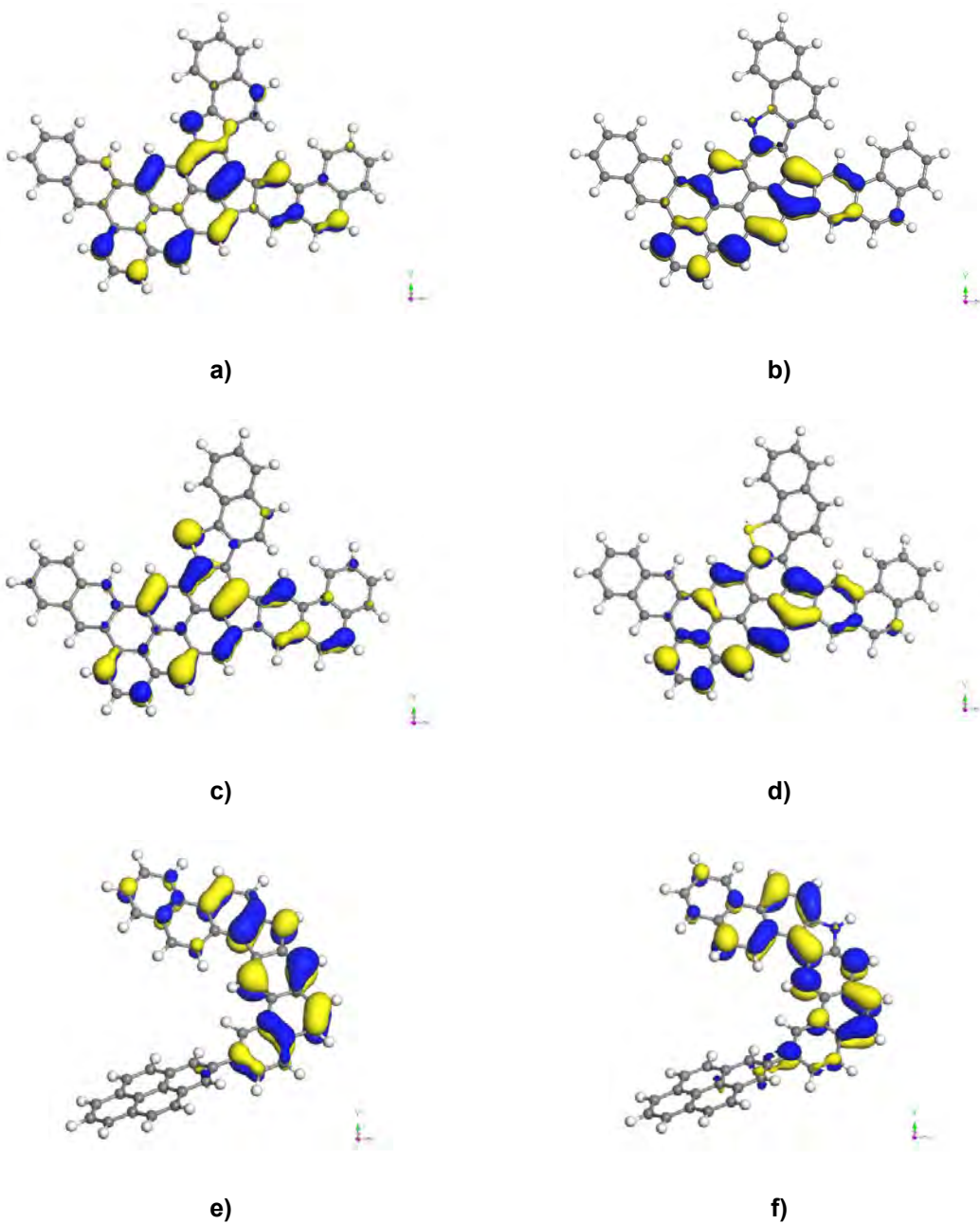
La Figura 4.16 despliega los orbitales moleculares HOMO y LUMO de los modelos de asfaltenos del Bloque 2. La Figura 4.16 a muestra el OM HOMO, mientras que la Figura 4.16 b muestra el OM LUMO del modelo de asfalto CA15-N. No obstante que este modelo de asfalto, también tiene una estructura de pireno involucrado,

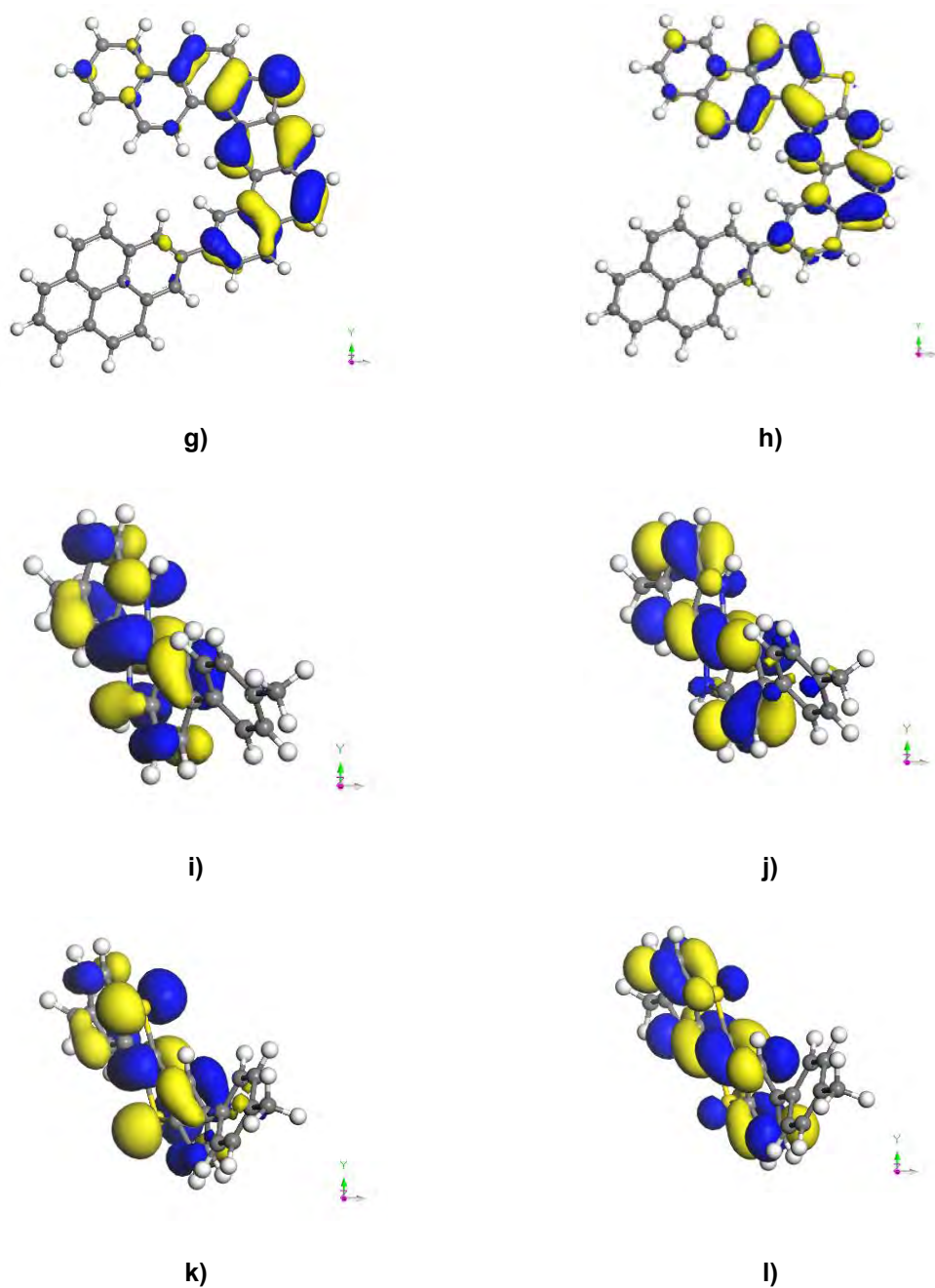
el OM HOMO y el OM LUMO no están distribuidos en todo el pireno, si no en parte de él, en parte de la estructura del fenantreno, y en parte de la estructura del carbazol, y como se puede observar, los OM no son simétricos. En todas las moléculas donde se presenta la estructura del pireno, ambos OM son muy simétricos, siendo el OM HOMO que está más desplegado en el átomo de N, el cual puede interaccionar con alguna otra especie química, que presente un OM LUMO disponible. La Figura 4.16 c presenta el OM HOMO y la Figura 4.16 d despliega el OM LUMO del modelo de asfalteno CA15-S, y sucede algo muy similar al caso anterior, donde el OM HOMO localizado principalmente sobre el átomo de S, el cual es el más reactivo y puede interaccionar con alguna otra especie química, que presente un OM LUMO disponible.

La Figura 4.16 e despliega el OM HOMO y la Figura 4.16 f muestra el OM LUMO del modelo de asfalteno CA16-N. En este caso, ocurre algo muy diferente, ahora los OM se despliegan en la parte donde está involucrada la estructura del fenantreno alrededor del carbazol, mientras que en la estructura del pireno, casi no hay nada de OM, esto es consecuencia de la deslocalización electrónica que hay en las estructuras planas, con dobles enlaces y enlaces resonantes en los anillos aromáticos de átomos de C y con N. En este caso el OM HOMO localizado sobre el átomo de N, es el más reactivo y disponible para reaccionar con algún OM LUMO de otra especie química, mientras que el OM LUMO del átomo de N en el carbazol, casi no existe. Igualmente, que en el caso anterior, la Figura 4.16 g despliega el OM HOMO y la Figura 4.16 h muestra el OM LUMO del modelo de asfalteno CA16-S, los OM se despliegan en la parte donde está involucrada la estructura del fenantreno alrededor del dibenzotiofeno, mientras que en la estructura del pireno, casi no hay nada de OM, esto es consecuencia de la deslocalización electrónica en las estructuras planas, con dobles enlaces y enlaces resonantes en los anillos de átomos de C y con S. El OM LUMO localizado sobre el átomo del S, es más reactivo, mientras que el OM LUMO del dibenzotiofeno casi no existe.

Finalmente, la Figura 4.16 i despliega el OM HOMO y la Figura 4.16 j muestra el OM LUMO del modelo de asfalteno CA23-N, la Figura 4.16 k despliega el OM

HOMO y la Figura 16 I muestra el OM LUMO del modelo de asfalteno CA23-S, en estos dos modelos de asfaltenos los OM están desplegados en la parte donde están involucrados los anillos de aromáticos con átomos de C, N y S, mientras que donde está la parte de la estructura del tolueno, casi no hay OM. En estos modelos de asfalteno, no hay estructura de pireno, no obstante, los OM se siguen presentando donde hay doble enlaces y enlaces resonantes, principalmente en los anillos con heteroátomos N y S.





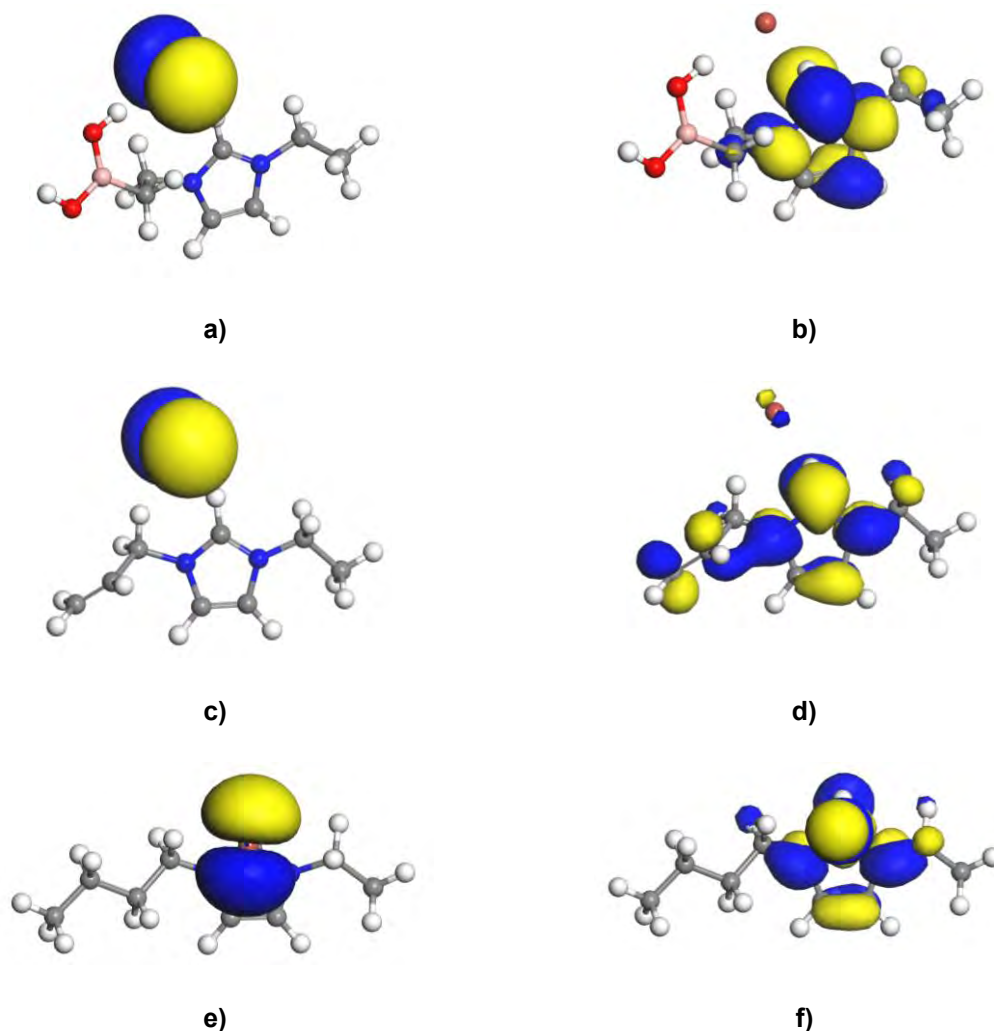
**Figura 4.16** Forma de los OM, HOMO y LUMO de los modelos de asfaltenos del Bloque 2: **a)** HOMO del Modelo CA15-N; **b)** LUMO de Modelo CA15-N; **c)** HOMO del Modelo CA15-S; **d)** LUMO del Modelo CA15-S; **e)** HOMO del Modelo CA16-N; **f)** LUMO del Modelo CA16-N; **g)** HOMO del Modelo CA16-S; **h)** LUMO del Modelo CA16-S; **i)** HOMO del Modelo CA23-N; **j)** LUMO del Modelo CA23-N; **k)** HOMO del Modelo CA23-S; **l)** LUMO del Modelo CA23-S, obtenidos con PW91/DNP



### 4.3 Orbitales moleculares de líquidos iónicos en fase gas

La Figura 4.17 despliega los orbitales moleculares HOMO y LUMO de los modelos de líquidos iónicos. La Figura 4.17 a muestra el OM HOMO, mientras que la Figura 4.17 b despliega el OM LUMO del modelo del líquido iónico ILC2. El OM HOMO, está bien localizado sobre la región más ácida del líquido iónico, entre el  $H^+$  del anillo imidazolínico, los protones del ácido borónico y el anión  $Br^-$ , mientras que el OM LUMO está deslocalizado sobre el núcleo aromático del anillo imidazolínico. Esto, favorecerá que el OM HOMO del líquido iónico interaccione con el cualquier OM LUMO de los modelos de asfaltenos y el OM LUMO del líquido iónico, interaccione con el OM HOMO de los asfaltenos, de acuerdo a como se establece en el principio de reactividad por orbitales frontera, un orbital HOMO reacciona con un orbital LUMO y un orbital LUMO reacciona con un orbital HOMO, de acuerdo a I. Fleming, **1976**. La Figura 4.17 c presenta el OM HOMO y la Figura 4.17 d despliega el OM LUMO del líquido iónico ILC2A, y sucede algo muy similar al caso anterior, donde el OM HOMO localizado principalmente sobre la región más ácida del líquido iónico, entre el  $H^+$  del anillo imidazolínico y el anión  $Br^-$ , mientras que el OM LUMO está deslocalizado sobre el núcleo aromático del anillo imidazolínico. Igual que en el caso anterior, esto, favorecerá que el OM HOMO del líquido iónico interaccione con el cualquier OM LUMO de los modelos de asfaltenos y el OM LUMO del líquido iónico, interaccione con el OM HOMO de los asfaltenos.

La Figura 4.17 e presenta el OM HOMO y la Figura 4.17 f despliega el OM LUMO del líquido iónico [BMIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>] C<sub>2</sub>. Como se puede observar el OM HOMO está localizado principalmente sobre la región más ácida del líquido iónico, entre el  $H^+$  del anillo imidazolínico y el anión  $Br^-$ , mientras que el OM LUMO está deslocalizado sobre el núcleo aromático del anillo imidazolínico. Igual que en el caso anterior, esto favorecerá que el OM HOMO del líquido iónico interaccione con el cualquier OM LUMO de los modelos de asfaltenos y el OM LUMO del líquido iónico, interaccione con el OM HOMO de los asfaltenos. En todos los líquidos la cadena alquílica, saturada, insaturada y con ácido borónico, casi no hay contribución de los OM, por lo que tal vez, esta parte del líquido iónico no interaccione fácilmente con los modelos de asfaltenos.



**Figura 4.17** Forma de los OM, HOMO y LUMO de los modelos de asfaltenos de líquidos iónicos: **a)** HOMO del Modelo ILC2; **b)** LUMO de Modelo ILC2; **c)** HOMO del Modelo ILC2A; **d)** LUMO del Modelo ILC2A; **e)** HOMO del Modelo [BMIM][Br] C<sub>2</sub>; **f)** LUMO del [BMIM][Br] C<sub>2</sub>, obtenidos con PW91/DNP

#### 4.4 Propiedades energéticas y electrónicas de los modelos de asfaltenos en fase gas

La Tabla 4.4 muestra la energía total, la energía orbital HOMO y LUMO, así como el gap  $\Delta_{H-L}$  electrónico o separación electrónica de los diferentes modelos de asfaltenos. Cada modelo de asfalteno es muy estable y dependiendo del tamaño del modelo es la energía total del sistema, así los modelos de asfaltenos más grandes presentan una energía total mayor, respecto a los modelos de asfaltenos más pequeños. La energía del OM HOMO, casi no cambia y es del orden de  $\sim 5$  eV,

mientras que la energía del OM LUMO, presenta mayor variación y está entre ~ 2 y ~3 eV. La separación electrónica  $\Delta_{H-L}$  resulta ser bastante reactiva, ya que los modelos de asfaltenos más grandes, presentan una separación electrónica  $\Delta_{H-L}$  menor del orden de ~1.5 eV, mientras que los modelos de asfaltenos pequeños, muestra un valor de  $\Delta_{H-L}$  de entre ~2 y ~ 2.9 eV. Este valor de separación electrónica  $\Delta_{H-L}$  de ~ 2.5 eV, hace que los modelos estudiados, tanto del Bloque 1 como del Bloque 2, son bastante reactivos que correlacionan bien con la discusión descrita anteriormente sobre la geometría de los modelos de asfaltenos a través de distancias y ángulos de enlace.

Es interesante hacer notar que los modelos de Bloque 1 que presenta una gran deslocalización de los OM, con una separación electrónica  $\Delta_{H-L}$  del orden de entre 1.4 y 2.5 eV, mientras que los modelos de asfaltenos del Bloque 2, presentan un gap electrónico  $\Delta_{H-L}$  un poco mayor del orden de ~ 2 a ~ 2.9 eV. El valor de separación electrónica  $\Delta_{H-L}$ , indica que todos los modelos de asfaltenos estudiados, son muy reactivos, siendo los modelos del Bloque 2 con heteroátomos de N y S, los que tienen los OM y el gap electrónico más disponible a interaccionar con cualquier otra especie química, como los LI.

**Tabla 4.4** Energía total, energía orbital y gap electrónico  $\Delta_{H-L}$  de modelos de asfaltano en fase gas obtenidos con PW91/DNP

Modelo Asfaltano	Energía Total (Ha)	E HOMO (eV)	E LUMO (eV)	$\Delta_{H-L}$ (eV)
Bloque 1				
CA1	-1114.791835	-4.951	-2.456	2.50
CA6	-2224.152671	-4.779	-3.322	1.46
CA14	-1191.030709	-4.800	-2.648	2.15
Bloque 2				
CA15-N	-2128.861534	-4.553	-3.015	1.54
CA15-S	-2471.722543	-4.756	-3.194	1.56
CA16-N	-1746.554839	-4.826	-2.400	2.43
CA16-S	-2089.411862	-5.086	-2.635	2.45
CA23-N	-958.682416	-4.451	-1.578	2.87
CA23-S	-1644.398164	-5.058	-2.142	2.92

## 4.5 Propiedades energéticas y electrónicas de los modelos de líquidos iónicos en fase gas

La Tabla 4.5 muestra la energía total, la energía orbital HOMO y LUMO, así como la separación electrónica  $\Delta_{H-L}$  de los diferentes modelos de líquidos iónicos. Como se puede observar, todos los líquidos iónicos considerados presentan una separación electrónica entre 2.15 eV hasta 3.06 eV, lo cual indica que son muy reactivos. La energía del orbital HOMO disminuye conforme aumenta el tamaño de la cadena alquílica, mientras que la energía del orbital LUMO se mantiene casi constante. Debido a que la separación electrónica  $\Delta_{H-L}$  (eV) es pequeña del orden de 2 a 3 eV, se favorece la interacción con los núcleos aromáticos que presentan un gap  $\Delta_{H-L}$  (eV) de entre 1.5 eV y 3.0 eV. Para fines prácticos de discusión de resultados, solo consideramos la interacción entre los núcleos aromáticos y los LI con cadena alquílica de dos átomos de C. No obstante, en la literatura, M. Boukherissa et al, *Energy & Fuels*, **2009**, han considerado líquidos iónicos de hasta 16 átomos de C en la cadena alquílica, pero su gap electrónico de 2 a 3 eV, no cambia. Igualmente, aún con cadena alquílica grande siguen siendo muy reactivos.

**Tabla 4.5** Energía total, energía orbital y gap electrónico  $\Delta_{H-L}$  de modelos de líquidos iónicos en fase gas obtenidos con PW91/DNP

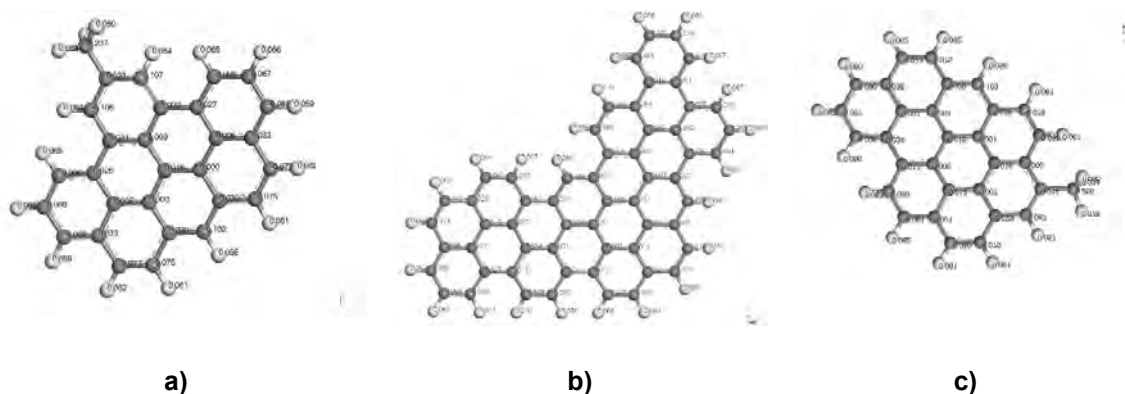
Modelo Asfáltico	Energía Total (Ha)	E HOMO (eV)	E LUMO (eV)	$\Delta_{H-L}$ (eV)
ILC2	-3133.468804	-4.411	-2.044	2.37
ILC4	-3212.012434	-4.388	-1.996	2.39
ILC6	-3290.555052	-4.376	-1.966	2.41
ILC8	-3370.337835	-4.395	-2.039	2.36
ILC10	-3448.954954	-4.408	-2.008	2.40
ILC2A	-2995.587907	-3.854	-1.878	1.98
ILC4A	-3074.133586	-4.220	-1.531	2.69
ILC6A	-3152.678524	-3.951	-1.804	2.15
ILC8A	-3232.350132	-3.973	-1.649	2.32
ILC10A	-3310.969735	-3.874	-1.795	2.08
[BMIM <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ] C <sub>2</sub>	-3036.089191	-4.211	-1.151	3.06
[BMIM <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ] C <sub>4</sub>	-3114.632083	-4.161	-1.133	3.03

[BMIM <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ] C <sub>6</sub>	-3193.175040	-4.091	-1.135	2.96
[BMIM <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ] C <sub>8</sub>	-3271.715889	-3.902	-1.538	2.36

## 4.6 Análisis poblacional de los modelos de asfaltenos en fase gas

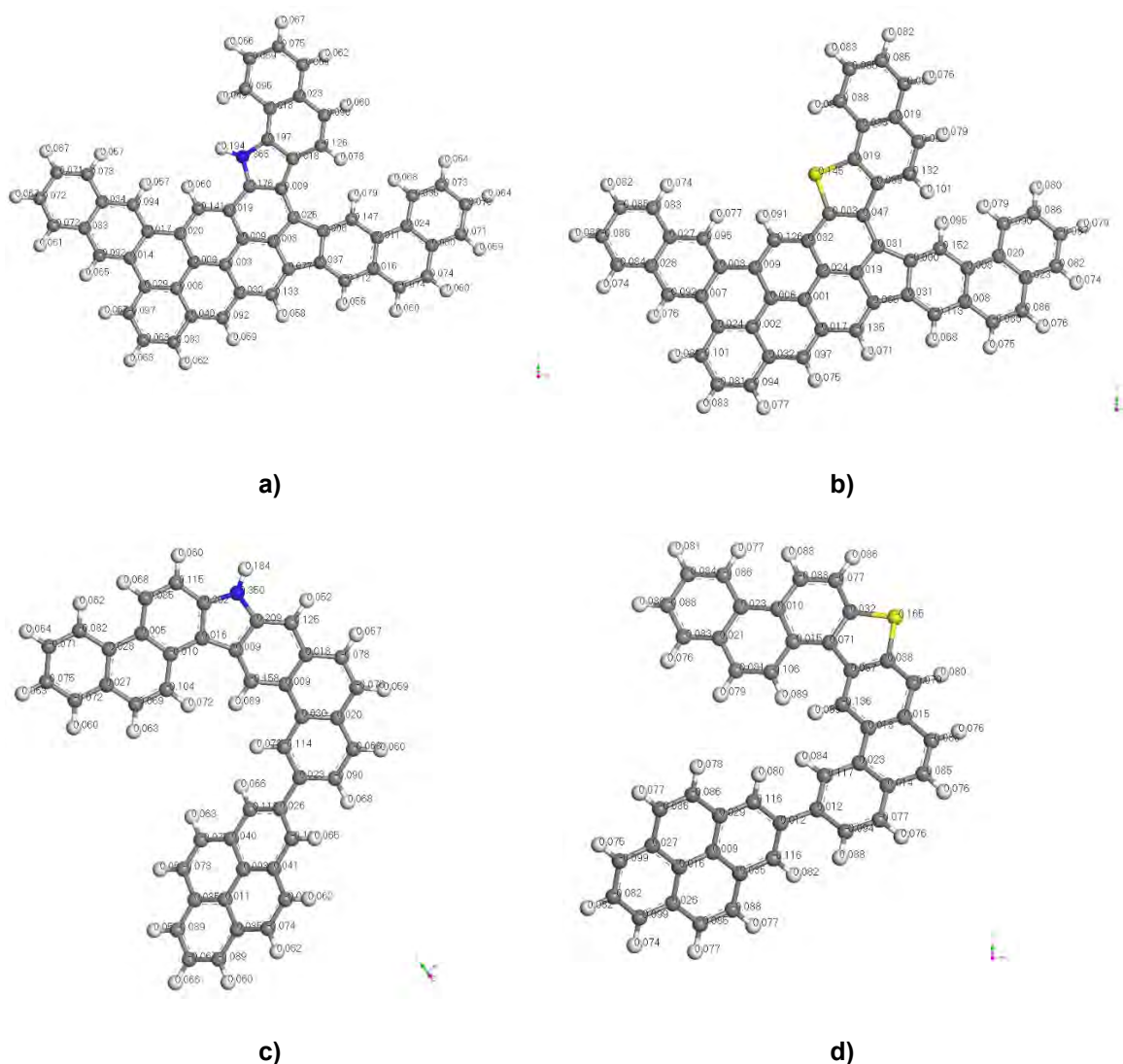
Las Figuras 4.18 y 4.19 y la Tabla 4.6 muestran el análisis poblacional mediante las cargas de Mulliken de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 1 y del Bloque 2. En los núcleos aromáticos del Bloque 1, de acuerdo a la Figura 4.18 y la Tabla 4.6, la mayor cantidad de carga atómica está distribuida de manera casi uniforme, en los átomos de C, donde se encuentra los OM HOMO y LUMO. Los átomos de C presentan cargas del orden de 0.005 e a -0.088 e, en los núcleos aromáticos. Mientras que en los átomos de C, del grupo metilo -CH<sub>3</sub>, en los núcleos aromáticos CA1 y CA14, el átomo de C presenta una carga muy grande de -0.237 e y -0.255 e, indicativo de que el grupo metilo (-CH<sub>3</sub>), deslocaliza a los electrones en los núcleos aromáticos, por efecto inductivo.

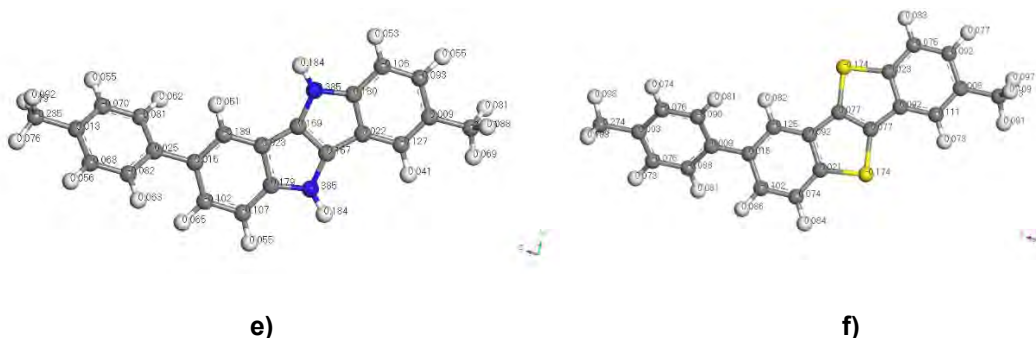
En los núcleos aromáticos del Bloque 2, la Figura 4.18 y la Tabla 4.7, muestran una vez más la distribución uniforme de carga en los átomos de C, en la región donde se presentan los OM HOMO y LUMO, con valores de 0.003 e a -0.09 e, sobresaliendo las cargas de los átomos de N de -0.365 e y -0.350 e, así como la carga de los átomos de H de 0.194 e y de H 0.184 e para los núcleos aromáticos CA15-N y CA16-N, respectivamente. Esta gran carga del átomo de H, indica la gran acidez de este átomo, lo que aumenta la reactividad de estos núcleos aromáticos.



**Figura 4.18** Análisis de cargas de Mulliken en los átomos de C y H en los modelos de asfaltenos del Bloque 1, obtenidos con PW91/DNP: **a)** Modelo CA1; **b)** Modelo CA6; **c)** Modelo CA14.

El átomo de S en los núcleos aromáticos CA15-S y CA16-S, también presentan una gran carga sobre el átomo de S, de -0.145 e y -0.165 e, aunque es ligeramente menor a la de los átomos de N de los núcleos aromáticos CA15-N y CA16-N. Esto, tal vez se deba a que los núcleos aromáticos CA15-S y CA16-S presentan dos pares de electrones y en los CA15-N y CA16-N solo hay un par de electrones libres, que entran en resonancia con el anillo imidazólico.





