



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE ÁCIDOS
CARBOXÍLICOS GRASOS DE C6 HASTA C18 PARA PRODUCIR
BIOCOMBUSTIBLES”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA FARMACEUTICA BIOLOGICA**

PRESENTA

GABRIELA HERNÁNDEZ REYES

CIUDAD DE MÉXICO

AÑO 2019





Universidad Nacional
Autónoma de México



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. ARMANDO MARIN BECERRA

VOCAL: DR. CARLOS COSIO CASTAÑEDA

SECRETARIO: DR. ISIDORO GARCÍA CRUZ

1er. SUPLENTE: DR. XELHUA ELIHUT MARCOS BENITEZ

2do SUPLENTE: DR. ABEL SANCHEZ BEJARANO

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

SUPERVISOR TECNICO:

ING. QUIM. ANA CRISTINA RAMÍREZ GALLARDO

SUSTENTANTE:

GABRIELA HERNÁNDEZ REYES

RESUMEN

Los ácidos carboxílicos grasos son compuestos de cadena alquílica larga, los cuales pocas veces se encuentran libres en la naturaleza. La mayoría de los ácidos grasos tienen un grupo metilo en un extremo final denominado ω , mientras que en el otro extremo se encuentra un grupo carboxilo, donde el átomo de carbono siguiente se denomina α , y el segundo carbono β . Están clasificados en: saturados e insaturados, donde los saturados, presentan enlaces sencillos C-C y enlaces saturados con hidrógenos en la cadena alquílica. En estos ácidos, la mayoría de las cadenas hidrocarbonadas son lineales. Mientras que los ácidos grasos insaturados, presentan al menos un doble enlace C=C en su cadena hidrocarbonada. En este tipo de compuestos, se encuentran los ácidos poli-insaturados, siendo ω -3 y ω -6 los de mayor relevancia. Los ácidos grasos de aceites vegetales y grasas animales han sido utilizados para la obtención de energía, por mencionar el biodiesel, diésel verde o combustibles renovables.

Para obtener diesel verde, a partir de los ácidos carboxílicos saturados, es necesario romper el enlace C-O, eliminando CO y CO₂, e hidrogenando, eliminando H₂ y H₂O, mientras que, en los ácidos carboxílicos insaturados, además de lo anterior, hay que hidrogenar los dobles enlaces. Esto último tiene un costo energético muy alto, el cual es necesario conocer para determinar la viabilidad del proceso, mediante las reacciones de DCx, DC e HDO de los ácidos grasos saturados e insaturados, en fase gas o de manera aislada y sobre una superficie de Ni como catalizador.

En este trabajo se determinan las energías de formación de productos parafínicos mediante un estudio de estructura electrónica de los ácidos carboxílicos saturados de 6, 8, 10, 12, 14, 16 y 18 átomos de carbono en su cadena alquílica, para obtener diésel verde, considerando las reacciones de DCx, DC e HDO de manera aislada, mediante cálculos de estructura electrónica utilizando el código computacional DMol³ del paquete de programas Materials Studio de BIOVIA.

A partir de las geometrías optimizadas, se determinaron las propiedades electrónicas y finalmente las energías de formación de productos parafínicos, para la obtención de diésel verde.

Acrónimos

ASTM: American Society for Testing and Material Standard.

BC: Banda de conducción.

BV: Banda de valencia.

B3LYP: Funcional Becke 3-Parametros híbridos, Lee, Yang and Parr.

DCX: Descarboxilación

DC: Descarbonilación

DNP: Bases numéricas doblemente polarizadas.

GAP: Separación energética $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$.

GGA: Aproximación de Gradiente Generalizado.

GEA: Aproximación de Gradiente de Expansión.

GEI: Gases de Efecto Invernadero

Ha: Hartree.

HDO: Hidrodesoxigenación.

HF: Hartree-Fock.

HOMO: Energía del orbital molecular más alto ocupado.

LDA: Aproximación de densidad local.

LSDA: Aproximación densidad de espín local.

LUMO: Energía del orbital molecular más bajo desocupado.

MS: Software Materials Studio.

MPⁿ: Teoría de Perturbaciones Moller-Plesset de orden n .

OM: Orbital molecular.

PBE + TS: Funcional Perdew-Burke-Ernzerhof más término de dispersión Tkatchenko-Scheffler.

PW91: Funcional Perdew-Wang 91.

BP: Funcional Becke-Perdew.

TFD: Teoría de funcionales de la densidad.

PUFA: Ácidos grasos poliinsaturados.

Índice General

Acrónimos	4
Índice de figuras	8
Índice de tablas	10
Capítulo 1. Introducción	11
Capítulo 2. Antecedentes	16
2.1 Ácidos grasos	16
2.2 Descripción general de la estructura de ácido graso	17
2.3 Ácidos grasos saturados.....	19
2.4 Ácidos grasos insaturados.....	20
2.5 Principales ácidos grasos	21
2.6 Propiedades de los ácidos grasos	22
2.6.1 Propiedades físicas.....	25
2.6.2 Propiedades químicas.....	23
Capítulo 3. Objetivo del trabajo	25
3.1 Objetivo general.....	25
3.2 Objetivos particulares	25
3.3 Hipótesis de trabajo	26
Capítulo 4. Metodología computacional	27
4.1 Cálculo de entalpías de reacción.....	31

Capítulo 5. Resultados y discusión	32
5.1 Energía total de reactivos, intermediarios y productos	32
5.2 Energías y propiedades electrónicas de orbitales moleculares, HOMO y LUMO	37
5.3 Forma de los orbitales moleculares HOMO y LUMO con el funcional BP para las parafinas obtenidas a partir de la HDO	44
5.4 Energías de reacción de las parafinas obtenidas de las reacciones de DCx, DC e HDO de los ácidos carboxílicos y ácidos grasos	52
5.5 Análisis poblacional de los ácidos carboxílicos y ácidos grasos.....	64
5.6 Estructura del catalizador DSD-17 para la reacción de descarboxilación del ácido pentanoico.....	69
Capítulo 6. Conclusiones	72
Anexo. Metodología teórica	75
A.1 Metodología teórica	75
A.1.1 Ecuación de Schrödinger.....	77
A.1.2 Teoría de funcional de la densidad	80
A.1.2.1 Método de Kohn-Sham	84
A.1.2.2 Aproximación de densidad local (LDA)	86
A.1.2.3 Aproximación densidad de espín local (LSDA)	87
A.1.2.4 Aproximación de gradiente generalizado (GGA)	88
A.1.2.5 Funcionales de correlación de intercambio	89
A.1.3 Funciones de base.....	89
A.1.3.1 Funciones de base con polarización	90
A.1.3.2 Funciones de base que utilizan pseudo potenciales	91
A.1.3.3 Funciones de base numérica	91
A.1.4 Propiedades electrónicas.....	92

A.1.4.1 Gap electrónico HOMO-LUMO	90
A.1.5 Análisis de población	94
A.1.5.1 Análisis de poblacional por el método de Mulliken.....	94
A.1.5.2 Análisis de poblacional por el método de Hirschfeld.....	95
Bibliografía.....	97

Índice de figuras

Figura 1.1 Reacción de transesterificación, base de la producción de biodiesel a partir de aceite.....	15
Figura 1.2 Reacciones de hidrotreatmento para ácidos carboxílicos y grasos: a) DCx, b) DC, c) HDO.....	16
Figura 2. 1 Esquema de una micela formada por sales de ácidos grasos. Las cabezas polares (iones carboxilato) están representados por – y las colas apolares (cadenas hidrocarbonadas) están representadas por 	17
Figura 2. 2 Nomenclatura para ácidos grasos. Los ácidos grasos pueden ser nombrados según la nomenclatura sistemática o trivial. Una forma sistemática de describir los ácidos grasos está relacionada con el grupo metilo extremo (ω).	18
Figura 2. 3 Reacción para la obtención de un triglicérido	18
Figura 2. 4 Estructura de ácidos grasos saturados: a) Ácido cáprico, b) Ácido láurico; c) Ácido palmítico.	20
Figura 2. 5 Estructura de ácidos grasos insaturados: a) Ácido oleico, b) Ácido linoleico.	21
Figura 2. 6 Reacción de esterificación, donde se muestra la formación de un éster a partir de la unión de un ácido graso y un alcohol.	24
Figura 2. 7 Reacción de saponificación donde se muestra la formación de sales de ácidos grasos a partir de un triglicérido y una base.....	24
Figura 5. 1 Reacciones para la conversión de ácidos grasos a parafinas: 1) Ácido Caprilico y 2) Ácido Oleico: 1a) y 2a) reacción de DCx, 1b) y 2b) reacción de DC y 1c) y 2c) reacción de HDO.	36
Figura 5. 2 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido butírico: a) y b) Orbitales HOMO para las parafinas C_3H_8 y C_4H_{10} ; c) y d) Orbitales LUMO para las parafinas C_3H_8 y C_4H_{10}	46
Figura 5. 3 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido caproico: a) y b) Orbitales HOMO para las parafinas C_5H_{12} y C_6H_{14} ; c) y d) Orbitales LUMO para las parafinas C_5H_{12} y C_6H_{14}	45
Figura 5. 4 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido caprilico: a) y b) Orbitales HOMO para las parafinas C_7H_{16} y C_8H_{18} ; c) y d) Orbitales LUMO para las parafinas C_7H_{16} y C_8H_{18}	46
Figura 5. 5 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido caprico: a) y b) Orbitales HOMO para las parafinas C_9H_{20} y $C_{10}H_{22}$; c) y d) Orbitales LUMO para las parafinas C_9H_{20} y $C_{10}H_{22}$	47
Figura 5. 6 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido láurico: a) y b) Orbitales HOMO para las parafinas $C_{11}H_{24}$ y $C_{12}H_{26}$; c) y d) Orbitales LUMO para las parafinas $C_{11}H_{24}$ y $C_{12}H_{26}$	48
Figura 5. 7 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido mirístico: a) y b) Orbitales HOMO para las parafinas $C_{13}H_{28}$ y $C_{14}H_{30}$; c) y d) Orbitales LUMO para las parafinas $C_{13}H_{28}$ y $C_{14}H_{30}$	49
Figura 5. 8 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido palmítico: a) y b) Orbitales HOMO para las parafinas $C_{15}H_{32}$ y $C_{16}H_{34}$; c) y d) Orbitales LUMO para las parafinas $C_{15}H_{32}$ y $C_{16}H_{34}$	50

Figura 5. 9 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido esteárico: a) y b) Orbitales HOMO para las parafinas $C_{17}H_{36}$ y $C_{18}H_{38}$; c) y d) Orbitales LUMO para las parafinas $C_{17}H_{36}$ y $C_{18}H_{38}$.	51
Figura 5. 10 Formación de: a) Parafina $n-C_3H_8$; b) Parafina $n-C_3H_8$, antes se forma la olefina $n-C_3H_6$; c) Parafina $n-C_4H_{10}$; antes se forma el alcohol $n-C_4H_9OH$ y la olefina $n-C_4H_8$.	54
Figura 5. 11 Formación de: a) Parafina $n-C_5H_{12}$; b) Parafina $n-C_5H_{12}$, antes se forma la olefina $n-C_5H_{10}$; c) Parafina $n-C_6H_{14}$; antes se forma el alcohol $n-C_6H_{13}OH$ y la olefina $n-C_6H_{12}$.	55
Figura 5. 12 Formación de: a) Parafina $n-C_7H_{16}$; b) Parafina $n-C_7H_{16}$, antes se forma la olefina $n-C_7H_{14}$; c) Parafina $n-C_8H_{18}$; antes se forma el alcohol $n-C_8H_{17}OH$ y la olefina $n-C_8H_{16}$.	56
Figura 5. 13 Formación de: a) Parafina $n-C_9H_{20}$; b) Parafina $n-C_9H_{20}$, antes se forma la olefina $n-C_9H_{18}$; c) Parafina $n-C_{10}H_{22}$; antes se forma el alcohol $n-C_{10}H_{21}OH$ y la olefina $n-C_{10}H_{20}$.	57
Figura 5. 14 Formación de: a) Parafina $n-C_{11}H_{24}$; b) Parafina $n-C_{11}H_{24}$, antes se forma la olefina $n-C_{11}H_{22}$; c) Parafina $n-C_{12}H_{26}$; antes se forma el alcohol $n-C_{12}H_{25}OH$ y la olefina $n-C_{12}H_{24}$.	58
Figura 5. 15 Formación de: a) Parafina $n-C_{13}H_{28}$; b) Parafina $n-C_{13}H_{28}$, antes se forma la olefina $n-C_{13}H_{26}$; c) Parafina $n-C_{14}H_{30}$; antes se forma el alcohol $n-C_{14}H_{29}OH$ y la olefina $n-C_{14}H_{28}$.	59
Figura 5. 16 Formación de: a) Parafina $n-C_{15}H_{32}$; b) Parafina $n-C_{15}H_{32}$, antes se forma la olefina $n-C_{15}H_{30}$; c) Parafina $n-C_{16}H_{34}$; antes se forma el alcohol $n-C_{16}H_{33}OH$ y la olefina $n-C_{16}H_{32}$.	60
Figura 5. 17 Formación de: a) Parafina $n-C_{17}H_{36}$; b) Parafina $n-C_{17}H_{36}$, antes se forma la olefina $n-C_{17}H_{34}$; c) Parafina $n-C_{18}H_{38}$; antes se forma el alcohol $n-C_{18}H_{37}OH$ y la olefina $n-C_{18}H_{36}$.	61
Figura 5. 18 Formación de: a) parafina $n-C_{17}H_{36}$, antes se forma la parafina $n-C_{17}H_{34}$; b) parafina $n-C_{17}H_{36}$, antes se forma la parafina $n-C_{17}H_{32}$; c) parafina $n-C_{18}H_{38}$, antes se forma el alcohol $C_{18}H_{35}OH$ y la parafina $n-C_{18}H_{34}$, a partir de ácido oleico.	62
Figura 5. 19 Formación de: a) parafina $n-C_{17}H_{36}$, antes se forma $n-C_{17}H_{32}$; b) parafina $n-C_{17}H_{36}$, antes se forma la parafina $n-C_{17}H_{30}$; c) parafina $n-C_{18}H_{38}$, antes se forma el alcohol $C_{18}H_{33}OH$ y la parafina $C_{18}H_{32}$, a partir de ácido linoleico.	63
Figura 5. 20 Estructuras de dos ácidos grasos: a) ácido hexadecanoico; b) ácido linoleico o ácido <i>cis</i> , <i>cis</i> -9,12- Octadecadienoico	65
Figura 5. 21 Catalizador $MoS_2/\gamma-Al_2O_3$: a) Estructura de la superficie de $\gamma-Al_2O_3$; b) Estructura del MoS_2 ; c) Estructura inicial del catalizador $MoS_2/\gamma-Al_2O_3$; d) Estructura optimizada del catalizador $MoS_2/\gamma-Al_2O_3$	67
Figura 5. 22 Estructura optimizada del catalizador $NiMoS/\gamma-Al_2O_3$ activando al ácido pentanoico: a) Vista lateral del catalizador $NiMoS/\gamma-Al_2O_3$; b) Vista frontal del catalizador $NiMoS/\gamma-Al_2O_3$; c) Vista frontal del catalizador $NiMoS/\gamma-Al_2O_3-TiO_2$.	68
Figura A. 1 Gap electrónico HOMO-LUMO	92