**Figura 4.19** Análisis de cargas de Mulliken en los átomos de C y H en los asfaltenos del Bloque 2, obtenidos con PW91/DNP: **a)** Modelo CA15-N; **b)** Modelo CA15-S; **c)** Modelo CA16-N; **d)** Modelo CA16-S; **e)** Modelo CA23-N; **f)** Modelo CA23-S

**Tabla 4.6** Análisis de cargas de Mulliken en algunos átomos de C y H en los en la región de estructuras con doble enlace y resonantes en los modelos de asfaltenos del Bloque 1, obtenidos con PW91/DNP

CA1	Carga de Mulliken (e)	CA6	Carga de Mulliken (e)	CA14	Carga de Mulliken (e)
C	0.005	C	-0.006	C	0.029
C	0.033	C	0.011	C	-0.087
C	-0.072	C	-0.006	C	0.014
C	-0.075	C	0.023	C	0.000
C	0.030	C	0.004	C	0.016
C	0.000	C	0.007	C	0.007
C	-0.102	C	0.012	C	0.001
C	0.030	C	0.013	C	0.015
C	0.000	C	0.007	C	0.006
C	0.016	C	0.013	C	0.013
C	-0.075	C	-0.098	C	0.003
C	-0.073	C	-0.066	C	0.003
C	0.033	C	0.035	C	0.024
C	0.005	C	0.003	C	0.013
C	-0.096	C	-0.007	C	0.035
C	0.026	C	0.012	C	-0.090
C	0.031	C	0.022	C	-0.067
C	-0.106	C	0.027	C	-0.096
C	0.023	C	-0.074	C	-0.089

C	-0.107	C	-0.077	C	-0.081
C	-0.009	C	0.023	C	0.021
C	0.029	C	-0.081	C	-0.080
C	-0.096	C	-0.088	C	-0.079
C	0.027	C	-0.088	C	-0.073
C	-0.088	C	0.021	C	-0.075
C	-0.067	C	-0.086	C	0.029
C	-0.068	C	-0.088	C	-0.103
C	-0.088	C	0.011	C	0.029
H	0.062	C	0.013	C	-0.078
H	0.061	C	0.007	C	-0.080
H	0.061	C	0.012	H	0.060
H	0.062	C	0.002	H	0.066
H	0.055	C	0.033	H	0.057
H	0.065	C	-0.109	H	0.067
H	0.064	C	-0.090	H	0.062
H	0.066	C	-0.080	H	0.061
H	0.059	C	-0.078	H	0.061
H	0.064	C	-0.078	H	0.062
H	0.065	H	0.061	H	0.062
H	0.059	H	0.068	H	0.056
H	0.066	H	0.067	H	0.061
C	-0.237	H	0.067	H	0.067
H	0.083	H	0.068	C	-0.255
H	0.097	H	0.067	H	0.094
H	0.080	H	0.062	H	0.095
		H	0.063	H	0.078

**Tabla 4.7** Análisis de cargas de Mulliken en algunos átomos de C y H en los en la región de estructuras con doble enlace y resonantes de algunos asfaltenos del Bloque 2, obtenidos con PW91/DNP

CA15-N	Carga de Mulliken (e)	CA15-S	Carga de Mulliken (e)	CA16-N	Carga de Mulliken (e)	CA16-S	Carga de Mulliken (e)
C	0.009	C	0.024	C	-0.085	C	-0.088
C	0.003	C	0.019	C	-0.115	C	-0.077



C	0.077	C	0.066	C	0.202	C	0.032
C	-0.133	C	-0.135	C	0.016	C	0.071
C	0.030	C	0.017	C	-0.010	C	-0.015
C	-0.003	C	0.001	C	0.005	C	0.010
C	-0.092	C	-0.097	C	-0.069	C	-0.081
C	0.040	C	0.032	C	0.027	C	0.021
C	-0.006	C	-0.002	C	0.028	C	0.023
C	0.000	C	0.006	C	-0.072	C	-0.083
C	-0.083	C	-0.094	C	-0.075	C	-0.088
C	-0.068	C	-0.081	C	-0.071	C	-0.084
C	-0.097	C	-0.101	C	-0.082	C	-0.086
C	0.029	C	0.024	C	-0.104	C	-0.106
C	0.019	C	0.032	C	0.009	C	0.057
C	0.176	C	-0.003	C	0.209	C	0.038
C	-0.009	C	0.047	C	-0.125	C	-0.079
C	0.025	C	0.031	C	0.018	C	0.015
C	0.020	C	0.009	C	0.009	C	0.013
C	-0.141	C	-0.126	C	-0.158	C	-0.136
C	0.014	C	0.007	C	-0.078	C	-0.088
C	0.017	C	0.008	C	-0.076	C	-0.085
C	0.037	C	0.031	C	0.020	C	0.014
C	0.006	C	0.000	C	0.030	C	0.023
C	-0.112	C	-0.113	C	-0.068	C	-0.077
C	0.016	C	0.008	C	-0.090	C	-0.094
C	0.011	C	0.008	C	0.023	C	0.012
C	-0.147	C	-0.152	C	-0.114	C	-0.117
C	-0.074	C	-0.085	C	0.026	C	0.012
C	-0.074	C	-0.086	C	-0.110	C	-0.116
C	0.030	C	0.023	C	0.041	C	0.035
C	0.024	C	0.020	C	0.003	C	0.009
C	-0.071	C	-0.082	C	0.040	C	0.029
C	-0.073	C	-0.087	C	-0.112	C	-0.116
C	-0.073	C	-0.086	C	-0.074	C	-0.088
C	-0.085	C	-0.090	C	-0.074	C	-0.085
C	-0.092	C	-0.092	C	0.035	C	0.026
C	0.033	C	0.028	C	0.011	C	0.016
C	0.034	C	0.027	C	-0.075	C	-0.086

C	-0.094	C	-0.095	C	-0.073	C	-0.086
C	-0.072	C	-0.084	C	0.035	C	0.027
C	-0.072	C	-0.086	C	-0.089	C	-0.099
C	-0.071	C	-0.085	C	-0.067	C	-0.082
C	-0.073	C	-0.083	C	-0.089	C	-0.099
C	-0.018	C	0.039	N	-0.350	S	-0.165
C	0.197	C	0.019	H	0.184		
C	-0.126	C	-0.132				
C	-0.090	C	-0.088				
C	0.023	C	0.019				
C	0.018	C	0.033				
C	-0.095	C	-0.088				
C	-0.069	C	-0.085				
C	-0.075	C	-0.085				
C	-0.069	C	-0.081				
N	-0.365	S	-0.145				
H	0.194						

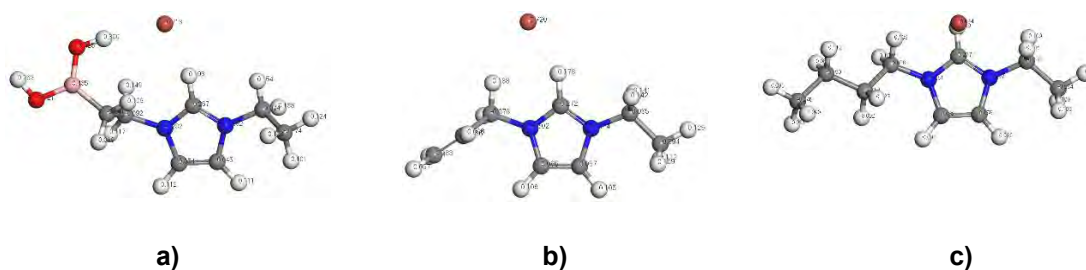
---

## 4.7 Análisis poblacional de los líquidos iónicos en fase gas

La Figura 4.20 y la Tabla 4.8, muestran la distribución de carga de Mulliken para los líquidos iónicos en fase gas. En los líquidos iónicos ILC2 y ILC2A, la carga del anión Br<sup>-</sup> es de ~ -0.72 e, a excepción del IL [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] C<sub>2</sub> donde disminuye a ~ -0.64 e. El átomo ácido H<sup>+</sup> del anillo imidazolínico presenta una carga de 0.197 e, de 0.178 e y de 0.129 e, respectivamente, mientras que el átomo de C ligado H<sup>+</sup>, presenta una carga de 0.275 e, 0.272 e y 0.277 e, respectivamente; además los dos átomos de N en los líquidos iónicos presentan una carga de -0.292 e para el -N=C y de -0.282 e, una carga de una carga de -0.314 e para el -N=C y de -0.302 e, una carga de una carga de -0.297 e para el -N=C y de -0.281 e, para el -N-C, en los líquidos iónicos ILC2, ILC2A y [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] C<sub>2</sub>, respectivamente. La mayor carga en los átomos de N, se presenta en los átomos de N que están enlazados al átomo de C, con doble enlace -N=C, mientras que la menor carga se encuentra en los átomos de N, que están enlazados al átomo de C, con un enlace sencillo. Esto se debe a

que en el enlace doble  $\text{-N=C}$ , el par solitario de electrones del N entra en resonancia en el anillo imidazolinico.

La carga de  $\sim 0.275 e$  de los átomos del C ácidos, se debe a la densidad electrónica deslocalizada en el anillo imidazolinico, como consecuencia de la densidad electrónica por efecto inductivo que le proporciona el grupo  $\text{-CH}_3$  a la estructura del líquido iónico y es justo en el átomo de C del grupo  $\text{-CH}_3$ , donde se encuentra la mayor cantidad de carga de  $-0.269 e$ ,  $-0.294 e$  y  $-0.284 e$ , en los líquidos iónicos ILC2, ILC2A y  $[\text{BMIM}^+][\text{Br}^-]$  C2, respectivamente.



**Figura 4.20** Análisis de cargas de Mulliken de los líquidos iónicos obtenidos con PW91/DNP: a) ILC2; b) ILC2A; c)  $[\text{BMIM}^+][\text{Br}^-]$ C2

Cabe señalar, que en el líquido iónico ILC2 hay átomos de H más ácidos con una carga de  $0.262 e$  y  $0.300 e$ , ligados al átomo O del ácido borónico. Esto se debe a la gran electronegatividad del átomo de O. En términos generales, todos los líquidos iónicos estudiados, presenta una carga neutra, debido a que el catión (cadena alquílica) presenta una carga de  $\sim 0.72 e$ ,  $\sim 0.72 e$ , y  $\sim 0.64 e$  y el anión (el  $\text{Br}^-$ ) presenta una carga de  $\sim -0.72 e$ ,  $\sim -0.72 e$ , y  $\sim -0.64 e$ , con lo cual se neutraliza la carga completamente. Esta gran carga deslocalizada en el catión y en el anión hace que el orbital HOMO se encuentre en el anión y el orbital LUMO en el anillo imidazolinico.

**Tabla 4.8** Análisis de cargas de Mulliken en algunos átomos de C, N y H de los líquidos iónicos, obtenidos con PW91/DNP

[ILC2]	Carga de Mulliken (e)	[ILC2A]	Carga de Mulliken (e)	[BMIM+][Br-] C <sub>2</sub>	Carga de Mulliken (e)
C	0.054	C	0.065	C	0.062
C	0.045	C	0.057	C	0.056
C	0.265	C	0.272	C	0.277
C	-0.087	C	-0.035	C	-0.040
C	-0.338	C	-0.078	C	-0.040
C	-0.070	C	-0.066	C	-0.026
C	-0.269	C	-0.183	C	-0.219
N	-0.292	C	-0.294	C	-0.190
N	-0.282	N	-0.314	C	-0.245
O	-0.421	N	-0.302	C	-0.284
O	-0.425	Br	-0.720	N	-0.297
B	0.435	H	0.178	N	-0.281
Br	-0.714	H	0.108	Br	-0.644
H	0.197	H	0.105	H	0.129
H	0.111	H	0.141	H	0.098
H	0.110	H	0.112	H	0.096
H	0.115	H	0.188	H	0.106
H	0.146	H	0.096	H	0.139
H	0.127	H	0.097	H	0.127
H	0.098	H	0.084	H	0.092
H	0.152	H	0.142	H	0.088
H	0.131	H	0.125	H	0.112
H	0.262	H	0.109	H	0.090
H	0.300	H	0.112	H	0.083
H	0.100			H	0.093
H	0.123			H	0.146
H	0.122			H	0.109
				H	0.115
				H	0.108
				H	0.100

## 4.8 Orden de enlaces de asfaltenos y de los líquidos iónicos en fase gas

Además de los índices de reactividad, la energía  $E_{\text{HOMO}}$ , la energía  $E_{\text{LUMO}}$ , la separación electrónica  $\Delta_{\text{H-L}}$  y análisis poblacional con cargas de Mulliken, hemos determinado el orden de enlace de Mayer, para los modelos de asfaltenos y los líquidos iónicos. Los valores obtenidos del orden de enlace para los asfaltenos es de entre 0.9 para un enlace sencillo C-H, de 1.12 para un enlace C-C, mientras que para los enlaces resonantes C---C, el orden es de 1.32 y para doble enlace C=C es de 1.55. Para los líquidos el orden de enlace determinado para el núcleo aromático del anillo imidazólico, pero diferente para el enlace sencillo C-N que presentan un orden de enlace de 1.18 y de 1.32 para un enlace resonante C---N. El orden de enlace de anión  $\text{Br}^-$  respecto al anillo imidazolinico o la cadena alquílica es de  $\sim 0.32$ , debido a que no hay un enlace formal, de enlaces sencillo, sino un enlace por puente de H. En el Anexo V se muestra las tablas de los órdenes de enlace completo de los modelos de asfaltenos y de los líquidos iónicos.

## 4.9 Polaridad de los modelos de asfaltenos y de los líquidos iónicos en fase gas

Con base al principio de solubilidad, de que lo polar disuelve a lo polar y lo no polar a lo no polar, hemos determinado el momento dipolar ( $\mu$ ) de los modelos de asfaltenos y de los líquidos iónicos. Como se puede observar en la Tabla 4.9, los modelos de asfaltenos presentan un momento dipolar de menos de 1 Debye, lo que indica que son poco polares, a excepción de los modelos de asfaltenos CA15-N y CA16-N que presentan un momento dipolar de 2.20 Debye, que presentan una mayor polaridad, mientras que todos los líquidos iónicos presentan un momento dipolar grande de entre 10.7 y 12.5 Debye, lo cual indican que son moléculas polares. Los líquidos iónicos de la serie ILC1 a ILC10 tienen un promedio de 12 Debyes, los líquidos iónicos de la serie ILCA1 a ILCA10 muestran un momento dipolar de  $\sim 11$  Debye, y los líquidos iónicos de la serie  $[\text{BMIM}^+][\text{Br}^-]$  C<sub>1</sub> a  $[\text{BMIM}^+][\text{Br}^-]$  C<sub>8</sub>, muestran un momento dipolar variable de entre 7.5 a 10.9 Debyes.

En este trabajo de tesis se hicieron el mayor número de interacciones posibles entre los modelos de asfaltenos y líquidos iónicos, pero para fines práctico, sólo discutiremos la interacción de los asfaltenos con los líquidos iónicos con una cadena alquílica de dos átomos de C, que presentan un momento dipolar promedio de 12.2 Debyes, para tratar de entender la solubilidad de los asfaltenos con una molécula polar, como los líquidos iónicos considerados.

**Tabla 4.9** Momento dipolar para los modelos de asfaltenos y los líquidos iónicos estimado con PW91/DNP

<b>Modelo</b>	<b><math>\mu</math> D (Debye)</b>
Núcleos aromáticos	
CA1	0.7673
CA6	0.1496
CA14	0.5464
CA15-N	2.1861
CA15-S	0.7854
CA16-N	2.2806
CA16-S	0.6996
CA23-N	0.5446
CA23-S	0.1067
Líquidos iónicos	
ILC1	11.3964
ILC2	12.1802
ILC4	12.2381
ILC6	12.0936
ILC8	11.2246
ILC10	12.4906
ILC1A	11.4998
ILC2A	12.035
ILC4A	7.8185
ILC6A	10.7589
ILC8A	10.7589
ILC10A	11.6907
[BMIM <sup>+</sup> ] [Br <sup>-</sup> ] C <sub>1</sub>	10.9889

[BMIM <sup>+</sup> ] [Br <sup>-</sup> ] C <sub>2</sub>	7.5075
[BMIM <sup>+</sup> ] [Br <sup>-</sup> ] C <sub>4</sub>	7.5832
[BMIM <sup>+</sup> ] [Br <sup>-</sup> ] C <sub>6</sub>	7.8014
[BMIM <sup>+</sup> ] [Br <sup>-</sup> ] C <sub>8</sub>	10.2912

---

Hasta ahora, hemos discutido los resultados de los modelos de asfaltenos y líquidos iónicos de manera aislada y en fase gas. Dado que el objetivo del trabajo es estudiar la inhibición de formación de agregados asfálticos, estudiamos el efecto solvente con hexano, tolueno y acetonitrilo, para ver si se favorece o no la inhibición de agregados asfálticos. En la siguiente sección discutiremos estos resultados.

#### **4.10 Efecto solvente en la estructura de los modelos de asfaltenos y líquidos iónicos**

Para fines prácticos, la Tabla 4.10, Tabla 4.11 y Tabla 4.12 muestran el efecto solvente en las distancias y ángulos de enlace de los modelos de asfalto del Bloque 1, Bloque 2 y líquidos iónicos.

Como se observa en la Tabla 4.10, las distancias de enlace y ángulos de enlace de los modelos de asfalto del Bloque 1, CA1, CA6 y CA14 son muy similares a las observadas anteriormente en fase gas. Así, por ejemplo, la distancia de enlace C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> del modelo CA1 es la misma al utilizar como solvente hexano y tolueno, teniendo un ligero incremento al utilizar acetonitrilo, ya que aumenta a 1.400 Å. La distancia de enlace de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> del modelo CA6 se incrementa al utilizar solventes, pasando de 1.387Å en fase gas a 1.389Å con acetonitrilo. Lo mismo ocurre para el modelo CA14.

Respecto a los ángulos de enlace, todos los modelos de asfaltenos considerados en este bloque, presentan un ángulo de enlace aproximado de 121° muy parecido al del pireno y característico de los núcleos aromáticos planos. Sin embargo, es importante señalar, que las distancias de enlace de los núcleos aromáticos se incrementan al interactuar con los diversos solventes, indicando de esta manera que se favorece la disolución de los mismos.

**Tabla 4.10** Parámetros geométricos optimizados de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 1 con PW91/DNP considerando el efecto solvente

<b>Parámetro</b>		<b>Modelo CA1</b>			
Distancia de enlace (Å)	<b>Fase gas</b>	<b>Hexano</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Acetonitrilo</b>	
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.399	1.399	1.399	1.400	
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.398	1.398	1.399	1.400	
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.434	1.434	1.434	1.435	
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.362	1.362	1.362	1.363	
C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub>	1.430	1.430	1.430	1.431	
Angulo de enlace (°)					
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	121.6	121.6	121.6	121.5	
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	121.4	121.3	121.3	121.3	

<b>Parámetro</b>		<b>Modelo CA6</b>			
Distancia de enlace (Å)	<b>Fase gas</b>	<b>Hexano</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Acetonitrilo</b>	
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.387	1.388	1.388	1.389	
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.407	1.407	1.407	1.408	
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.430	1.430	1.431	1.432	
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.365	1.365	1.365	1.367	
C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub>	1.429	1.429	1.429	1.430	
Angulo de enlace (°)					
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	120.2	120.2	120.2	120.2	
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	121.3	121.3	121.3	121.2	

<b>Parámetro</b>		<b>Modelo CA14</b>			
Distancia de enlace (Å)	<b>Fase gas</b>	<b>Hexano</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Acetonitrilo</b>	
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.403	1.403	1.403	1.404	
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.396	1.397	1.397	1.398	
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.434	1.435	1.435	1.436	
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.362	1.362	1.362	1.363	
C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub>	1.427	1.427	1.427	1.428	
Angulo de enlace (°)					
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	121.7	121.7	121.7	121.6	
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	121.6	121.6	121.6	121.5	



Por otra parte, en la Tabla 4.11, se observan las distancias de enlace y los ángulos de enlace de los modelos de asfalto del Bloque 2, modelos CA15-N, CA15-S, CA16-N, CA16-S, CA23-N y CA23-S, estos resultados difieren a los datos reportados para el carbazol y DBT aislados o en fase gas. De esta manera se observa que la distancia de enlace C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> de 1.375 Å del modelo CA15-N para todos los solventes es menor a la del carbazol, reportada en 1.394 Å. Lo mismo ocurre para el modelo CA15-S, ya que se observa una distancia de enlace menor a la del carbazol, 1.374 Å para el efecto causado por el hexano y tolueno y 1.375 Å al utilizar como solvente al acetonitrilo.

Sin embargo, para los modelos CA16-N y CA16-S se observan distancias de enlace que son mayores a las reportadas, siendo 1.409 Å y 1.410 Å respectivamente. Los modelos CA23-N y CA23-S tienen una distancia de enlace C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> de 1.394 Å con hexano y tolueno, siendo igual a la reportada para el carbazol. Para el caso del acetonitrilo podemos ver un ligero incremento.

La distancia de enlace C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> de 1.374 Å y 1.394 Å del modelo CA15-S y CA23-S, respectivamente, es ligeramente menor a la distancia de enlace del DBT, que es de 1.396 Å, mientras que la distancia de enlace C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> de 1.410 Å del modelo CA16-S es mayor que la del DBT. La distancia de enlace C<sub>4</sub>-C<sub>α</sub> 1.423 Å del modelo CA15-S, es mayor a la del DBT, mientras que la distancia de enlace C<sub>4</sub>-C<sub>α</sub> del modelo CA16-S es menor a la del DBT para todos los solventes. Las distancias de enlace C<sub>α</sub>-S del modelo CA15-S y CA16-S, son menores a la del DBT. Para estos modelos de asfaltos, los ángulos de enlace donde la hibridación es sp<sup>2</sup>, se mantiene en aproximadamente 121°, el cual es muy parecido al ángulo de enlace del DBT, mientras que el ángulo de enlace C<sub>α</sub>-S-C<sub>α</sub> es de aproximadamente 91°, el cual es muy cercano a una hibridación sp<sup>3</sup>, mientras que los modelos que tienen N presentan un ángulo C<sub>α</sub>-N-C<sub>α</sub> aproximado de 110°. Una posible explicación sobre por qué este ángulo disminuye, tal vez se deba a la presencia de dos pares solitarios de electrones del átomo de S y un par solitario de electrones del átomo de N.

**Tabla 4.11** Parámetros geométricos optimizados de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 2 con PW91/DNP considerando el efecto solvente

<b>Parámetro</b>		<b>Modelo CA15-N</b>			
Distancia de enlace (Å)	<b>Fase gas</b>	<b>Hexano</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Acetonitrilo</b>	
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.374	1.375	1.375	1.375	
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.427	1.428	1.428	1.429	
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.435	1.436	1.436	1.436	
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	1.420	1.420	1.420	1.422	
C <sub>α</sub> -N	1.379	1.378	1.378	1.377	
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.447	1.447	1.448	1.448	
N-H	1.011	1.013	1.013	1.014	
Angulo de enlace (°)					
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	121.9	121.9	121.9	121.9	
C <sub>α</sub> -N-C <sub>α</sub>	110.1	109.9	109.9	110.03	

<b>Parámetro</b>		<b>Modelo CA15-S</b>			
Distancia de enlace (Å)	<b>Fase gas</b>	<b>Hexano</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Acetonitrilo</b>	
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.374	1.374	1.374	1.375	
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.425	1.424	1.424	1.425	
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.434	1.435	1.435	1.435	
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	1.422	1.423	1.423	1.424	
C <sub>α</sub> -S	1.751	1.751	1.751	1.752	
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.451	1.451	1.451	1.452	
Angulo de enlace (°)					
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	121.7	121.6	121.6	121.6	
C <sub>α</sub> -S-C <sub>α</sub>	91.4	91.3	91.3	91.2	

<b>Parámetro</b>		<b>Modelo CA16-N</b>			
Distancia de enlace (Å)	<b>Fase gas</b>	<b>Hexano</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Acetonitrilo</b>	
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.408	1.409	1.409	1.410	
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.439	1.439	1.439	1.441	
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.408	1.408	1.408	1.409	
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	1.381	1.382	1.382	1.382	
C <sub>α</sub> -N	1.382	1.381	1.381	1.379	

C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.455	1.455	1.455	1.454
N-H	1.011	1.012	1.012	1.014
Angulo de enlace (°)				
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	118.9	118.9	118.9	119.04
C <sub>α</sub> -N-C <sub>α</sub>	109.6	109.5	109.5	109.4
<b>Parámetro</b>		<b>Modelo CA16-S</b>		
Distancia de enlace (Å)	<b>Fase gas</b>	<b>Hexano</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Acetonitrilo</b>
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.410	1.410	1.410	1.411
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.436	1.437	1.437	1.436
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.406	1.406	1.406	1.406
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	1.381	1.381	1.381	1.382
C <sub>α</sub> -S	1.752	1.752	1.752	1.752
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.464	1.464	1.464	1.467
Angulo de enlace (°)				
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	118.5	118.6	118.6	118.7
C <sub>α</sub> -S-C <sub>α</sub>	90.4	90.4	90.4	90.4
<b>Parámetro</b>		<b>Modelo CA23-N</b>		
Distancia de enlace (Å)	<b>Fase gas</b>	<b>Hexano</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Acetonitrilo</b>
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.393	1.394	1.394	1.394
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.415	1.416	1.416	1.418
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.391	1.392	1.392	1.392
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	1.395	1.396	1.396	1.398
C <sub>α</sub> -N	1.389	1.388	1.388	1.387
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.425	1.425	1.425	1.426
N-H	1.010	1.011	1.011	1.013
Angulo de enlace (°)				
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	119.2	120.7	119.1	119.2
C <sub>α</sub> -N-C <sub>α</sub>	108.2	109.6	108.09	108.05
<b>Parámetro</b>		<b>Modelo CA23-S</b>		
Distancia de enlace (Å)	<b>Fase gas</b>	<b>Hexano</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Acetonitrilo</b>
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.394	1.394	1.394	1.395
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.412	1.413	1.413	1.414

C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.392	1.392	1.392	1.393
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	1.397	1.397	1.397	1.398
C <sub>α</sub> -S	1.766	1.767	1.767	1.768
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.429	1.430	1.430	1.430
Angulo de enlace (°)				
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	118.9	118.8	118.8	118.9
C <sub>α</sub> -S-C <sub>α</sub>	90.4	90.4	90.4	90.4

La Tabla 4.12, muestran los resultados de las geometrías optimizadas de los líquidos iónicos considerando efecto solvente, con cadena alquílica de 2 átomos de C. Después de la optimización, la distancia de enlace de puente de H-Br es de 2.190 Å y de H<sub>(OH)</sub>-Br de 4.514 Å para el ILC2, indicando que el puente de hidrógeno que se observaba en fase gas, no se obtiene al utilizar solventes. Por otro lado en el ILC2A el anión Br<sup>-</sup>, se estabiliza a distancias de enlace por puente de hidrógeno de H-Br de 2.268 Å y de H<sub>C4</sub>-Br de 2.548 Å, de acuerdo a los resultados obtenidos al utilizar hexano.

**Tabla 4.12** Parámetros geométricos optimizados de los líquidos iónicos con PW91/DNP considerando el efecto solvente

Modelo ILC2				
Parámetro	Fase gas	Hexano	Tolueno	Acetonitrilo
Distancia de enlace (Å)				
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	---	---	---	---
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	---	---	---	---
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	---	---	---	---
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	---	---	---	---
C <sub>4</sub> -N	1.487	1.483	1.482	1.481
C <sub>α</sub> -N	---	---	---	---
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.370	1.368	1.367	1.368
N-H	---	---	---	---
C-H	1.123	1.121	1.118	1.099
H-Br	2.174	2.190	2.199	2.472

H <sub>(OH)</sub> -Br	2.237	4.514	4.572	5.201
Angulo de enlace (°)				
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	---	---	---	---
C <sub>α</sub> -N-C <sub>α</sub>	---	---	---	---
N-C-N	107.9	107.742	107.760	108.119

---

**Modelo ILC2A**

---

Parámetro	Fase gas	Hexano	Tolueno	Acetonitrilo
Distancia de enlace (Å)				
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	---	---	---	---
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	---	---	---	---
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	---	---	---	---
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	---	---	---	---
C <sub>4</sub> -N	1.486	1.480	1.485	1.481
C <sub>α</sub> -N	---	---	---	---
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.369	1.367	1.368	1.368
N-H	---	---	---	---
C-H	1.132	1.115	1.111	1.093
H-Br	2.121	2.268	2.292	2.583
H <sub>C4</sub> -Br	2.504	2.548	2.579	2.903
Angulo de enlace (°)				
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	---	---	---	---
C <sub>α</sub> -N-C <sub>α</sub>	---	---	---	---
N-C-N	107.4	107.624	107.912	108.148

---

**Modelo [BIMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] C<sub>2</sub>**

---

Parámetro	Fase gas	Hexano	Tolueno	Acetonitrilo
Distancia de enlace (Å)				
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	---	---	---	---
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	---	---	---	---
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	---	---	---	---
C <sub>4</sub> -C <sub>α</sub>	---	---	---	---
C <sub>4</sub> -N	1.470	1.474	1.476	1.480
C <sub>α</sub> -N	---	---	---	---
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.365	1.367	1.367	1.368

N-H	---	---	---	---
C-H	1.080	1.115	1.115	1.116
H-Br	2.710	2.247	2.247	2.227
H <sub>C4</sub> -Br	2.872	2.791	2.791	2.278
H <sub>C6</sub> -Br	2.920	4.515	4.515	4.466
Angulo de enlace (°)				
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	---	---	---	---
C <sub>α</sub> -N-C <sub>α</sub>	---	---	---	---
N-C-N	108.1	107.864	107.953	108.233

En el IL [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] C<sub>2</sub>, muestra distancias H-Br de 2.247 Å, H<sub>C4</sub>-Br de 2.791 Å y H<sub>C6</sub>-Br de 4.515 Å, indicando que no hay interacción por puente de hidrógeno para la última distancia mencionada.

Para efectos de comparación de la geometría de los IL, se ha considerado al carbazol, reportado por I. Garcia-Cruz et al *J. Phys. Chem.* **2003**. Se observa que, la distancia C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub> del anillo imidazolico y el ángulo N-C-N disminuye respecto a la distancia de enlace y ángulos de enlace C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub> y C-N-C del carbazol, indicando que el anillo imidazolinico presenta una estructura tensionada, lo que lo hace más reactivo. Esto se corrobora con los OM LUMO de los líquidos iónicos, ya que es en la región del anillo imidazolinico donde está localizado el OM LUMO, en gran proporción.

#### 4.11 Propiedades electrónicas de los modelos de asfaltenos con efecto solvente

La Tabla 4.13 muestra la separación electrónica  $\Delta_{H-L}$  de los diferentes modelos de asfaltenos en fase gas y con efecto solvente. Cada modelo de asfalteno es muy estable y dependiendo del tamaño del modelo es la energía total del sistema, así los modelos de asfaltenos más grandes presentan una energía total mayor, respecto a los modelos de asfaltenos más pequeños. La separación electrónica  $\Delta_{H-L}$  resulta ser bastante reactiva tanto en fase gas como con el efecto del solvente, ya que el modelo de asfalteno más grande en el Bloque 1, presentan una la separación

electrónica  $\Delta_{H-L}$  menor del orden de  $\sim 1.9$  eV, mientras que los modelos de asfaltenos pequeños, muestra un valor de  $\Delta_{H-L}$  de entre  $\sim 2.15$  y  $\sim 2.5$  eV para todos los solventes. Para el caso del Bloque 2, los modelos de asfalteno más grandes presentan una la separación electrónica  $\Delta_{H-L}$  menor del orden de  $\sim 1.5$  eV, mientras que los modelos de asfaltenos pequeños, presentan un valor de  $\Delta_{H-L}$  de entre  $\sim 2.4$  y  $\sim 2.9$  eV para los solventes utilizados. Este valor de la separación electrónica  $\Delta_{H-L}$  de  $\sim 2.5$  eV a  $2.9$  eV, hace que los modelos estudiados, tanto del Bloque 1 como del Bloque 2, sean bastante reactivos y correlacionan bien con la discusión descrita anteriormente sobre la geometría de los modelos de asfaltenos a través de distancias y ángulos de enlace.

El valor de la separación electrónica  $\Delta_{H-L}$ , indica que todos los modelos de asfaltenos estudiados, son muy reactivos, siendo los modelos del Bloque 2 con heteroátomos de N y S, los que tienen los OM y el gap electrónico  $\Delta_{H-L}$  más disponible a interactuar con cualquier otra especie química, como los LI.

**Tabla 4.13** Gap electrónico  $\Delta_{H-L}$  de los diferentes modelos de asfalteno obtenidos con PW91/DNP con efecto solvente

<b><math>\Delta_{HOMO-LUMO}</math> (eV)</b>				
<b>Modelo</b>	<b>Fase gas</b>	<b>Hexano</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Acetonitrilo</b>
Bloque 1				
CA1	2.50	2.50	2.50	2.50
CA6	1.46	1.90	1.90	1.90
CA14	2.15	2.15	2.16	2.16
Bloque 2				
CA15-N	1.54	1.54	1.53	1.53
CA15-S	1.56	1.56	1.56	1.57
CA16-N	2.43	2.42	2.42	2.39
CA16-S	2.45	2.46	2.46	2.46
CA23-N	2.87	2.86	2.86	2.83
CA23-S	2.92	2.92	2.93	2.94

## 4.12 Propiedades electrónicas de los modelos de líquidos iónicos con efecto solvente

Hemos determinado el momento dipolar ( $\mu$ ) de los líquidos iónicos con efecto solvente. Como se puede observar en la Tabla 4.14, todos los líquidos iónicos presentan un momento dipolar grande de entre 11.2 y 18.9 Debye, lo cual indican que son moléculas polares. Los líquidos iónicos de la serie ILC1 a ILC10 tienen un momento dipolar variable que va desde 12.8 a 18.6 Debyes, los líquidos iónicos de la serie ILCA1 a ILCA10 muestran un momento dipolar que va desde 11.2 a 18.9 Debye, y los líquidos iónicos de la serie [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] C<sub>1</sub> a [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] C<sub>8</sub>, muestran un momento dipolar entre 13.6 a 18.9 Debye. Los resultados con efecto solvente obtenidos muestran una gran polaridad, siendo los líquidos con el acetonitrilo los que tienen un mayor momento dipolar.

**Tabla 4.14** Momento dipolo de modelos de diferentes modelos de líquidos iónicos obtenidos con PW91/DNP con efecto solvente

Modelo	$\mu$ D (Debye)			
	Fase gas	Hexano	Tolueno	Acetonitrilo
ILC1	11.396	-----	-----	-----
ILC2	12.180	12.801	13.268	17.615
ILC4	12.238	14.565	14.703	18.646
ILC6	12.094	14.198	14.807	18.312
ILC8	11.225	13.315	14.320	18.148
ILC10	12.491	-----	-----	-----
ILC1A	11.500	-----	-----	-----
ILC2A	12.035	14.275	14.849	18.955
ILC4A	7.819	11.276	12.128	18.101
ILC6A	10.759	13.572	14.076	18.377
ILC8A	10.759	13.240	14.106	18.655
ILC10A	11.691	-----	-----	-----
[BMIM <sup>+</sup> ] [Br <sup>-</sup> ] C <sub>1</sub>	10.989	13.805	14.296	18.885
[BMIM <sup>+</sup> ] [Br <sup>-</sup> ] C <sub>2</sub>	7.508	13.682	14.541	18.936
[BMIM <sup>+</sup> ] [Br <sup>-</sup> ] C <sub>4</sub>	7.583	14.028	14.760	18.707

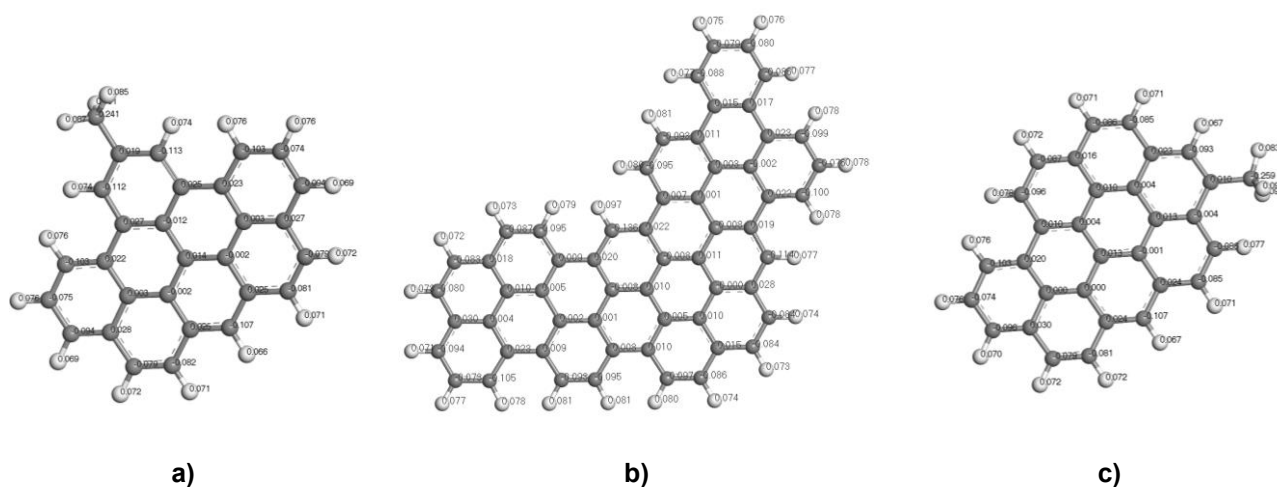


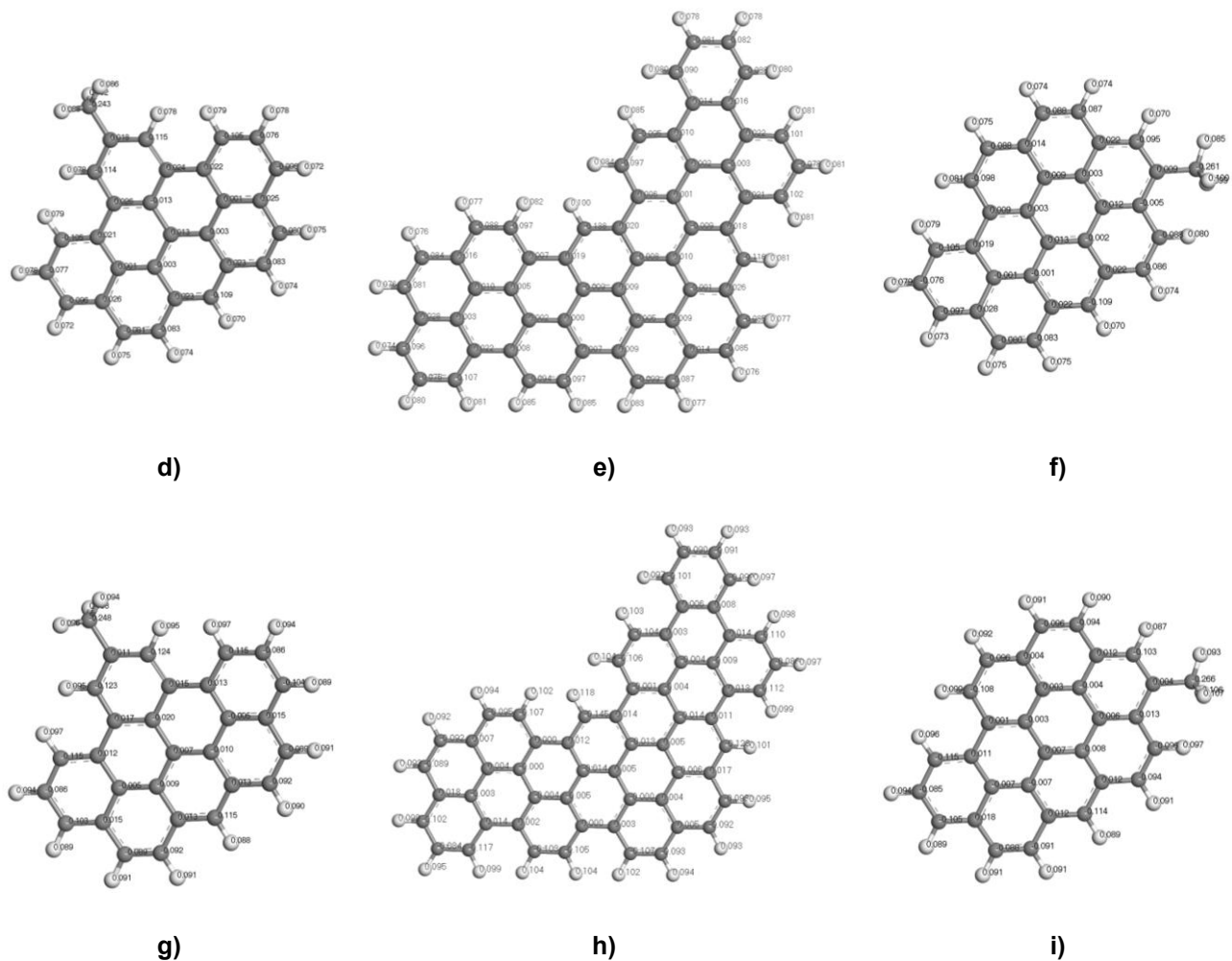
[BMIM <sup>+</sup> ] [Br <sup>-</sup> ] C <sub>6</sub>	7.801	13.594	14.607	18.670
[BMIM <sup>+</sup> ] [Br <sup>-</sup> ] C <sub>8</sub>	10.291	13.670	14.942	18.264

### 4.13 Análisis poblacional de los modelos de asfaltenos con efecto solvente

Las Figuras 4.21, 4.22, 4.23 y 4.24 muestran el análisis poblacional mediante las cargas de Mulliken de algunos modelos de asfaltenos del Bloque 1 y del Bloque 2, con efecto solvente. La Tabla 4.15 muestra el análisis poblacional por cargas de Mulliken de algunos átomos de los modelos de asfaltenos del Bloque 2, donde cambian de manera significativa las cargas de algunos átomos, por el efecto solvente.

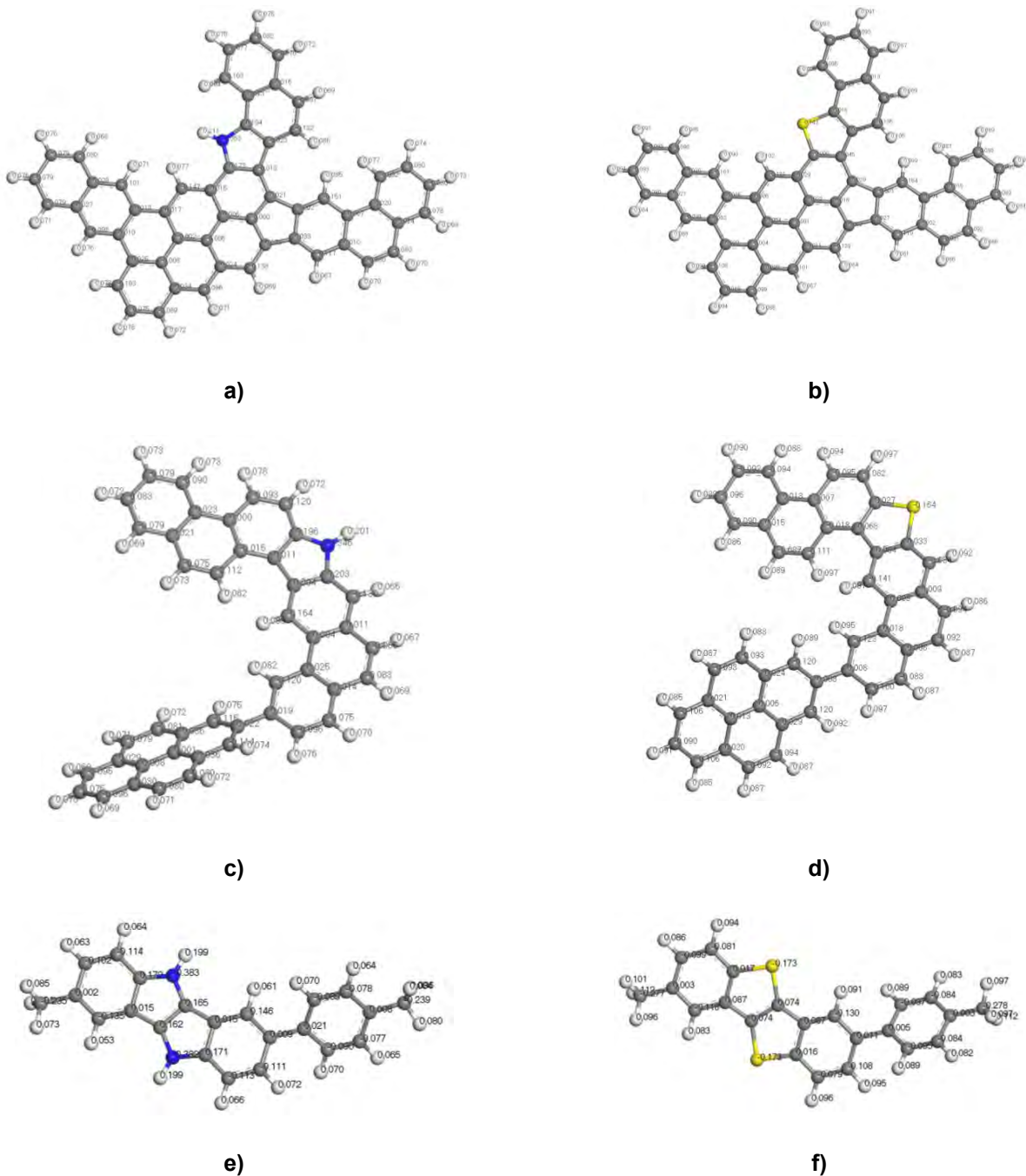
La Figura 4.21, muestra que el análisis de cargas de los núcleos aromáticos del Bloque 1 no cambia al considerar el efecto solvente, comparándolos con los obtenidos en fase gas. Esto se debe a que son núcleos aromáticos bastante estables por los enlaces dobles –C=C- y los enlaces resonantes. Esto está en concordancia con el análisis de la forma de los OM HOMO y LUMO, los cuales no cambian y se mantienen iguales como en fase gas.





**Figura 4.21** Análisis de cargas de Mulliken de los modelos de asfaltenos del Bloque 1 obtenidos con PW91/DNP, con efecto solvente: **a)** CA1 con hexano; **b)** CA6 con hexano; **c)** CA14 con hexano; **d)** CA1 con tolueno; **e)** CA6 con tolueno; **f)** CA14 con tolueno; **g)** CA1 con acetonitrilo; **h)** CA6 con acetonitrilo; **i)** CA14 con acetonitrilo

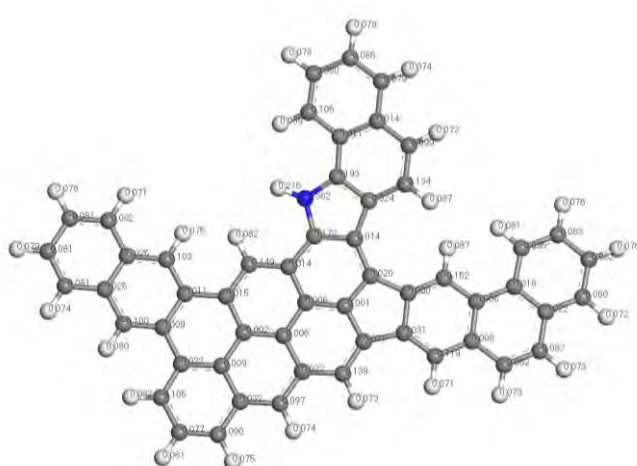
La Figura 4.22, muestra que el análisis de cargas de los núcleos aromáticos del Bloque 2 para los modelos de asfaltenos CA15-N, CA15-S, CA16-N, CA16-S, CA23-N, CA23-S con efecto solvente considerando al hexano, observándose un cambio en las cargas en los átomos, haciéndolas más negativas con respecto a lo observado en fase gas. En esta caso, también los núcleos aromáticos son bastante estables debido a los enlaces dobles  $-C=C-$  y los enlaces resonantes y está en concordancia con el análisis de la forma de los OM HOMO y LUMO, los cuales no cambian y se mantienen iguales como en fase gas.



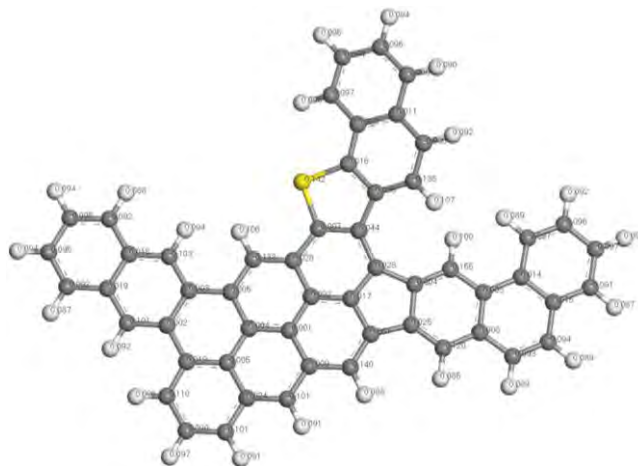
**Figura 4.22** Análisis de cargas de Mulliken en los átomos de C y H en los asfaltenos del Bloque 2, obtenidos con PW91/DNP: **a)** Modelo CA15-N; **b)** Modelo CA15-S; **c)** Modelo CA16-N; **d)** Modelo CA16-S; **e)** Modelo CA23-N; **f)** Modelo CA23-S con efecto solvente hexano

La Figura 4.23, muestra que el análisis de cargas de los núcleos aromáticos del Bloque 2 para los modelos de asfaltenos CA15-N, CA15-S, CA16-N, CA16-S, CA23-N, CA23-S con efecto solvente considerando al tolueno, el cual cambia aumentando

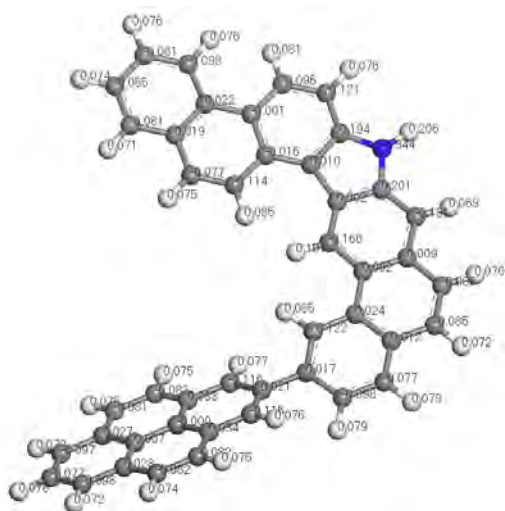
un poco más las cargas en los átomos haciendolas más negativas, con respecto a lo observado en fase gas. Tambien en este caso, los núcleos aromáticos son bastante estables debido a los enlaces dobles  $-C=C-$  y los enlaces resonantes y está en concordancia con el análisis de la forma de los OM HOMO y LUMO, los cuales no cambian y se mantienen como en fase gas.



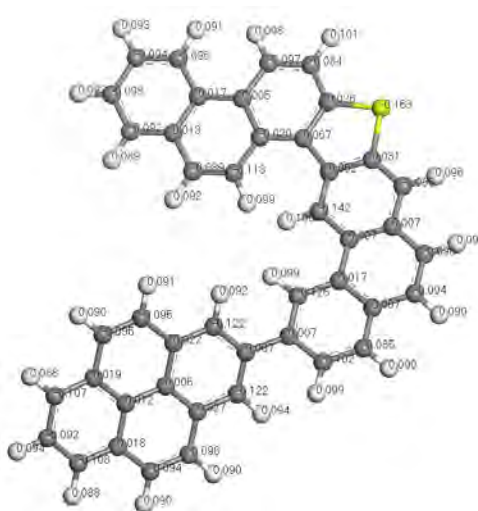
a)



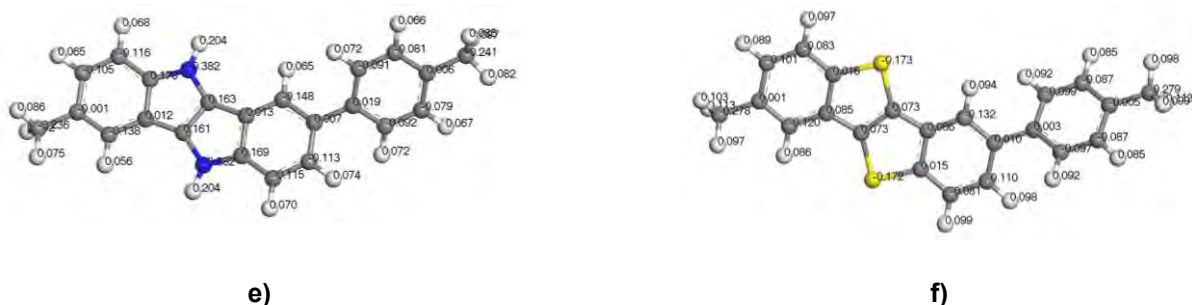
b)



c)

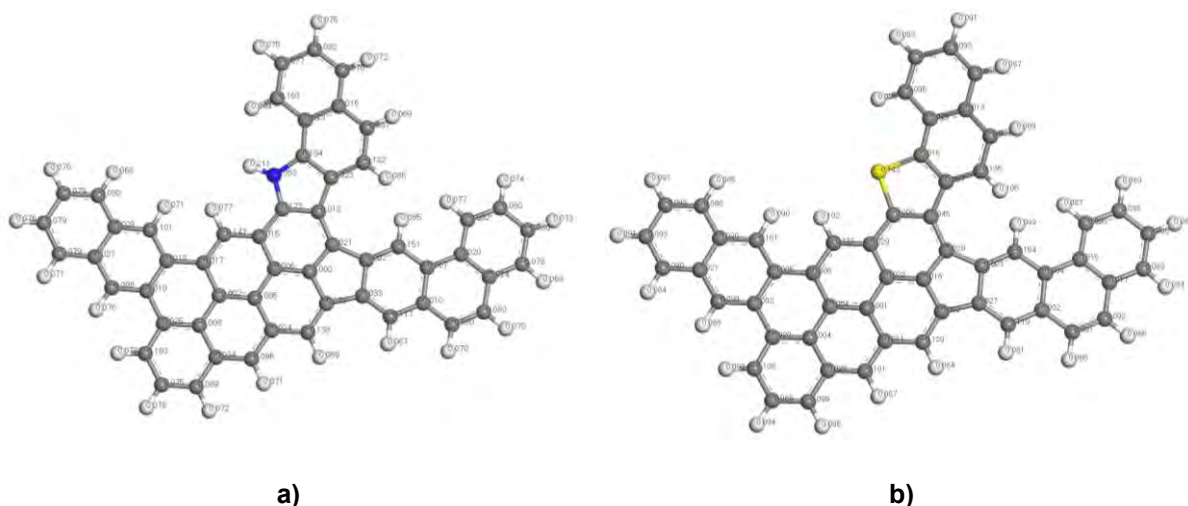


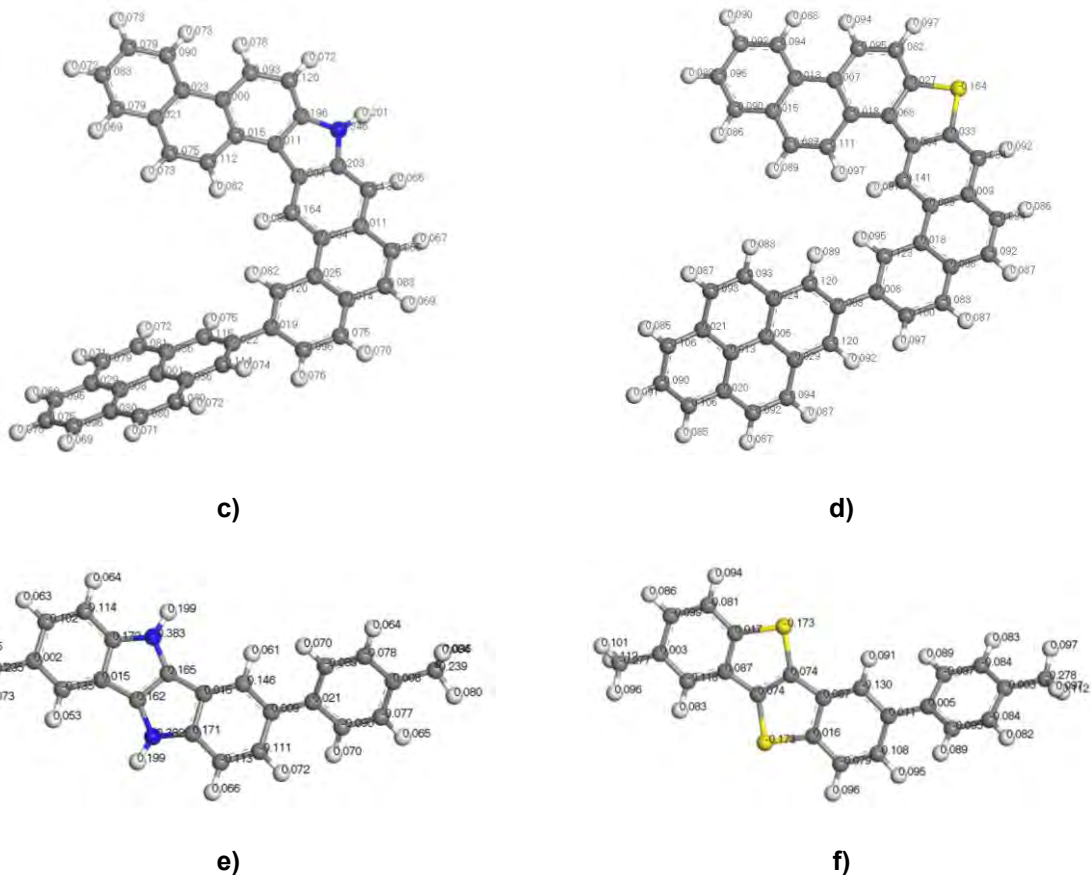
d)



**Figura 4.23** Análisis de cargas de Mulliken en los átomos de C y H en los asfaltenos del Bloque 2, obtenidos con PW91/DNP: **a)** Modelo CA15-N; **b)** Modelo CA15-S; **c)** Modelo CA16-N; **d)** Modelo CA16-S; **e)** Modelo CA23-N; **f)** Modelo CA23-S con efecto solvente tolueno

La Figura 4.24, muestra el análisis de cargas de los núcleos aromáticos del Bloque 2 para los modelos de asfaltenos CA15-N, CA15-S, CA16-N, CA16-S, CA23-N, CA23-S con efecto solvente acetonitrilo, el cual cambia aumentando considerablemente las cargas en los átomos haciendolas más negativas, sobre todo en los heteroátomo como se puede observar en la Tabla 4.15, con respecto a lo observado en fase gas. También en este caso, los núcleos aromáticos son bastante estables debido a los enlaces dobles  $-C=C-$  y los enlaces resonantes. Y también está en concordancia con el análisis de la forma de los OM HOMO y LUMO, los cuales no cambian y se mantienen iguales como en fase gas.





**Figura 4.24** Análisis de cargas de Mulliken en los átomos de C y H en los asfaltenos del Bloque 2, obtenidos con PW91/DNP: **a)** Modelo CA15-N; **b)** Modelo CA15-S; **c)** Modelo CA16-N; **d)** Modelo CA16-S; **e)** Modelo CA23-N; **f)** Modelo CA23-S con efecto solvente acetonitrilo

Como se estableció anteriormente, la Tabla 4.15 muestra el análisis poblacional de algunos átomos de los modelos de asfaltenos del Bloque 2, donde cambian de manera significativa sus cargas, por el efecto solvente. Así, vemos que todos los solventes considerados, hexano, tolueno y acetonitrilo, aumentan las cargas de los heteroátomos, N y S, así como del átomo de C, donde está unido el heteroátomo, siendo el acetonitrilo el que tiene un mayor efecto, aumentando de manera significativa la carga de estos átomos con respecto a lo observado en fase gas. De esta manera se puede establecer el siguiente orden en el incremento de carga en los átomos por efecto solvente: acetonitrilo > tolueno > hexano.

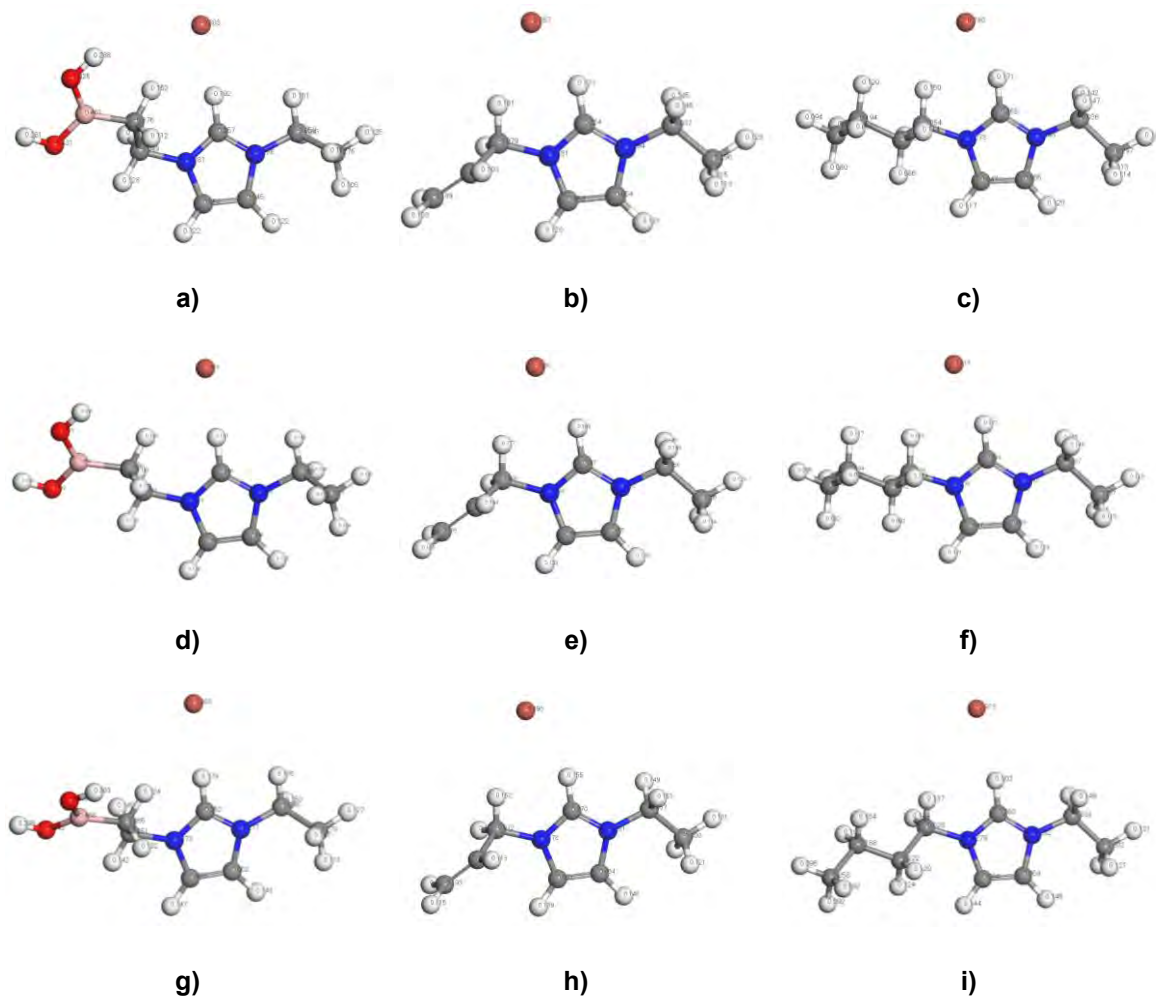
**Tabla 4.15** Análisis de cargas de Mulliken en algunos átomos de C, N, S y H de los núcleos aromáticos del Bloque 2, obtenidos con PW91/DNP con efecto solvente

Modelo	Átomos	Hexano	Tolueno	Acetonitrilo
CA15-N	N	-0.363	-0.362	-0.355
	H	0.211	0.216	0.243
	C-N	0.194	0.193	0.189
CA15-S	S	-0.143	-0.142	-0.137
	C-S	0.016	0.016	0.011
CA16-N	N	-0.346	-0.344	-0.334
	H	0.201	0.206	0.232
	C-N	0.203	0.201	0.192
CA16-S	S	-0.164	-0.163	-0.158
	C-S	0.033	0.031	0.023
CA23-N	N	-0.383	-0.382	-0.377
	N	-0.382	-0.382	-0.374
	H	0.199	0.204	0.225
	H	0.199	0.204	0.226
	C-N	0.172	0.170	0.158
	C-N	0.162	0.161	0.153
CA23-S	S	-0.173	-0.173	-0.173
	S	-0.173	-0.172	-0.169
	C-S	0.017	0.016	0.007
	C-S	0.074	-0.172	0.068

#### 4.14 Análisis poblacional de los líquidos iónicos con efecto solvente

La Figuras 4.25 despliega el análisis poblacional mediante las cargas de Mulliken de los líquidos iónicos, con efecto solvente. La Tabla 4.16 muestra el análisis poblacional de algunos átomos de los líquidos iónicos, donde cambian de manera significativa sus cargas, incrementándose considerablemente las cargas en los átomos de Br, C, N, S y el H<sup>+</sup>, sobresaliendo de manera importante la carga del anión Br, que alcanza un orden de 0.80 e a 0.90 e, mayor al observado en fase gas.