Índice de tablas

Tabla 1. 1 Propiedades de combustibles: Diésel, biodiesel y diesel verde.....	13
Tabla 2. 2 Composición de algunos aceites comunes en función de los ácidos grasos saturados e insaturados.....	22
Tabla 2. 2 Composición de algunos aceites comunes en función de los ácidos grasos saturados e insaturados.....	22
Tabla 4. 1 Ácidos carboxílicos y ácidos grasos utilizados para la formación de n-parafinas.	28
Tabla 4. 2 Moléculas involucradas en la conversión total de los ácidos carboxílicos y los ácidos grasos.....	28
Tabla 5. 1 Energía total de los ácidos carboxílicos y de los ácidos grasos obtenidos con diferentes funcionales.	36
Tabla 5. 1 Energía total de los ácidos carboxílicos y de los ácidos grasos obtenidos con diferentes funcionales.	32
Tabla 5. 2 Energía total de los compuestos que se eliminan en las reacciones de DCx, DC y HDO, para la formación de parafinas.	33
Tabla 5. 3 Energías totales de intermediarios en las reacciones de DCx, DC y HDO.	35
Tabla 5. 4 Energías totales de las parafinas como productos en las reacciones de DCx, DC e HDO.	36
Tabla 5. 5 Energía de orbitales HOMO y LUMO para ácidos carboxílicos y ácidos grasos	38
Tabla 5. 6 Energía de orbitales HOMO y LUMO para intermediarios de reacciones de DCx, DC e HDO.....	39
Tabla 5. 7 Energía de orbitales HOMO y LUMO para los productos, las parafinas.....	40
Tabla 5. 8 Energía de separación $\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}$ de ácidos carboxílicos y ácidos grasos...	41
Tabla 5. 9 Energía de separación $\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}$ de los intermediarios involucrados en las reacciones de DCx, DC e HDO de los ácidos carboxílicos y grasos.	42
Tabla 5. 10 Energía de separación $\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}$ de las parafinas obtenidas en las reacciones de DCx, DC e HDO de los ácidos carboxílicos y grasos.	43
Tabla 5. 11 Diferencia de energías de reacción de ácidos grasos obtenidas con los tres funcionales BP, PW91 y PBE + TS.....	53
Tabla A. 1 Funcionales de intercambio y correlación.....	89

Capítulo 1. Introducción

Hoy en día para el desarrollo de la sociedad se requiere una mayor cantidad de recursos energéticos, muchos de ellos se obtienen principalmente del petróleo. No obstante, también se está trabajando en el uso de energías alternas. La disminución de los recursos petroleros, combinado con un aumento en la demanda de energía por las economías emergentes, así como la política y las preocupaciones ambientales sobre los combustibles fósiles, actualmente se buscan nuevas fuentes de energía para la obtención de combustibles. En este sentido, la biomasa es la única fuente sostenible para obtener biocombustibles (combustibles derivados de origen vegetal).¹⁻³

La biomasa se designa a un conjunto heterogéneo de materias orgánicas, tanto por su origen como por su naturaleza y composición, que puede emplearse para obtener energía renovable. Esta fuente de energía se basa en la utilización de la materia orgánica. En consecuencia, también tiene consideración de biomasa la materia orgánica de las aguas residuales y la fracción orgánica biodegradable de los residuos sólidos urbanos, aunque dadas las características específicas de estos residuos se suelen considerar como un grupo aparte. La biomasa como materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, es una fuente de energía renovable porque su contenido energético procede en última instancia de la energía solar fijada por los vegetales en el proceso fotosintético, es decir trata de una fuente de materia y energía renovable basada en la capacidad de algunos seres vivos de transformar el dióxido de carbono (CO₂) y el agua, entre otras sustancias de mayor contenido energético, generalmente usando la radiación solar como fuente de energía. Al romper los enlaces de los compuestos orgánicos, por combustión directa de biomasa o por combustión de productos obtenidos de ella mediante transformaciones físicas o químicas, se genera CO₂, hidrocarburos y agua como productos finales, liberando una gran cantidad de energía.

Algo muy importante a tener en cuenta son las emisiones de CO₂ asociadas a la biomasa. El CO₂ es un gas de efecto invernadero (GEI) cuyas emisiones deben ser minimizadas o eliminadas en lo máximo posible. Una ventaja obvia es que el carbono contenido en la biomasa es de origen inorgánico, es decir, que ha sido previamente capturado de la atmósfera en forma de CO₂ y posteriormente transformado por los seres vivos. Los productos procedentes de la biomasa que se utilizan para fines energéticos se denominan, en general, biocombustibles y específicamente a todos aquellos (generalmente sólidos y gases) que se aplican con fines térmicos y eléctricos.⁴

Se han desarrollado formas alternativas para la obtención de energía, empleando combustibles menos agresivos para el ambiente, como lo son: combustibles renovables o el biodiesel, que presentan propiedades fisicoquímicas diferentes a las del petróleo, tales como: estabilidad a la oxidación, alta viscosidad, baja volatilidad, menor poder calorífico, así como la reducción de GEI.⁵ El biodiesel se define bajo el estándar de **ASTM** (American Society for Testing and Material Standard) **D6751** como "un combustible compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales".

El combustible diésel es un destilado de petróleo rico en hidrocarburos parafínicos que se produce a partir de la destilación fraccionada del petróleo crudo entre 200 °C y 350 °C a presión atmosférica, dando como resultado moléculas con cadenas que típicamente contienen entre 8 y 21 átomos de carbono, siguiendo las especificaciones descritas por la norma ASTM D975. Mientras que el diésel verde o diésel renovable es definido por el Departamento de Energía (DOE) y la Agencia de Protección Ambiental (EPA) como un combustible derivado de la biomasa que cumple con la estándares de la norma **ASTM D975** y que no es una mezcla de ésteres alquílicos. En la **Tabla 1.1** se observa una comparación de las propiedades de los combustibles, diesel, biodiesel y diesel verde.

Tabla 1. 1 Propiedades de combustibles: Diesel, biodiesel y diesel verde. Jesse Jin Yoon 2010.

Propiedad	Diesel	Biodiesel	Diesel Verde
No.Cetano	40-55	50-65	75-90
Poder Calorífico , MJ/Kg	43	38	44
Densidad, g/cm ³	0.83-0.85	0.88	0.78
Punto de Nube, °C	-5	20	-10
Azufre, mg/Kg	<10	<1	<1
Oxígeno, % peso	0	11	0
Parafinas, % peso	67.8	0	100
Emisiones de NO _x	Base	+10%	-10%
Emisiones de CO ₂	Base	-25%	-50%
Estabilidad a la oxidación	Base	Pobre	Excelente
Propiedades de flujo en frio	Base	Pobre	Excelente
Lubricidad	Base	Excelente	Similar

La manera más común de sintetizar biodiesel es mediante una reacción de transesterificación, en la cual un triglicérido reacciona con un alcohol (metanol, etanol, propanol o butanol) en presencia de un catalizador **Figura 1.1** Debido a la naturaleza reversible de esta reacción, es recomendable emplear exceso de alcohol para favorecer el equilibrio hacia la formación de biodiesel.

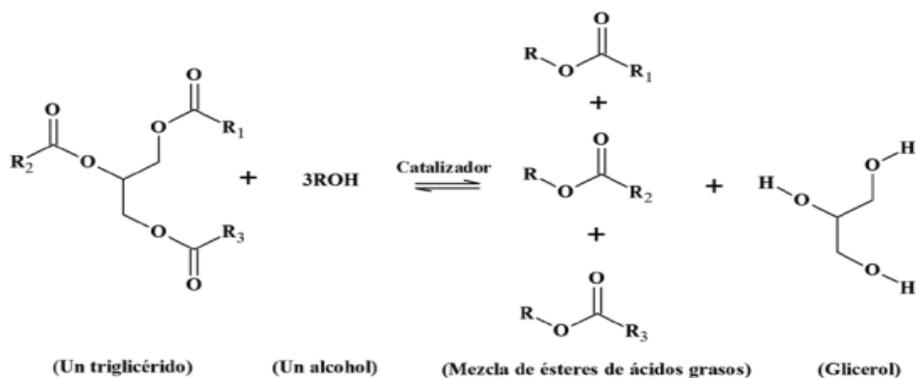


Figura 1. 1 Reacción de transesterificación base de la producción de biodiesel a partir de aceite.

En este trabajo, hemos considerado a los ácidos grasos provenientes de aceites vegetales para obtener por medio del hidrotreatmento la conversión de triglicéridos de los ácidos grasos, mediante la hidrogenación de los dobles enlaces del grupo ácido presentes en las cadenas para formar hidrocarburos, CO₂ y agua.⁶

El hidrotreatmento de aceites vegetales es una alternativa para la producción de diésel verde o renovable, mediante la conversión de los triglicéridos presentes hasta n-alcános en el intervalo de diésel, donde es necesario eliminar el oxígeno mediante la hidrogenación, para tener un producto más viable. Este proceso comprende tres mecanismos de reacción: la descarboxilación (DCx), descarbonilación (DC) e hidrogenación (HDO).

Mediante la descarboxilación se producen **a)** hidrocarburos con número impar de átomos de carbono, uno menos que el ácido graso de origen y CO₂. Por su parte en la descarbonilación se produce **b)** hidrocarburos con número impar de átomos de carbono, CO, H₂O, como subproductos. Finalmente en la hidrogenación se produce **c)** hidrocarburos con el mismo número de carbonos del ácido graso original, más agua.⁷

La **Figura 1.2** muestra el esquema de reacción para: **a)** DCx, **b)** DC y **c)** HDO.

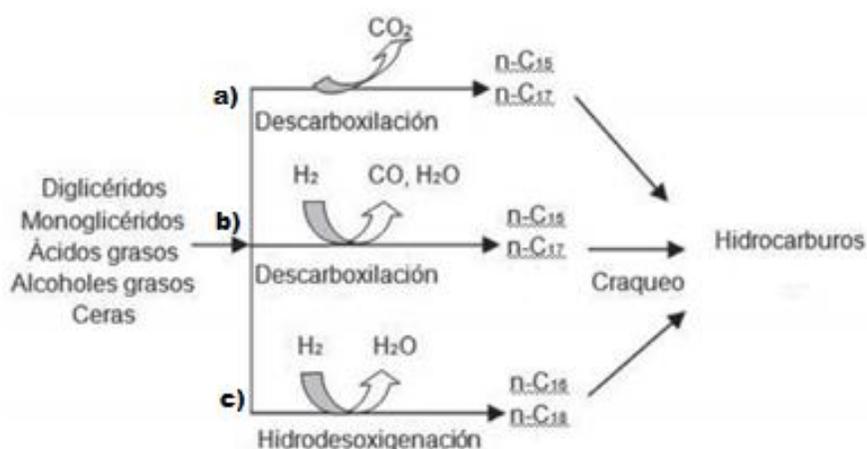


Figura 1. 2 Reacciones de hidrotreatmento desde el mono-, di- y triglicéridos de los ácidos carboxílicos y grasos: **a)** DCx, **b)** DC, **c)** HDO.

Las reacciones de HDO y DCx en los triglicéridos, junto con la hidrogenación concurrente de los dobles enlaces en las cadenas de ácidos grasos son exotérmicas ⁸ ya que se libera calor, esto significa que la energía de las moléculas de los productos es menor que la energía de las moléculas de los reactivos. Sucede lo contrario con la reacción de DC, que es una reacción endotérmica donde se absorbe energía, normalmente en forma de calor.

En este trabajo de tesis se estudiará la estructura electrónica de los ácidos grasos, con cadenas hidrocarbonadas de seis hasta dieciocho átomos de carbono, así como las reacciones de DCx, DC e HDO de manera aislada, mediante cálculos teóricos utilizando el código computacional Materials Studio, donde a partir de las geometrías optimizadas, se determinaron las propiedades electrónicas y finalmente las energías de formación de productos parafínicos, para la obtención de diesel verde. Para fines prácticos se realizó el estudio desde el ácido butanoico (C₄H₁₀) para tener un barrido más completo.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Ácidos grasos

Los ácidos grasos son ácidos orgánicos con un grupo carboxilo (-COOH) y una cadena larga de carbono en su estructura que pueden presentar enlaces sencillos -C-C-, conocidos como ácidos grasos saturados, y dobles enlaces -C=C, conocidos como ácidos grasos insaturados. Los ácidos grasos saturados, generalmente se derivan de triglicéridos y fosfolípidos. Los ácidos grasos, tanto aislados como parte de lípidos complejos, juegan un papel importante en el metabolismo, debido a que son el principal combustible metabólico (almacenamiento y transporte de energía), componentes esenciales de todas las membranas y reguladores de genes. Los lípidos en la dieta humana proporcionan ácidos grasos poli-insaturados (PUFA) que son precursores de la acción local de metabolitos, los eicosanoides, es decir, transforman la grasa en energía. Además parte de los lípidos complejos derivan de los ácidos grasos que se utilizan como aislantes y protectores mecánicos y son importantes para generar energía térmica y eléctrica.⁹

Adicionalmente, los ácidos grasos y sus sales pueden funcionar como detergentes y jabones debido a sus propiedades químicas en solución, generando aniones y cationes y a la formación de micelas, como se muestra en la **Figura 2.1** Una micela es una estructura limitada, con un diámetro menor de 20 nm, donde las sales de los ácidos grasos (como el palmitato sódico, un ingrediente del jabón) contienen una única cadena, formando micelas rápidamente.¹⁰

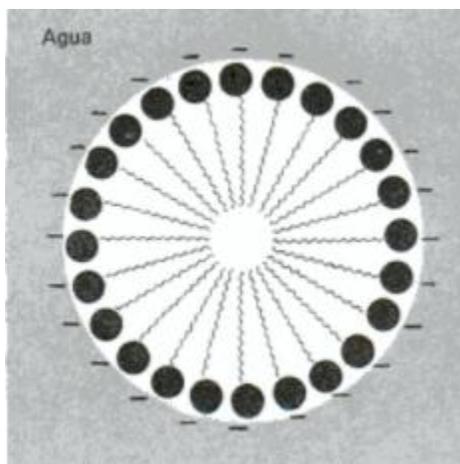


Figura 2. 1 Esquema de una micela formada por sales de ácidos grasos. Las cabezas polares (iones carboxilato) están representados por – y las colas apolares (cadenas hidrocarbonadas) están representadas por ~~~~~.

El carácter anfifílico de muchos lípidos hace que “las moléculas de aceite de una monocapa estén orientadas de modo que sus grupos o cabezas polares se encuentren en contacto con el agua, mientras que sus partes lipídicas apolares se proyectan en el aire, donde están en contacto con las unidades lipídicas de sus vecinas”, como lo estableció Langmuir (1917).¹¹ Esta es la razón por la que el aceite se extiende sobre el agua formando una capa de una sola molécula de grosor. Los ácidos grasos poseen una zona hidrófila, el grupo carboxilo (-COOH) y una zona lipófila, la cadena hidrocarbonada representada por grupos metileno (-CH₂-) internos y grupos metilo (-CH₃) terminales.

2.2 Descripción general de la estructura de ácido graso

Los ácidos grasos son cadenas de carbono con un grupo metilo al final de la molécula (designada omega, ω) y un grupo carboxilo en el otro extremo, **Figura 2.2** El átomo de carbono a continuación del grupo carboxilo se llama carbono α , y el subsiguiente el carbono β . La letra n también se usa a menudo en lugar del griego o para indicar la posición del doble enlace más cercano al grupo metilo extremo. La nomenclatura sistemática para los ácidos grasos también puede indicar la ubicación del doble enlace con referencia al grupo carboxilo.⁹

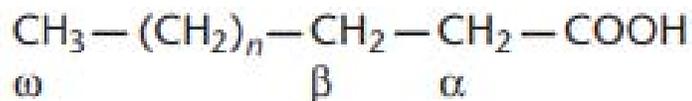


Figura 2. 2 Nomenclatura para ácidos grasos. Los ácidos grasos pueden ser nombrados según la nomenclatura sistemática o trivial. Una forma sistemática de describir los ácidos grasos está relacionada con el grupo metilo extremo (ω).

Los aceites y ácidos grasos están formados por triglicéridos, compuestos que representan más del 95 % de la masa de casi todas las grasas y aceites. Un triglicérido está formado por la condensación de una molécula de glicerina con tres ácidos grasos **Figura 2.3**, por lo que las características físicas y químicas dependen del tipo y cantidad de ácidos grasos que la componen y su distribución en los triglicéridos.

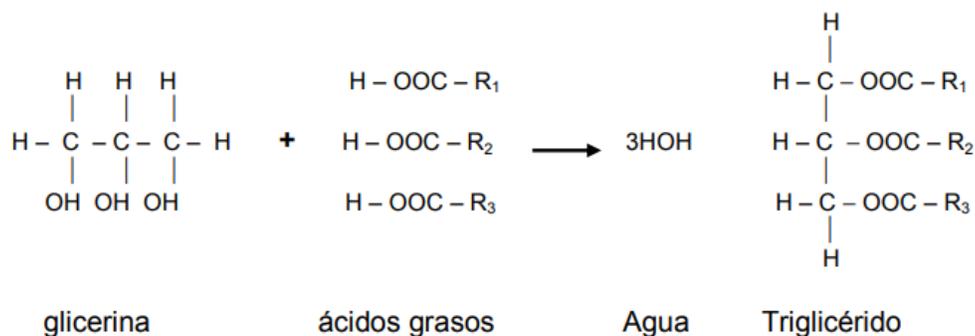


Figura 2. 3 Reacción para la obtención de un triglicérido. Mahan y Arlin. **1995**.¹²

A los ácidos carboxílicos grasos, se les puede clasificar de la siguiente manera, de acuerdo a Mahan y Scott-Stump, **1998**.¹³

Por la longitud de su cadena:

1. Ácidos grasos de cadena corta, compuestos de 4 a 6 átomos de carbono.
2. Ácidos grasos de cadena media compuestos de 8 a 12 átomos de carbono.
3. Ácidos grasos de cadena larga, con 14 o más átomos de carbono.

Por el grado de saturación:

1. Saturados. Cuando no tienen dobles ligaduras en la cadena alquímica.
2. Monoinsaturados. Cuando existe una doble ligadura en la cadena alquímica.
3. Poli-insaturados (PUFA, por sus siglas en inglés). Cuando hay más de una doble ligadura en la cadena alquímica.

Por otra parte los ácidos grasos que están presentes en los aceites y grasas comestibles se clasifican por su grado de saturación: ácidos grasos saturados y ácidos grasos insaturados (Ziller, 1996).¹⁴

2.3 Ácidos grasos saturados

Los ácidos grasos saturados, presentan solo enlaces sencillos –C-C- en la cadena alquímica y se encuentran saturados con hidrógeno. La mayoría de los ácidos grasos saturados son cadenas de hidrocarburo de cadena lineal de átomos de carbono. Los ácidos grasos de cadena media o larga más comunes contienen 12-22 átomos de carbono.⁹ Estos presentan una estructura simple o saturada al no contener enlaces dobles o una insaturación en su cadena alquímica, permitiendo la unión de moléculas mediante fuerzas de Van Der Waals, lo cual da una estructura más estable. Como se muestra en la **Figura 2.4**, donde se observa la estructura de algunos ácidos grasos saturados de cadena simple.

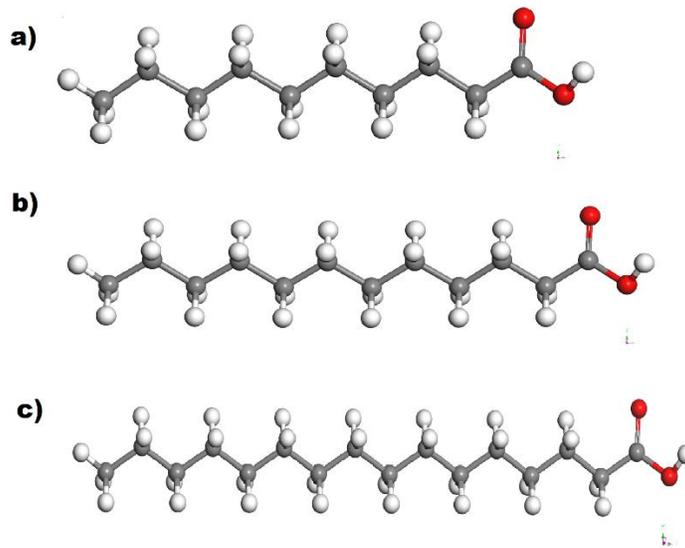


Figura 2. 4 Estructura de ácidos grasos saturados: **a)** Ácido cáprico, **b)** Ácido láurico; **c)** Ácido palmítico.

2.4 Ácidos grasos insaturados

Los ácidos grasos monoinsaturados tienen un doble enlace $-C=C-$ en la cadena alquílica. Los más comunes tienen una longitud de cadena de 16-22 y un doble enlace con la conformación estructural *cis-*. En la estructura conformacional *cis-*, los átomos de hidrógeno y la cadena alquílica u otro sustituyente están orientados en la misma dirección en ambos lados del doble enlace, mientras que en la conformación estructural *trans-*, los átomos de hidrógeno y la cadena alquílica u otro sustituyente están orientados en dirección opuesta en ambos lados del doble enlace.

Los isómeros *trans-* pueden ser producidos durante el procesamiento industrial (hidrogenación) de aceites insaturados y en el tracto gastrointestinal de rumiantes. La presencia de un doble enlace causa restricción en la rotación de la cadena en ese punto. La configuración *cis-* da un vuelco en la forma molecular y los ácidos grasos *cis-* son termodinámicamente menos estables que los isómeros estructurales *trans-*.

Los ácidos grasos *cis*- tienen puntos de fusión más bajos que los ácidos grasos *trans*- o sus equivalentes saturados. En ácidos grasos PUFA, el primer doble enlace se puede encontrar entre el tercer y el cuarto átomo de carbono, del carbono omega C ω ; estos se llaman ácidos grasos ω -3. Si el primer doble enlace está entre el sexto y séptimo átomo de carbono, entonces se les llama ácidos grasos ω -6. Los dobles enlaces en PUFA están separados el uno del otro por uno o más grupos metileno, -CH₂-.⁹ La **Figura 2.5** muestra la estructura de algunos ácidos grasos insaturados.

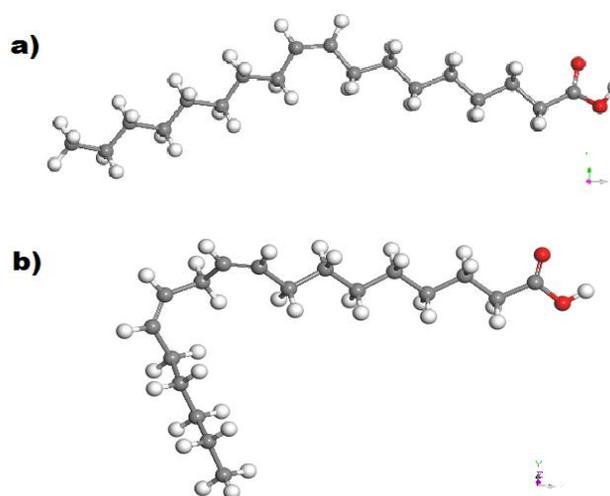


Figura 2. 5 Estructura de ácidos grasos insaturados: a) Ácido oleico, b) Ácido linoleico.

2.5 Principales ácidos grasos

Los ácidos grasos representan 30-35% de la ingesta total de energía en muchos países industriales y la fuente más importante de ácidos grasos son aceites vegetales, productos lácteos, productos cárnicos, cereales y aceites de pescado.

El ácido graso saturado más común en plantas, animales, y microorganismos es el ácido palmítico (16:0, refiriéndose a 16 átomos de carbono sin dobles enlaces en su estructura). El ácido esteárico (18:0) es un ácido graso principal en animales y algunos hongos vegetales, y un componente menor en la mayoría de las plantas.

El ácido mirístico (14:0) tiene una ocurrencia generalizada, ocasionalmente como un componente principal en la grasa láctea. Algunos ácidos saturados de cadena corta de ocho a diez átomos de carbono se encuentran en la leche animal y vegetal y en el triacilglicerol de coco. El ácido oleico (18:1 o ω -9) es el ácido graso monoenoico más común en plantas y animales, pero también se encuentra en microorganismos. El ácido palmitoleico (16: 1 o ω -7) se encuentra extensamente en animales, plantas y microorganismos y es un componente principal en algunos aceites de semillas. El ácido linoleico (18:2 o ω -6) es un ácido graso principal en lípidos de la planta.⁹

El ácido araquidónico (20:4 o ω -6) es un componente principal de fosfolípidos de membrana en todo el reino animal, pero muy poco se encuentra en la dieta.⁹ La

Tabla 2.1 muestra la composición de algunos ácidos grasos.

Tabla 2. 1 Composición de algunos aceites comunes en función de los ácidos grasos saturados e insaturados

	C _{n:db}	Aceite vegetal	
		Aceite de oliva (% masa)	Aceite de maíz (% masa)
Palmitico	C _{16:0}	11.1 ± 0.4	11.1 ± 0.4
Palmitoleico	C _{16:1}	1.3 ± 0.4	0.2 ± 0.3
Esteárico	C _{18:0}	3.3 ± 0.4	1.7 ± 0.4
Oleico	C _{18:1}	76.6 ± 2.1	28.3 ± 1.3
Linoleico	C _{18:2}	5.1 ± 0.4	56.2 ± 2.1
Linolenico	C _{18:3}	0.7 ± 0.4	0.2 ± 0.3
Araquidónico	C _{20:0}	0.4 ± 0.3	0.4 ± 0.3
Eicosinoico	C _{20:1}	0.2 ± 0.3	0.3 ± 0.3
Behenoico	C _{22:0}	0.1 ± 0.3	0.3 ± 0.3
Lignocerico	C _{24:0}	0.5 ± 0.3	0.6 ± 0.3
Nervonico	C _{24:1}	0.2 ± 0.3	-
No identificado		0.6	0.5

2.6 Propiedades de los ácidos grasos

Los ácidos grasos presentan diferentes propiedades físicas y químicas.

A continuación, se describen las propiedades más importantes.

2.6.1 Propiedades físicas

Los ácidos grasos son poco solubles en agua en su estado no disociado (ácido), mientras que son relativamente hidrofílicos en sales de potasio o sodio. Por lo tanto, la solubilidad en agua real, particularmente de ácidos de cadena más larga, a menudo es muy difícil de determinar ya que está marcado por el pH, y también porque los ácidos grasos tienden a asociarse, conduciendo a la formación de monocapas o micelas. El punto de fusión en los ácidos grasos saturados aumenta debido al número de carbonos, mostrando tendencia a establecer enlaces de gran alcance, tipo van der Waals entre las cadenas alquílicas.

Los ácidos grasos insaturados tienen menos interacciones de este tipo debido a la doblez de la cadena alquílica, donde se localiza en el doble enlace $-C=C-$.