**Figura 4.25** Análisis de cargas de Mulliken de los líquidos iónicos obtenidos con PW91/DNP, con efecto solvente: **a)** ILC2 con hexano; **b)** ILC2A con hexano; **c)** [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>]C<sub>2</sub> con hexano; **d)** ILC2 con tolueno; **e)** ILC2A con tolueno; **f)** [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] C<sub>2</sub> con tolueno; **g)** ILC2 con acetonitrilo; **h)** ILC2A con acetonitrilo; **i)** [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>]C<sub>2</sub> con acetonitrilo

La Tabla 4.16, muestra un resumen de las cargas de Mulliken de los átomos de los líquidos iónicos que más cambian respecto a lo observado en fase gas. Aunque la geometría no cambia en los líquidos iónicos, algunos OM LUMO cambian ligeramente, para algunos líquidos iónicos. Así, el OM LUMO de los líquidos iónicos ILC2 e ILC2A cambia de posición y se distribuye sobre el enlace C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub>. En el líquido iónico [BMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] C<sub>2</sub> el anión Br<sup>-</sup> se coloca entre el H<sup>+</sup> y la cadena alquímica del átomo C<sub>4</sub> y el orbital LUMO se presenta en el hidrógeno del C<sub>6</sub> y C<sub>4</sub> de las cadenas alquímicas. De manera general podemos establecer que, el efecto solvente sobre los



líquidos iónicos hace que la carga total aumente, alcanzado un valor aproximado de + 0.90 e para el catión (cadena alquílica) y de -0.90 e para el anión Br<sup>-</sup>.

En los líquidos iónicos, de acuerdo a la Tabla 4.16, se puede observar que las cargas del anión Br<sup>-</sup> en ILC2 es de -0.903 e, -0.816 e y -0.903 e para el hexano, tolueno y acetonitrilo respectivamente, siendo en el solvente tolueno, donde se muestra la menor carga. Las cargas para los átomos de N en ILC2 es de -0.281 e, -0.285 e; -0.279 e, -0.284 e; -0.273 e, -0.277 e en el mismo orden de los solventes, notando que la mayor carga se manifiesta cuando se considera al hexano como solvente. Las cargas del átomo de hidrógeno ácido H<sup>+</sup>, es de 0.192 e, 0.191 e y 0.179 e, siendo nuevamente la carga más grande cuando se consider al hexano como solvente. En el líquidos iónico ILC2A el anión Br<sup>-</sup> tiene carga de -0.787 e, -0.806 e y -0.896 e para el hexano, tolueno y acetonitrilo respectivamente, donde la aumenta cuando se considera al acetonitrilo como solvente. Las cargas para los átomos de N son -0.281 e, -0.294 e; -0.284 e, -0.292 e; -0.278 e, -0.281 e, siendo las cargas más grandes cuando se considera al tolueno, como solvente. El H<sup>+</sup> tiene cargas de 0.171 e, 0.169 e y 0.155 e, mostrando una carga más grande para el hexano, como solvente.

Para [BMIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>] C<sub>2</sub>, el anión Br<sup>-</sup> tiene una carga de -0.790 e, -0.814 e, -0.913 e para el hexano, tolueno y acetonitrilo respectivamente. Las cargas para los átomos de N son -0.273 e, -0.293 e, -0.275 e, -0.292 e, -0.279 e, -0.282 e para el hexano, tolueno y acetonitrilo, respectivamente. El H<sup>+</sup> tiene una carga de 0.171 e, 0.173 e y 0.163 e, siendo la carga más grande, cuando se considera al tolueno como solvente.

**Tabla 4.16** Análisis de cargas de Mulliken en algunos átomos de Br, C, N y H de los líquidos iónicos, obtenidos con PW91/DNP con efecto solvente

Modelo	Átomos	Hexano	Tolueno	Acetonitrilo
ILC2	C=N	-0.285	-0.284	-0.277
	C-N	-0.281	-0.279	-0.273
	Br	-0.903	-0.816	-0.903
	H <sup>+</sup>	0.192	0.191	0.179
	C	0.257	0.256	0.252

<b>ILC2A</b>	C=N	-0.294	-0.292	-0.281
	C-N	-0.281	-0.284	-0.278
	Br	-0.787	-0.806	-0.896
	H <sup>+</sup>	0.171	0.169	0.155
	C	0.264	0.267	0.270
<b>[BMIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>] C<sub>2</sub></b>	C=N	-0.293	-0.292	-0.282
	C-N	-0.273	-0.275	-0.279
	Br	-0.790	-0.814	-0.913
	H <sup>+</sup>	0.171	0.173	0.163
	C	0.263	0.263	0.260

Los resultados muestran que el acetonitrilo, podría ayudar a disolver más a los núcleos aromáticos (asfaltenos), aunque no necesariamente, debido a que, los asfaltenos considerados no son polares y más bien se disuelven en solventes no polares como el hexano y el tolueno. Una razón, por la cual no se disuelven los asfaltenos en acetonitrilo, se debe a que el acetonitrilo es un solvente aprótico, no tiene átomos de H en su estructura, Una de las posibilidades de que se inhiba la formación de agregados asfálticos, se debe a las interacciones por puente de H, que en las interacciones intermoleculares asfalteno-LI se favorecen por solventes como el hexano y tolueno que tienen átomos de H en su estructura.

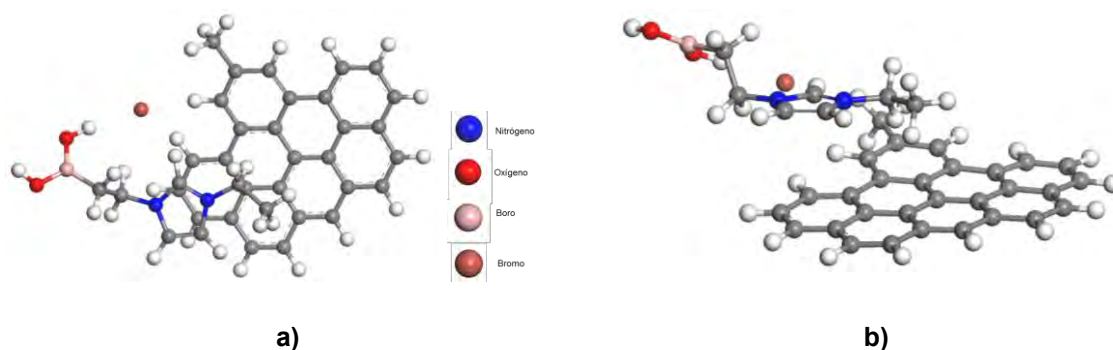
#### **4.15 Estudio de la interacción molecular de los modelos de asfaltenos con líquidos iónicos**

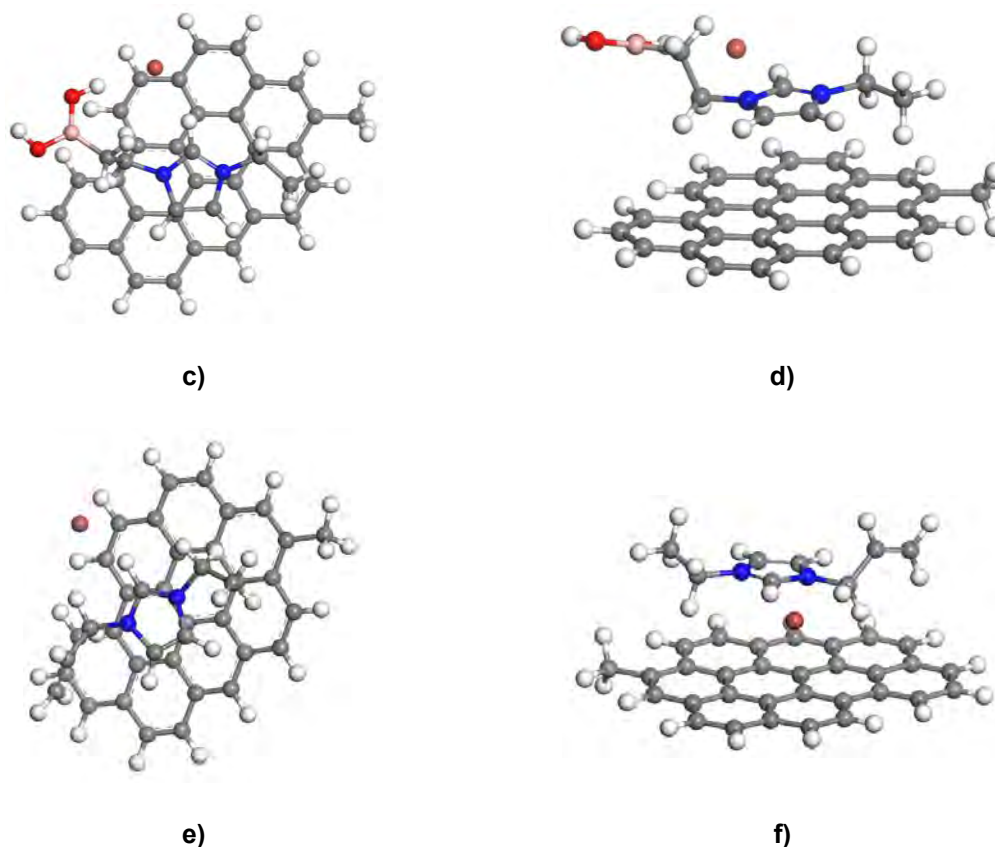
Una vez caracterizados los modelos de asfaltenos y los líquidos iónicos, a través de su estructura electrónica, seguimos con el estudio de interacción entre ambos sistemas. Como se observó anteriormente, todos los núcleos aromáticos presentan un momento dipolar bajo, lo que indica que los modelos de asfaltenos son poco polares, mientras que los líquidos iónicos, presentan un momento dipolar alto, indicativo de que son sistemas muy polares. Sin embargo, no todos los líquidos iónicos considerados en este trabajo, pueden disolver a los asfaltenos.

Hasta ahora, también se ha observado que el efecto solvente usando, el hexano, tolueno y acetonitrilo, no tiene ningún efecto importante que modifique las propiedades electrónicas de los asfaltenos y líquidos iónicos. Luego entonces, para ver si los líquidos iónicos pueden o tienden a disolver a los asfaltenos, procedimos hacer la interacción entre ellos. En principio, se consideraron 51 modos de interacción de asfaltenos y líquidos iónicos de acuerdo a la Tabla 3.1, 21 modos de interacción corresponden al Bloque 1 y 30 modos de interacción se han considerado para el Bloque 2. Aunque se estudiaron todos estos modos de interacción, para fines prácticos, solo discutiremos algunos casos, en particular en fase gas y con efecto solvente como el hexano y el tolueno.

#### 4.16 Geometría de la interacción molecular asfalteno-LI en fase gas

Las Figura 4.26 y 4.27, así como la Tabla 4.17 muestran las geometrías optimizadas de la interacción de los asfaltenos con los líquidos iónicos. En la Figura 4.26 a y Figura 4.26 b, se observa la interacción CA1&[ILC2]. El modelo de asfalteno CA1 presenta una estructura completamente plana, debido a los dobles enlaces y enlaces resonantes, lo mismo ocurre con el LI, excepto donde se presenta el ácido borónico. Lo mismo sucede en las interacciones de los modelos CA14&[ILC2] y CA14&[ILC2A], donde los modelos de asfaltenos presentan una estructura completamente plana, mientras que los LI presentan una ligera desviación. En el primer caso se debe a la presencia del ácido borónico, mientras que en el segundo caso, se debe al doble enlace presente en la cadena alquílica del grupo propenil.



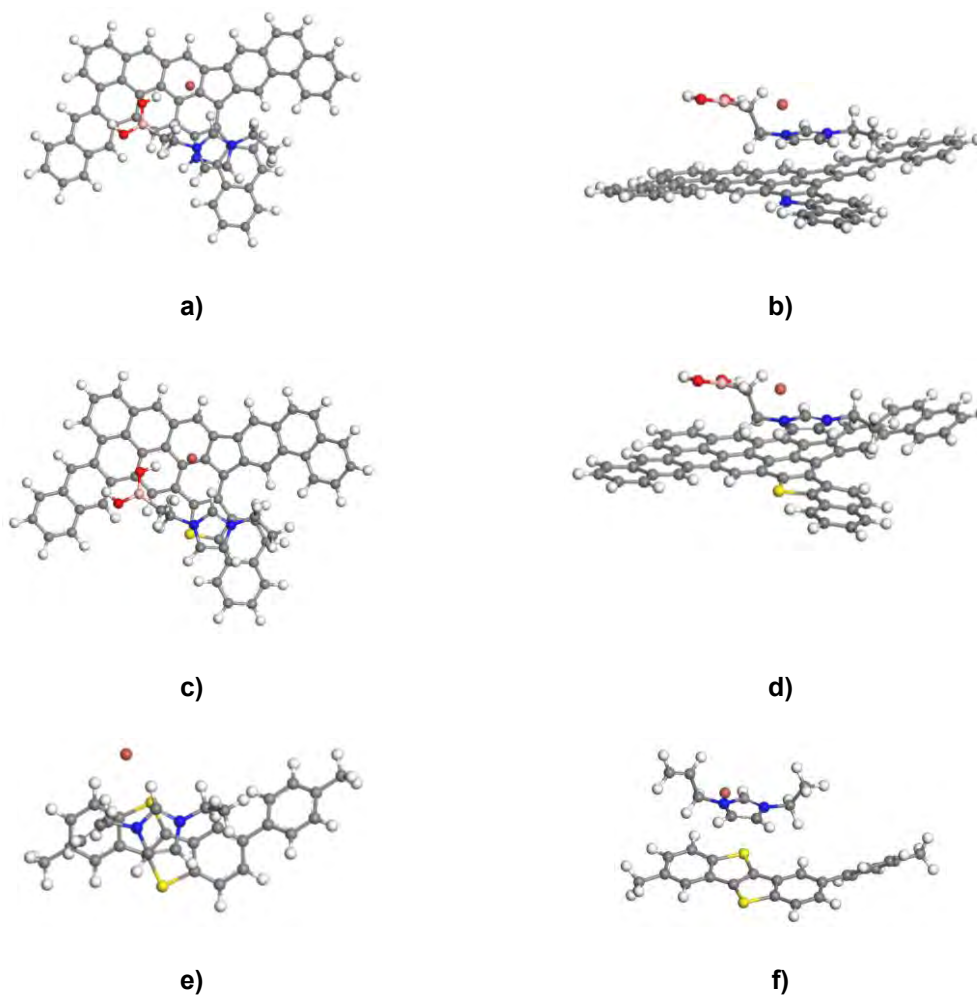


**Figura 4.26** Estructuras optimizadas con PW91/DNP de la interacción asfalteno-LI, con los modelos del Bloque 1 en fase gas: **a)** CA1&[ILC2] vista de arriba; **b)** vista frontal CA1&[ILC2]; **c)** CA14&[ILC2] vista de arriba; **d)** vista frontal CA14&[ILC2]; **e)** CA14&[ILCA2] vista de arriba; **f)** vista frontal CA14&[ILC2A]

La Figura 4.27 muestra la interacción asfalteno-LI del Bloque 2, la cual se ve favorecida entre los modelos de asfalteno CA15-N, CA15-S y CA23-N. En las Figuras 4.27 a y 4.27 b se observa la interacción CA15-N&[ILC2], donde después de la optimización, la geometría del asfalteno no está completamente plana y se presenta una ligera concavidad, mientras que el LI tiene una desviación en la región del ácido borónico. Caso similar ocurre en la interacción CA15-S&[ILC2], mostrando, de igual manera una concavidad en el asfalteno, aunque siendo más marcada. Una posible explicación de esto es que el S tiene dos pares de electrones libres, mientras que el N sólo cuenta con uno, lo que se manifiesta en la geometría del modelo.

A diferencia de los modelos de asfaltenos anteriores, las interacciones CA23-S&[ILC2A], mostradas en la Figuras 4.27 e y Figura 4.27 f, no están ligadas a

estructuras de pireno, y son modelos más pequeños de asfaltenos, pero bastante interesantes por la presencia del N, lo cual puede incrementar la reactividad. La estructura asfaltenica se mantiene plana en la región del anillo pirrónico y bencénico, pero en la región del tolueno hay una ligera desviación a la planaridad, quedando casi perpendicular. El LI presenta una desviación, causada por el doble enlace presente en el grupo propenil.

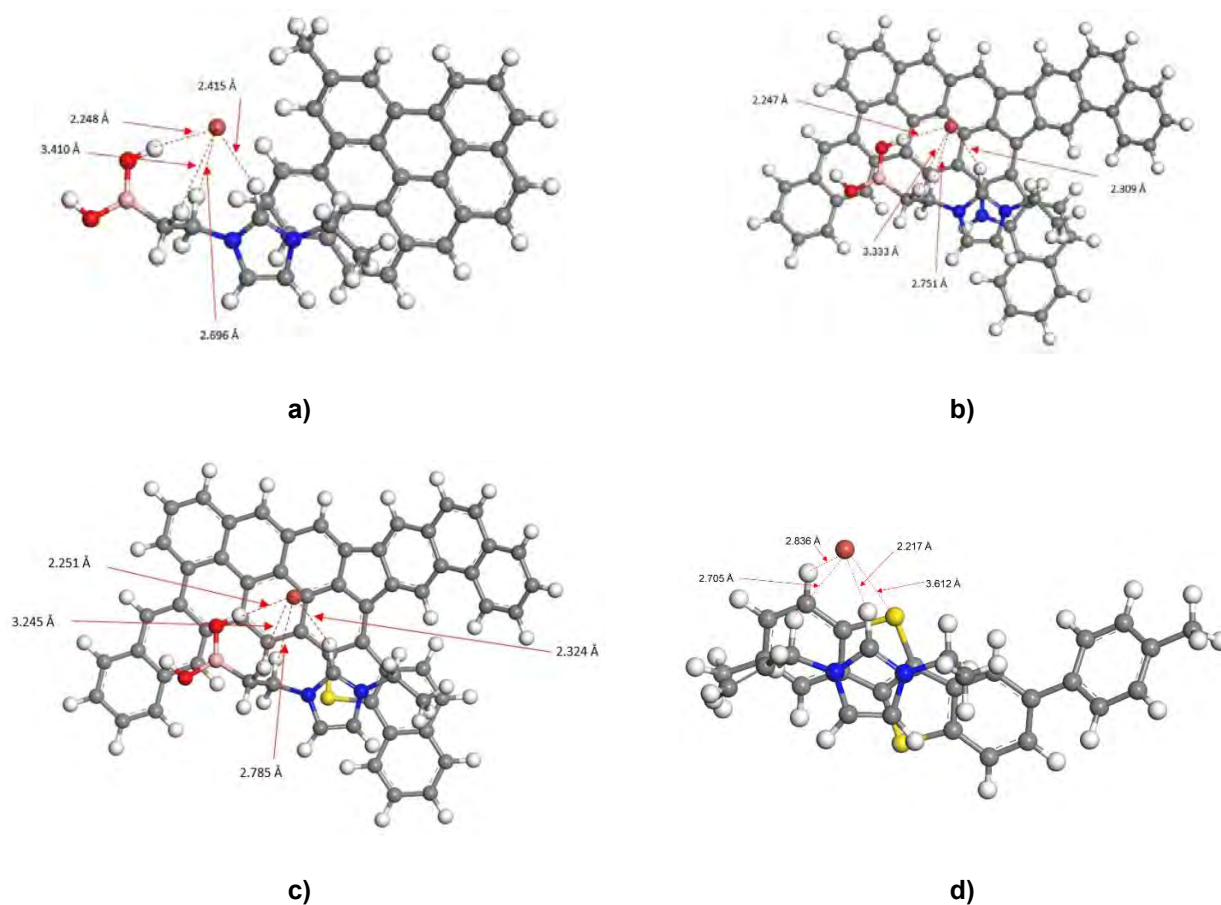


**Figura 4.27** Estructuras optimizadas con PW91/DNP de la interacción asfalteno-LI, con los modelos del Bloque 2 en fase gas: **a)** CA15-N&[ILC2] vista de arriba; **b)** CA15-N&[ILC2] vista frontal; **c)** CA15-S&[ILC2] vista de arriba; **d)** CA15-S&[ILC2] vista frontal; **e)** CA23-S&[ILC2A] vista de arriba; **f)** CA23-S&[ILC2A] vista frontal

La Figura 4.28 muestra las distancias interplanares de los asfaltenos con los LI. La interacción de asfalteno-LI es la parte medular de este trabajo ya que los LI pueden controlar el tamaño de los agregados de asfaltenos y deben tener afinidad con ellos.

Las interacciones mostradas, dan una idea clara del efecto que tiene la adición de un dispersante, como lo son los LI, en moléculas policíclicas. Dichos efectos se pueden observar en las distancias interplanares presentes en las interacciones.

La formación de puentes de hidrógeno entre el asfalto y el LI de alguna manera pueden ayudar a la disolución de los asfaltenos, tal como se observa en la Figura 4.28 d, interacción CA23-S&[ILC2A], donde se manifiestan este tipo de enlaces, teniendo distancias de enlace por puente de H de 2.836 Å. De igual forma, se observa la presencia de este tipo de enlaces en la interacción de los modelos CA1&[ILC2], CA15-N&[ILC2] y CA15-S&[ILC2], con una distancia aproximada de 2.25 Å y distancias interplanares mayores a 3.6 Å.



**Figura 4.28** Distancias importantes de las estructuras optimizadas con PW91/DNP de la interacción asfalto-LI, con los modelos del Bloque 2 en fase gas: **a)** CA1&[ILC2] **b)** CA15-N&[ILC2] **c)** CA15-S&[ILC2] **d)** CA23-S&[ILC2A]

La Tabla 4.17 muestra los parámetros geométricos alcanzados después de la optimización de las interacciones más importantes asfalteno-LI. Para efectos de comparación se toman las interacciones con dos y ocho átomos de C en la cadena alquílica de los líquidos iónicos.

Como se observa, los valores de las distancias de enlace, los enlaces por puente de hidrógeno y las distancias interplanares son muy parecidas, tanto con la cadena alquílica de dos átomos de C, como con la cadena alquílica de ocho átomos de C, para todas las interacciones mostradas. En la interacción CA1&[ILC2] la distancia interplanar entre el asfalteno y el líquido iónico es 3.892 Å, mientras que cuando el líquido iónico tiene una cadena alquílica mayor en la interacción CA1&[ILC8], se observa una distancia interplanar de 3.680 Å, es decir, hay un acercamiento mayor, lo que inhibe la agregación de asfaltenos e indica que el LI puede ayudar a disolver al asfalteno. Sin embargo, en cuanto a las distancias de enlace de los modelos, se observa que casi no cambian al considerar cadenas cortas o largas en los líquidos iónicos, notándose un cambio únicamente en la interacción por puentes de hidrógeno H-Br y H<sub>(OH)</sub>-Br, que es de 2.583 Å, 2.440 Å y 2.275 Å, 2.252 Å para ILC2 e ILC8 respectivamente.

El caso de la interacción CA14&[ILC2] tiene la misma tendencia que el caso anterior, notándose únicamente el efecto del incremento en la cadena alquílica en la distancia interplanar y en los enlaces por puente de hidrógeno, pasando de 3.310 Å a 3.799 Å en el primer caso y de 2.224 Å a 2.245 Å para H<sub>(OH)</sub>-Br con cadena alquílica de dos y ocho carbonos respectivamente. Las interacciones CA15-N&[ILC2], CA15-N&[ILC8], CA23-S&[ILC2A] y CA23-S&[ILC2A] siguen la misma tendencia, mostrando resultados similares en las interacciones y no se observa un efecto importante del incremento de la cadena alquílica, a excepción de los enlaces por puente de hidrógeno y las distancias interplanares correspondientes a cada caso. Los resultados mostrados en esta sección, indican que al interaccionar el asfalteno y el líquido iónico, se logra un incremento en las distancias de enlace mostradas en forma individual en las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3, pero un acercamiento mayor en las

distancias internucleares, que ayuda a inhibir la formación de agregados asfálticos.

**Tabla 4.17** Parámetros geométricos importantes de la interacción asfalteno-LI con PW91/DNP

<b>Parámetro</b>	<b>CA1&amp;[ILC2]</b>	<b>CA14&amp;[ILC2]</b>
Distancia de enlace (Å)		
C <sub>asf</sub> -C <sub>LI</sub>	3.892	3.810
C <sub>4</sub> -N	1.481	1.484
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.367	1.368
C-H	1.092	1.108
H-Br	2.583	2.331
H <sub>(OH)</sub> --Br	2.275	2.224

<b>Parámetro</b>	<b>CA15-N&amp;[ILC2]</b>	<b>CA23-S&amp;[ILC2A]</b>
Distancia de enlace (Å)		
C <sub>asf</sub> -C <sub>LI</sub>	3.642	3.481
C <sub>4</sub> -N	1.482	1.478
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.368	1.365
C-H	1.109	1.318
H-Br	2.309	2.046
H <sub>C4</sub> -Br	2.751	2.705

<b>Parámetro</b>	<b>CA1&amp;[ILC8]</b>	<b>CA14&amp;[ILC8]</b>
Distancia de enlace (Å)		
C <sub>asf</sub> -C <sub>LI</sub>	3.680	3.799
C <sub>4</sub> -N	1.482	1.483
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.366	1.366
C-H	1.100	1.106
H-Br	2.440	2.384
H <sub>(OH)</sub> -Br	2.252	2.245

<b>Parámetro</b>	<b>CA15-N&amp;[ILC8]</b>	<b>CA23-S&amp;[ILC8A]</b>
Distancia de enlace (Å)		
C <sub>asf</sub> -C <sub>LI</sub>	3.791	3.605
C <sub>4</sub> -N	1.484	1.479
C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	1.368	1.366



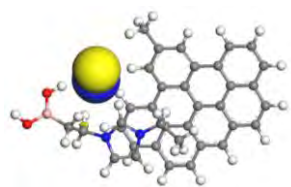
C-H	1.109	1.118
H-Br	2.323	2.228
H <sub>C4</sub> -Br	2.801	2.673

#### 4.17 Orbitales moleculares de la interacción molecular asfalteno-LI en fase gas

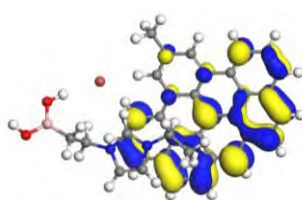
La Figura 4.29 despliega los orbitales moleculares HOMO y LUMO de algunas interacciones del Bloque 1 y el Bloque 2. La Figura 4.29 a muestra el OM HOMO, mientras que la Figura 4.29 b muestra el OM LUMO de la interacción CA1&[ILC2]. La Figura 4.29 c y Figura 4.29 d muestran el OM HOMO y LUMO, respectivamente, de la interacción CA1&[ILC8]. El OM LUMO está distribuido en toda la región aromática del modelo de asfalteno donde se presenta la estructura del pireno y el OM HOMO se encuentra en el anión Br<sup>-</sup> del líquido iónico. Esto ocurre con ambas cadenas alquílicas.

La Figura 4.29 e, Figura 4.29 f, Figura 4.29 g y Figura 4.29 h muestran los OM HOMO y LUMO de la interacción CA15-N&[ILC2] y CA15-N&[ILC8] respectivamente, la distribución del OM LUMO, en ambos casos, se encuentra parcialmente distribuido en la región del pireno, así como en el fenantreno y parte del carbazol. El OM HOMO se encuentra sobre el anión Br<sup>-</sup> del líquido iónico. Esto ocurre con ambas cadenas alquílicas.

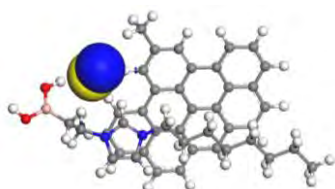
Finalmente en la Figura 4.29 i, Figura 4.29 j, Figura 4.29 k y Figura 4.29 l, se despliegan los OM HOMO y LUMO correspondientes a la interacción CA23-N&[ILC2A] y CA23-N&[ILC8A] respectivamente, mostrando que el OM HOMO se encuentra sobre el anión Br<sup>-</sup> del líquido iónico, mientras el OM LUMO se distribuye en los anillos aromáticos con átomos de C, y N, excepto en la parte estructural del tolueno, en donde no se observa la presencia de los OM. En esta interacción no hay estructuras de pireno, no obstante, los OM se siguen presentando en los dobles enlaces y enlaces resonantes, principalmente sobre el anillo con N.



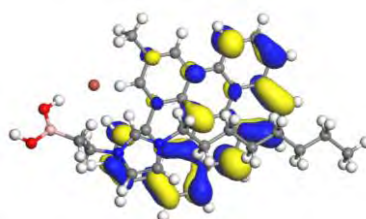
a)



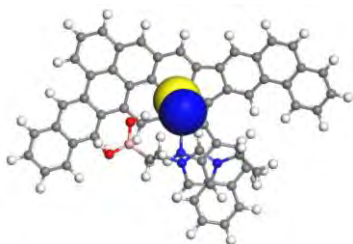
b)



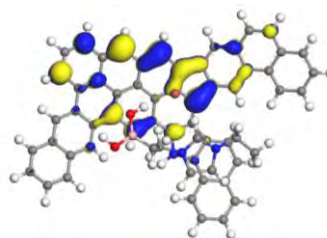
c)



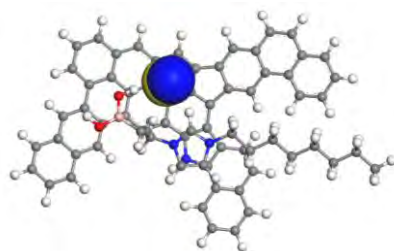
d)



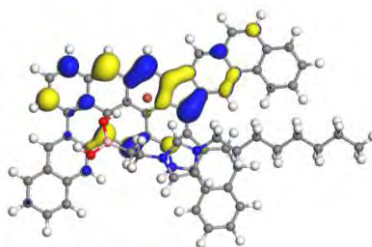
e)



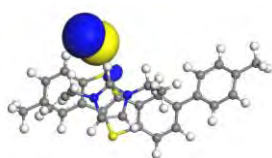
f)



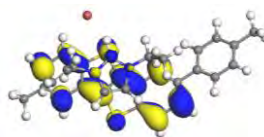
g)



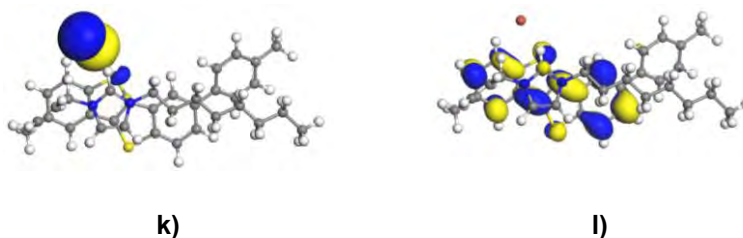
h)



i)



j)



**Figura 4.29** OM de la interacción asfalteno-Li en fase gas con PW91/DNP: **a)** OM HOMO CA1&[ILC2] **b)** OM LUMO CA1&[ILC2] **c)** OM HOMO CA1&[ILC8] **d)** OM LUMO CA1&[ILC8] **e)** OM HOMO CA15-N&[ILC2] **f)** OM LUMO CA15-N&[ILC2] **g)** OM HOMO CA15-N&[ILC8] **h)** OM LUMO CA15-N&[ILC8] **i)** OM HOMO CA23-S&[ILC2A] **j)** OM LUMO CA23-S&[ILC2A] **k)** OM HOMO CA23-S&[ILC8A] **l)** OM LUMO CA23-S&[ILC8A]

## 4.18 Propiedades energéticas y electrónicas de la interacción de asfaltenos-Li en fase gas

La Tabla 4.18 muestra la energía total, la energía orbital HOMO y LUMO, así como el gap  $\Delta_{H-L}$  electrónico o separación electrónica  $\Delta_{H-L}$  de los diferentes modelos de interacción asfalteno-Li. Cada modelo de asfalteno es muy estable y dependiendo del tamaño del modelo es la energía total del sistema, así los modelos de asfaltenos más grandes presentan una energía total mayor, respecto a los modelos de asfaltenos más pequeños. La energía del OM HOMO, casi no cambia y es del orden de  $\sim 4.5$  eV, mientras que la energía del OM LUMO, presenta mayor variación y está entre  $\sim 2.1$  y  $\sim 3$  eV. Para estas interacciones, el gap electrónico o la separación energética  $\Delta_{H-L}$  resulta ser bastante reactivo, ya que los modelos de asfaltenos más grandes, presentan un gap electrónico  $\Delta_{H-L}$  menor del orden de  $\sim 1.2$  eV, mientras que los modelos de asfaltenos pequeños, muestra un valor de  $\Delta_{H-L}$  de entre  $\sim 1.3$  y  $\sim 2.1$  eV. Este valor de gap electrónico  $\Delta_{H-L}$  o separación electrónica  $\Delta_{H-L}$  de  $\sim 2$  eV, hace que la interacción de los modelos estudiados sean bastante reactivos y correlacionan bien con la discusión descrita anteriormente sobre la geometría de la interacción a través de distancias y ángulos de enlace.