La formación de micelas en soluciones acuosas de lípidos está asociada con cambios muy rápidos en las propiedades físicas en un intervalo limitado de concentración. Los ácidos grasos se extraen fácilmente con solventes no polares de soluciones o suspensiones bajando el pH para protonar el grupo carboxilo.

2.6.2 Propiedades químicas

Entre las propiedades químicas de los ácidos grasos, se encuentran las reacciones de esterificación **Figura 2.6** y saponificación **Figura 2.7** donde en la primera reacción el ácido graso se une a un alcohol por un enlace covalente formando un éster y liberando una molécula de agua, mientras que en la segunda reaccionan las bases, dando lugar a una sal de ácido graso que se denomina jabón. En la reacción de esterificación, un ácido graso se une a un alcohol mediante un enlace covalente, formando un éster y liberándose una molécula de agua y mediante una hidrólisis, el éster se disocia y da lugar de nuevo al ácido graso y al alcohol. Un éster es la unión de un ácido graso y un alcohol mediante un enlace covalente denominado enlace éster. La mayoría de los lípidos son ésteres.

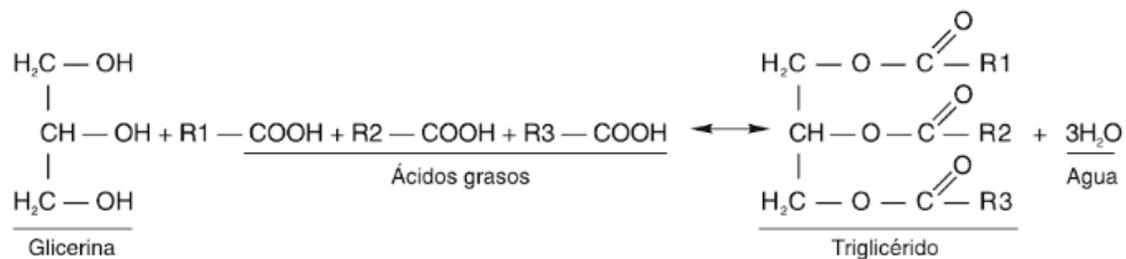


Figura 2. 6 Reacción de esterificación, donde se muestra la formación de un éster a partir de la unión de un ácido graso y un alcohol.¹⁵

Por otra parte la reacción de saponificación es una reacción típica de los ácidos grasos, en la que reaccionan con una base fuerte (NaOH o KOH), dando lugar a una sal de ácido graso, llamada jabón. Las moléculas de jabón tienen comportamiento anfifílico, con una zona lipófila o hidrófoba, que evita el contacto con el agua y una zona hidrófila o polar, que tiende a unirse al agua.

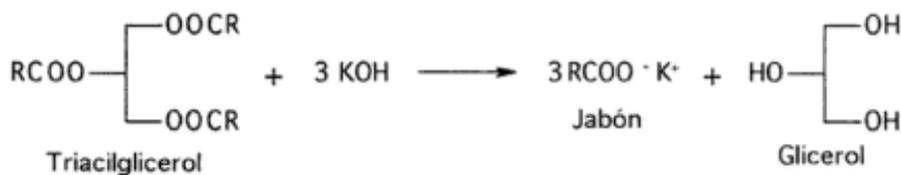


Figura 2. 7 Reacción de saponificación donde se muestra la formación de sales de ácidos grasos a partir de un triglicérido y una base.¹⁶

Capítulo 3. Objetivo del trabajo

3.1 Objetivo general

Determinar las energías de formación de parafinas C6 a C18 para obtener parafinas que son la base del diesel verde, mediante reacciones de DCx, DC e HDO de ácidos carboxílicos grasos.

3.2 Objetivos particulares

Para alcanzar el objetivo general se planteó una metodología de modelación molecular donde se realizó la:

- I. Construcción de modelos de ácidos grasos saturados con metodologías de simulación molecular.
- II. Optimización de diferentes estructuras de ácidos grasos, intermediarios y productos.
- III. Obtención de energías de transformación de ácidos grasos, intermediarios y productos de cadenas hidrocarbonadas.
- IV. Obtención de energías de formación de parafinas por medio de la desoxigenación de ácidos grasos.
- V. Diseño de las estructuras del modelo de soporte catalítico a base $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, usando como promotor Ni.
- VI. Obtención de energías de orbitales moleculares y brecha electrónica ($\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$).

3.3 Hipótesis de trabajo

Los ácidos grasos de aceites vegetales se han utilizados para la obtención de combustibles limpios o renovables. El proceso de transformación de ácidos grasos a diésel verde, mediante las reacciones de DCx, DC e HDO tiene un costo energético muy alto, por lo que se espera que la presencia de un catalizador de hidrodesoxigenación disminuya esta barrera energética. Para que este proceso se lleve a cabo, es necesario romper el enlace C-O, eliminando CO y CO₂, hidrogenando y eliminando H₂O, mientras que, en los ácidos carboxílicos insaturados, además de lo anterior, hay que hidrogenar los dobles enlaces. Hoy en día aún existe la controversia sobre la viabilidad energética de las reacciones de DCx, DC e HDO. Las energías de reacción de DCx e HDO son favorecidas termodinámicamente, mientras que la de DC no se favorece.

Capítulo 4. Metodología computacional

En este capítulo se describe la metodología computacional, la cual se inicia con la construcción de las estructuras de los ácidos carboxílicos, los intermediarios como olefinas y alcoholes, así como las parafinas que son los productos de reacción. Todas las estructuras consideradas, fueron construidas con la opción *build* del código computacional Materials Studio de BIOVIA.

Una vez diseñadas las estructuras correspondientes, fueron optimizadas utilizando la teoría de funcionales de la densidad (TFD), con el programa DMol³ del código computacional Materials Studio, considerando funcionales con una aproximación de gradiente generalizado (GGA), de intercambio y correlación electrónica Perdew-Wang 91 (PW91), BP y Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE + TS).

Para el funcional PBE se tomó en cuenta el término de dispersión de Tkachenko-Scheffler (TS). Para el proceso de optimización de los sistemas en este trabajo se utilizó la base doblemente polarizada (DNP), con spin restringido, tomando todos los electrones, con un umbral de tolerancia de SCF de 1.00E-6 en una malla fina. Después de la optimización se determinaron las propiedades electrónicas, como el orbital molecular más alto ocupado (HOMO), el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO), la separación HOMO-LUMO, así como el análisis de población de Mulliken, que describe la carga electrónica de los átomos participantes.

Para tener un estudio más completo, los cálculos de estructura electrónica se realizaron desde el ácido butírico con 4 átomos de carbono hasta el ácido esteárico de 18 átomos de carbono en la cadena alquílica, además de los intermediarios, olefinas y alcoholes, hasta la formación de las parafinas correspondientes, mediante las reacciones de DCx, DC e HDO, eliminando CO₂, CO, H₂ y H₂O respectivamente. Los ácidos carboxílicos y ácidos grasos considerados para este trabajo de tesis son el ácido butírico, caproico, caprílico, caprico, láurico, mirístico, palmítico y esteárico, como se describen en la **Tabla 4.1**

Tabla 4. 1 Ácidos carboxílicos y ácidos grasos utilizados para la formación de n-parafinas.

Nombre Sistemático	Nombre común	Formula Estructural	Relación Cadena alquílica: tipo de enlace
Ácido Butanoico	Ácido butírico	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	4:0
Ácido Hexanoico	Ácido caproico	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	6:0
Ácido Octanoico	Ácido caprilico	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	8:0
Ácido Decanoico	Ácido caprico	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	10:0
Ácido dodecanoico	Ácido láurico	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	12:0
Ácido tetradecanoico	Ácido mirístico	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	14:0
Ácido hexadecanoico	Ácido palmítico	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	16:0
Ácido octadecanoico	Ácido esteárico	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	18:0
Ácido cis-9-octadecenoico,	Ácido Oleico	$\text{COOH-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3$	18:1
Ácido 9,12-Octadecadienóico	Ácido Linoleico	$\text{COOH-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$	18:2

Para la conversión de los ácidos carboxílicos y los ácidos grasos a parafinas, se consideraron otras especies en las reacciones de DCx, DC y HDO como, H₂O, CO, CO₂, H₂, que se describen en la **Tabla 4.2**

Tabla 4. 2 Moléculas involucradas en la conversión total de los ácidos carboxílicos y los ácidos grasos.

Nombre común	Formula estructural	Formula química
Dióxido de carbono (gas)	$\langle \text{O}=\text{C}=\text{O} \rangle$	CO ₂
Molécula de hidrógeno (gas)	H-H	H ₂
Monóxido de carbono (gas)	$:\text{C}\equiv\text{O}:$	CO
Molécula de agua	$\text{H}-\bar{\text{O}}-\text{H}$	H ₂ O

Una vez optimizadas las estructuras se consideró la estequiometría de las tres reacciones principales de conversión de los ácidos carboxílicos y los ácidos grasos, desde 4 a 18 átomos de carbono, considerando a todos los intermediarios como olefinas y alcoholes, hasta la formación de las parafinas como productos. En la **Tabla 4.3** se muestran las estructuras de intermediarios para cada ácido carboxílico y ácido graso.

Tabla 4.3. Estructura de olefinas y alcoholes que actúan como intermediarios para cada ácido carboxílico y graso.

Ácido	Intermediario	Estructura
Butanoico C4:0	C ₃ H ₆	CH ₃ CH=CH ₂
	C ₄ H ₉ OH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH
	C ₄ H ₈	CH ₃ CH=CH-CH ₃
Hexanoico C6:0	C ₅ H ₁₀	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₃
	C ₆ H ₁₃ OH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH
	C ₆ H ₁₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₃
Octanoico C8:0	C ₇ H ₁₄	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₃
	C ₈ H ₁₇ OH	CH ₃ CH ₂ OH
	C ₈ H ₁₆	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₃
Decanoico C10:0	C ₉ H ₁₈	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₃
	C ₁₀ H ₂₁ OH	CH ₃ CH ₂ OH
	C ₁₀ H ₂₀	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₃
Dodecanoico C12:0	C ₁₁ H ₂₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₃
	C ₁₂ H ₂₅ OH	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH
	C ₁₂ H ₂₄	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₃
Tetradecanoico C14:0	C ₁₃ H ₂₆	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₃
	C ₁₄ H ₂₉ OH	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH
	C ₁₄ H ₂₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₃
Hexadecanoico C16:0	C ₁₅ H ₃₀	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₃
	C ₁₆ H ₃₃ OH	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH
	C ₁₆ H ₃₂	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₃
Octadecanoico C18:0	C ₁₇ H ₃₄	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₃
	C ₁₈ H ₃₇ OH	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OH

	$C_{18}H_{36}$	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CHCH_3$
Oleico C18:1	$C_{17}H_{34}$	$CH_3(CH_2)_9CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CHCH_3$
	$C_{17}H_{32}$	$CH_3(CH_2)_9CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_3$
	$C_{18}H_{35}OH$	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2CH=CHCH_2CH_2CH_2CH_2OH$
	$C_{18}H_{34}$	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_3$
Linoleico C18:2	$C_{17}H_{32}$	$CH_3(CH_2)_9CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_3$
	$C_{17}H_{30}$	$CH_3(CH_2)_7CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_3$
	$C_{18}H_{33}OH$	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2OH$
	$C_{18}H_{32}$	$CH_3(CH_2)_8CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_3$

Después del proceso de optimización se obtuvieron las energías electrónicas totales de los reactivos, intermediarios y productos. Con ello se realizó el cálculo de las entalpías de reacción.

Por otra parte, para el diseño del catalizador, se hizo la construcción de la estructura de bulto y las diferentes superficies de la $\gamma-Al_2O_3$ con la opción *build* del código computacional de visualización Materials Studio (MS) de BIOVIA. Después, mediante un proceso de optimización de geometría, considerando a todos los electrones, aplicando TFD implementado en el código DMol³ del paquete de programas MS y un conjunto de bases numéricas doblemente polarizadas (DNP) y diferentes funcionales de gradiente generalizado, se optimizó la estructura de la $\gamma-Al_2O_3$ y del catalizador $MoS_2/\gamma-Al_2O_3$.

La **Tabla 4.4**, muestra las características físicas y químicas del catalizador de MoS_2 estudiado en este trabajo de tesis. Este es un catalizador de $MoS_2/\gamma-Al_2O_3$, desarrollado en el IMP y se conoce como DSD-17, el cual tiene diferentes variantes de acuerdo al contenido de Ni o Co en su estructura. A partir de estas características del catalizador $MoS_2/\gamma-Al_2O_3$ se realizó la modelación pertinente.

Tabla 4. 4 Propiedades del catalizador DSD-17 para la obtención de diésel verde.

Parámetro	Unidades	DSD-17
Densidad compacta	g/cm ³	0.81
Resistencia a la fractura	lb/mm	5.2
Área Superficial	m ² /g	187
Volumen de poro	cm ³ /g	0.46
% en masa		
Molibdeno (Mo)	% masa	11.5
Cobalto (Co)	% masa	--
Níquel (Ni)	% masa	2.9
Titanio	% masa	5.6
Sodio	% masa	<0.01

Como se puede observar en la Tabla 4.4, el catalizador DSD-17 es un material muy resistente a la fractura, con un área superficial de 187 m²/g y un volumen de poro de 0.46 cm³/g. Las características de este catalizador permiten una mayor dispersión y mejor actividad catalítica.

4.1 Cálculo de entalpías de reacción

Las reacciones de hidrodeseoxigenación y descarboxilación en los triglicéridos con la hidrogenación concurrente de los dobles enlaces en las cadenas de ácidos grasos son exotérmicas.¹⁷ Esta se puede calcular usando la siguiente ecuación:

$$\Delta H_r^0 = \sum n_p \cdot \Delta H_{f,p}^0 - \sum n_R \cdot \Delta H_{f,R}^0 \quad (4.1)$$

n_p = Coeficiente estequiométrico de los productos.

n_R = Coeficiente estequiométrico de los reactivos.

$\Delta H_{f,p}^0$ = Entalpías de formación de los productos.

$\Delta H_{f,R}^0$ = Entalpías de formación de los reactivos.

Las entalpías de reacción permiten conocer la energía necesaria para romper o formar enlaces y así conocer si la reacción es favorable o no termodinámicamente.

Capítulo 5. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos aplicando teoría de funcionales de la densidad para la conversión de los ácidos carboxílicos y ácidos grasos a parafinas, que son la base para obtener diésel verde. A continuación se describen las energías totales, la geometría de los reactivos, intermediarios y productos involucrados en las reacciones de DCx, DC y HDO.

5.1 Energía total de reactivos, intermediarios y productos

La **Tabla 5.1** muestra la energía total de los ácidos carboxílicos y ácidos grasos estudiados con los tres funcionales, BP, PW91 y PBE + TS, donde se observa que, al aumentar el número de carbonos en la cadena alquílica, el valor de la energía total se hace más negativo, lo que indica que los ácidos grasos son más estables y es más difícil romper el enlace $-C-C-$ o el enlace $-C=O$.

Como se puede observar en la **Tabla 5.1**, para los funcionales BP y PW91 las energías son muy parecidas, mientras que para el funcional PBE+TS cambia un poco, ya que se hacen menos negativas, como consecuencia de la consideración del término de dispersión TS, lo cual resulta importante en el cálculo de $\Delta H_{\text{Reacción}}$.

Tabla 5. 1 Energía total de los ácidos carboxílicos y de los ácidos grasos obtenidos con diferentes funcionales.

Método	BP	PW91	PBE+TS
Ácido carboxílico graso	$E_{\text{TOTAL}}(\text{Ha})$	$E_{\text{TOTAL}}(\text{Ha})$	$E_{\text{TOTAL}}(\text{Ha})$
Etanoico C2:0	-229.168001	-229.113949	-228.931598
Butanoico C4:0	-307.808113	-307.730404	-307.475545
Hexanoico C6:0	-386.447753	-386.346447	-386.019307
Octanoico C8:0	-465.087962	-464.963066	-464.563776
Decanoico C10:0	-543.727560	-543.579072	-543.107677
Dodecanoico C12:0	-622.367246	-622.195220	-621.651526
Tetradecanoico C14:0	-701.007041	-700.811339	-700.195479
Hexadecanoico C16:0	-779.646886	-779.427564	-778.739738
Octadecanoico C18:0	-858.286645	-858.043781	-857.283456
Oleico C18:1	-857.054863	-856.996177	-856.057098
Linoleico C18:2	-855.825557	-855.753067	-854.831294

Cn: 0 n=2,...18, n=número de carbonos, 0=Sin doble enlace en su estructura
 C18:1 ácido graso con 18 átomos de carbono y 1 doble enlace
 C18:2 ácido graso con 18 átomos de carbono y 2 dobles enlaces

La **Tabla 5.2** muestra la energía total de las moléculas en fase gas, CO₂, CO, H₂ y H₂O presentes en la reacción de conversión de ácidos carboxílicos y ácidos grasos a la formación de parafinas, con funcionales BP, PW91 y PBE + TS.

Tabla 5. 2 Energía total de los compuestos que se eliminan en las reacciones de DCx, DC y HDO, para la formación de parafinas.

Método	BP	PW91	PBE+TS
Molécula	E _{TOTAL} (Ha)	E _{TOTAL} (Ha)	E _{TOTAL} (Ha)
H ₂	-1.174791	-1.168052	-1.164149
CO ₂	-188.660500	-188.619500	-188.478900
H ₂ O	-76.456460	-76.436690	-76.378690
CO	-113.348300	-113.320000	-113.233100

Una vez obtenidas las energías totales de cada uno de los ácidos grasos así como de las demás moléculas como CO₂, CO, H₂ y H₂O, se determinó la energía de reacción para la DCx, DC y HDO de acuerdo a $\Delta H_{\text{Reacción}}$ o en este caso, la entalpía de reacción de acuerdo a la ecuación (4.1).

Considerando los tres funcionales antes mencionados y las reacciones observadas en la **Figura 5.1**, donde se muestra la reacción del ácido caprílico, donde en, **1a)** reacción de DCx, se obtiene solo la parafina (C₇H₁₆) sin pasar por algún intermediario, es decir, la reacción es directa; **1b)** reacción de DC, eliminación del CO y H₂O, donde se hidrogena la olefina para obtener como producto la parafina (C₇H₁₆); por último, en **1c)** reacción de HDO, al hidrogenar al ácido caprílico se obtiene un alcohol como intermediario, y después de eliminar H₂O e hidrogenar la olefina correspondiente, se obtiene la parafina (C₈H₁₈).

De igual manera se muestra la reacción para el ácido oleico: **2a)** con la reacción de DCx, se obtiene primeramente una olefina al eliminar el CO₂, posteriormente se hidrogena para obtener la parafina (C₁₇H₃₆); **2b)** reacción de DC, eliminación del CO y H₂O, se hidrogena la olefina para obtener como producto la parafina (C₁₇H₃₆). Por último, en **2c)** reacción de HDO, al hidrogenar al Ácido Oleico se obtiene un alcohol como intermediario, y después de eliminar H₂O e hidrogenar se convierte la parafina (C₁₈H₃₈).

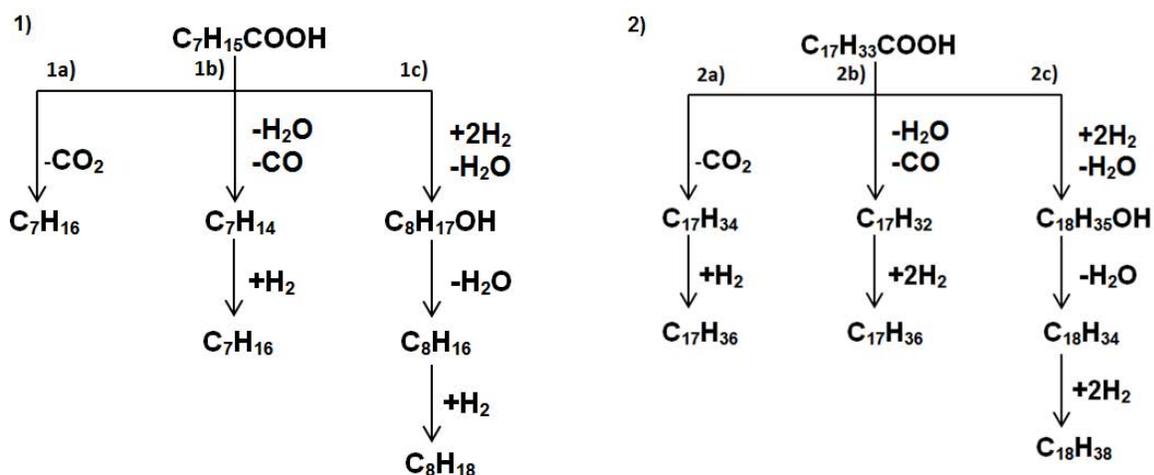


Figura 5. 1 Reacciones para la conversión de ácidos grasos a parafinas: **1)** Ácido Caprílico y **2)** Ácido Oleico: 1a) y 2a) reacción de DCx, 1b) y 2b) reacción de DC y 1c) y 2c) reacción de HDO.

Antes de obtener las parafinas como productos finales, se forman varios intermediarios como alcoholes y olefinas. Las energías totales para la formación de intermediarios, a partir de ácidos carboxílicos grasos, para la formación de parafinas se muestran en la **Tabla 5.3**, donde se observa que los alcoholes tienen una energía total mayor en comparación con las olefinas, ya que poseen un grupo hidroxilo y una cadena alquílica mayor, mientras que las olefinas de cadenas hidrocarbonadas con un solo doble enlace, muestran una energía total mayor al aumentar la longitud de la cadena alquílica, siendo aun así menor la energía de estas en comparación con los alcoholes. En este caso, la energía de todos los intermediarios es muy parecida entre los tres funcionales, BP, PW91 y PBE+TS. La presencia de los grupos funcional –OH en el alcohol y del –C=C– en las olefinas, hace que estos compuestos sean muy reactivos, debido a que el –OH se

hidrata y libera H₂O, mientras que el –C=C- se hidrogena y satura, formando parafinas con enlaces sencillos –C-C- completamente saturados.

Tabla 5. 3 Energías totales de intermediarios en las reacciones de DCx, DC e HDO.

Método		BP	PW91	PBE+TS
Ácido carboxílico graso	Intermediarios	E _{TOTAL} (Ha)	E _{TOTAL} (Ha)	E _{TOTAL} (Ha)
Butanoico C4:0	C ₃ H ₆	-117.930822	-117.889452	-117.778279
	C ₄ H ₉ OH	-233.725623	-233.658184	-233.453280
	C ₄ H ₈	-157.250391	-157.197078	-157.049671
Hexanoico C6:0	C ₅ H ₁₀	-196.570460	-196.505356	-196.321865
	C ₆ H ₁₃ OH	-312.365481	-312.274453	-311.997354
	C ₆ H ₁₂	-235.890302	-235.813480	-235.593669
Octanoico C8:0	C ₇ H ₁₄	-275.207089	-275.121533	-274.862450
	C ₈ H ₁₇ OH	-391.005291	-390.890680	-390.541375
	C ₈ H ₁₆	-314.530165	-314.429668	-314.137760
Decanoico C10:0	C ₉ H ₁₈	-353.850169	-353.737930	-353.409906
	C ₁₀ H ₂₁ OH	-469.645141	-469.506982	-469.085461
	C ₁₀ H ₂₀	-393.167026	-393.042854	-392.678645
Dodecanoico C12:0	C ₁₁ H ₂₂	-432.487205	-432.351310	-431.951054
	C ₁₂ H ₂₅ OH	-548.285008	-548.123285	-547.629558
	C ₁₂ H ₂₄	-471.809771	-471.661948	-471.225808
Tetradecanoico C14:0	C ₁₃ H ₂₆	-511.129928	-510.970434	-510.498139
	C ₁₄ H ₂₉ OH	-626.924870	-626.739448	-626.173594
	C ₁₄ H ₂₈	-550.449498	-550.278224	-549.769790
Hexadecanoico C16:0	C ₁₅ H ₃₀	-589.769501	-589.586349	-589.041844
	C ₁₆ H ₃₃ OH	-705.564903	-705.355934	-704.718097
	C ₁₆ H ₃₂	-629.089592	-628.894801	-628.314075
Octadecanoico C18:0	C ₁₈ H ₃₇ OH	-784.204795	-783.972312	-783.262272
	C ₁₇ H ₃₄	-668.409525	-668.202862	-667.586082
	C ₁₈ H ₃₆	-707.729509	-707.511113	-706.858258
Oleico C18:1	C ₁₈ H ₃₅ OH	-783.086763	-782.098676	-782.036763
	C ₁₇ H ₃₄	-668.409525	-668.202863	-667.586082
	C ₁₈ H ₃₄	-706.985584	-706.115584	-705.641260
	C ₁₇ H ₃₂	-667.443507	-666.343507	-666.372191
Linoleico C18:2	C ₁₈ H ₃₃ OH	-781.459429	-780.889429	-780.789429
	C ₁₇ H ₃₀	-666.516722	-665.556722	-665.116722
	C ₁₈ H ₃₂	-705.387190	-704.887190	-704.387190
	C ₁₇ H ₃₂	-781.459429	-780.889429	-780.789429

Cn: 0 n=2,...18, n=número de carbonos, 0=Sin doble enlace en su estructura
 C18:1 ácido graso con 18 átomos de carbono y 1 doble enlace
 C18:2 ácido graso con 18 átomos de carbono y 2 dobles enlaces

Como se estableció anteriormente, las reacciones de DCx, DC e HDO de los ácidos carboxílicos y grasos forman productos muy estables, las parafinas. En la **Tabla 5.4** se muestran las energías totales de las parafinas obtenidas con los tres funcionales BP, PW91 y PBE + TS, las cuales son muy parecidas en términos generales, donde se observa que el aumento en la energía total es proporcional conforme aumenta el número de átomos de carbono de la cadena. A medida que se incrementa la cadena alquílica, el valor de la energía se hace más negativo, generando como productos las parafinas, que son muy estables.

Tabla 5. 4 Energías totales de las parafinas como productos en las reacciones de DCx, DC e HDO.

Método		BP	PW91	PBE+TS
Ácido carboxílico graso	Producto	E _{TOTAL} (Ha)	E _{TOTAL} (Ha)	E _{TOTAL} (Ha)
Butanoico C4:0	C ₃ H ₈	-119.163831	-119.120192	-119.005523
	C ₄ H ₁₀	-158.483888	-158.428477	-158.277583
Hexanoico C6:0	C ₅ H ₁₂	-197.803860	-197.736664	-197.549640
	C ₆ H ₁₄	-237.123778	-237.044722	-236.821594
Octanoico C8:0	C ₇ H ₁₆	-276.443766	-276.352791	-276.093751
	C ₈ H ₁₈	-315.763536	-315.660899	-315.365560
Decanoico C10:0	C ₉ H ₂₀	-355.083700	-354.969308	-354.637852
	C ₁₀ H ₂₂	-394.403360	-394.277180	-393.909683
Dodecanoico C12:0	C ₁₁ H ₂₄	-433.723578	-433.585667	-433.182009
	C ₁₂ H ₂₆	-473.043381	-472.893605	-472.453889
Tetradecanoico C14:0	C ₁₃ H ₂₈	-512.363367	-512.201779	-511.725564
	C ₁₄ H ₃₀	-551.682956	-551.509537	-550.997631
Hexadecanoico C16:0	C ₁₅ H ₃₂	-591.002902	-590.817755	-590.269692
	C ₁₆ H ₃₄	-630.322816	-630.12582x	-629.541715
Octadecanoico C18:0	C ₁₇ H ₃₆	-669.642759	-669.434022	-668.813774
	C ₁₈ H ₃₈	-708.962783	-708.742161	-708.085838
Oleico C18:1	C ₁₇ H ₃₆	-669.642759	-669.434022	-668.813774
	C ₁₈ H ₃₈	-708.962783	-708.742161	-708.085838
Linoleico C18:2	C ₁₇ H ₃₆	-669.642759	-669.434022	-668.813774
	C ₁₈ H ₃₈	-708.962783	-708.742161	-708.085838

C_n: 0 n=2,...18, n=número de carbonos, 0=Sin doble enlace en su estructura
C18:1 ácido graso con 18 átomos de carbono y 1 doble enlace
C18:2 ácido graso con 18 átomos de carbono y 2 dobles enlaces

Una vez más, en la **Tabla 5.4** se observa que para los funcionales BP y PW91 las energías son muy parecidas, pero para el funcional PBE+TS cambia un poco con valores de energía menos negativas, debido al término de dispersión TS. Esto tiene un gran efecto en la determinación de los valores de energías de reacción, es decir la entalpía de reacción, que indica que se forman como productos las parafinas, muy estables termodinámicamente.