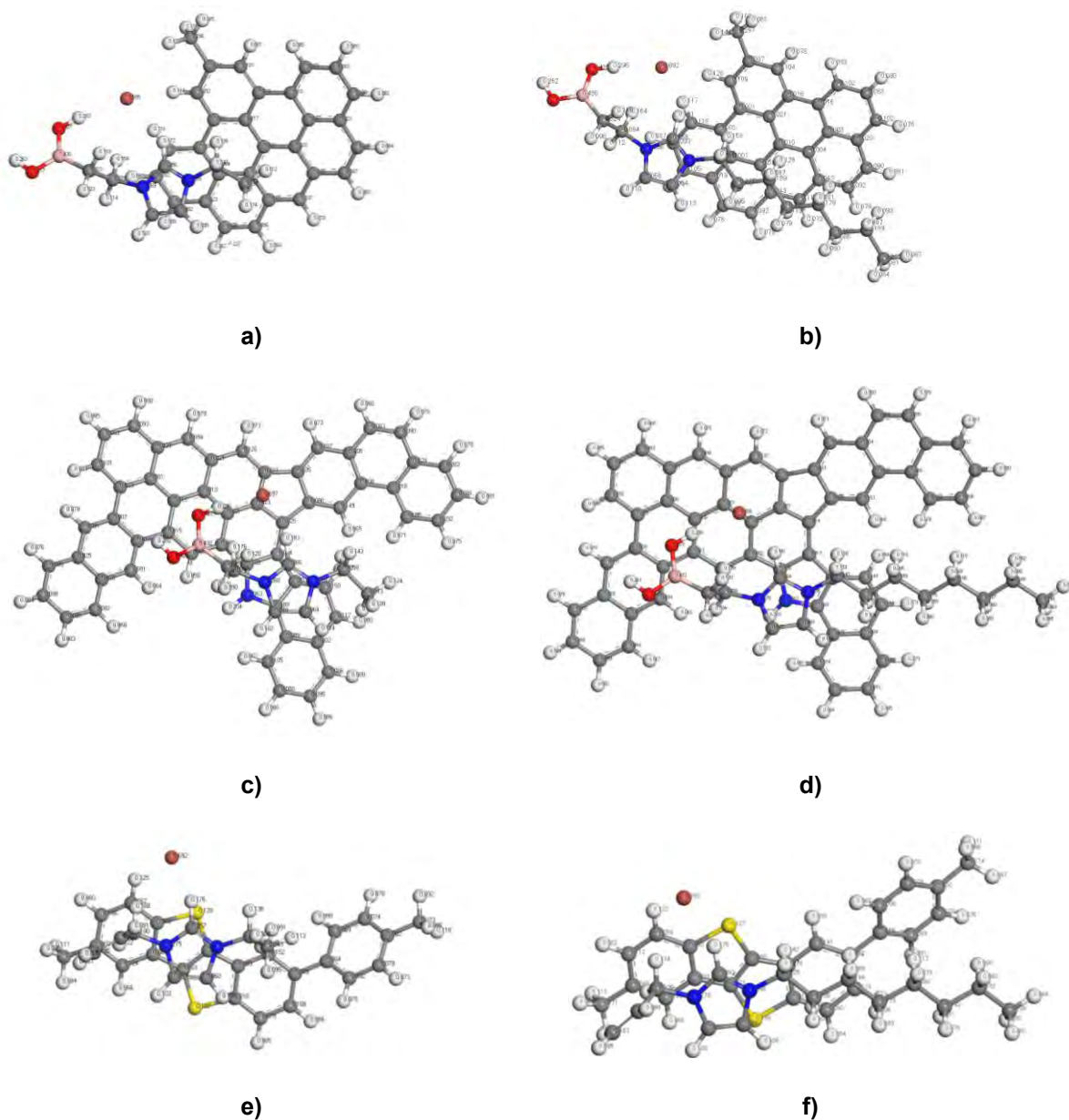
**Tabla 4.18** Energía total, energía orbital y gap electrónico  $\Delta_{H-L}$  de la interacción asfalteno-LI en fase gas con PW91/DNP

<b>Interacción</b>	<b>Energía Total (Ha)</b>	<b>E HOMO (eV)</b>	<b>E LUMO (eV)</b>	<b><math>\Delta_{HOMO-LUMO}</math> (eV)</b>
CA1&ILC2	-4249.302877	-4.693	-2.682	2.01
CA1&ILC8	-4485.158293	-4.730	-2.621	2.11
CA14&ILC2	-4325.537438	-4.308	-2.946	1.36
CA14&ILC8	-4561.392830	-4.433	-2.934	1.50
CA15-N&ILC2	-5263.379972	-4.257	-3.049	1.21
CA15-N&ILC8	-5500.396309	-4.246	-3.001	1.25
CA23-S&ILC2A	-4640.913409	-4.138	-2.152	1.99
CA23-S&ILC8A	-4876.764155	-4.038	-2.193	1.85

#### **4.19 Análisis poblacional de la interacción de los asfaltenos con los líquidos iónicos en fase gas**

El análisis de población a través de la cargas de Mulliken de la interacción de algunos modelos de asfaltenos con líquidos iónicos de acuerdo a la Figura 4.30 y la Tabla 4.19, muestra que hay un proceso de donación-retrodonación de carga en la interacción asfalteno-LI. Los líquidos iónicos ceden carga electrónica a los núcleos aromáticos y los núcleos aromáticos ceden carga a los LI. Así, vemos que los átomos de N, Br y B pierden cierta cantidad de carga, pero en el proceso de retrodonación la recuperan.

La Figura 4.30 muestra la distribución de carga electrónica de Mulliken sobre cada uno de los átomos en la interacción asfalteno-LI en fase gas. Para el caso de los LI, se mantiene el carácter catiónico y aniónico observado en las estructuras aisladas.



**Figura 4.30** Análisis de cargas de Mulliken de la interacción asfalteno-LI en fase gas con PW91/DNP: **a)** CA1&[ILC2]: **b)** CA1&ILC8: **c)** CA15-N&ILC2: **d)** CA15-N&ILC8: **e)** CA23-S&ILC2A: **f)** CA23-S&ILC8A

En la Tabla 4.19 se observa el cambio de las cargas de los átomos en la interacción asfalteno-LI en fase gas al incrementar la cadena alquílica y al interactuar con los distintos solventes. El LI, mantiene su carácter de sal iónica, con un catión y un anión bien definido, de acuerdo a las cargas de Mulliken correspondientes en cada interacción, observándose una disminución mínima en las cargas al aumentar la

cadena alquílica. Es decir, el incremento de la cadena alquílica no tiene ningún efecto en la carga total de los LI al interaccionar con los asfaltenos.

Para la interacción CA1 & [ILC] se observa que el anión Br<sup>-</sup>, disminuye la carga en algunos átomos conforme se va incrementando la cadena alquílica, excepto para la cadena de cuatro átomos de C, ya que en este caso se observa un fuerte incremento de la carga de algunos átomos y después una ligera disminución. Este mismo comportamiento lo presenta uno de los átomos de N del anillo imidazólico. Los átomos de O, B y N restantes presentan una carga prácticamente constante. Las cargas para la interacción CA15-N & [ILC] muestran que el átomo de N tiene una carga muy negativa, la cual decrece al incrementar la cadena alquílica del líquido iónico. El anión Br<sup>-</sup> presenta el mismo comportamiento.

Las cargas de Mulliken, en la interacción CA23-S & [ILCA] muestran que el anión Br<sup>-</sup> y los átomos de N y S tienen una carga muy negativa, independiente del tamaño de la cadena del LI. Para el átomo de S se observa una disminución en la carga al aumentar la cadena alquílica. Caso contrario sucede para uno de los átomos de N de la interacción, en el que la carga aumenta, pasando de -0.277 e a -0.290 e de la cadena alquílica de dos a ocho átomos de C.

En términos generales, podemos establecer, que el tamaño de la cadena alquílica no influye en la carga total del LI. Es importante señalar que después de una cadena de ocho átomos de C en la cadena alquílica, las cargas disminuyen muy poco, ya que permanecen prácticamente constantes como en los líquidos iónicos con una cadena alquílica de seis átomos de C, independientemente del solvente utilizado.

**Tabla 4.19** Análisis de cargas de Mulliken en algunos átomos de Br, B, O, N y S de la interacción de los asfaltenos con los líquidos iónicos, obtenidos con PW91/DNP en fase gas

Interacción del modelo CA1 con LI						
Átomo	ILC1	ILC2	ILC4	ILC6	ILC8	ILC10
N	-0.290	-0.289	-0.284	-0.283	-0.282	-0.280
N	-0.270	-0.266	-0.271	-0.268	-0.268	-0.272
B	0.430	0.430	0.431	0.430	0.430	0.431

O	-0.422	-0.422	-0.423	-0.423	-0.423	-0.423
O	-0.427	-0.426	-0.428	-0.427	-0.426	-0.426
Br	-0.693	-0.692	-0.698	-0.695	-0.692	-0.693
<b>Interacción del modelo CA15-N con LI</b>						
Átomo	ILC1	ILC2	ILC4	ILC6	ILC8	ILC10
N	-0.372	-0.363	-0.357	-0.361	-0.363	----
N	-0.293	-0.291	-0.285	-0.286	-0.286	----
N	-0.272	-0.268	-0.271	-0.273	-0.270	----
B	0.435	0.432	0.431	0.434	0.433	----
O	-0.429	-0.426	-0.426	-0.425	-0.425	----
O	-0.426	-0.427	-0.428	-0.430	-0.429	----
Br	-0.697	-0.697	-0.698	-0.700	-0.700	----
<b>Interacción del modelo CA23-S con ILCA</b>						
Átomo	ILC1A	ILC2A	ILC4A	ILC6A	ILC8A	ILC10A
S	-0.121	-0.128	-0.121	-0.119	-0.127	----
S	-0.188	-0.187	-0.190	-0.188	-0.188	----
N	-0.293	-0.277	-0.279	-0.289	-0.290	----
N	-0.276	-0.275	-0.271	-0.271	-0.278	----
Br	-0.690	-0.692	-0.689	-0.689	-0.702	----

## 4.20 Análisis poblacional de la interacción de los asfaltenos con los líquidos iónicos con efecto solvente

El análisis de cargas de Mulliken, nos permite identificar regiones del sistema susceptibles a un ataque electrofílico o nucleofílico debido al exceso o déficit de carga. Las cargas de los átomos que se obtienen del análisis de población, dependen de la metodología que se haya utilizado. En la Tabla 4.20 se observa el cambio de las cargas de Mulliken en la interacción asfalteno-LI con efecto solvente, iniciando con una cadena alquílica de dos átomos de C hasta una cadena alquílica de ocho átomos de C. Como se comentó en el punto anterior, el aumento de la cadena alquílica no tiene un efecto significativo. Sin embargo no podemos decir lo

mismo cuando se considera el efecto solvente, donde se observan cambios en la energía total y en las cargas de los átomos.

En la interacción CA1&[ILC] se observa un cambio en las cargas al adicionar el solvente, aunque no muy significativo, manteniéndose valores prácticamente constantes. Al incrementar la cadena alquílica, se reducen las cargas de los átomos involucrados y cambian al interaccionar con el solvente correspondiente. En la interacción CA15-N&[ILC] y CA23-S&[ILCA], no se manifiesta efecto alguno en las cargas al crecer de cadena alquílica de dos a ocho átomos de C. De igual manera, la adición del solvente, no provoca cambios significativos en el carácter aniónico y catiónico del LI en su interacción con el asfalteno.

**Tabla 4.20** Análisis de cargas de Mulliken en algunos átomos de Br, B, O y S de la interacción de los asfaltenos con los líquidos iónicos, obtenidos con PW91/DNP con efecto solvente

<b>Interacción del modelo CA1 con LI</b>				
Átomo	ILC2 fase gas	ILC2 Hexano	ILC2 Tolueno	ILC2 Acetonitrilo
N	-0.289	-0.284	-0.283	-0.278
N	-0.266	-0.269	-0.269	-0.271
B	0.430	0.433	0.433	0.438
O	-0.422	-0.435	-0.439	-0.453
O	-0.426	-0.441	-0.447	-0.474
Br	-0.692	-0.721	-0.732	-0.782
<b>Interacción del modelo CA15-N con LI</b>				
Átomo	ILC2 fase gas	ILC2 Hexano	ILC2 Tolueno	ILC2 Acetonitrilo
N	-0.363	-0.362	-0.361	-0.354
N	-0.291	-0.286	-0.285	-0.279
N	-0.268	-0.270	-0.269	-0.270
B	0.432	0.433	0.433	0.437
O	-0.426	-0.438	-0.442	-0.452
O	-0.427	-0.441	-0.445	-0.474
Br	-0.697	-0.743	-0.757	-0.819
<b>Interacción del modelo CA23-S con LI</b>				



Átomo	ILC2A fase gas	ILC2A Hexano	ILC2A Tolueno	ILC2A Acetonitrilo
S	-0.128	-0.135	-0.138	-0.167
S	-0.187	-0.185	-0.184	-0.171
N	-0.277	-0.275	-0.275	-0.276
N	-0.275	-0.277	-0.277	-0.279
Br	-0.692	-0.747	-0.764	-0.872

#### Interacción del modelo CA1 con LI

Átomo	ILC8 fase gas	ILC8 Hexano	ILC8 Tolueno	ILC8 Acetonitrilo
N	-0.282	-0.279	-0.278	-0.275
N	-0.268	-0.271	-0.270	-0.271
B	0.430	0.434	0.434	0.440
O	-0.423	-0.436	-0.440	-0.452
O	-0.426	-0.440	-0.444	-0.475
Br	-0.692	-0.720	-0.729	-0.780

#### Interacción del modelo CA15-N con LI

Átomo	ILC8 fase gas	ILC8 Hexano	ILC8 Tolueno	ILC8 Acetonitrilo
N	-0.363	-0.359	-0.358	-0.351
N	-0.286	-0.282	-0.281	-0.277
N	-0.270	-0.273	-0.273	-0.273
B	0.433	0.435	0.434	0.436
O	-0.425	-0.439	-0.442	-0.454
O	-0.429	-0.443	-0.446	-0.471
Br	-0.700	-0.740	-0.751	-0.814

#### Interacción del modelo CA23-S con LI

Átomo	ILC8A fase gas	ILC8A Hexano	ILC8A Tolueno	ILC8A Acetonitrilo
S	-0.127	-0.134	-0.137	-0.165
S	-0.188	-0.186	-0.185	-0.170
N	-0.290	-0.286	-0.285	-0.281
N	-0.278	-0.281	-0.281	-0.280
Br	-0.702	-0.757	-0.774	-0.870

## 4.21 Energías de amarre de interacción de los asfaltenos con los líquidos iónicos en fase gas

Como lo habíamos establecido anteriormente, hemos obtenido las interacciones asfaltenos-LI y las energías de amarre de la interacción de los asfaltenos con los líquidos iónicos, los cuales se presentan en la Tabla 4.21. Los valores de energías de amarre son muy favorecidas termodinámicamente y al ser exotérmicas, esto indica que la interacción es viable, con lo que se puede inhibir la formación de agregados asfálticos. Además, los resultados obtenidos de geometría y orbitales moleculares, muestran que los asfaltenos del Bloque 1 y Bloque 2 conservan la planaridad, lo que promueve que la interacción sea más favorecida.

**Tabla 4.21** Energías de amarre de la interacción de los asfaltenos con los líquidos iónicos, obtenidos con PW91/DNP

Interacción	Energía Total (Ha)	$\Delta E_{\text{amarre}}$ (KJ/mol)	$\Delta E_{\text{amarre}}$ (Kcal/mol)	$\Delta E_{\text{amarre}}$ (eV)
CA1&ILC2	-4249.302877	-2736.39	-654.01	-28.36
CA1&ILC8	-4485.158293	-75.15	-17.96	-0.78
CA14&ILC2	-4325.537438	-2725.07	-651.31	-28.25
CA14&ILC8	-4561.39283	-63.76	-15.239	-0.66
CA15-N&ILC2	-5263.379972	-2729.56	-652.38	-28.29
CA15-N&ILC8	-5500.396309	-3142.56	-751.09	-32.57
CA23-S&ILC2A	-4640.913409	-2434.73	-581.91	-25.24
CA23-S&ILC8A	-4876.764155	-41.64	-9.95	-0.43

Como se puede observar en la Tabla 4.21, al aumentar la cadena alquílica, se observa un incremento en la energía total de interacción CA1&[ILC], CA14&[ILC], CA15-N&[ILC], CA23-S&[ILCA], haciendo el proceso más exotérmico. El valor de la  $\Delta E$  de la mayoría de las interacciones asfaleno-LI son muy negativos, lo que indica que las interacciones son favorables debido a las  $\Delta E$  exotérmicas.

## Capítulo 5. Conclusiones

Con el objetivo de estudiar el proceso de inhibición de la formación de agregados asfálticos usando como dispersantes diferentes líquidos iónicos, hemos llevado a cabo un estudio de modelación y simulación molecular, aplicando teoría de funcionales de la densidad y dinámica molecular clásica a diferentes modelos de asfaltenos y líquidos iónicos, así como la interacción entre ellos. Los resultados obtenidos de energía total, optimización de geometría y diferentes índices de reactividad, nos permiten entender que es viable la inhibición de formación de agregados asfálticos.

Los resultados obtenidos de la dinámica molecular clásica, nos ayudaron a construir los modelos de interacción asfaleno-LI más favorables, mientras que los resultados obtenidos de estructura electrónica con teoría de funcionales de la densidad, nos permiten establecer que la inhibición de los agregados asfálticos con los líquidos iónicos es viable termodinámicamente.

Con los resultados obtenidos podemos establecer que todos los modelos de asfaltenos y los líquidos iónicos considerados en este trabajo de tesis son reactivos y se favorece la interacción entre ellos. Esto se debe a que los modelos de asfaltenos presentan una estructura plana, por la presencia de dobles enlaces y enlaces resonantes, tienen un OM LUMO bastante disponible, mientras que los líquidos iónicos presentan un OM HOMO también disponible, por lo que pueden interactuar fácilmente con los modelos de asfaltenos.

Por otra parte los resultados obtenidos, muestran que la cadena alquílica en la estructura de los líquidos iónicos no causa ningún efecto en su estructura electrónica, ya que a medida que la cadena alquílica se incrementa, la carga de Mulliken en los átomos permanece casi sin variación alguna y los OM se mantienen en el anillo imidazólico.

La interacción asfaleno-LI en las cadenas alquílicas de seis y ocho átomos de C favorecen la interacción asfaleno-LI, debido a que la distancia promedio de

interacción asfalteno-LI es de entre 2.3 Å y 2.8 Å, siendo la distancia interplanar menor cuando las cadenas alquílicas de los LI son de dos y cuatro átomos de C. Esto indica que a menor distancia interplanar hay una fuerte interacción asfalteno-LI, con lo que se inhibe la formación de agregados asfalténicos.

Los líquidos iónicos que más favorecen la solubilidad de los asfaltenos, son los líquidos iónicos a base de imidazolio, en cuya estructura está presente el ácido borónico y el radical propenil, donde se observan las distancias interplanares promedio de 2.3 Å y 2.8 Å, además estos LI presentan un gran momento dipolar, mientras que el líquido iónico [BMIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>] debido a su baja polaridad, no favorece mucho la inhibición de formación de agregados asfalténicos.

Por otra parte los resultados obtenidos, muestran que los solventes utilizados, hexano, tolueno y acetonitrilo, pueden ayudar a la solubilidad de los asfaltenos, sólo que se ve más favorecida con solventes menos polares, como el hexano y tolueno. El acetonitrilo, al ser un solvente polar y aprótico, podría ayudar a solubilizar a los asfaltenos, pero al no tener hidrógenos, no se forman enlaces por puente de H, los cuales son importantes como se muestra en este trabajo. Esto debido a que lo polar disuelve a lo polar y lo no polar disuelve a lo no polar.

Los resultados obtenidos aplicando TFD, muestran que el acetonitrilo, podría ayudar a disolver más a los núcleos aromáticos (asfaltenos), aunque no necesariamente, debido a que los asfaltenos considerados no son polares y más bien se disuelven en solventes no polares como el hexano y el tolueno. Una razón, por la cual no se disuelven los asfaltenos en acetonitrilo, se debe a que este solvente es aprótico, no tiene átomos de H en su estructura. Una de las posibilidades de que se inhiba la formación de agregados asfalténicos, se debe a las interacciones por puente de H, que en las interacciones intermoleculares asfaltenos-LI se favorecen por solventes como el hexano y tolueno que tiene átomos de H en su estructura.

La distancia interplanar de la interacción asfalteno-LI, de entre 2.3 Å y 2.8 Å, inhibe la formación de agregados asfalténicos y con ello favorece la solubilidad de los asfaltenos con los líquidos iónicos. Esta interacción asfalteno-LI se ve favorecida a través de enlaces por puente de H, cuando se consideran solventes poco polares

como el hexano y el tolueno. Esto concuerda con las energías de amarre o de adsorción  $\Delta E$  con valores negativos y exotérmicos, que indican que las interacciones son muy favorecidas termodinámicamente para algunas interacciones asfalteno-LI y que mejoran de manera importante cuando se consideran disolventes como hexano y tolueno.

Finalmente podemos establecer, que si bien es cierto que con este trabajo de investigación no alcanzamos a explicar exactamente el proceso de inhibición de formación de agregados asfálticos, sí lo hacemos de manera parcial debido a que hay una fuerte interacción asfalteno-LI en fase gas y que se mejora cuando consideramos disolventes poco polares como el hexano y el tolueno, tomando como ejemplo las interacciones asfalteno-LI, tanto del Bloque 1 como del Bloque 2 CA1&ILC8, CA14&ILC8, CA15-N&ILC8 y CA23-S&ILC8A, cuando la cadena alquílica es de ocho o más átomos de C.

Es importante mencionar que este trabajo nos da una idea de las tendencias que presentan las interacciones asfalteno-LI, sin embargo, es necesario llevar a cabo un análisis y comparación con datos experimentales para corroborar la existencia de las interacciones propuestas, así como la capacidad de la disociación o dilución de modelos de asfaltenos con el uso de nuevos y mejores líquidos iónicos como solventes.

# Anexos

## Anexo I. Petróleo crudo en México

Los yacimientos petrolíferos mexicanos producen en su mayoría mezclas de crudo y gas. Uno de los problemas más importantes a los que se enfrenta la industria petrolera es la extracción, transporte y refinación del aceite crudo desde el yacimiento hasta las plantas de refinación. Una manera de abordar este problema, es mediante la simulación y modelación de todas las etapas desde la extracción hasta el procesamiento del aceite crudo. En el proceso de extracción, el modelado es necesario para la simulación del comportamiento del yacimiento, de los pozos productores, de la estabilización y el transporte del producto. Con la información que se obtiene de estas simulaciones, la industria establece las políticas de producción y procesamiento de crudo y gas. En el proceso de transporte y refinación, el modelado y la simulación, es importante en el estudio del comportamiento de la mezcla de hidrocarburos que conforman el aceite crudo y el gas, para conocer su proceso de transformación en la refinación del petróleo.

El aceite crudo o petróleo, está constituido de cientos de miles de compuestos químicos. Cada uno de estos componentes, se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo, primero se evaporan preferentemente los compuestos ligeros, de estructura química sencilla y bajo peso molecular y después se evaporan los componentes más pesados conforme aumenta la temperatura.

Las curvas de destilación TBP (del inglés "true boiling point", temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa. Por ejemplo, mientras que en el crudo Itsmo se obtiene un rendimiento directo de 26% volumétrico de gasolina, en el Maya sólo se obtiene 15.7%.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos, clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo).<sup>25</sup>

**Tabla 6.1** Tipos de petróleo en México

<b>Aceite crudo</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidad grados API</b>
Extra pesado	> 1.0	10
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.3
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 – 39
Súper ligero	<0.83	>39

Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:

**Tabla 6.2** Petróleo crudo mexicano de exportación.

<b>Itsmo</b>	Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
<b>Maya</b>	Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.
<b>Olmecca</b>	Súper ligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

El petróleo mexicano es materia prima de calidad que se encuentra presente en toda la industria nacional e internacional, con el cual se pueden obtener combustibles para el transporte, químicos para la industria alimenticia, la de fertilizantes alimentos, fármacos y productos para química fina como en la industria de los cosméticos, pinturas y textiles.

## Anexo II. Norma del diesel de ultra bajo azufre (UBA)

En México, a partir de las normas ambientales que surgen en el mundo y la mala calidad del aire de diversas zonas metropolitanas, se crea en 1994 la norma NOM-086-ECOL-1994 que fue la primera que establece especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles.<sup>26</sup> Actualmente, la norma vigente es la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 que establece las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental,<sup>27</sup> esta norma se actualiza conforme los criterios ecológicos se tornan más estrictos, siendo su última modificación en el año 2009. La siguiente tabla muestra las especificaciones actuales de esta norma.

**Tabla 6.3** Especificaciones del contenido permitido de agentes contaminantes en los combustibles en México.

	<b>Azufre</b>	<b>Oxígeno</b>	<b>Nitrógeno</b>
<b>Gasolinas</b>			
<i>Pemex magna</i>	30 ppm promedio/ máximo 80 ppm	2.7 % peso	---
<i>Pemex premium</i>	30 ppm promedio/ máximo 80 ppm	2.7 % peso	---
Diesel	15 ppm promedio		---
Turbosina	3000 ppm máximo		---
Gas licuado	140 ppm máximo		---

A nivel mundial las especificaciones más rigurosas respecto al contenido de azufre, fueron determinados por la Unión Europea y Japón con 10 ppm en gasolinas y 10 ppm en diesel. Respecto a las emisiones de óxidos de nitrógeno, la regulación más estricta de la Unión Europea establece que las máquinas de combustión interna pueden emitir máximo 0.8 g/km de NOx si se usa gasolina y 0.25 g/km de NOx si se usa diesel.<sup>28</sup>



Los beneficios que se obtiene al utilizar diesel de ultra bajo azufre son:

- Ahorro de combustible entre 3 y 5%.
- Reducción del 20% en emisiones contaminantes.
- Incremento de la vida útil de los autos en un 20%.
- Contiene sólo 15 ppm de azufre.

En México el contenido de azufre en el diesel es de aproximadamente 500 ppm, mientras que en USA y la Unión Europea es de 10 a 15 ppm.

En gasolinas, es relevante el haber dejado de utilizar tetraetilo de plomo en su formulación; actualmente se está reduciendo el contenido de azufre, comercializando la gasolina Pemex Premium Ultra Bajo Azufre. En su preparación se utilizan componentes y aditivos de última generación, con lo que se asegura cumplir con las más estrictas normas de calidad solicitadas por los fabricantes de equipos automotores de todo el mundo y con las normas ambientales vigentes tanto en el país, como en las principales ciudades del mundo.

En el Diesel, se disminuyó el contenido de azufre y actualmente se comercializa Pemex Diesel de muy bajo contenido de azufre en las áreas metropolitanas del país, como la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey; en el resto del país es de 0.05 por ciento en peso y en la frontera norte del país Pemex notificará el momento que se inicie la comercialización de Pemex Diesel Ultra Bajo Azufre, mientras esto suceda se comercializara producto equivalente al del resto del país de 0.05 por ciento en peso; producto que por su calidad y alto número de cetano, es reconocido como uno de los mejores Deseles del mundo.<sup>29</sup>

De igual forma, está establecida la Norma Oficial Mexicana de Emergencia NOM-EM-004-SECRE-2014, Transporte por medio de ductos de gas licuado de petróleo y otros hidrocarburos líquidos obtenidos de la refinación del petróleo.

La Comisión Reguladora de Energía, con fundamento en los artículos 2, fracción III y 43 Ter, de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 1, 2, fracción II, 4, 22 fracción II, X, XI y XIII, 41 fracción I, Transitorios Primero, Segundo y Tercero de la Ley de los Órganos Reguladores Coordinados en Materia Energética; 2,

fracción III, 81, fracción I, inciso c), 84 fracciones XIV, XV, XVIII y XIX, Transitorios Primero, Segundo, Cuarto, Quinto y Vigésimo Primero de la Ley de Hidrocarburos; 38, fracciones II, V y IX, 40, fracción I, 41, 48, 73 y 74 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización; 1, 2, 4, 16, 57, fracción I, 69-A y 69-H, de la Ley Federal de Procedimiento Administrativo, y 1, 2, fracciones XVI, XXI, XXXVII, XXXIX, XL y XLI, 3, 14, fracción I, inciso b), 29, 67, fracciones I, II VI y XVI, 87, 90 y 105, segundo párrafo, del Reglamento de Gas Licuado de Petróleo; 28, 34 y 80 del Reglamento de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización.<sup>30</sup>

## Anexo III. Metodología Teórica

La química computacional permite obtener una descripción adecuada de la geometría molecular, la estructura electrónica y la energía de un sistema químico de interés, así como sus propiedades moleculares.<sup>31</sup> Para ello es necesario emplear un nivel de teoría o método apropiado para la descripción razonable del sistema molecular en cuestión.

En este anexo se describe de manera general las bases teóricas de los métodos de estructura electrónica sin pretender entrar en detalle ni en la demostración completa de los teoremas en que se soporta la química cuántica. En este caso solo enumeramos los principales aspectos de la teoría utilizada en que se basan los métodos y las técnicas de la química computacional.

### 1.1 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

La química cuántica a partir de la aplicación de los principios de la mecánica cuántica, explica el comportamiento y las propiedades de los fenómenos químicos en áreas tan importantes como la catálisis, la ciencia de materiales y la electroquímica, entre otras. Todos los fenómenos que se desarrollan en éstas áreas normalmente son muy complejos implicando interacciones difíciles de describir a simple vista. La mecánica cuántica no relativista postula que la energía total de un sistema,  $E$ , se puede obtener a partir de la función de onda asociada al sistema,  $\Psi$ , por medio de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.1)$$

A partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger se pueden obtener la energía total de un sistema molecular y otras propiedades. En esta ecuación,  $E$  es la energía del sistema,  $\psi$  es una función de onda multi-electrónica y  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano. La solución exacta de la ecuación (1.1), solo se puede obtener para sistemas pequeños de uno y dos electrones, como el átomo de hidrógeno, el átomo de helio y la molécula de hidrógeno  $H_2^+$ . Por el contrario, para sistemas de interés en las áreas antes mencionadas, que se caracterizan por su gran tamaño y su

complejidad, ha sido necesario emplear métodos aproximados de la química cuántica. Afortunadamente, hoy en día, el desarrollo del mundo computacional, permite contar con ordenadores cada vez más potentes, tanto en el poder y velocidad de procesamiento como en la capacidad de almacenamiento, con los cuales, se puede proporcionar soluciones de manera más precisa a problemas más complicados.