5.2 Energías y propiedades electrónicas de orbitales moleculares, HOMO y LUMO

En el proceso de optimización para alcanzar la estructura de equilibrio de mínima energía, también se obtiene la energía del orbital más alto ocupado (HOMO) y la energía del orbital más bajo desocupado (LUMO). En estructura electrónica para sistemas moleculares, la diferencia entre la energía HOMO y LUMO se conoce como el gap energético o la separación energética $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$, la cual indica la reactividad del sistema en estudio.

Para fines prácticos de reactividad en este trabajo de tesis, buscamos que los sistemas estudiados presenten un carácter semiconductor o conductor, es decir, que sea reactivo o muy reactivo, para que puedan interaccionar entre ellos.

En la **Tabla 5.5** se muestran las energías electrónicas de los orbitales moleculares (OM) HOMO y LUMO para los ácidos carboxílicos y ácidos grasos, observándose que los valores de energía del (OM) HOMO son más negativas que la del (OM) LUMO. Los mayores cambios, se presentan en el (OM) HOMO de los ácidos oleico y linoleico, cuyos valores están entre 5.56 eV y 5.64 eV, mientras que las energías del (OM) LUMO casi no cambian, manteniéndose en ~ 1.0 eV, acorde a los resultados obtenidos con los tres funcionales considerados.

Esto es de suma importancia, ya que siendo la energía del (OM) HOMO más grande numéricamente, indica que puede ceder electrones, mientras que la energía orbital del (OM) LUMO indica que puede captar o recibir electrones más fácilmente.

Tabla 5. 5 Energía de orbitales HOMO y LUMO para ácidos carboxílicos y ácidos grasos

Método Ácido carboxílico graso	BP		PW91		PBE + TS	
	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)
Butanoico C4:0	-6.396	-0.999	-6.472	-1.072	-6.412	-1.020
Hexanoico C6:0	-6.374	-1.000	-6.450	-1.068	-6.397	-1.024
Octanoico C8:0	-6.376	-0.975	-6.448	-1.041	-6.395	-0.999
Decanoico C10:0	-6.368	-0.978	-6.442	-1.045	-6.387	-0.999
Dodecanoico C12:0	-6.361	-0.978	-6.435	-1.046	-6.378	-1.006
Tretadecanoico C14:0	-6.353	-0.990	-6.433	-1.044	-6.374	-1.012
Hexadecanoico C16:0	-6.356	-0.969	-6.427	-1.046	-6.379	-0.995
Octadecanoico C18:0	-6.355	-0.974	-6.428	-1.040	-6.372	-1.003
Oleico C18:1	-5.560	-0.975	-5.622	-1.040	-5.582	-1.009
Linoleico C18:2	-5.646	-0.983	-5.569	-1.050	-5.591	-1.009

Cn: 0 n=2,...18, n=número de carbonos, 0=Sin doble enlace en su estructura

C18:1 ácido graso con 18 átomos de carbono y 1 doble enlace

C18:2 ácido graso con 18 átomos de carbono y 2 dobles enlaces.

Como se puede observar en la **Tabla 5.6**, durante la reacción de DC, en la eliminación de CO, se forma una olefina, para los ácidos saturados, la olefina C₁₀H₂₀ obtenida del ácido decanoico, tiene la menor energía de -5.923 eV con el funcional BP, mientras que para los ácidos insaturados la olefina con menor energía obtenida es la C₁₇H₃₂ y C₁₇H₃₀ con -5.521 eV con el mismo funcional BP.

Esto indica una gran reactividad de estas especies. En la reacción de HDO, eliminación de H₂O, primero se forma un alcohol con un valor de energía HOMO de ~ 5.96 eV a 6.05 eV, para el orbital LUMO se tienen energías de valor ~ 0.82 eV a 1.18 eV. Para los ácidos insaturados, oleico y linoleico, el alcohol formado presenta valores de energía del orbital HOMO de ~ 5.01 eV a 5.64 eV y para el orbital LUMO energías de ~ 0.19 eV a 1.38 eV, mientras que al hidrogenar el alcohol (+H₂) obtenemos una olefina con un valor de energía HOMO de ~ 5.53 eV a 5.63 eV y energía LUMO de ~ 0.17 eV a 0.86 eV. Esto muestra que estas

especies, alcoholes y olefinas, son muy reactivas, lo que genera productos de reacción muy estables, las parafinas correspondientes.

Tabla 5. 6 Energía de orbitales HOMO y LUMO para intermediarios de reacciones de DCx, DC e HDO.

Método	Ácido	Intermediarios	BP		PW91		PBE+TS	
			E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)
Butanoico C4:0		C ₃ H ₆	-6.042	-0.397	-6.099	-0.456	-6.055	-0.432
		C ₄ H ₉ OH	-5.988	1.172	-6.052	0.888	-5.991	0.956
		C ₄ H ₈	-6.045	0.437	-6.110	-0.502	-6.070	-0.477
Hexanoico C6:0		C ₅ H ₁₀	-6.019	-0.414	-6.085	-0.476	-6.047	-0.459
		C ₆ H ₁₃ OH	-5.981	1.175	-6.044	0.893	-5.985	0.959
		C ₆ H ₁₂	-5.999	-0.412	-6.071	-0.474	-6.026	-0.444
Octanoico C8:0		C ₇ H ₁₄	-5.936	-0.540	-6.061	-0.473	-5.950	-0.591
		C ₈ H ₁₇ OH	-5.976	1.179	-6.039	0.895	-5.980	0.961
		C ₈ H ₁₆	-5.999	-0.404	-6.057	-0.467	-6.020	-0.449
Decanoico C10:0		C ₉ H ₁₈	-5.993	-0.404	-6.057	-0.463	-6.021	-0.442
		C ₁₀ H ₂₁ OH	-5.973	1.181	-6.034	0.900	-5.976	0.963
		C ₁₀ H ₂₀	-5.923	-0.541	-5.982	-0.611	-5.938	-0.588
Dodecanoico C12:0		C ₁₁ H ₂₂	-5.935	-0.530	-5.993	-0.602	-5.954	-0.574
		C ₁₂ H ₂₅ OH	-5.970	1.183	-6.032	0.903	-5.973	0.966
		C ₁₂ H ₂₄	-5.983	-0.400	-6.047	-0.464	-6.010	-0.435
Tetradecanoico C14:0		C ₁₃ H ₂₆	-5.985	-0.396	-6.047	-0.458	-6.013	-0.436
		C ₁₄ H ₂₉ OH	-5.968	1.180	-6.028	0.900	-5.970	0.963
		C ₁₄ H ₂₈	-5.982	-0.396	-6.044	-0.457	-6.008	-0.432
Hexadecanoico C16:0		C ₁₅ H ₃₀	-5.980	-0.395	-6.044	-0.459	-6.010	-0.430
		C ₁₆ H ₃₃ OH	-5.993	1.091	-6.055	0.820	-6.002	0.867
		C ₁₆ H ₃₂	-5.982	-0.395	-6.045	-0.452	-6.008	-0.431
Octadecanoico C18:0		C ₁₇ H ₃₄	-5.979	-0.390	-6.042	-0.450	-6.007	-0.427
		C ₁₈ H ₃₇ OH	-5.991	1.093	-5.969	1.236	-6.001	0.868
		C ₁₈ H ₃₆	-5.981	-0.389	-6.041	-0.451	-6.008	-0.430
Oleico C18:1		C ₁₇ H ₃₄	-5.979	-0.390	-6.042	-0.450	-6.007	0.868
		C ₁₇ H ₃₂	-5.597	-0.426	-5.662	-0.473	-5.629	-0.451
		C ₁₈ H ₃₅ OH	-5.578	-0.194	-5.643	-0.244	-5.609	-0.221
		C ₁₈ H ₃₄	-5.575	-0.178	-5.638	-0.234	-5.614	-0.217
Linoleico C18:2		C ₁₇ H ₃₂	-5.521	-0.561	-5.589	-0.641	-5.629	-0.451
		C ₁₇ H ₃₀	-5.521	-0.561	-5.585	-0.628	-5.594	0.640
		C ₁₈ H ₃₃ OH	-5.013	-1.269	-5.039	-1.342	-5.071	-1.386
		C ₁₈ H ₃₂	-5.534	-0.791	-5.593	-0.858	-5.582	-0.796

La diferencia de energía HOMO-LUMO, para las parafinas producidas en la desoxigenación de cada ácido carboxílico, se muestra en la **Tabla 5.7**, donde se observa que los valores de la energía de los orbitales HOMO son más negativos y los valores de los orbitales LUMO son positivos, para todas las parafinas.

A continuación se describe la reactividad de las parafinas obtenidas por las reacciones de DCx, DC e HDO.

Tabla 5. 7 Energía de orbitales HOMO y LUMO para los productos, las parafinas.

Método		BP		PW91		PBE + TS	
Ácido	Parafina	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)
Butanoico C4:0	C ₃ H ₈	-7.670	1.892	-7.706	1.657	-7.644	1.689
	C ₄ H ₁₀	-7.544	1.869	-7.584	1.625	-7.521	1.662
Hexanoico C6:0	C ₅ H ₁₂	-7.491	1.831	-7.538	1.580	-7.475	1.619
	C ₆ H ₁₄	-7.338	1.804	-7.400	1.551	-7.361	1.590
Octanoico C8:0	C ₇ H ₁₆	-7.222	1.780	-7.271	1.522	-7.245	1.564
	C ₈ H ₁₈	-7.115	1.760	-7.182	1.504	-7.140	1.542
Decanoico C10:0	C ₉ H ₂₀	-7.065	1.748	-7.134	1.493	-7.095	1.530
	C ₁₀ H ₂₂	-6.989	1.738	-7.053	1.482	-7.019	1.521
Dodecanoico C12:0	C ₁₁ H ₂₄	-6.953	1.733	-7.016	1.472	-6.981	1.515
	C ₁₂ H ₂₆	-6.895	1.724	-6.956	1.466	-6.925	1.504
Tetradecanoico C14:0	C ₁₃ H ₂₈	-6.880	1.720	-6.943	1.461	-6.892	1.498
	C ₁₄ H ₃₀	-6.833	1.716	-6.907	1.460	-6.865	1.499
Hexadecanoico C16:0	C ₁₅ H ₃₂	-6.812	1.713	-6.873	1.456	-6.840	1.495
	C ₁₆ H ₃₄	-6.788	1.712	-6.851	1.455	-6.820	1.493
Octadecanoico C18:0	C ₁₇ H ₃₆	-6.769	1.710	-6.834	1.453	-6.800	1.491
	C ₁₈ H ₃₈	-6.754	1.078	-6.818	1.451	-6.788	1.490
Oleico C18:1	C ₁₇ H ₃₆	-6.769	1.710	-6.834	1.453	-6.800	1.491
	C ₁₈ H ₃₈	-6.754	1.078	-6.818	1.451	-6.788	1.490
Linoleico C18:2	C ₁₇ H ₃₆	-6.769	1.710	-6.834	1.453	-6.800	1.491
	C ₁₈ H ₃₈	-6.754	1.078	-6.818	1.451	-6.788	1.490

C_n:0 n=2, ...18, n=número de carbonos, 0=Sin doble enlace en su estructura

C18:1 ácido graso con 18 átomos de carbono y 1 doble enlace

C18:2 ácido graso con 18 átomos de carbono y 2 dobles enlaces

Las parafinas obtenidas muestran una energía HOMO de aproximadamente 7 eV y una energía LUMO de 1.5 eV. La diferencia de energía $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ o gap energético de acuerdo a la **Tabla 5.8** de los ácidos carboxílicos desde 4 a 18 átomos de carbono, basándose en la **Tabla 5.5**, se obtuvieron las diferencias de energía.

Estos valores indican una baja reactividad y por lo tanto una gran estabilidad de la parafinas, de acuerdo a lo descrito anteriormente. En este caso, el tamaño o longitud de la cadena alquílica no tiene mucha importancia, ya que desde el ácido butírico con C4 hasta el ácido linoleico con C18, la separación de energía $\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}$ no cambia, se mantiene ~ 5.5 eV.

Tabla 5. 8 Energía de separación $\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}$ de ácidos carboxílicos y ácidos grasos.

Método	BP	PW91	PBE + TS
Ácido	$\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	$\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	$\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)
Butanoico C4:0	5.397	5.400	5.392
Hexanoico C6:0	5.374	5.382	5.373
Octanoico C8:0	5.401	5.407	5.396
Decanoico C10:0	5.390	5.397	5.388
Dodecanoico C12:0	5.383	5.389	5.372
Tretadecanoico C14:0	5.363	5.389	5.362
Hexadecanoico C16:0	5.387	5.381	5.384
Octadecanoico C18:0	5.381	5.388	5.369
Oleico C18:1	4.621	4.582	4.573
Linoleico C18:2	4.663	4.519	4.582

Cn:0 n=2, ...18, n=número de carbonos, 0=Sin doble enlace en su estructura
 C18:1 ácido graso con 18 átomos de carbono y 1 doble enlace
 C18:2 ácido graso con 18 átomos de carbono y 2 dobles enlaces

La diferencia de energía para los intermediarios de las reacciones de DCx, DC e HDO, obteniéndose alcoholes y olefinas se muestran en la **Tabla 5.9**, donde se observa que todos estos intermediarios presentan una energía de separación HOMO-LUMO de ~ 5 eV. Esto indica que son poco reactivos, con lo que se favorece que se lleve a cabo las reacciones de HDO de los ácidos carboxílicos.

Tabla 5. 9 Energía de separación $\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}$ de los intermediarios involucrados en las reacciones de DCx, DC e HDO de los ácidos carboxílicos y grasos.

Método		BP	PW91	PBE+TS
Ácido	Intermediarios	$\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{eV})$	$\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{eV})$	$\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{eV})$
Butanoico C4:0	C ₃ H ₆	5.645	5.643	5.623
	C ₄ H ₉ OH	4.816	5.164	5.035
	C ₄ H ₈	5.608	5.608	5.593
Hexanoico C6:0	C ₅ H ₁₀	5.605	5.609	5.588
	C ₆ H ₁₃ OH	4.806	5.151	5.026
	C ₆ H ₁₂	5.587	5.597	5.582
Octanoico C8:0	C ₇ H ₁₄	5.396	5.588	5.359
	C ₈ H ₁₇ OH	4.797	5.144	5.019
	C ₈ H ₁₆	5.595	5.590	5.571
Decanoico C10:0	C ₉ H ₁₈	5.589	5.594	5.579
	C ₁₀ H ₂₁ OH	4.792	5.134	5.013
	C ₁₀ H ₂₀	5.382	5.371	5.350
Dodecanoico C12:0	C ₁₁ H ₂₂	5.405	5.391	5.380
	C ₁₂ H ₂₅ OH	4.787	5.129	5.007
	C ₁₂ H ₂₄	5.583	5.583	5.575
Tetradecanoico C14:0	C ₁₃ H ₂₆	5.589	5.589	5.577
	C ₁₄ H ₂₉ OH	4.788	5.128	5.007
	C ₁₄ H ₂₈	5.586	5.587	5.576
Hexadecanoico C16:0	C ₁₅ H ₃₀	5.585	5.585	5.580
	C ₁₆ H ₃₃ OH	4.902	5.235	5.135
	C ₁₆ H ₃₂	5.587	5.593	5.577
Octadecanoico C18:0	C ₁₈ H ₃₇ OH	5.589	5.592	5.580
	C ₁₇ H ₃₄	4.898	4.733	5.133
	C ₁₈ H ₃₆	5.592	5.590	5.578
Oleico C18:1	C ₁₈ H ₃₅ OH	5.589	5.592	5.139
	C ₁₇ H ₃₄	5.171	5.189	5.178
	C ₁₈ H ₃₄	5.384	5.399	5.388
	C ₁₇ H ₃₂	5.397	5.404	5.397
Linoleico C18:2	C ₁₈ H ₃₃ OH	4.960	4.948	5.178
	C ₁₇ H ₃₀	5.521	4.957	4.954
	C ₁₈ H ₃₂	3.744	3.697	3.685
	C ₁₇ H ₃₂	4.743	4.735	4.786

Cn: 0 n=2,...18, n=número de carbonos, 0=Sin doble enlace en su estructura
 C18:1 ácido graso con 18 átomos de carbono y 1 doble enlace
 C18:2 ácido graso con 18 átomos de carbono y 2 dobles enlaces

La energía de separación HOMO-LUMO obtenida por medio de los tres funcionales es similar para cada intermediario, teniendo la menor energía de separación la olefina C₁₈H₃₄ con un valor de 3.685 eV, mientras que la olefina C₃H₆ con 5.645 eV es la olefina con mayor gap electrónico de todos los intermediarios. La diferencia de energía para los intermediarios de las reacciones de DCx, DC e HDO, obteniéndose alcoholes y olefinas se muestran en la **Tabla 5.10**, donde se observa que todos estos intermediarios presentan una energía de separación HOMO-LUMO de ~ 5 eV, esto indica que son reactivos, lo cual es necesario para que se lleven a cabo las reacciones de la desoxigenación de los ácidos carboxílicos.

Tabla 5. 10 Energía de separación $\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}$ de las parafinas obtenidas en las reacciones de DCx, DC e HDO de los ácidos carboxílicos y grasos.

Método		BP	PW91	PBE + TS
Ácido	Parafina	$\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{eV})$	$\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{eV})$	$\Delta H_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{eV})$
Butanoico C4:0	C ₃ H ₈	5.778	6.049	5.955
	C ₄ H ₁₀	5.675	5.959	5.859
Hexanoico C6:0	C ₅ H ₁₂	5.660	5.609	5.856
	C ₆ H ₁₄	5.534	5.849	5.771
Octanoico C8:0	C ₇ H ₁₆	5.396	5.749	5.681
	C ₈ H ₁₈	5.355	5.678	5.598
Decanoico C10:0	C ₉ H ₂₀	5.317	5.641	5.565
	C ₁₀ H ₂₂	5.251	5.571	5.498
Dodecanoico C12:0	C ₁₁ H ₂₄	5.220	5.391	5.466
	C ₁₂ H ₂₆	5.171	5.490	5.421
Tetradecanoico C14:0	C ₁₃ H ₂₈	5.160	5.482	5.394

	$C_{14}H_{30}$	5.117	5.447	5.366
Hexadecanoico C16:0	$C_{15}H_{32}$	5.585	5.417	5.345
	$C_{16}H_{34}$	5.076	5.396	5.327
Octadecanoico C18:0	$C_{17}H_{36}$	5.059	5.382	5.309
	$C_{18}H_{38}$	5.676	5.367	5.298
Oleico C18:1	$C_{17}H_{36}$	5.059	5.381	5.309
	$C_{18}H_{38}$	5.676	5.366	5.299
Linoleico C18:2	$C_{17}H_{36}$	5.059	5.381	5.309
	$C_{18}H_{38}$	5.676	5.366	5.299

C_n:0 n=2, ...18, n=número de carbonos, 0=Sin doble enlace en su estructura
 C18:1 ácido graso con 18 átomos de carbono y 1 doble enlace
 C18:2 ácido graso con 18 átomos de carbono y 2 dobles enlaces

5.3 Forma de los orbitales moleculares HOMO y LUMO con el funcional BP para las parafinas obtenidas a partir de la HDO

La forma de los orbitales moleculares HOMO y LUMO para las parafinas obtenidas a partir de las reacciones de HDO, en términos generales son muy parecidas para todos los funcionales considerados en este trabajo. A continuación, solo se muestra los HOMO y LUMO obtenidos con el funcional BP. La **Figura 5.2**, muestra la forma de los OM HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas del ácido butírico.

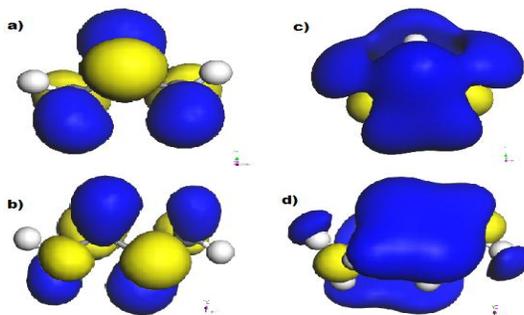


Figura 5. 2 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido butírico: **a)** y **b)** Orbitales HOMO para las parafinas C_3H_8 y C_4H_{10} ; **c)** y **d)** Orbitales LUMO para las parafinas C_3H_8 y C_4H_{10} .

En la **Figura 5.2** se observa que el orbital HOMO está deslocalizado en los átomos de C de la cadena alquílica de la parafina C_3H_8 y C_4H_{10} , respectivamente; mientras que el orbital LUMO se encuentra deslocalizado a través de toda la cadena alquílica, considerando átomos y enlaces saturados, con una hibridación sp^3 . Es decir, la contribución de los orbitales atómicos s y p es muy alta o son los que más contribuyen en la formación de las parafinas.

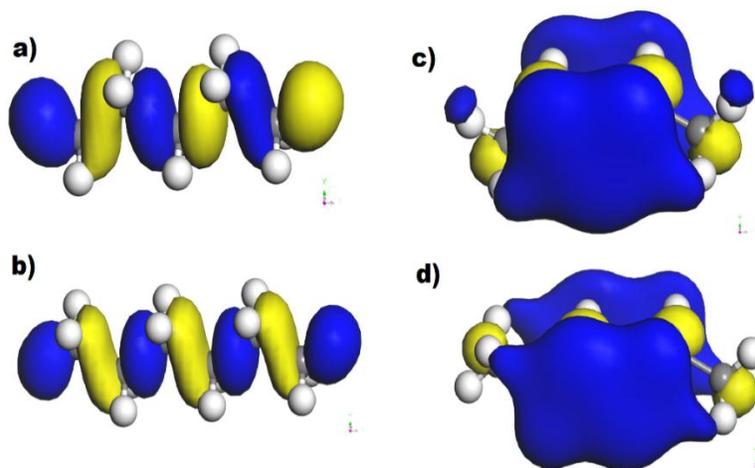


Figura 5.3 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido caproico: **a)** y **b)** Orbitales HOMO para las parafinas C_5H_{12} y C_6H_{14} ; **c)** y **d)** Orbitales LUMO para las parafinas C_5H_{12} y C_6H_{14} .

En la **Figura 5.3** se observa que el orbital HOMO esta deslocalizado en los átomos de carbono de la cadena alquílica de la parafina C_5H_{12} y C_6H_{14} , respectivamente; mientras que el orbital LUMO se encuentra deslocalizado a través de toda la cadena alquílica, considerando átomos y enlaces saturados, con una hibridación sp^3 . Es decir, la contribución de los orbitales atómicos s y p es muy alta o son los que más contribuyen en la formación de las parafinas.

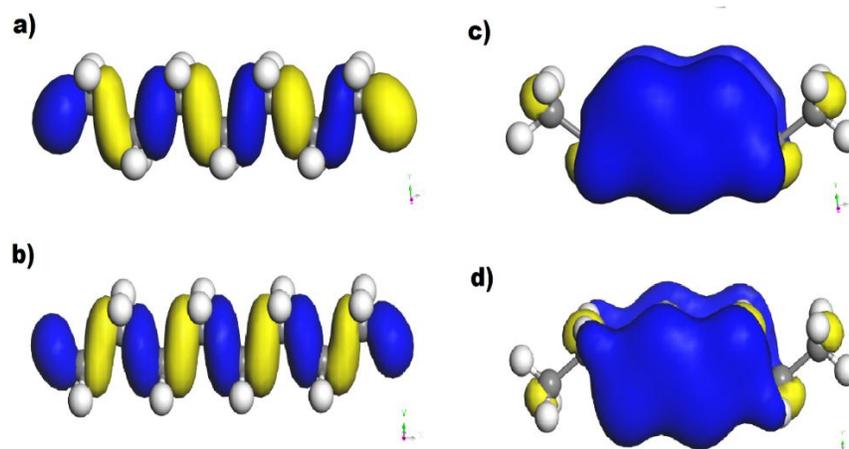


Figura 5. 4 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido caprílico: **a)** y **b)** Orbitales HOMO para las parafinas C_7H_{16} y C_8H_{18} ; **c)** y **d)** Orbitales LUMO para las parafinas C_7H_{16} y C_8H_{18} .

En la **Figura 5.4** se observa que el orbital HOMO está deslocalizado en los átomos de carbono de la cadena alquílica de la parafina C_7H_{16} y C_8H_{18} , respectivamente; mientras que el orbital LUMO se encuentra deslocalizado a través de toda la cadena alquílica en la parte central de la parafina, considerando átomos y enlaces saturados, con una hibridación sp^3 , pero la deslocalización del orbital molecular LUMO en la parte final en los grupos $-CH_3$ de la parafina disminuye considerablemente, esto indica que la reactividad se localiza de manera importante en la parte central de la cadena alquílica. Es decir, la contribución de los orbitales atómicos s y p es muy alta o son los que más contribuyen en la formación de las parafinas, solo en la parte central de la parafina.

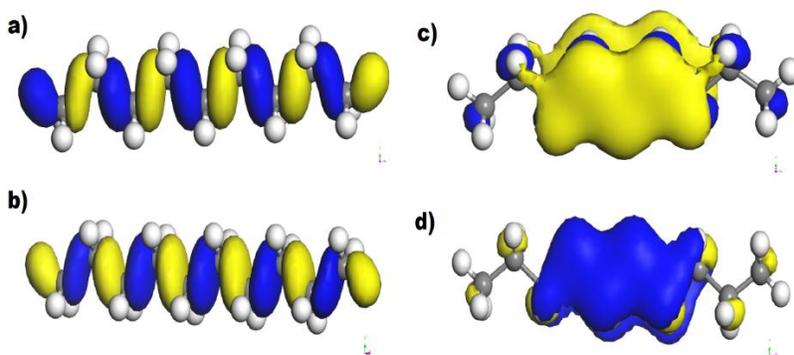


Figura 5. 5 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido caprico: **a)** y **b)** Orbitales HOMO para las parafinas C_9H_{20} y $C_{10}H_{22}$; **c)** y **d)** Orbitales LUMO para las parafinas C_9H_{20} y $C_{10}H_{22}$.

En la **Figura 5.5** se observa que el orbital HOMO está deslocalizado en los átomos de carbono de la cadena alquílica de la parafina C_9H_{20} y $C_{10}H_{22}$, respectivamente; mientras que el orbital LUMO se encuentra deslocalizado a través de toda la cadena alquílica en la parte central de la parafina, considerando átomos y enlaces saturados, con una hibridación sp^3 , pero la deslocalización del orbital molecular LUMO en la parte final en los grupos $-CH_3$ de la parafina disminuye considerablemente, esto indica que la reactividad se localiza de manera importante en la parte central de la cadena alquílica. Es decir, la contribución de los orbitales atómicos s y p es muy alta o son los que más contribuyen en la formación de las parafinas, solo en la parte central de la parafina.

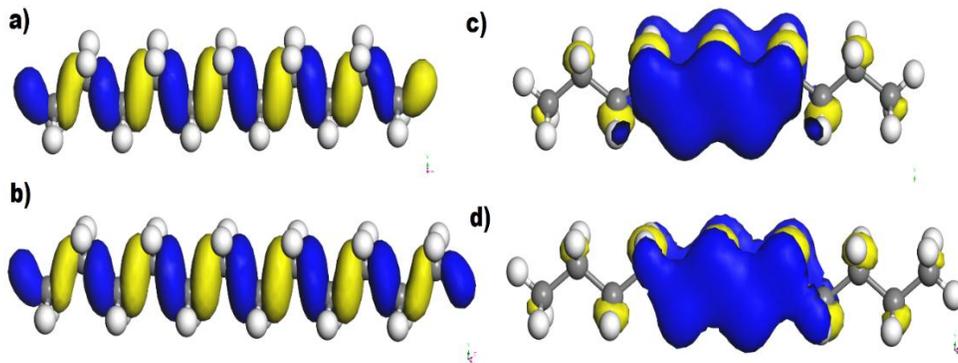


Figura 5. 6 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido láurico: **a)** y **b)** Orbitales HOMO para las parafinas $C_{11}H_{24}$ y $C_{12}H_{26}$; **c)** y **d)** Orbitales LUMO para las parafinas $C_{11}H_{24}$ y $C_{12}H_{26}$.