Los diferentes métodos que ofrece la mecánica cuántica se agrupan en dos grandes grupos: *i*) métodos semi-empíricos y *ii*) métodos *ab initio* Hartree-Fock (HF) y post-Hartree-Fock (post-HF).<sup>32,33</sup> Los primeros no tienen correlación electrónica y la solución a la ecuación de Schrodinger se basa en una parametrización, mientras que los métodos post-HF sí presentan correlación electrónica, entre estos se encuentran los métodos de interacción de configuraciones (*CI*),<sup>34,35,36</sup> y los métodos basados en la teoría de perturbaciones Moller-Plesset de orden  $n$  ( $MP^n$ ).<sup>37</sup> En una categoría aparte, pero situada entre los dos grandes métodos antes mencionados, se encuentran los métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad (TFD) que calculan la energía de los sistemas moleculares de estudio teniendo como variable básica a la densidad electrónica  $\rho$ , expresándola como un funcional de la densidad.<sup>38,39</sup>

Los métodos semi-empíricos se ajustan a algunos parámetros moleculares, como las distancias y los ángulos de enlace, para obtener soluciones más adecuadas a la ecuación de Schrödinger, mientras que los métodos por HF, se basan en la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock. Debido a que los métodos teóricos antes mencionados han sido explicados ampliamente en la literatura especializada y en las publicaciones referidas anteriormente, a continuación solo se presenta una breve descripción sobre la teoría empleada en este trabajo para el tratamiento de los sistemas de estudio.<sup>40,41,42,43,44</sup> Los métodos empleados en este trabajo son los basados en la teoría de funcionales de la densidad, los cuales a continuación se describen brevemente.

## 1.2 Teoría de funcionales de la densidad (TFD)

Esta teoría se basa en la idea de que a partir de la densidad electrónica  $\rho$  es posible obtener la energía de un sistema de manera que no es necesario conocer la forma de la función de onda. La idea de expresar la energía de un sistema electrónico en términos de la densidad electrónica  $\rho$  ha estado presente desde los primeros planteamientos de la mecánica cuántica, empleada principalmente en el estudio de la física del estado sólido, en los trabajos de Thomas, Fermi, Dirac y Wigner. La teoría de Fermi y Dirac, en la década de los treinta, expresa a la energía electrostática y a la energía cinética como función de la densidad electrónica.<sup>43</sup> El método Hartree-Fock-Slater o método  $\chi_a$  surge de un trabajo de Slater, en el cual el autor propone representar el potencial de intercambio y correlación por medio de una función proporcional a la densidad electrónica elevada a la potencia  $\frac{1}{3}$ , de acuerdo a J. C. Slater, **1974**. En 1964 Hohenberg y Khon,<sup>45</sup> mostraron que la energía del estado fundamental de un sistema de  $N$  electrones que interactúan entre sí, está determinado por la densidad electrónica  $\rho$  del estado fundamental mediante la aplicación de los siguientes dos teoremas.

**Teorema 1.** A la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema no degenerado de varios electrones, le corresponde un potencial externo o un múltiplo suyo. A partir de este teorema se deriva que la energía del estado fundamental del sistema puede ser obtenida a partir de la densidad electrónica  $\rho$  del estado fundamental. Es decir, la energía  $E = E[\rho(\vec{r})]$  puede escribirse como un funcional de la densidad de carga electrónica  $\rho(\vec{r})$ , que es a su vez, una función de la posición  $\vec{r}$  de cada partícula del sistema.

**Teorema 2.** Existe un funcional  $E_{el}[\rho(\vec{r})]$  que toma su valor mínimo (la energía del estado fundamental) para la densidad de carga electrónica correcta  $n(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$  de entre toda la densidad de carga  $n(\vec{r})$  correspondiente a un sistema de  $N$  electrones en un potencial externo  $V_{ext}$ .

La implementación práctica de estos teoremas fue posible gracias a Khon y Sham,<sup>46</sup> que propusieron expresar la energía de un sistema de partículas interactuantes en

términos de un sistema de partículas independientes, por medio de un funcional único  $E_{el}[\rho(\vec{r})]$ , que tiene la forma de:

$$E_{el}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int dr V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.2)$$

donde,  $T_s[\rho(\vec{r})]$  es la energía cinética del sistema considerándolo como partículas independientes,  $V_{ext}$  es el potencial externo al que están sujetos los electrones, el tercer término corresponde a la repulsión Coulómbica entre cada par electrónico (uno en la posición  $\vec{r}$  y otro en  $\vec{r}'$ ) y  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  es la energía de intercambio y correlación cuya forma exacta aún hoy en día es desconocida. Por ese motivo se pueden emplear funcionales modelo dentro de alguna aproximación para expresar el funcional de intercambio y correlación.

En la aproximación de la densidad local (LDA),<sup>47</sup> los efectos de intercambio y correlación dependen localmente de la densidad, es decir están determinados por la densidad electrónica en cada punto, el funcional de intercambio y correlación están expresados en la ecuación (1.3). Con estos métodos se obtienen valores de geometría y frecuencias de vibración cercanos a los datos experimentales, sin embargo esta aproximación no describe correctamente la termoquímica de los sistemas, como la energía de adsorción y la energía de cohesión.<sup>48,49</sup>

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.3)$$

En la expresión anterior, el funcional de intercambio y correlación se expresa como la suma del término de intercambio y del término de correlación. Para expresar el término de intercambio han surgido varias propuestas, como la establecida por Dirac que tiene la forma que se describe en la ecuación (1.4), pero no se conoce la expresión analítica del término de correlación, por lo que se utilizan expresiones

analíticas aproximadas y ajustadas a valores obtenidos con cálculos de Monte Carlo.<sup>50,51</sup>

$$\mathcal{E}_{xc} \left[ \rho \left( \vec{r} \right) \right] = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho \left( \vec{r} \right)^{1/3} \quad (1.4)$$

Otra aproximación consiste en incluir los gradientes de la densidad en la descripción de los efectos de intercambio y correlación obteniéndose de ésta forma el valor de la densidad en cada punto y su variación alrededor de éste. Con esta aproximación de gradiente generalizado (GGA), se obtienen buenos resultados de geometrías de equilibrio, frecuencias y densidades electrónicas, aunque las energías de adsorción obtenidas con esta aproximación están muy sobreestimadas.<sup>52,53</sup> La expresión de los términos de intercambio y correlación, dentro de esta aproximación, se muestra en la ecuación (1.5) donde cada funcional propuesto tiene una forma específica con algunos parámetros ajustados con el fin de describir adecuadamente las propiedades del funcional universal de intercambio y correlación.

$$E_{xc} = \left[ \rho \left( \vec{r} \right) \right] = \int f \left[ \rho \left( \vec{r} \right) \nabla \rho \left( \vec{r} \right) \right] d \vec{r} \quad (1.5)$$

Cualquier funcional de intercambio se puede combinar con cualquier funcional de correlación. Por ejemplo, la denotación BLYP define un cálculo con funcionales de la densidad, realizado con el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr.<sup>54</sup>

Por otra parte, también se han propuesto funcionales híbridos que combinan términos locales y no locales, como el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP, que se muestra en la siguiente ecuación (1.6).<sup>55</sup> Este funcional combina el intercambio de Hartree-Fock, el funcional de intercambio propuesto por Becke, el funcional de correlación propuesto por Vosko, Wilk y Nusair y el funcional de correlación propuesto por Lee, Yang y Parr en 1988, que incluyen términos locales y no locales.<sup>56,57</sup> A. Becke determinó las constantes  $A$ ,  $B$  y  $C$  ajustándolas a propiedades termoquímicas de un conjunto de moléculas orgánicas. El funcional

B3LYP proporciona una buena representación de las propiedades termoquímicas de compuestos orgánicos con átomos de C, O, S, N, H, así como, de elementos de metales de transición, a pesar de que estos últimos no se consideraron en el ajuste.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - A - B)E_{xc}^{LDA} + A E_x^{HF} + B E_x^{B88} + C E_c^{LYP} + (1 - C)E_c^{vwn} \quad (1.6)$$

En este trabajo de tesis para la determinación de la energía total, la brecha o gap HOMO-LUMO, la energía de estabilidad, la energía electrónica de adsorción y de demás propiedades electrónicas de modelos de asfaltenos y líquidos iónicos y la interacción entre ellos, donde hemos utilizado el funcional local Perdew-Wang (PW91) implementado en el código DMol<sup>3</sup>.<sup>58,59,60</sup>

En la teoría Kohn-Sham para el estado electrónico fundamental, solamente se necesita aproximar el funcional de densidad de espín  $E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$  para la energía de intercambio-correlación. El funcional obtenido  $\delta E_{xc} / \delta n_{\sigma}(r)$  juega el papel de espín-dependiente del cambio del potencial de correlación en los cálculos de orbitales moleculares auto-consistentes que se parecen a los cálculos obtenidos con la teoría de Hartree-Fock. La aproximación densidad de espín local (LSD), se obtiene por;

$$E_{xc}^{LSD}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r n(r) \varepsilon_{xc}(n(r), \xi(r)) \quad (1.7)$$

donde,  $\varepsilon_{xc}(n, \xi)$  es la energía de intercambio-correlación por partícula en un gas de electrones con densidad uniforme  $n = n_{\uparrow}, n_{\downarrow}$  y la polarización de espín es  $\xi = (n_{\uparrow}, n_{\downarrow})/n$ . La ecuación (1.7) ha tenido un notable éxito, pero también tiene algunas deficiencias conocidas. Por ejemplo, el funcional LSD exagera las energías de cohesión o energía de adsorción electrónica y de enlace y predice un estado fundamental erróneo para el átomo de hierro (estructura FCC, no magnético), aunque el cálculo de estructura electrónica sea más o menos adecuado.

La aproximación LSD es el primer término de una expansión asintótica de Taylor en el gradiente de la densidad. Sin embargo, el segundo término en la aproximación del gradiente de expansión (GEA) se define por;



$$E_{xc}^{GEA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r n \varepsilon_{xc}(n, \xi) + \int d^3 r C_{xc}(n, \xi) |\nabla n|^2 / n^{4/3}, \quad (1.8)$$

el cual, no proporciona ninguna mejora sistemática. No obstante el éxito del funcional LSD, se debe a que las densidades reales no varían lentamente en todo el espacio. En principio, la ecuación (1.8) también debería involucrar el término  $\nabla \xi$ , pero para simplificar esta dependencia relativamente poco importante, en esta ecuación se ha eliminado.

La aproximación de gradiente generalizado (GGA) definida por:

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r f(n, \xi, |\nabla n|) \quad (1.9)$$

genera una medida sencilla pero potencialmente muy precisa más allá de aproximaciones locales. Esta aproximación inicia a partir de la expansión de gradiente a primeros principios para la energía de intercambio-correlación alrededor del electrón, a continuación truncamos o cortamos la expansión para obtener propiedades exactas, que no lo hace el funcional GEA. El funcional resultante para el intercambio (con los puntos de corte realizados en el espacio real) y de correlación (con el corte realizado en el espacio del vector de onda) mejora considerablemente las propiedades calculadas de átomos, moléculas y sólidos. En TFD, la densidad electrónica  $\rho$  está bien descrita por los funcionales de intercambio y correlación antes descritos, mientras que la química está en función de onda electrónica, considerando los orbitales moleculares.

### 1.3 Funciones de base

Una función de base, es la descripción matemática de los orbitales moleculares de un sistema que se combinan para aproximarse a la función de onda electrónica y que se utiliza para realizar cálculos de estructura electrónica.<sup>61</sup> El tamaño de la base es importante para obtener una descripción más precisa de la química. Las funciones de base por orbitales moleculares se obtienen a través de una combinación lineal de funciones atómicas gaussianas para formar funciones orbitales gaussianas. Los programas de cálculo *ab initio* de estructura electrónica, como Gaussian 09 o GAMESS, contienen un conjunto de bases pre-definidas, que se clasifican de acuerdo al número y tipo de funciones que contiene.<sup>62,63</sup> Las funciones de base

asignan un grupo de funciones matemáticas a cada átomo dentro de una molécula para aproximar a sus orbitales. Cada una de estas funciones, presenta una aproximación diferente, de acuerdo a los orbitales atómicos considerados. A continuación se define algunas funciones de base.

#### **1.4 Funciones de base con polarización**

Las funciones de base polarizadas adicionan funciones  $d$  a los átomos de carbono, funciones  $f$  a los metales de transición, y funciones  $p$  a los átomos de hidrógeno. Esta función de base, se denota con la notación 6-31G ( $d$ ) o bien 6-31G\*, lo cual significa que se han agregado funciones  $d$  a los átomos pesados, mientras que una función 3-21G ( $d, p$ ) o 3.21G\*\* consideran funciones  $p$  a los átomo de hidrógeno además de funciones  $d$  a los átomos pesados (cualquier átomo diferente al hidrógeno). El mismo caso se presenta para una función 6-31G ( $d, p$ ) o 6-31G\*\*. Las funciones de base están centradas en los núcleos de los átomos, lo cual restringe su flexibilidad para describir distribuciones electrónicas entre ellos; la inclusión de polarización contribuye a disminuir este problema y permite una descripción más adecuada del enlace en muchos sistemas de interés.<sup>64</sup>

#### **1.5 Funciones de base con pseudopotenciales (core potencial)**

Para algunos átomos de la tabla periódica los electrones de valencia determinan la mayoría de las propiedades químicas en las moléculas. Los electrones de core son afectados ligeramente por el ambiente químico y actúan como protección contra el núcleo. Por lo que proveen un campo efectivo para los electrones de valencia. Los potenciales efectivos de core (ecp) remplazan a los electrones de core en cierto tipo de cálculos de estructura electrónica.<sup>40</sup> En los cálculos de estructura electrónica, las funciones de base con pseudopotenciales únicamente consideran electrones de valencia.

#### **1.6 Funciones de base numéricas**

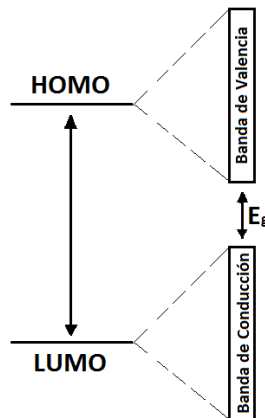
Hay algunos códigos computacionales de estructura electrónica, en que se consideran funciones de base numéricas, donde la densidad electrónica está expandida sobre bases numéricas tipo doble-zeta. Este tipo de bases están implementadas en el programa DMol<sup>3</sup>, con el cual se hicieron los cálculos de

estructura electrónica, en este trabajo de tesis.<sup>65</sup> Existen varios tipos de bases numéricas, entre ellas están: *i*) las bases mínimas (min), que utilizan un orbital atómico por cada orbital ocupado en el átomo libre; *ii*) las bases numéricas dobles (DN) que usan aproximadamente 2 orbitales atómicos por cada orbital ocupado en el átomo libre; *iii*) las bases numéricas DND, las cuales son bases numéricas dobles más funciones *d*, donde no se usan funciones *p* para el átomo de hidrógeno; y *iv*) las bases numéricas dobles con polarización (DNP), las cuales son funciones numéricas dobles con un momento angular mayor que el momento angular del orbital más alto ocupado del átomo libre, en este caso las funciones de polarización sobre el H es  $2p$ , sobre el C es  $3d$  y sobre el Fe es  $4p$ .

Las bases numéricas dobles tipo DNP son comparables con las bases Gaussianas por orbitales moleculares 6-31G\* y las bases numéricas dobles más polarización son comparables a las funciones Gaussianas por orbitales moleculares 6-31G\*\*. Sin embargo, las bases numéricas dobles con polarización son más adecuadas que las funciones Gaussianas, para sistemas de gran tamaño, como los sistemas que se estudiaron en este trabajo de tesis.

### **1.7 Determinación de las propiedades electrónicas**

Las propiedades electrónicas de los átomos, moléculas y sólidos están directamente relacionadas con su estructura electrónica y en particular con la energía del gap o brecha entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC).<sup>66</sup> En química, el valor del gap de un material se relaciona con la energía más baja permitida y con el ancho de banda resultante del traslape entre los orbitales HOMO-LUMO, en otras palabras, la diferencia de energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y la energía del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO),<sup>67</sup> ver Figura 6.1



**Figura 6.1** Diferencia entre los niveles HOMO-LUMO y la brecha de sistemas.

### 1.8 Energía del gap, $E_g$ , brecha electrónica o separación electrónica

Experimentalmente, el valor de la energía del gap o brecha se puede obtener a partir de los espectros de adsorción o emisión electrónica o considerando la diferencia de potencial redox en experimentos de voltamperometría cíclica.<sup>68</sup> En ambos casos, los valores de la energía de la brecha es proporcional a la diferencia de energía entre los orbitales moleculares más alto ocupado y más bajo desocupado,  $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ . En física del estado sólido, HOMO se relaciona con la BV y el LUMO con la BC.

Desde el punto de vista teórico, se pueden obtener las energías de excitación a través de tres diferentes métodos. El primero y tal vez el más obvio, es calcular la energía del estado basal y del estado excitado, y obtener la diferencia de energía correspondiente. Para estados excitados que no pueden ser descritos por funciones de onda con un solo determinante, los efectos de correlación dinámica y no-dinámica son muy importantes. Para obtener valores razonables de energías de correlación,<sup>69,70</sup> es necesario utilizar funciones de onda estén altamente correlacionadas.<sup>71,72</sup> Para estudiar un conjunto amplio de sistemas moleculares de gran tamaño y establecer correlaciones con propiedades de interés, este tipo de cálculos de gran nivel no son una herramienta práctica debido a la cantidad de tiempo de cómputo y memoria requeridos.

El segundo método es calcular la energía de excitación como la diferencia entre el potencial de ionización ( $I$ ) y la afinidad electrónica ( $A$ ).<sup>73</sup> En términos de física del estado sólido, los  $I$  y las  $A$  se consideran como energías de cuasipartículas. Estas energías se pueden calcular con una gran precisión usando funciones de Green, pero este camino es extremadamente demandante a nivel computacional.<sup>74,75</sup> En sistemas finitos, los  $I$  y las  $A$  se obtienen con gran precisión como diferencias de energía entre el catión o el anión y el sistema en estado neutro.

El tercer método se basa en estimar la energía de excitación como la diferencia de la energía entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO).<sup>76</sup> Esta aproximación se conoce como “la aproximación de orbital congelado”, ya que los orbitales del estado basal o fundamental se utilizan para estimar la energía del estado excitado. Este criterio es el que usamos para determinar la energía  $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$  de los sistemas estudiados en esta tesis. Para la determinación de los valores de  $I$  y de  $A$ , se parte del teorema de Koopmans que se describe a continuación.

### 1.9 Teorema de Koopmans

Los orbitales moleculares (OM) canónicos permiten la interpretación física de los multiplicadores de Lagrange. Si se considera la energía de un sistema con un electrón que ha sido removido del orbital número  $k$  y se asume que los OM son idénticos para los dos sistemas, por lo que la energía se puede escribir como:

$$E_N = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (1.10)$$

$$E_{N-1}^k = \sum_{i=1}^{N-1} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}$$

Restando los valores de las dos energías totales, se llega a la expresión:

$$E_N - E_{N-1}^k = h_k + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (J_{kj} - K_{kj}) \quad (1.11)$$

Las dos últimas sumas son idénticas y la diferencia de energía se convierte en:

$$E_N - E_{N-1}^k = h_k + \sum_{i=1}^N (J_{ki} - K_{ki}) = \varepsilon_k \quad (1.12)$$

que de acuerdo con la ecuación (1.10) es exactamente la energía orbital  $\varepsilon_k$ .

En el contexto de la aproximación de “orbitales moleculares congelados”, la energía de ionización o potencial de ionización ( $I$ ), es la energía orbital HOMO con signo negativo, lo cual es conocido como el teorema de Koopmans.<sup>77</sup> De manera similar la afinidad electrónica ( $A$ ) es la energía del orbital LUMO con signo negativo.

$$-\varepsilon_{HOMO} = I \quad (1.13)$$

$$-\varepsilon_{LUMO} = A \quad (1.14)$$

## 1.10 Análisis de población

En cálculos de estructura electrónica es difícil asociar el número de electrones correspondientes a cada átomo dentro de una molécula. Existen diversas técnicas de análisis de población que intentan asignar la carga electrónica de cada átomo que constituye una molécula. Razón por la cual existen diferentes métodos análisis de población. A continuación describiremos dos de métodos de análisis de carga más conocidos.

## 1.11 Análisis de población por el método de Mulliken

El procedimiento más empleado es el análisis de población de Mulliken,<sup>78</sup> el cual parte de la definición de la densidad de carga, como se muestra en la ecuación (1.15) y el número total de electrones  $N$  de una función de onda mono-determinantal, descrita en la ecuación (1.16).

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \Phi_{\mu}(\vec{r}) \Phi_{\nu}^*(\vec{r}) \quad (1.15)$$

$$N = 2 \sum_i^{N/2} \int d\vec{r} \left| \psi_i(\vec{r}) \right|^2 \quad (1.16)$$

donde,  $P_{\mu\nu}$  es la matriz de ocupación que distribuye el numero total de electrones en orbitales moleculares  $\Psi_i$  doblemente ocupados, estos orbitales moleculares se expanden, ecuación (2.17) en función de orbitales atómicos  $\Phi_{\mu}$ , para obtener:

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu} = tr PS \quad (1.17)$$

donde,  $P_{\mu\nu}$  es la matriz de ocupación y  $S$  es la matriz de traslape o solapamiento,  $(P_{\mu\nu})$ , y se puede interpretar como el número de electrones asociados al orbital atómico  $\Phi_{\mu}$ . De esta manera, al asumir que las funciones de base están centradas en un núcleo atómico, el número de electrones asociados al átomo  $A$  será la suma de la ecuación (1.17) sobre todas las funciones de base centradas en ese átomo: por lo tanto la carga asociada a cada átomo  $q_A$ , se calcula como:

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu} \quad (1.18)$$

donde,  $Z_A$  es la carga del núcleo atómico de  $A$  y el índice de la sumatoria indica que se suman todas las funciones de base centradas en  $A$ . Este análisis de población se caracteriza por su simplicidad, pero tiene el inconveniente de que depende del tamaño de la función de base utilizada.

### 1.12 Análisis de población por el método de Hirshfeld

La carga particionada de Hirshfeld se define con relación a la deformación de la densidad, ecuación (1.19).<sup>79</sup> Esta es la diferencia entre la densidad de carga molecular y la densidad de carga atómica sin relajación.

$$\rho_d(r) = \rho(r) - \sum_{\alpha} (r - R_{\alpha}) \quad (1.19)$$

donde,  $\rho(r)$  es la densidad de carga molecular y  $(r - R_{\alpha})$  es la densidad de carga del átomo libre  $\alpha$  situado en la coordenada  $R_{\alpha}$ . Utilizando la deformación de densidad, se obtienen las cargas atómicas efectivas, los dipolos, así como los cuadrupolos del sistema en estudio, de acuerdo a las siguientes ecuaciones.<sup>80</sup>

$$q(\alpha) = \int \rho_d(r) W_{\alpha}(r) d^3r \quad (1.20)$$

$$\mu_x(\alpha) = \int \rho_d(r) W_\alpha(r) (x - x_\alpha) d^3r \quad (1.21)$$

$$\mu_{xy}(\alpha) = \int \rho_d(r) W_\alpha(r) (x - x_\alpha)(y - y_\alpha) d^3r \quad (1.22)$$

donde la función peso  $W_\alpha(r)$  se define como la fracción de la densidad atómica del átomo  $\alpha$  en la coordenada  $r$ :

$$W_\alpha(r) = \rho_\alpha(r - R_\alpha) [\sum_\beta \rho_\beta(r - R_\beta)]^{-1} \quad (1.23)$$

### 1.13 Orden de enlace de Mayer

Los químicos consideran a las moléculas como un conjunto de átomos unidos por enlaces químicos, mientras que los físicos tratan a las moléculas como sistemas de electrones y núcleos. Pero sin duda alguna, que la idea de Lewis, de definir al enlace químico como la unión de dos átomos compartiendo al menos un par de electrones, representa el vínculo fundamental entre estas dos descripciones completamente diferentes. La multiplicidad de un enlace químico, también conocido como "orden de enlace", es una cantidad de gran importancia en química. Obviamente, si se quiere discutir que son y cómo se forman las moléculas, a partir de la mecánica química cuántica, entonces uno tiene que encontrar una contraparte en la química cuántica de este concepto químico fundamental.

Con base a la teoría de orbitales moleculares, el orden de enlace para una molécula diatómica, se define como una relación entre el número de electrones de enlace menos el número de electrones de no enlace, dividido entre dos átomos que definen un enlace químico. No obstante, esta definición no se puede considerar una cantidad química cuántica en un sentido estricto, ya que no se calcula directamente a partir de la función de onda como sería, por ejemplo, un valor esperado de un operador.

Para conectar los resultados de los cálculos ab initio con el concepto químico de orden de enlace en una molécula formado por dos o más átomos, conectados por enlaces sencillos, dobles, etc., y con los pares de electrones formando estos enlaces, se define una matriz densidad o como a veces se denomina una matriz carga-densidad o matriz carga-orden de enlace. Si  $\phi$  es un orbital molecular y  $C_{i\mu}$



son los coeficientes de expansión de auto-consistencia (SFC), entonces la matriz densidad se puede escribir como:

$$\mathbf{P}_{i\mu} = \sum_i C_{i\mu} C_{i\nu} \quad (1.26)$$

Para una molécula diatómica  $AB$ , el orden de enlace *ab initio* de Mayer se define como:

$$B_{AB} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (\mathbf{PS})_{\mu\nu} (\mathbf{PS})_{\nu\mu} \quad (1.27)$$

donde,  $B_{AB}$  es el orden de enlace entre dos átomos  $AB$ ,  $\mathbf{P}$  es la matriz densidad o matriz de ocupación y  $\mathbf{S}$  la matriz de traslape o solapamiento.<sup>81</sup> En términos de espín-orbitales espaciales, la ecuación anterior se puede re-escribir como:

$$B_{AB} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} [(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^\alpha \mathbf{S})_{\nu\mu} + (\mathbf{P}^\beta \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^\beta \mathbf{S})_{\nu\mu}] \quad (1.28)$$

Aquí  $\mathbf{P}^\alpha$  y  $\mathbf{P}^\beta$  son las matrices de densidad para cada orbital ocupado con espines  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente. Tienen la expresión habitual en términos de los coeficientes de los orbitales ocupados:

$$\mathbf{P}_{\mu\nu}^\alpha = \sum_{i=1}^{n_\alpha} C_{\mu i}^\alpha C_{\nu i}^{\alpha*}; \mathbf{P}_{\mu\nu}^\beta = \sum_{i=1}^{n_\beta} C_{\mu i}^\beta C_{\nu i}^{\beta*} \quad (1.29)$$

Para sistemas de capa cerrada,  $\mathbf{P}^\alpha = \mathbf{P}^\beta$  y la definición (2.28) se reduce a:

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (\mathbf{DS})_{\mu\nu} (\mathbf{DS})_{\nu\mu} \quad (1.30)$$

donde  $\mathbf{D} = \mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta$ .

El orden de enlace de Mayer genera valores cercanos a los valores típicos de enlace sencillo u orden uno, enlace doble u orden dos y triple enlace u orden tres y en algunas ocasiones valores de orden de enlace fraccionarios. En este trabajo, el orden de enlace de Mayer fue calculado con el código computacional DMol<sup>3</sup>, después de la optimización de geometría de los sistemas estudiados.

## Anexo IV. Parámetro de interacción y números de coordinación en la interacción asfalteno-LI

En este anexo se presentan los resultados de la energía de amarre o interacción de los modelos asfalteno-LI, obtenidos con dinámica molecular clásica, considerando el código Blends del paquete computacional Material Studio de BIOVIA. Los resultados muestran la energía de interacción favorable para la energía de mezcla y el parámetro de interacción Flory-Huggins (F-H), que nos indica si la interacción es favorable. En algunos casos se favorecen las interacciones y en otros, para que se lleven a cabo, se requiere adicionar energía al sistema. No obstante, hemos tomado como base estas interacciones para hacer los calculos de estructura electrónica, en una relación unimolar asfalteno-LI. En la Tabla 6.4, se reporta, la energía de amarre o interacción de los modelos asfalteno-LI y el parámetro de interacción F-H, denotado como  $\chi$ .

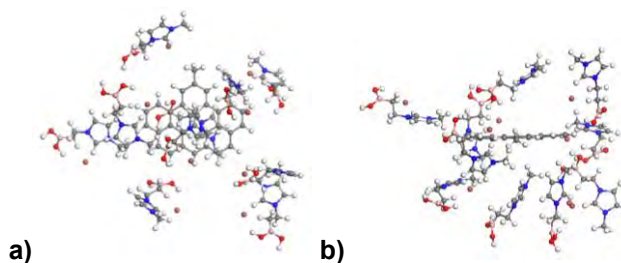
**Tabla 6.4** Energías de amarre y número de coordinación de mezclas de asfaltenos-LI

<b>Interacción CA1&amp;[ILC1]</b>									
Base	Reja	$\chi$	Emezcla	Ebb prom	Ebr prom	Err prom	Zbr	Zrb	Zrb final
[ILC]	CA1	47.973	47.973	-3.243	-7.986	-23.952	6.874	10.669	10
<b>Interacción CA6&amp;[ILC1A]</b>									
Base	Reja	$\chi$	Emezcla	Ebb prom	Ebr prom	Err prom	Zbr	Zrb	Zrb final
[ILC1A]	CA6	230.339	136.404	-4.096	-11.650	-51.395	5.481	15.257	17
<b>Interacción CA14&amp;[ILC1]</b>									
Base	Reja	$\chi$	Emezcla	Ebb prom	Ebr prom	Err prom	Zbr	Zrb	Zrb final
[ILC1]	CA14	107.337	63.564	-3.238	-8.147	-27.830	6.769	10.813	11
<b>Interacción CA14&amp;[ILC1A]</b>									
Base	Reja	$\chi$	Emezcla	Ebb prom	Ebr prom	Err prom	Zbr	Zrb	Zrb final
[ILC1A]	CA14	-46.062	-27.277	21.928	-3.929	-22.122	6.783	10.486	9
<b>Interacción CA15-N&amp;[ILC1]</b>									
Base	Reja	$\chi$	Emezcla	Ebb prom	Ebr prom	Err prom	Zbr	Zrb	Zrb final
[ILC]	CA15-N	173.511	102.751	-3.245	-10.933	-43.255	5.585	14.867	15
<b>Interacción CA15-S&amp;[ILC1]</b>									

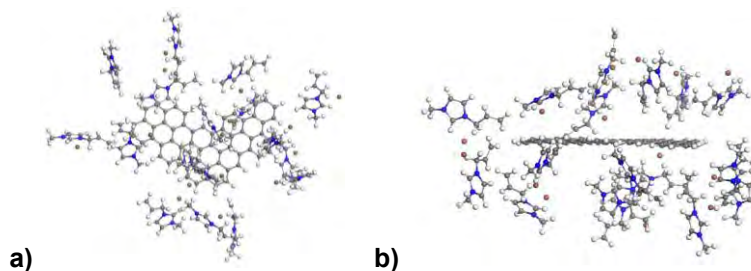
Base	Reja	$\chi$	Emezcla	Ebb prom	Ebr prom	Err prom	Zbr	Zrb	Zrb final
[ILC1]	CA15-S	137.321	81.320	-3.278	-10.802	-38.276	5.596	14.846	15
Interacción CA23-N&[ILC1A]									
Base	Reja	$\chi$	Emezcla	Ebb prom	Ebr prom	Err prom	Zbr	Zrb	Zrb final
[ILC1A]	CA23-N	-206.199	-122.109	22.562	-8.336	-10.249	6.876	10.902	10
Interacción CA23-S&[ILC1A]									
Base	Reja	$\chi$	Emezcla	Ebb prom	Ebr prom	Err prom	Zbr	Zrb	Zrb final
[ILC1A]	CA23-S	127.282	-75.375	22.555	-4.847	-13.683	6.826	11.029	10

Para tener una idea más clara de la cantidad o número de líquidos iónicos que son necesarios para lograr la disolución de los cores aromáticos, se realizó un cálculo de interacción para conocer cuántos LI rodean al PHA, los cuales se muestran en las Figuras siguientes

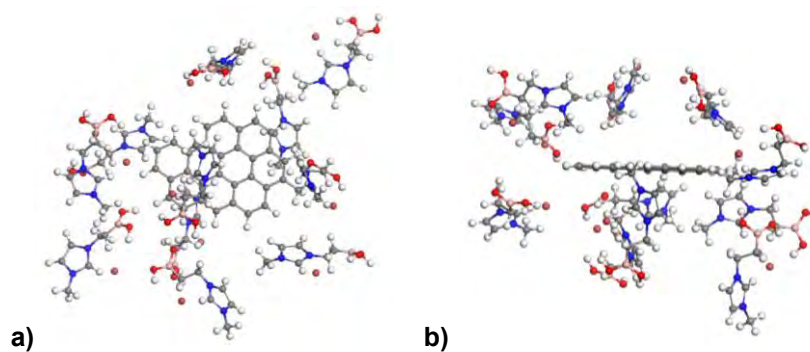
### Cores aromáticos del Bloque 1.



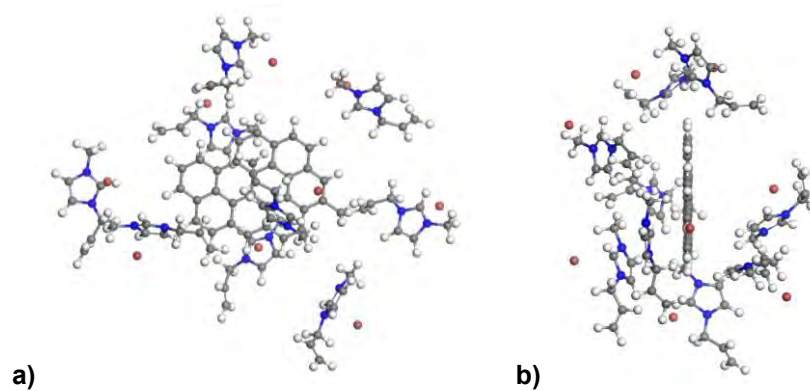
**Figura 6.2** Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1 que solvatan a CA1: **a)** vista frontal **b)** vista lateral



**Figura 6.3** Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1A que solvatan a CA6: **a)** vista frontal **b)** vista lateral

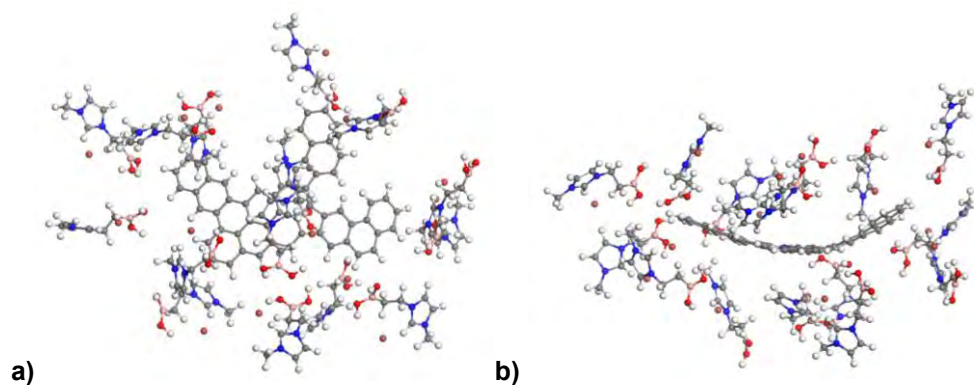


**Figura 6.4** Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1 que solvatan a CA14: **a)** vista frontal **b)** vista lateral

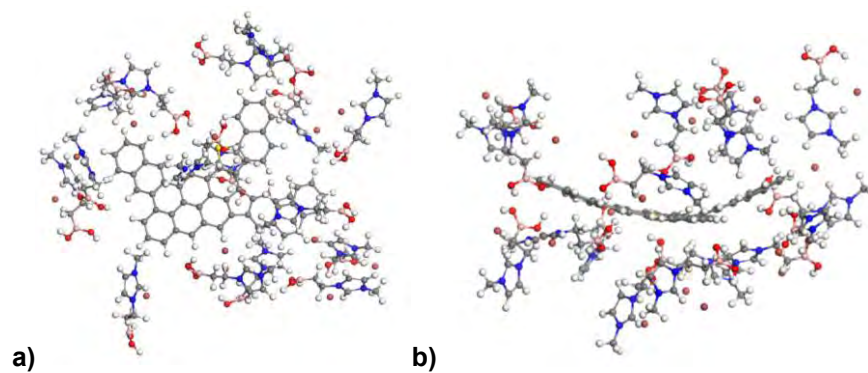


**Figura 6.5** Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1A que solvatan a CA14: **a)** vista frontal **b)** vista lateral

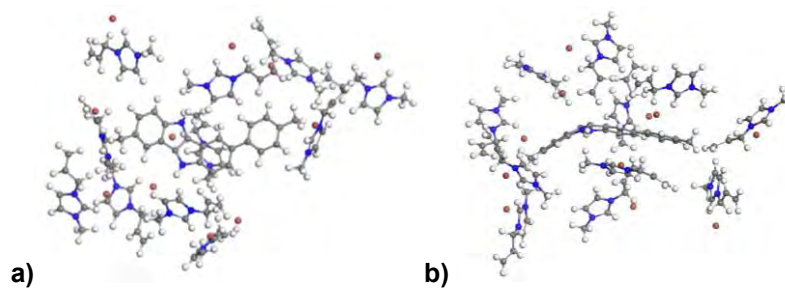
### **Cores aromáticos con heteroátomos (N y S) del Bloque 2.**



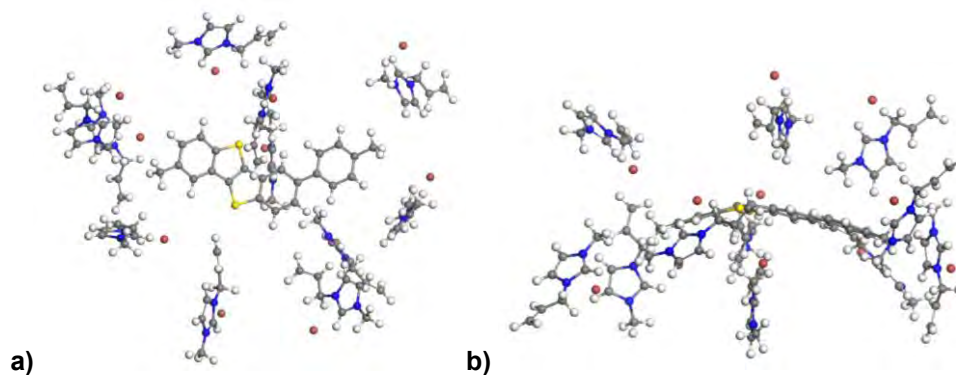
**Figura 6.6** Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1 que solvatan a CA15-N: **a)** vista frontal **b)** vista lateral



**Figura 6.7** Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1 que solvatan a CA15-S: **a)** vista frontal **b)** vista lateral



**Figura 6.8** Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1A que solvatan a C23-N: **a)** vista frontal **b)** vista lateral



**Figura 6.9** Modos de interacción asfalteno-LI, de acuerdo a los resultados de dinámica molecular de ILC1A que solvatan a CA23-S: **a)** vista frontal **b)** vista lateral

## Anexo V. Orden de enlace tipo Mayer en fase gas

### Núcleos aromáticos del Bloque 1

CA1									
C	1	C	2	1.2137	C	24	C	25	1.3473
C	2	C	3	1.1678	C	10	C	26	1.1693
C	3	C	4	1.5674	C	22	C	26	1.2367
C	4	C	5	1.1713	C	25	C	27	1.3376
C	1	C	6	1.1948	C	26	C	27	1.2366
C	5	C	6	1.196	C	1	C	29	1.2325
C	5	C	7	1.3181	C	27	C	29	1.0898
C	7	C	8	1.318	C	28	C	29	1.3316
C	8	C	9	1.1959	C	2	C	30	1.3028
C	6	C	10	1.2398	C	28	C	31	1.3775
C	9	C	10	1.2372	C	30	C	31	1.392
C	8	C	11	1.1707	C	20	C	32	1.3766
C	11	C	12	1.5672	C	13	C	33	1.3036
C	12	C	13	1.1674	C	32	C	33	1.3922
C	9	C	14	1.197	C	20	H	34	0.9757
C	13	C	14	1.2125	C	23	H	35	0.9727
C	3	H	15	0.9857	C	31	H	36	0.986
C	4	H	16	0.9855	C	33	H	37	0.9863
C	11	H	17	0.9856	C	25	H	38	0.9721
C	12	H	18	0.9856	C	24	C	39	0.9948
C	7	H	19	0.9871	C	28	H	40	0.9758
C	14	C	21	1.2313	C	30	H	41	0.9864
C	20	C	21	1.3334	C	32	H	42	0.9861
C	21	C	22	1.0883	C	39	H	43	0.9792
C	22	C	23	1.3394	C	39	H	44	0.9665
C	23	C	24	1.3439	C	39	H	45	0.9805

CA6														
C	2	C	3	1.3292	C	26	C	29	1.2431	C	52	C	53	1.2083
C	3	C	4	1.2167	C	29	C	30	1.325	C	53	C	54	1.1965
C	4	C	5	1.2416	C	30	C	31	1.3897	C	28	C	55	1.3585
C	5	C	6	1.2421	C	27	C	32	1.3357	C	54	C	55	1.2955
C	2	C	7	1.347	C	31	C	32	1.3802	C	50	C	56	1.2626
C	6	C	7	1.2114	C	19	C	33	1.1826	C	56	C	57	1.4684
C	6	C	8	1.1841	C	33	C	34	1.5457	C	52	C	58	1.2213
C	8	C	9	1.2231	C	15	C	35	1.2241	C	57	C	58	1.2507
C	9	C	10	1.1618	C	34	C	35	1.1896	C	58	C	59	1.1943
C	7	C	11	1.0996	C	35	C	36	1.2552	C	54	C	60	1.1918
C	10	C	11	1.264	C	11	C	37	1.2711	C	59	C	60	1.5379
C	9	C	12	1.2644	C	36	C	37	1.463	C	2	H	61	0.9519
C	12	C	13	1.0998	C	21	C	38	1.2743	C	16	H	62	0.9761
C	13	C	14	1.2226	C	38	C	39	1.4583	C	30	H	63	0.9746
C	10	C	15	1.2197	C	25	C	40	1.2641	C	31	H	64	0.9863
C	14	C	15	1.2021	C	39	C	40	1.2731	C	32	H	65	0.9741
C	13	C	16	1.333	C	29	C	41	1.0898	C	34	H	66	0.9859
C	16	C	17	1.3698	C	40	C	42	1.0991	C	36	H	67	0.9866
H	1	C	18	0.9862	C	41	C	42	1.2535	C	37	H	68	0.9735
C	17	C	18	1.4021	C	42	C	43	1.2956	C	38	H	69	0.9739
C	14	C	19	1.2139	C	43	C	44	1.4437	C	39	H	70	0.9746
C	18	C	19	1.2903	C	44	C	45	1.3192	C	43	H	71	0.974
C	17	H	20	0.9857	C	41	C	46	1.3011	C	44	H	72	0.9855
C	3	C	21	1.1097	C	45	C	46	1.4413	C	45	H	73	0.9854
C	21	C	22	1.2549	C	12	C	47	1.2714	C	46	H	74	0.9737
C	22	C	23	1.1729	C	47	C	48	1.4623	C	47	H	75	0.9756
C	4	C	24	1.1807	C	8	C	49	1.2457	C	48	H	76	0.9759
C	23	C	24	1.2438	C	48	C	49	1.2693	C	55	H	77	0.9732
C	22	C	25	1.2235	C	49	C	50	1.1237	C	56	H	78	0.9758
C	25	C	26	1.1563	C	5	C	51	1.1773	C	57	H	79	0.9865
C	26	C	27	1.2399	C	50	C	51	1.2491	C	59	H	80	0.9862
C	23	C	28	1.2142	C	51	C	52	1.2213	C	60	H	81	0.9842
C	27	C	28	1.0837	C	24	C	53	1.2327	C	33	H	82	0.9856

CA14									
C	2	C	3	1.236	C	16	C	25	1.1635
C	3	C	4	1.4476	C	25	C	26	1.5707
C	4	C	5	1.2006	C	12	C	27	1.184
C	5	C	6	1.2396	C	26	C	27	1.168
C	2	C	7	1.2221	C	2	C	24	1.2121
C	6	C	7	1.2095	C	27	C	28	1.3338
C	6	C	8	1.2063	C	8	C	29	1.1911
C	8	C	9	1.24	C	28	C	29	1.2981
C	9	C	10	1.1749	C	29	C	30	1.1974
C	7	C	11	1.2124	C	5	C	31	1.2029
C	10	C	11	1.2182	C	30	C	31	1.5285
C	9	C	12	1.2354	C	17	H	32	0.9865
C	12	C	13	1.2119	C	19	H	33	0.9768
C	13	C	14	1.223	C	4	C	34	1.003
C	10	C	15	1.2569	C	3	H	35	0.984
C	14	C	15	1.1159	C	20	H	36	0.9765
C	13	C	16	1.2073	C	21	H	37	0.9865
C	16	C	17	1.3135	C	23	H	38	0.9863
H	1	C	18	0.9859	C	24	H	39	0.9856
C	17	C	18	1.3752	C	25	H	40	0.9857
C	14	C	19	1.3136	C	26	H	41	0.9854
C	18	C	19	1.393	C	28	H	42	0.9871
C	15	C	20	1.2587	C	30	H	43	0.9863
C	20	C	21	1.4797	C	31	H	44	0.9768
C	11	C	22	1.2201	C	34	H	45	0.9647
C	21	C	22	1.2407	C	34	H	46	0.9648
C	22	C	23	1.2106	C	34	H	47	0.9832
C	23	C	24	1.5166					



## Núcleos aromáticos del Bloque 2

CA15-N														
C	1	C	2	1.2114	C	26	C	27	1.1931	C	52	C	53	1.2026
C	2	C	3	1.13	C	26	C	28	1.4089	C	53	C	54	1.2545
C	3	C	4	1.4605	C	28	C	29	1.2726	C	54	C	55	1.4752
C	4	C	5	1.1944	C	29	C	30	1.2153	C	55	C	56	1.2919
C	1	C	6	1.2361	C	27	C	31	1.3861	C	52	C	57	1.2646
C	5	C	6	1.1507	C	30	C	31	1.3016	C	56	C	57	1.4644
C	5	C	7	1.3681	C	29	C	32	1.1898	C	12	H	58	0.9858
C	7	C	8	1.2487	C	32	C	33	1.5413	C	13	H	59	0.9747
C	8	C	9	1.1962	C	33	C	34	1.1819	C	23	H	60	0.9663
C	6	C	10	1.2567	C	30	C	35	1.1313	C	28	H	61	0.9892
C	9	C	10	1.202	C	34	C	35	1.2199	C	31	H	62	0.9558
C	8	C	11	1.2541	C	34	C	36	1.2708	C	32	H	63	0.9854
C	11	C	12	1.4379	C	36	C	37	1.4547	C	33	H	64	0.9854
C	12	C	13	1.3319	C	37	C	38	1.3048	C	36	H	65	0.9853
C	9	C	14	1.2205	C	35	C	39	1.285	C	37	H	66	0.9853
C	13	C	14	1.3635	C	38	C	39	1.4532	C	38	H	67	0.9859
C	1	C	15	1.1906	C	24	C	40	1.3965	C	39	H	68	0.9737
C	15	C	16	1.1726	C	40	C	41	1.2802	C	40	H	69	0.9731
C	16	C	17	1.2642	C	41	C	42	1.1614	C	43	H	70	0.9716
C	2	C	18	1.2995	C	25	C	43	1.3957	C	44	H	71	0.9838
C	17	C	18	1.1727	C	42	C	43	1.2803	C	45	H	72	0.985
C	4	H	19	0.9897	C	41	C	44	1.2329	C	46	H	73	0.985
C	11	H	20	0.9855	C	44	C	45	1.495	C	47	H	74	0.9838
C	7	H	21	0.986	C	45	C	46	1.2595	C	50	H	75	0.9653
C	10	C	22	1.1796	C	42	C	47	1.2335	C	51	H	76	0.9865
C	15	C	23	1.2626	C	46	C	47	1.496	C	54	H	77	0.9832
C	22	C	23	1.4128	C	17	C	48	1.153	C	55	H	78	0.9847
C	14	C	24	1.0738	C	48	C	49	1.2775	C	56	H	79	0.9852
C	22	C	25	1.075	C	48	C	50	1.2036	C	57	H	80	0.9849
C	24	C	25	1.182	C	50	C	51	1.5291	C	16	N	81	1.142
C	3	C	26	1.046	C	51	C	52	1.2111	C	49	N	81	1.129
C	18	C	27	1.0716	C	49	C	53	1.1688	N	81	H	82	0.9468

CA15-S														
C	1	C	2	1.2225	C	26	C	28	1.4238	C	54	C	55	1.484
C	2	C	3	1.1302	C	28	C	29	1.2803	C	55	C	56	1.2988
C	3	C	4	1.4773	C	29	C	30	1.2246	C	52	C	57	1.2698
C	4	C	5	1.2012	C	27	C	31	1.4014	C	56	C	57	1.4793
C	1	C	6	1.2407	C	30	C	31	1.3087	C	12	H	58	0.9803
C	5	C	6	1.1564	C	29	C	32	1.1972	C	13	H	59	0.9704
C	5	C	7	1.3768	C	32	C	33	1.5546	C	23	H	60	0.9525
C	7	C	8	1.2584	C	33	C	34	1.1896	C	28	H	61	0.9838
C	8	C	9	1.2022	C	30	C	35	1.1427	C	31	H	62	0.9568
C	6	C	10	1.269	C	34	C	35	1.2298	C	32	H	63	0.9802
C	9	C	10	1.2094	C	34	C	36	1.2822	C	33	H	64	0.9804
C	8	C	11	1.2633	C	36	C	37	1.4637	C	36	H	65	0.9801
C	11	C	12	1.4491	C	37	C	38	1.317	C	37	H	66	0.9799
C	12	C	13	1.3433	C	35	C	39	1.2954	C	38	H	67	0.9804
C	9	C	14	1.2322	C	38	C	39	1.4646	C	39	H	68	0.9683
C	13	C	14	1.3728	C	24	C	40	1.4086	C	40	H	69	0.9686
C	1	C	15	1.1917	C	40	C	41	1.2905	C	43	H	70	0.9664
C	15	C	16	1.1842	C	41	C	42	1.1708	C	44	H	71	0.9793
C	16	C	17	1.2586	C	25	C	43	1.4059	C	45	H	72	0.9799
C	2	C	18	1.2997	C	42	C	43	1.2925	C	46	H	73	0.9799
C	17	C	18	1.1863	C	41	C	44	1.2438	C	47	H	74	0.9789
C	4	H	19	0.9845	C	44	C	45	1.5058	C	50	H	75	0.9624
C	11	H	20	0.9803	C	45	C	46	1.2709	C	51	H	76	0.9803
C	7	H	21	0.9807	C	42	C	47	1.2439	C	54	H	77	0.9692
C	10	C	22	1.1841	C	46	C	47	1.5062	C	55	H	78	0.9798
C	15	C	23	1.2692	C	17	C	48	1.1246	C	56	H	79	0.9797
C	22	C	23	1.4213	C	48	C	49	1.2727	C	57	H	80	0.98
C	14	C	24	1.0794	C	48	C	50	1.2176	C	16	S	81	1.1963
C	22	C	25	1.0854	C	50	C	51	1.5339	C	49	S	81	1.1887
C	24	C	25	1.1903	C	51	C	52	1.2214					
C	3	C	26	1.0538	C	49	C	53	1.1789					
C	18	C	27	1.0721	C	52	C	53	1.2077					
C	26	C	27	1.193	C	53	C	54	1.2612					

CA16-N									
C	1	C	2	1.4703	C	35	C	36	1.2
C	2	C	3	1.2451	C	32	C	37	1.33
C	3	C	4	1.2651	C	36	C	37	1.3152
C	4	C	5	1.1923	C	34	C	38	1.1731
C	1	C	6	1.262	C	38	C	39	1.5629
C	5	C	6	1.2531	C	39	C	40	1.1725
C	7	C	8	1.1856	C	35	C	41	1.2314
C	6	C	9	1.1366	C	40	C	41	1.2037
C	8	C	9	1.2189	C	36	C	42	1.1725
C	8	C	10	1.2689	C	42	C	43	1.5629
C	10	C	11	1.4565	C	41	C	44	1.203
C	11	C	12	1.304	C	43	C	44	1.1729
C	9	C	13	1.2822	C	40	C	45	1.3039
C	12	C	13	1.4538	C	45	C	46	1.3845
C	1	H	14	0.976	C	44	C	47	1.3043
C	7	H	15	0.9847	C	46	C	47	1.385
C	13	H	16	0.9755	C	2	H	48	0.987
C	5	C	17	1.1977	C	10	H	49	0.9851
C	7	C	17	1.5426	C	11	H	50	0.9854
C	4	C	18	1.13	C	12	H	51	0.9857
C	18	C	19	1.176	C	17	H	52	0.9688
C	19	C	20	1.353	C	20	H	53	0.987
C	20	C	21	1.3078	C	23	H	54	0.9499
C	21	C	22	1.1959	C	24	H	55	0.9864
C	18	C	23	1.3335	C	25	H	56	0.9858
C	22	C	23	1.3463	C	28	H	57	0.9854
C	21	C	24	1.1792	C	29	H	58	0.9793
C	24	C	25	1.5535	C	31	H	59	0.9637
C	25	C	26	1.1744	C	33	H	60	0.9801
C	22	C	27	1.1163	C	37	H	61	0.9798
C	26	C	27	1.2205	C	38	H	62	0.985
C	26	C	28	1.2699	C	39	H	63	0.9858
C	28	C	29	1.4632	C	42	H	64	0.985
C	29	C	30	1.2654	C	43	H	65	0.9856
C	27	C	31	1.3111	C	45	H	66	0.9865

C	30	C	31	1.3848	C	46	H	67	0.9855
C	30	C	32	1.0182	C	47	H	68	0.9864
C	32	C	33	1.3308	C	3	N	69	1.1084
C	33	C	34	1.3159	C	19	N	69	1.1043
C	34	C	35	1.1986	N	69	H	70	0.9618

**CA16-S**

C	1	C	2	1.4719	C	35	C	36	1.21
C	2	C	3	1.2547	C	32	C	37	1.3435
C	3	C	4	1.254	C	36	C	37	1.3248
C	4	C	5	1.1993	C	34	C	38	1.1823
C	1	C	6	1.2686	C	38	C	39	1.5731
C	5	C	6	1.2618	C	39	C	40	1.182
C	7	C	8	1.1951	C	35	C	41	1.239
C	6	C	9	1.145	C	40	C	41	1.213
C	8	C	9	1.2304	C	36	C	42	1.1827
C	8	C	10	1.2783	C	42	C	43	1.5721
C	10	C	11	1.4681	C	41	C	44	1.213
C	11	C	12	1.3141	C	43	C	44	1.1832
C	9	C	13	1.2933	C	40	C	45	1.3144
C	12	C	13	1.4657	C	45	C	46	1.3935
C	1	H	14	0.9706	C	44	C	47	1.3128
C	7	H	15	0.98	C	46	C	47	1.3963
C	13	H	16	0.9707	C	2	H	48	0.9764
C	5	C	17	1.2064	C	10	H	49	0.9799
C	7	C	17	1.5537	C	11	H	50	0.9799
C	4	C	18	1.111	C	12	H	51	0.98
C	18	C	19	1.1575	C	17	H	52	0.9609
C	19	C	20	1.3664	C	20	H	53	0.9773
C	20	C	21	1.3022	C	23	H	54	0.9492
C	21	C	22	1.2035	C	24	H	55	0.9805
C	18	C	23	1.3486	C	25	H	56	0.9803
C	22	C	23	1.3522	C	28	H	57	0.9799
C	21	C	24	1.1856	C	29	H	58	0.972
C	24	C	25	1.5647	C	31	H	59	0.9631
C	25	C	26	1.1839	C	33	H	60	0.9727
C	22	C	27	1.1264	C	37	H	61	0.9759

C	26	C	27	1.2327	C	38	H	62	0.9802
C	26	C	28	1.2785	C	39	H	63	0.9808
C	28	C	29	1.473	C	42	H	64	0.9802
C	29	C	30	1.2762	C	43	H	65	0.9808
C	27	C	31	1.3199	C	45	H	66	0.9811
C	30	C	31	1.3986	C	46	H	67	0.9802
C	30	C	32	1.0234	C	47	H	68	0.9811
C	32	C	33	1.339	C	3	S	69	1.1737
C	33	C	34	1.3255	C	19	S	69	1.1734
C	34	C	35	1.208					

CA23-N									
C	1	C	2	1.4316	C	21	C	22	1.405
C	2	C	3	1.2991	C	20	C	23	0.9875
C	3	C	4	1.2074	C	1	H	24	0.986
C	4	C	5	1.2592	C	2	H	25	0.9868
C	5	H	6	0.9922	C	8	H	26	0.9845
C	1	C	7	1.2932	C	8	H	27	0.9693
C	5	C	7	1.4213	C	8	H	28	0.9793
C	7	C	8	0.9887	C	13	H	29	0.989
C	4	C	9	1.1549	C	15	H	30	0.9808
C	9	C	10	1.3408	C	16	H	31	0.9867
C	10	C	11	1.1503	C	18	H	32	0.9802
C	11	C	12	1.1994	C	19	H	33	0.9848
C	11	C	13	1.2728	C	21	H	34	0.9837
C	13	C	14	1.3951	C	22	H	35	0.9798
C	14	C	15	1.2816	C	23	H	36	0.9678
C	12	C	16	1.2966	C	23	H	37	0.9832
C	15	C	16	1.4354	C	23	H	38	0.9796
C	14	C	17	1.0123	C	3	N	39	1.1354
C	17	C	18	1.3269	C	10	N	39	1.0565
C	18	C	19	1.4109	C	9	N	40	1.0508
C	19	C	20	1.3387	C	12	N	40	1.1417
C	20	C	21	1.3436	N	40	H	41	0.9684
C	17	C	22	1.3311	N	39	H	42	0.9686

CA23-S									
C	1	C	2	1.4313	C	21	C	22	1.4193
C	2	C	3	1.3102	C	20	C	23	0.9973
C	3	C	4	1.1979	C	1	H	24	0.9786
C	4	C	5	1.2832	C	2	H	25	0.977
C	5	H	6	0.9775	C	8	H	26	0.9812
C	1	C	7	1.3057	C	8	H	27	0.9658
C	5	C	7	1.4186	C	8	H	28	0.9767
C	7	C	8	0.9985	C	13	H	29	0.9744
C	4	C	9	1.1169	C	15	H	30	0.9735
C	9	C	10	1.292	C	16	H	31	0.977
C	10	C	11	1.1151	C	18	H	32	0.9741
C	11	C	12	1.1915	C	19	H	33	0.9782
C	11	C	13	1.2947	C	21	H	34	0.9785
C	13	C	14	1.3962	C	22	H	35	0.9734
C	14	C	15	1.2948	C	23	H	36	0.9653
C	12	C	16	1.3069	C	23	H	37	0.979
C	15	C	16	1.4366	C	23	H	38	0.9798
C	14	C	17	1.0191	C	3	S	39	1.1761
C	17	C	18	1.3425	C	10	S	39	1.1784
C	18	C	19	1.418	C	9	S	40	1.175
C	19	C	20	1.3531	C	12	S	40	1.1802
C	20	C	21	1.3513					
C	17	C	22	1.3405					

## Líquidos iónicos

ILC1									
C	1	C	2	1.5552	C	7	H	14	0.951
C	2	N	4	1.1579	C	7	H	15	0.9715
C	3	N	4	1.2691	C	8	H	16	0.9651
C	1	N	5	1.1782	C	8	H	17	0.9698
C	3	N	5	1.3134	C	8	H	18	0.9578
N	5	C	6	0.8647	C	7	B	19	0.8982
C	6	C	7	1.0032	B	19	O	20	1.2247
N	4	C	8	0.9086	B	19	O	21	1.3407
C	1	H	9	0.9763	O	20	H	22	0.9422
C	2	H	10	0.9766	O	21	H	23	0.7911
C	3	H	11	0.8127	H	11	Br	24	0.2305
C	6	H	12	0.9643	H	23	Br	24	0.211
C	6	H	13	0.9406					

ILC2									
C	1	C	2	1.5546	C	7	H	15	0.9733
C	2	N	4	1.159	C	8	H	16	0.9519
C	3	N	4	1.2808	C	8	H	17	0.959
C	1	N	5	1.1803	C	7	B	18	0.8948
C	3	N	5	1.3195	B	18	O	19	1.2234
N	5	C	6	0.8589	B	18	O	20	1.3463
C	6	C	7	1.0072	O	19	H	21	0.9426
N	4	C	8	0.8871	O	20	H	22	0.7808
C	1	H	9	0.9768	H	11	Br	23	0.2515
C	2	H	10	0.9741	H	22	Br	23	0.2207
C	3	H	11	0.7893	C	8	C	24	0.9998
C	6	H	12	0.9668	C	24	H	25	0.9706
C	6	H	13	0.9422	C	24	H	26	0.9706
C	7	H	14	0.9507	C	24	H	27	0.9707

ILC4									
C	1	C	2	1.5518	C	7	B	18	0.8978
C	2	N	4	1.1609	B	18	O	19	1.2204
C	3	N	4	1.2754	B	18	O	20	1.3464
C	1	N	5	1.182	O	19	H	21	0.9426
C	3	N	5	1.3211	O	20	H	22	0.7871
N	5	C	6	0.8623	H	11	Br	23	0.2283
C	6	C	7	1.0047	H	22	Br	23	0.2148
N	4	C	8	0.8908	C	8	C	24	0.976
C	1	H	9	0.9766	C	24	C	25	0.9733
C	2	H	10	0.974	C	25	C	26	0.9953
C	3	H	11	0.815	C	24	H	27	0.9584
C	6	H	12	0.9637	C	24	H	28	0.9592
C	6	H	13	0.9319	C	25	H	29	0.9633
C	7	H	14	0.952	C	25	H	30	0.9654
C	7	H	15	0.9715	C	26	H	31	0.9767
C	8	H	16	0.9532	C	26	H	32	0.976
C	8	H	17	0.9577	C	26	H	33	0.9798

ILC6									
C	1	C	2	1.5523	O	19	H	21	0.9425
C	2	N	4	1.161	O	20	H	22	0.7923
C	3	N	4	1.2768	H	11	Br	23	0.227
C	1	N	5	1.1809	H	22	Br	23	0.2107
C	3	N	5	1.3184	C	8	C	24	0.9774
N	5	C	6	0.8632	C	24	C	25	0.9751
C	6	C	7	1.0046	C	25	C	26	0.9765
N	4	C	8	0.8899	C	26	C	27	0.9782
C	1	H	9	0.9767	C	24	H	28	0.9586
C	2	H	10	0.9742	C	24	H	29	0.9591
C	3	H	11	0.8161	C	25	H	30	0.9611
C	6	H	12	0.9638	C	25	H	31	0.9632
C	6	H	13	0.9371	C	26	H	32	0.9648
C	7	H	14	0.9497	C	26	H	33	0.9639
C	7	H	15	0.9713	C	27	H	34	0.9675
C	8	H	16	0.9523	C	27	H	35	0.9665



C	8	H	17	0.9578	C	27	C	36	0.9961
C	7	B	18	0.8984	C	36	H	37	0.9811
B	18	O	19	1.2201	C	36	H	38	0.9772
B	18	O	20	1.3444	C	36	H	39	0.9775

ILC8									
C	1	C	2	1.5529	C	23	C	24	0.9775
C	2	N	4	1.1591	C	24	C	25	0.9801
C	3	N	4	1.2711	C	25	C	26	0.9793
C	1	N	5	1.1796	C	26	C	27	0.9788
C	3	N	5	1.3133	C	27	C	28	0.9959
N	5	C	6	0.8694	C	21	H	29	0.9519
C	6	C	7	0.9973	C	21	H	30	0.9578
C	1	H	8	0.9762	C	22	H	31	0.9583
C	2	H	9	0.9737	C	22	H	32	0.9613
C	3	H	10	0.7764	C	23	H	33	0.9619
C	6	H	11	0.9599	C	23	H	34	0.9631
C	6	H	12	0.9231	C	24	H	35	0.9646
C	7	H	13	0.9361	C	24	H	36	0.9647
C	7	H	14	0.9605	C	25	H	37	0.9642
C	7	B	15	0.9403	C	25	H	38	0.9647
B	15	O	16	1.2309	C	26	H	39	0.9649
B	15	O	17	1.2358	C	26	H	40	0.9649
O	16	H	18	0.9395	C	27	H	41	0.9674
O	17	H	19	0.9356	C	27	H	42	0.9677
H	10	Br	20	0.2742	C	28	H	43	0.9777
N	4	C	21	0.8932	C	28	H	44	0.9777
C	21	C	22	0.9772	C	28	H	45	0.9816
C	22	C	23	0.9763					

ILC10									
C	1	C	2	1.5525	C	26	C	27	0.9796
C	2	N	4	1.161	C	25	H	28	0.9648
C	3	N	4	1.2742	C	25	H	29	0.9647
C	1	N	5	1.1814	C	26	H	30	0.965

C	3	N	5	1.3239	C	26	H	31	0.965
N	4	C	6	0.8898	C	27	H	32	0.9647
C	1	H	7	0.9763	C	27	H	33	0.9648
C	2	H	8	0.9742	C	27	C	34	0.9788
C	3	H	9	0.8172	C	34	C	35	0.9958
C	6	H	10	0.9543	C	34	H	36	0.9677
C	6	H	11	0.9573	C	34	H	37	0.9679
H	9	Br	12	0.2266	C	35	H	38	0.9777
C	6	C	13	0.9772	C	35	H	39	0.9778
C	13	C	14	0.9746	C	35	H	40	0.9817
C	14	C	15	0.9773	N	5	C	41	0.8608
C	15	C	16	0.9805	C	41	C	42	1.0053
C	13	H	17	0.9585	C	42	B	43	0.8991
C	13	H	18	0.9602	B	43	O	44	1.3442
C	14	H	19	0.9619	B	43	O	45	1.2221
C	14	H	20	0.963	C	41	H	46	0.964
C	15	H	21	0.9643	C	41	H	47	0.9269
C	15	H	22	0.9644	C	42	H	48	0.9533
C	16	H	23	0.9644	C	42	H	49	0.9722
C	16	H	24	0.9649	Br	12	H	50	0.2176
C	16	C	25	0.98	O	44	H	50	0.7846
C	25	C	26	0.9805	O	45	H	51	0.9424

ILC1A									
C	1	C	2	1.5507	C	6	H	12	0.9623
C	2	N	4	1.1543	H	9	Br	13	0.2815
C	3	N	4	1.2559	N	5	C	14	0.8662
C	1	N	5	1.1695	C	14	C	15	0.9893
C	3	N	5	1.3047	C	15	C	16	1.875
N	4	C	6	0.91	Br	13	H	17	0.1004
C	1	H	7	0.9679	C	14	H	17	0.9106
C	2	H	8	0.9785	C	14	H	18	0.9486
C	3	H	9	0.7742	C	15	H	19	0.9626
C	6	H	10	0.9703	C	16	H	20	0.9771
C	6	H	11	0.9665	C	16	H	21	0.9731

ILC2A									
C	1	C	2	1.5511	C	13	C	14	1.8551
C	2	N	4	1.1515	C	12	H	15	0.9646
C	3	N	4	1.2695	Br	11	H	16	0.1702
C	1	N	5	1.1687	C	12	H	16	0.8548
C	3	N	5	1.3112	C	13	H	17	0.9672
N	4	C	6	0.8809	C	14	H	18	0.9774
C	1	H	7	0.9711	C	14	H	19	0.9751
C	2	H	8	0.9715	C	6	C	20	1.0016
C	3	H	9	0.7788	C	6	H	21	0.9565
C	6	H	10	0.9581	C	20	H	22	0.9717
H	9	Br	11	0.2808	C	20	H	23	0.9689
N	5	C	12	0.8691	C	20	H	24	0.9696
C	12	C	13	1.0112					

ILC4A									
C	1	C	2	1.5872	C	13	H	16	0.9653
C	2	N	4	1.1352	C	13	H	17	0.9642
C	3	N	4	1.2221	C	14	H	18	0.9655
C	1	N	5	1.1262	C	14	H	19	0.9673
C	3	N	5	1.2178	C	15	H	20	0.978
N	4	C	6	0.8984	C	15	H	21	0.978
C	1	H	7	0.9709	N	5	C	22	0.8968
C	2	H	8	0.9799	C	22	C	23	0.9946
C	3	H	9	0.9551	C	23	C	24	1.8721
C	6	H	10	0.9293	C	22	H	25	0.925
C	6	H	11	0.967	C	22	H	26	0.9578
C	3	Br	12	0.3373	C	23	H	27	0.9683
C	6	C	13	0.9688	C	24	H	28	0.9769
C	13	C	14	0.9741	C	24	H	29	0.9725
C	14	C	15	0.9935	C	15	H	30	0.9814

ILC6A									
C	1	C	2	1.5591	C	14	H	20	0.9656
C	2	N	4	1.1532	C	15	H	21	0.9661
C	3	N	4	1.2705	C	15	H	22	0.9633
C	1	N	5	1.1614	C	16	H	23	0.9692
C	3	N	5	1.2976	C	16	H	24	0.9682
N	4	C	6	0.8929	N	5	C	25	0.8759
C	1	H	7	0.9732	C	25	C	26	1.0107
C	2	H	8	0.9786	C	26	C	27	1.8608
C	3	H	9	0.7877	C	25	H	28	0.9628
C	6	H	10	0.9594	Br	12	H	29	0.143
C	6	H	11	0.9652	C	25	H	29	0.8785
H	9	Br	12	0.2659	C	26	H	30	0.9637
C	6	C	13	0.9697	C	27	H	31	0.9777
C	13	C	14	0.9747	C	27	H	32	0.9755
C	14	C	15	0.9763	C	16	C	33	0.9952
C	15	C	16	0.9772	C	33	H	34	0.9821
C	13	H	17	0.9642	C	33	H	35	0.9778
C	13	H	18	0.9422	C	33	H	36	0.9785
C	14	H	19	0.9631					

ILC8A									
C	1	C	2	1.5598	C	20	C	21	0.9761
C	2	N	4	1.1503	C	21	C	22	0.9788
C	3	N	4	1.2624	C	22	C	23	0.9787
C	1	N	5	1.1658	C	23	C	24	0.9779
C	3	N	5	1.2934	C	24	C	25	0.9949
C	1	H	6	0.973	C	18	H	26	0.9547
C	2	H	7	0.9776	C	18	H	27	0.9623
C	3	H	8	0.8317	C	19	H	28	0.9619
C	3	Br	9	0.1066	C	19	H	29	0.9639
H	8	Br	9	0.2167	C	20	H	30	0.9649
N	5	C	10	0.8645	C	20	H	31	0.9655
C	10	C	11	0.9986	C	21	H	32	0.9651
C	11	C	12	1.8788	C	21	H	33	0.9662
Br	9	H	13	0.1411	C	22	H	34	0.9664

C	10	H	13	0.8855	C	22	H	35	0.9667
C	10	H	14	0.9636	C	23	H	36	0.9654
C	11	H	15	0.9712	C	23	H	37	0.9663
C	12	H	16	0.9763	C	24	H	38	0.9694
C	12	H	17	0.9562	C	24	H	39	0.9694
N	4	C	18	0.8942	C	25	H	40	0.9785
C	18	C	19	0.9705	C	25	H	41	0.9787
C	19	C	20	0.9756	C	25	H	42	0.9825

ILC10A									
C	1	C	2	1.5628	C	24	C	25	0.9791
C	2	N	4	1.149	C	25	C	26	0.9778
C	3	N	4	1.2738	C	26	C	27	0.9949
C	1	N	5	1.1625	C	18	H	28	0.952
C	3	N	5	1.3067	C	18	H	29	0.9599
C	1	H	6	0.9729	C	19	H	30	0.9595
C	2	H	7	0.975	C	19	H	31	0.9609
C	3	H	8	0.7835	C	20	H	32	0.9625
H	8	Br	9	0.2677	C	20	H	33	0.9658
N	5	C	10	0.873	C	21	H	34	0.9666
C	10	C	11	1.0121	C	21	H	35	0.9649
C	11	C	12	1.8594	C	22	H	36	0.9655
C	10	H	13	0.9637	C	22	H	37	0.9672
Br	9	H	14	0.168	C	23	H	38	0.9668
C	10	H	14	0.8582	C	23	H	39	0.9652
C	11	H	15	0.9655	C	24	H	40	0.9661
C	12	H	16	0.9778	C	24	H	41	0.967
C	12	H	17	0.9759	C	25	H	42	0.9666
N	4	C	18	0.8865	C	25	H	43	0.9658
C	18	C	19	0.9783	C	26	H	44	0.9693
C	19	C	20	0.976	C	26	H	45	0.9697
C	20	C	21	0.9765	C	27	H	46	0.9788
C	21	C	22	0.9797	C	27	H	47	0.9787
C	22	C	23	0.9793	C	27	H	48	0.9825
C	23	C	24	0.9793					

BMIM Br C1									
C	1	C	2	1.5582	C	14	C	15	0.9844
C	1	N	4	1.1654	C	15	C	16	0.9743
C	3	N	4	1.3016	C	16	C	17	0.9928
C	2	N	5	1.1507	C	14	H	18	0.9604
C	3	N	5	1.2591	Br	13	H	19	0.1402
N	5	C	6	0.9104	C	14	H	19	0.8833
C	1	H	7	0.9726	C	15	H	20	0.9603
C	2	H	8	0.9793	C	15	H	21	0.9569
C	3	H	9	0.7896	C	16	H	22	0.9674
C	6	H	10	0.9673	C	16	H	23	0.9628
C	6	H	11	0.969	C	17	H	24	0.9782
C	6	H	12	0.9618	C	17	H	25	0.9772
H	9	Br	13	0.2627	C	17	H	26	0.9817
N	4	C	14	0.8736					

BMIM Br C2									
C	1	C	2	1.5768	C	11	H	16	0.92
C	1	N	4	1.1379	C	12	H	17	0.9539
C	3	N	4	1.2315	C	12	H	18	0.9581
C	2	N	5	1.1295	C	13	H	19	0.9677
C	3	N	5	1.2266	C	13	H	20	0.9657
N	5	C	6	0.8981	C	14	H	21	0.9778
C	1	H	7	0.9738	C	14	H	22	0.9779
C	2	H	8	0.9751	C	14	H	23	0.9817
C	3	H	9	0.9587	C	6	C	24	0.9997
C	3	Br	10	0.3219	C	6	H	25	0.9194
N	4	C	11	0.8904	C	6	H	26	0.9658
C	11	C	12	0.986	C	24	H	27	0.9746
C	12	C	13	0.9752	C	24	H	28	0.9701
C	13	C	14	0.9942	C	24	H	29	0.9719
C	11	H	15	0.9589					

BMIM Br C4									
C	1	C	2	1.5725	C	13	H	19	0.968
C	1	N	4	1.1402	C	13	H	20	0.9647
C	3	N	4	1.2343	C	14	H	21	0.9776
C	2	N	5	1.1337	C	14	H	22	0.978
C	3	N	5	1.2333	C	14	H	23	0.9818
N	5	C	6	0.8943	C	6	C	24	0.9837
C	1	H	7	0.9745	C	6	H	25	0.9166
C	2	H	8	0.9739	C	6	H	26	0.9621
C	3	H	9	0.9592	C	24	H	27	0.9563
C	3	Br	10	0.3079	C	24	H	28	0.9589
N	4	C	11	0.889	C	24	C	29	0.9761
C	11	C	12	0.986	C	29	C	30	0.995
C	12	C	13	0.9753	C	29	H	31	0.9672
C	13	C	14	0.9945	C	29	H	32	0.9658
C	11	H	15	0.9592	C	30	H	33	0.978
C	11	H	16	0.9177	C	30	H	34	0.9777
C	12	H	17	0.9528	C	30	H	35	0.9816
C	12	H	18	0.9583					

BMIM Br C6									
C	1	C	2	1.5703	C	14	H	22	0.9782
C	1	N	4	1.141	C	14	H	23	0.9818
C	3	N	4	1.2405	C	6	C	24	0.9872
C	2	N	5	1.1384	C	6	H	25	0.9159
C	3	N	5	1.2396	C	6	H	26	0.9608
N	5	C	6	0.8889	C	24	H	27	0.9551
C	1	H	7	0.9747	C	24	H	28	0.9583
C	2	H	8	0.9735	C	24	C	29	0.9771
C	3	H	9	0.9566	C	29	C	30	0.9772
C	3	Br	10	0.2865	C	29	H	31	0.9652
N	4	C	11	0.8884	C	29	H	32	0.9629
C	11	C	12	0.9851	C	30	H	33	0.9658
C	12	C	13	0.9753	C	30	H	34	0.9652
C	13	C	14	0.9949	C	30	C	35	0.9784
C	11	H	15	0.9595	C	35	C	36	0.9948

C	11	H	16	0.9217	C	35	H	37	0.9688
C	12	H	17	0.953	C	35	H	38	0.9681
C	12	H	18	0.9584	C	36	H	39	0.9822
C	13	H	19	0.9679	C	36	H	40	0.9782
C	13	H	20	0.9645	C	36	H	41	0.9784
C	14	H	21	0.9772					

BMIM Br C8									
C	1	C	2	1.5488	C	6	C	24	0.9832
C	1	N	4	1.1631	C	6	H	25	0.9366
C	3	N	4	1.2865	C	6	H	26	0.9602
C	2	N	5	1.1533	C	24	H	27	0.955
C	3	N	5	1.2694	C	24	H	28	0.9574
N	5	C	6	0.8838	C	24	C	29	0.9772
C	1	H	7	0.9738	C	29	C	30	0.9773
C	2	H	8	0.9721	C	29	H	31	0.9656
C	3	H	9	0.8255	C	29	H	32	0.9632
C	3	Br	10	0.1158	C	30	H	33	0.9656
H	9	Br	10	0.2259	C	30	H	34	0.9648
N	4	C	11	0.8791	C	30	C	35	0.9794
C	11	C	12	0.9846	C	35	C	36	0.9786
C	12	C	13	0.9752	C	35	H	37	0.9664
C	13	C	14	0.9939	C	35	H	38	0.9653
C	11	H	15	0.9607	C	36	H	39	0.9654
Br	10	H	16	0.1232	C	36	H	40	0.9657
C	11	H	16	0.896	C	36	C	41	0.9781
C	12	H	17	0.9577	C	41	C	42	0.9948
C	12	H	18	0.9581	C	41	H	43	0.969
C	13	H	19	0.9678	C	41	H	44	0.9686
C	13	H	20	0.9629	C	42	H	45	0.9822
C	14	H	21	0.9775	C	42	H	46	0.9783
C	14	H	22	0.978	C	42	H	47	0.9785
C	14	H	23	0.9817					



## Anexo VI. Trabajos derivados de esta tesis



Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.

### ESTUDIO DE DINÁMICA MOLECULAR BORN-OPPENHEIMER Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE CORES AROMÁTICOS Y LÍQUIDOS IÓNICOS

*Diana Lucía Campa Guevara <sup>\*a</sup>, Zaira Domínguez <sup>a</sup>, Magali Salas-Reyes <sup>a</sup>, Myrna H. Matus <sup>a</sup>, Ana Cristina Ramírez Gallardo <sup>b</sup>, Isidoro García-Cruz <sup>b</sup>*

<sup>a</sup> Departamento Unidad de Servicios de Apoyo en Resolución Analítica (SARA), Universidad Veracruzana, Luis Castelazo S/N, Col. Industrial-Ánimas, C.P. 91190, A.P. 575, Xalapa, Ver., México.

<sup>b</sup> Gerencia de Refinación de Hidrocarburos, Dirección de Investigación en Transformación de Hidrocarburos, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, Del. Gustavo A Madero, Ciudad de México, 07730, MÉXICO  
dianacampa@gmail.com; igarcia@imp.mx

#### Resumen

En este trabajo presentamos resultados obtenidos con dinámica molecular Born-Oppenheimer (DMBO) y estructura electrónica, de cores aromáticos y líquidos iónicos considerando diferentes modos de interacción entre estos sistemas para entender un posible mecanismo de disolución de asfaltenos. Los modos de interacción más favorables indican que es viable la disolución de asfaltenos con los líquidos iónicos considerados, alcanzando una energía de interacción del orden – 17 KCal/mol.

## Introducción

En México, la extracción, la transformación y el transporte del petróleo, cada vez es más complicado, debido a que el aceite es muy pesado. Para poder transportar el aceite desde el yacimiento hasta el proceso de transformación hay que diluirlo o disolverlo para que fluya de manera constante. Una característica importante de los crudos pesados es que tienen un mayor porcentaje de asfaltenos que los crudos ligeros. Los asfaltenos son la parte polar del petróleo y son los componentes más difíciles de separar, de tal manera que un exceso de ellos causa efectos importantes en las propiedades de transporte del crudo; esto como consecuencia de su autoasociación que al aglomerarse, precipitan. La adhesión de estos aglomerados a las tuberías causa graves problemas, lo que desencadena en una reducción de la producción.<sup>1</sup> En los procesos de transformación del aceite, se usan solventes convencionales como la N-formilmorfolina (NFM), N-metilpirrolidina (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO) y glicol. Recientemente, los líquidos iónicos (LI) han emergido como una alternativa para reemplazar los solventes orgánicos convencionales debido a sus propiedades, como volatilidad baja, alta estabilidad térmica y química.<sup>2</sup>

## Metodología

Con el código Materials Studio (MS) se construyó la estructura de los modelos de los cores aromáticos y los LI, de manera aislada y posteriormente interaccionando entre ellos. Se realizó un estudio de DMBO para mapear un número importante de interacciones entre los cores aromático y los LI, [HBIM+][BF4-]-DBT y [HMPY+][BF4-]-B. Los mínimos alcanzados con esta metodología, fueron estudiados con estructura electrónica, optimizando las estructuras con el código computacional DMol<sup>3</sup> del MS, aplicando teoría de funcionales de la densidad. En ambos casos, en la DMBO y en la estructura electrónica se utilizó el funcional PW91, un conjunto de funciones de base numéricas, DNP y considerando todos los electrones. Para considerar los efectos de dispersión, en las interacciones de los cores aromáticos y los LI, se refinaron los cálculos de estructura electrónica el

funcional PBE,<sup>3</sup> más el término de dispersión de Tkatchenko-Scheffler (TS),<sup>4</sup> con lo cual se obtiene una mejor  $\Delta H$  de interacción.

## Resultados

Las Figura 1 y 2 muestran las cajas de simulación de DMBO de los sistemas considerados: En la simulación se consideraron 10,000 pasos con un ensamble NVE, en una caja cúbica de 16x16x16 Å, a una temperatura de 300 K. En cada simulación, se seleccionó la estructura de mínima energía de la conformación más estable. Para el sistema [HBIM+][BF4-]-DBT, el paso 9,239 resultó ser el paso más estable de la dinámica, con una energía de -2022.2323 u.a, y para el sistema [HMPY+][BF4-]-B, el paso más estable de la dinámica resultó ser de 9,605 con una energía de -1544.2174 u.a

Por otra parte, los resultados de estructura electrónica de las interacciones más favorables con el funcional PBE más el término de dispersión TS. Las estructuras optimizadas se muestran en las Figuras 3 y 4. Para estos sistemas se obtuvo  $\Delta H$  de interacción de -17.45 y -16.71 KCal/mol, respectivamente, lo que indica que las interacciones son ampliamente favorecidas, por lo que es posible la disolución de los asfaltenos.

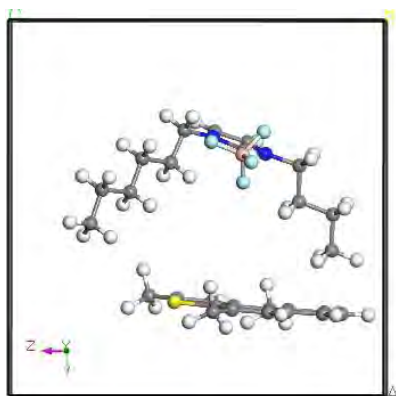


Figura 1.- Caja de simulación para los sistema [HBIM+][BF4-]-DBT

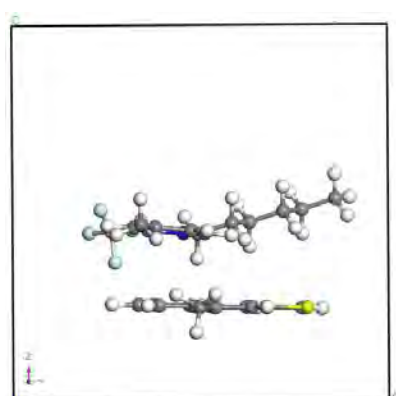


Figura 2. Caja de simulación para los sistema [HMPY+][BF4-]-B





## ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE MODELOS DE ASFALTENOS CON DISPERSANTES A BASE DE LÍQUIDOS IÓNICOS.

Ana Cristina Ramírez-Gallardo,<sup>1</sup> Isidor García-Cruz,<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Gerencia de Refinación e Hidrocarburos, Dirección de Investigación en Transformación de Hidrocarburos, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152 Norte, San Bartolo Atepehuacan, Gustavo A. Madero, 07730 Ciudad de México.

acristinaramanz@yahoo.com.mx

Los asfaltenos son una fracción pesada del petróleo, soluble en tolueno e insoluble en heptano. Estos compuestos están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas, ciclo alcanos y compuestos heterocíclicos que contienen N, S y O.<sup>1,2</sup> Para mejorar el flujo del aceite se buscan opciones de disolución de los asfaltenos con diferentes dispersantes, entre ellos los líquidos iónicos (LI), con lo que se inhibe la formación de agregados asfálticos. Los líquidos iónicos han sido considerados como una nueva clase de disolventes que permiten hacer más verdes o ecológicos los procesos debido a sus propiedades físicas y químicas.

En este trabajo se estudia la estructura electrónica de algunos modelos de asfaltenos y su interacción con líquidos iónicos, optimizando todos los sistemas químicos, mediante cálculos teóricos utilizando el código computacional DMol<sup>3</sup> del Materials Studio.<sup>3</sup> Para la optimización de los sistemas se utilizó el funcional GGA, PW91, considerando todos los electrones y funciones de base doblemente polarizadas (DNP). La geometría molecular de los modelos de asfaltenos, después de la optimización presenta una estructura plana. Los resultados muestran que los modelos de asfaltenos son muy reactivos, de acuerdo al gap electrónico HOMO-LUMO que presenta, con lo que se favorece la interacción con los líquidos iónicos que ayuda a dispersarlos.

### Referencias:

1. Bruno Schuler, Gerhard Meyer, Diego Peña, Oliver C. Mullins, Leo Gross. *J Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8870.
2. M. Siskin, S. R. Kelemen, C. P. Eppig, L. D. Brown, M. Alenwont. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1227.
3. BIOVIA Materials Studio de Dassault Systemes 2016, San Diego, USA.

## Referencias bibliográficas

- <sup>1</sup> B. Schuler, G. Meye, D. Peña, O. C. Mullins, L. Gross. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9870-9876.
- <sup>2</sup> M. Siskin, S. R. Kelemen, C. P. Eppig, L. D. Brown, M. Afeworki. *Energy Fuels* **2006**, 20, 1227-1234.
- <sup>3</sup> M. Bookherissa; F. Mutelet; A. Modarressi; A. Dicko; D. Dafri; M. Rogalski. *Energy Fuels* **2009**, 23, 2557-2564.
- <sup>4</sup> M. Gough, M; S. Rowland. *Nature* **1990**, 344, 648-650.
- <sup>5</sup> Y. Ruiz-Morales. *J. Phys. Chem.* **2002**, 106, 11283-11308.
- <sup>6</sup> O. Mullins. H. Groenzing. *J. Phys. Chem.* **1999**, 130(50), 11237-11245.
- <sup>7</sup> I. García-Cruz. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 1597-1603.
- <sup>8</sup> L.V. Castro; F. Vazquez. *Energy Fuels* **2009**, 23, 1603-1609.
- <sup>9</sup> S. -F. Zhang; L. -L. Sun; J. -B. Xu; H. Wu; H. Wen. *Energy Fuels* **2010**, 24, 4312-4326.
- <sup>10</sup> V. Ferro; E. Ruiz; J. De Riva; J. Palomar. *Sep, Purif Technol.* **2012**, 97, 195-204.
- <sup>11</sup> F. Vega. *Líquidos iónicos: una alternativa verde para procesos de extracción en la industria de alimentos.* Universidad de las Américas Puebla. Cholula. Puebla. México. **2014** pág. 3
- <sup>12</sup> BASF SE, "Method for the Separation of Acids from Chemical Reaction Mixtures by Means of Ionic Fluids," World Patent WO/2003/062251, Jul. 31, **2003**.
- <sup>13</sup> M. Ihtsham; B. Ghosh. *Dynamic asphaltene deposition control in pipe flow through the application of DC potential.* **2014**.
- <sup>14</sup> P. Slamet; G. A. Mansoori; A. Suwono, *Chemical Engineering Science* **2001**, 56, 6933-6939.
- <sup>15</sup> Escobedo, J., & Mansoori, G. A. (1995). *Viscometric determination of the onset of asphaltene flocculation: A novel method.* SPE Production and Facilities, 115.
- <sup>16</sup> C. Reichardt. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* Third, Updated and Enlarged Edition, Wiley-VCH, **2002**
- <sup>17</sup> F. Alvarez; E. A. Flores; L. V. Castro; J. G. Hernández; A. López; F. Vázquez. *Energy Fuels* **2011**, 25, 562-567.
- <sup>18</sup> B. Manzanilla, Tesis de Maestría. Universidad Varacruzana, MEX. **2016**.
- <sup>19</sup> D. L. Campa Guevara, Tesis de Maestría. Universidad Varacruzana, MEX. **2016**.
- <sup>20</sup> BIOVIA Materials Studio de Dassault Systèmes **2016**, San Diego, USA.
- <sup>21</sup> I. García-Cruz, J.M. Martínez-Magadán, J.M. Bofill, F. Illas. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 5111-5116
- <sup>22</sup> Isaacs, N. S. *reactive Intermediates in organic Chemistry*; Wiley: London, **1975**.
- <sup>23</sup> D. Valencia, L. Peña, I. García-Cruz. *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, 112, 3599-3605
- <sup>24</sup> I. Fleming. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions.* John Wiley and Sons **1976**
- <sup>25</sup> Instituto Mexicano del Petróleo
- <sup>26</sup> NORMA oficial mexicana NOM-086-ECOL-1994, Contaminación atmosférica-Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles
- <sup>27</sup> NORMA oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI -2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección del medio ambiente
- <sup>28</sup> International Council on Clean Transportation, **2014**, <http://transportpolicy.net>
- <sup>29</sup> Pemex, **2008**, [http://www.ref.pemex.com/files/content/02franquicia/sagli002/sagli002\\_05d.html](http://www.ref.pemex.com/files/content/02franquicia/sagli002/sagli002_05d.html)
- <sup>30</sup> Comisión reguladora de energía. *Diario Oficial de la Federación.* Tercera sección. **2014**.

- 
- <sup>31</sup> G. Cuevas, F. Cortés. "Introducción a la Química Computacional", 1a Edición, México, **2003**
- <sup>32</sup> D. R. Hatree. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, **1928**, 24, 89
- <sup>33</sup> V. Z. Fock. Physik, **1939**, 61, 126
- <sup>34</sup> E. A. Hylleraas. Physik, **1928**, 48, 469
- <sup>35</sup> D. P. Craig. Proceedings of the Royal Society of London A, **1950**, 200, 474
- <sup>36</sup> S. F. Boys. Proceedings of the Royal Society of London A, **1950**, 201, 125
- <sup>37</sup> C. Mollër, M. S. Plesset. Physical Review, **1934**, 46, 618
- <sup>38</sup> P. Hohenberg, W. Khon. Physical Review B, **1964**, 136, 864
- <sup>39</sup> W. Khon, L. J. Sham. Physical Review A, **1965**, 140, 1133
- <sup>40</sup> A. Szabo, N. S. Ostlund. "Modern Quantum Chemistry", McMillan Publishing Co. Inn. New York, **1982**
- <sup>41</sup> I. Levine. "Quantum Chemistry", Prentice Hall, USA, **1991**
- <sup>42</sup> R. G. Parr, W. Yang. "Density Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford, New York, USA, **1989**
- <sup>43</sup> N. W. Ascroft, N. D. Nermin. "Solid State Physics", Saunders College, Philadelphia, USA, **1976**
- <sup>44</sup> J. C. Slater. McGraw-Hill, New York, **1974**
- <sup>45</sup> P. Hohenberg, W. Khon. Physical Review B, **1964**, 136, 864
- <sup>46</sup> W. Khon, L. J. Sham. Physical Review A, **1965**, 140, 1133
- <sup>47</sup> A. Szabo, N. S. Ostlund. "Modern Quantum Chemistry", McMillan Publishing Co. Inn. New York, **1982**
- <sup>48</sup> R. O Jones, O. Gunnarsson. Reviews of Modern Physics, **1989**, 61, 689
- <sup>49</sup> M. Ernzerhof, G. E. Scuseria. The Journal of Physical Chemistry, **1999**, 110, 5029
- <sup>50</sup> J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Physical Review Letters, **1996**, 77, 3865
- <sup>51</sup> S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Canadian Journal of Physics, **1980**, 58, 1200
- <sup>52</sup> P. J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Norskov, F. Warner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Waywe, J. Dumesic. The Journal of Physical Chemistry B, **2001**, 105, 4018
- <sup>53</sup> B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov. Physical Review B, **1999**, 59, 7413
- <sup>54</sup> A. D. Becke. The Journal of Chemical Physics, **1993**, 98, 5648
- <sup>55</sup> C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. Physical Review B, **1988**, 37, 785
- <sup>56</sup> P. J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Norskov, F. Warner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Waywe, J. Dumesic. The Journal of Physical Chemistry B, **2001**, 105, 4018
- <sup>57</sup> A. D. Becke. The Journal of Chemical Physics, **1993**, 98, 5648
- <sup>58</sup> J. P. Perdew. Physica B, **1991**, 172, 1
- <sup>59</sup> J. P. Perdew, Y. Wang. Physical Review B, **1992**, 45, 13244
- <sup>60</sup> <http://accelrys.com/products/materials-studio>
- <sup>61</sup> W. J. Hehre, L. Radom, J. A. Pople. "Ab initio Molecular Orbital", John Wiley & Sons Inc., New York, **1986**
- <sup>62</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. P. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zarkzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Varone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C., Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, L. R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98 Revision A.7; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA USA, **1999**

- 
- <sup>63</sup> M.W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery. *Journal of Computational Chemistry*, **1993**, 14, 1347
- <sup>64</sup> W. J. Hehre, L. Radom, J. A. Pople. "Ab initio Molecular Orbital", John Wiley & Sons Inc., New York, **1986**
- <sup>65</sup> B. Delley, *The Journal of Chemical Physics*, **1990**, 92, 508
- <sup>66</sup> A.K. Bakhshi. *Materials Science and Engineering C*, **1995**, 3, 249
- <sup>67</sup> U. Salzner, J. B. Logowski, P. G. Pickup, R. A. Poirier. *Journal of Computational Chemistry*, **1997**, 18, 1943
- <sup>68</sup> Y. Sakamoto, S. Komatsu, T. Suzuki. *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 123, 4643
- <sup>69</sup> T. Hashimoto, N. Nakano, K. Hirao. *Journal of Chemical Physics*, **1996**, 104, 6244
- <sup>70</sup> H. Nakano, T. Tsuneda, T. Hashimoto, K. Hirao. *The Journal of Chemical Physics*, **1996**, 104, 2312
- <sup>71</sup> R. J. Cave, E. R. Davidson. *Journal of Physical Chemistry*, **1988**, 92, 614
- <sup>72</sup> R. J. Cave, E. R. Davidson. *Journal of Physical Chemistry*, **1988**, 92, 2173
- <sup>73</sup> R. M. Dreizler, E. K. U. Gross. "Density Functional Theory", Springer, Berlin, **1990**
- <sup>74</sup> R. W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham. *Physical Review B*, **1988**, 37, 10159
- <sup>75</sup> L. Fritsche. *Physica B*, **1991**, 172, 7
- <sup>76</sup> R. J. Cave, E. R. Davidson. *Journal of Physical Chemistry*, **1988**, 92, 2173
- <sup>77</sup> T. A. Koopmans. *Physica*, **1933**, 1, 104
- <sup>78</sup> R. S. Mulliken. *Journal of Chemical Physics*, **1955**, 23, 1833
- <sup>79</sup> F. L. Hirshfeld. *Theoretica Chimica Acta B*, **1977**, 44, 129
- <sup>80</sup> B. Delley. *Chemical Physic*, **1986**, 110, 329
- <sup>81</sup> I. Mayer. *Journal of Computational Chemistry*, **2007**, 28, 204.