En la **Figura 5.6** se observa que el orbital HOMO está deslocalizado en los átomos de carbono de la cadena alquílica de la parafina $C_{11}H_{24}$ y $C_{12}H_{26}$, respectivamente; mientras que el orbital LUMO se encuentra deslocalizado a través de toda la cadena alquílica en la parte central de la parafina, considerando átomos y enlaces saturados, con una hibridación sp^3 , pero la deslocalización del orbital molecular LUMO en la parte final en el grupo $CH_2-CH_2-CH_3$ de la parafina disminuye considerablemente, esto indica que la reactividad se localiza de manera importante en la parte central de la cadena alquílica. Es decir, la contribución de los orbitales atómicos s y p es muy alta o son los que más contribuyen en la formación de las parafinas, solo en la parte central de la parafina.

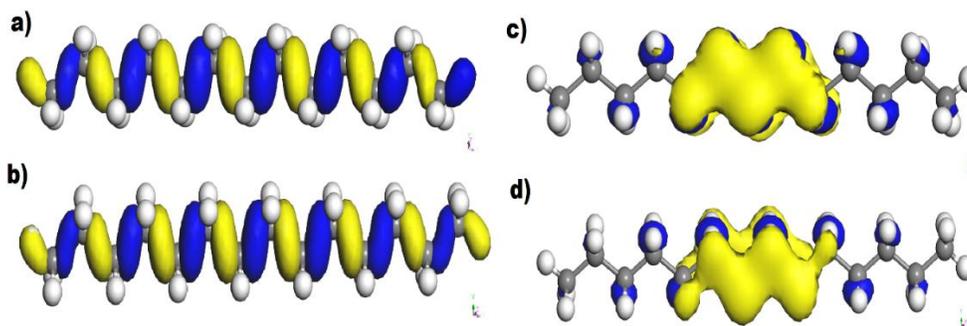


Figura 5. 7 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido mirístico: **a)** y **b)** Orbitales HOMO para las parafinas $C_{13}H_{28}$ y $C_{14}H_{30}$; **c)** y **d)** Orbitales LUMO para las parafinas $C_{13}H_{28}$ y $C_{14}H_{30}$.

En la **Figura 5.7** se observa que el orbital HOMO está deslocalizado en los átomos de carbono de la cadena alquílica de la parafina $C_{13}H_{28}$ y $C_{14}H_{30}$, respectivamente; mientras que el orbital LUMO se encuentra deslocalizado a través de toda la cadena alquílica en la parte central de la parafina, considerando átomos y enlaces saturados, con una hibridación sp^3 , pero la deslocalización del orbital molecular LUMO en la parte final en el grupo $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ de la parafina disminuye considerablemente, esto indica que la reactividad se localiza de manera importante en la parte central de la cadena alquílica. Es decir, la contribución de los orbitales atómicos s y p es muy alta o son los que más contribuyen en la formación de las parafinas, solo en la parte central de la parafina.

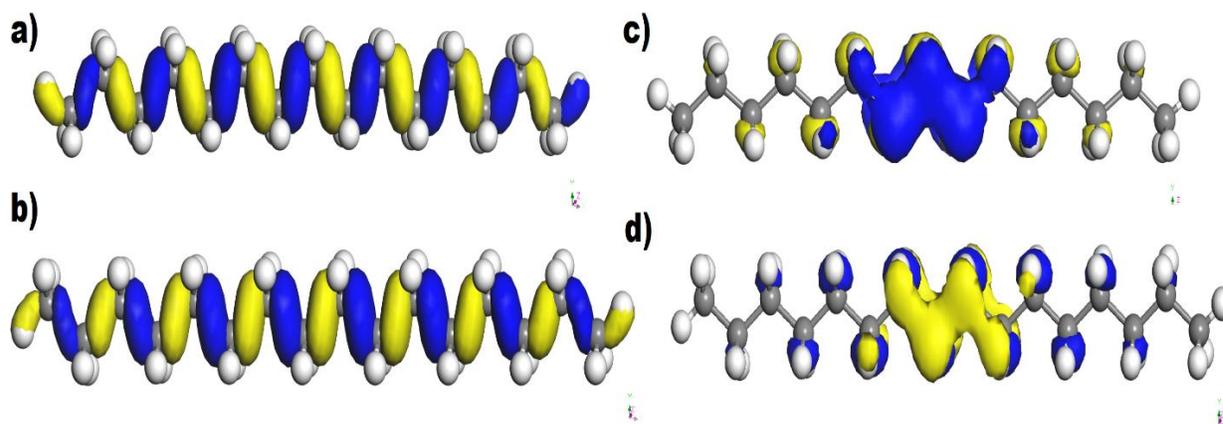


Figura 5. 8 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido palmítico: **a)** y **b)** Orbitales HOMO para las parafinas $C_{15}H_{32}$ y $C_{16}H_{34}$; **c)** y **d)** Orbitales LUMO para las parafinas $C_{15}H_{32}$ y $C_{16}H_{34}$.

En la **Figura 5.8** se observa que el orbital HOMO está deslocalizado en los átomos de carbono de la cadena alquílica de la parafina $C_{15}H_{32}$ y $C_{16}H_{34}$, respectivamente; mientras que el orbital LUMO se encuentra deslocalizado a través de toda la cadena alquílica en la parte central de la parafina, considerando átomos y enlaces saturados, con una hibridación sp^3 , pero la deslocalización del orbital molecular LUMO en la parte final en el grupo $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ de la parafina disminuye considerablemente, esto indica que la reactividad se localiza de manera importante en la parte central de la cadena alquílica. Es decir, la contribución de los orbitales atómicos s y p es muy alta o son los que más contribuyen en la formación de las parafinas, solo en la parte central de la parafina.

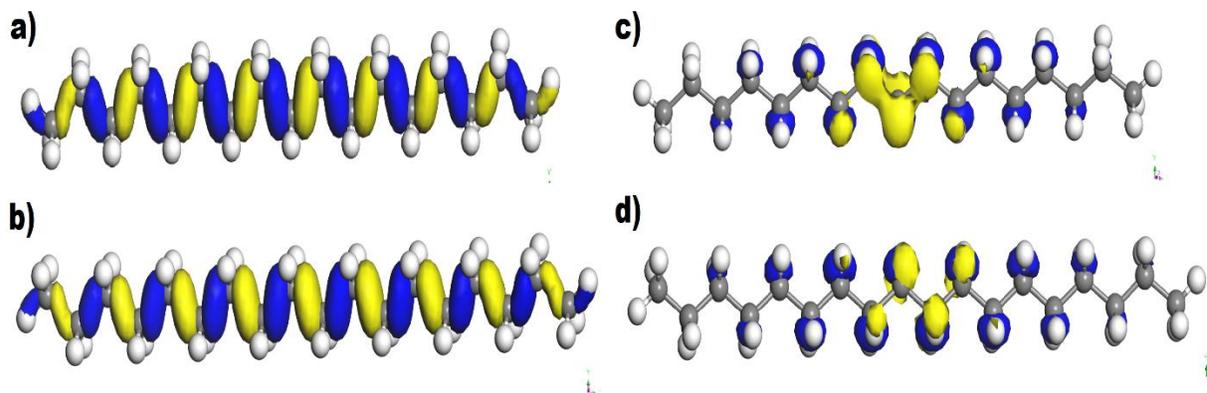


Figura 5. 9 Formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido esteárico: **a)** y **b)** Orbitales HOMO para las parafinas $C_{17}H_{36}$ y $C_{18}H_{38}$; **c)** y **d)** Orbitales LUMO para las parafinas $C_{17}H_{36}$ y $C_{18}H_{38}$.

En la **Figura 5.9** se observa que el orbital HOMO está deslocalizado en los átomos de carbono de la cadena alquílica de la parafina $C_{17}H_{36}$ y $C_{18}H_{38}$, respectivamente; mientras que el orbital LUMO se encuentra deslocalizado a través de toda la cadena alquílica en la parte central de la parafina, considerando átomos y enlaces saturados, con una hibridación sp^3 , pero la deslocalización del orbital molecular LUMO en la parte final en el grupo $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ de la parafina disminuye considerablemente, esto indica que la reactividad se localiza de manera importante en la parte central de la cadena alquílica. Es decir, la contribución de los orbitales atómicos s y p es muy alta o son los que más contribuyen en la formación de las parafinas, solo en la parte central de la parafina.

Las formas de los orbitales HOMO y LUMO de las parafinas obtenidas en la HDO del ácido oleico y linoleico no se muestran debido a que son muy parecidas a las obtenidas para el ácido esteárico; $C_{17}H_{36}$ y $C_{18}H_{38}$.

Como puede observarse en la discusión anterior, a medida que crece la cadena alquílica, el orbital HOMO se mantiene deslocalizado sobre todos los átomos de carbono, mientras que el orbital LUMO se localiza principalmente en la parte central de la cadena, lo cual indica que su reactividad aumenta y puede formar o romper enlaces en la parte central de la molécula.

5.4 Energías de reacción de las parafinas obtenidas de las reacciones de DCx, DC e HDO de los ácidos carboxílicos y ácidos grasos

Con los resultados de optimización de geometría con los diferentes funcionales de los ácidos carboxílicos y de los ácidos grasos, así como de los intermediarios de reacción de: a) DCx, b) DC, c) HDO para la obtención de n-parafinas, los resultados obtenidos muestran que las parafinas obtenidas se alcanzan con una energía de reacción muy exotérmica, como se muestra en la **Tabla 5.11**

En la **Tabla 5.11**, se observa que todas las energías de reacción son favorecidas termodinámicamente, ya que son muy exotérmicas. Esto indica que el proceso de reacción de los ácidos carboxílicos y los ácidos grasos estudiados, mediante las reacciones de HDO y DCx son reacciones exotérmicas $\Delta E = (-)$, mientras que la reacción de DC es endotérmica $\Delta E = (+)$.

Tabla 5. 11 Diferencia de energías de reacción de ácidos grasos obtenidas con los tres funcionales BP, PW91 y PBE + TS.

Ácido graso	Método		BP	PW91	PBE+TS
	Producto Parafina	Tipo de Reacción	$\Delta E_{\text{Reacción}}$ kcal/mol	$\Delta E_{\text{Reacción}}$ kcal/mol	$\Delta E_{\text{Reacción}}$ kcal/mol
Butírico	C ₃ H ₈	DCx	-10.17	-5.80	-5.56
	C ₃ H ₈	DC	8.98	13.52	14.06
	C ₄ H ₁₀	HDO	-40.36	-42.15	-41.94
Caproico	C ₅ H ₁₂	DCx	-10.41	-6.07	-5.70
	C ₅ H ₁₂	DC	8.73	13.25	13.92
	C ₆ H ₁₄	HDO	-40.52	-42.36	-42.06
Caprilico	C ₇ H ₁₆	DCx	-10.23	-5.76	-5.63
	C ₇ H ₁₆	DC	8.920	13.56	13.98
	C ₈ H ₁₈	HDO	-40.24	-42.08	-41.93
Cáprico	C ₉ H ₂₀	DCx	-10.44	-6.08	-5.69
	C ₉ H ₂₀	DC	8.71	13.23	13.92
	C ₁₀ H ₂₂	HDO	-40.38	-42.25	-42.00
Láurico	C ₁₁ H ₂₄	DCx	-10.56	-6.21	-5.88
	C ₁₁ H ₂₄	DC	8.59	13.10	13.73
	C ₁₂ H ₂₆	HDO	-40.59	-42.43	-42.22
Mirístico	C ₁₃ H ₂₈	DCx	-10.56	-6.21	-5.64
	C ₁₃ H ₂₈	DC	8.60	13.11	13.98
	C ₁₄ H ₃₀	HDO	-40.45	-42.31	-42.10
Palmítico	C ₁₅ H ₃₂	DCx	-10.36	-6.05	-5.55
	C ₁₅ H ₃₂	DC	8.79	13.26	14.07
	C ₁₆ H ₃₄	HDO	-40.46	-42.35	-41.98
Esteárico	C ₁₇ H ₃₆	DCx	-10.42	-6.07	-5.78
	C ₁₇ H ₃₆	DC	8.72	13.24	13.84
	C ₁₈ H ₃₈	HDO	-40.59	-42.42	-42.25
Oleico	C ₁₇ H ₃₆	DCx	-46.18	69.50	-44.82
	C ₁₇ H ₃₆	DC	-27.03	88.81	-25.20
	C ₁₈ H ₃₈	HDO	-76.35	33.16	-81.27
Linoleico	C ₁₇ H ₃₆	DCx	-71.23	22.40	-83.50
	C ₁₇ H ₃₆	DC	-52.07	41.71	-63.89
	C ₁₈ H ₃₈	HDO	-101.40	-13.94	-119.90

A continuación se muestra las energías de reacción para la obtención de las parafinas a partir del ácido carboxílico o graso. Así, la **Figura 5.10** muestra las estructuras optimizadas en la reacción de DCx, DC e HDO del ácido butírico. Para fines prácticos sólo mostraremos las estructuras optimizadas de los ácidos carboxílicos de 4 a 18 átomos de carbono para el funcional BP/DNP, para entender el proceso de formación de un producto parafínico a diésel verde, así como las parafinas obtenidas de cada ácido carboxílico estudiado. La DCx del ácido butírico nos permite obtener la parafina n-C₃H₈ con una energía de -10.17 kcal/mol, **Figura 5.10a** A partir de la reacción de DC se obtiene la olefina C₃H₆, mientras que de la hidrogenación se obtiene la parafina n-C₃H₈ con una energía de 8.98 kcal/mol, **Figura 5.10b** y finalmente de la hidrogenación de esta olefina se obtiene la parafina n-C₄H₁₀ con una energía de - 40.36 kcal/mol, **Figura 5.10c**

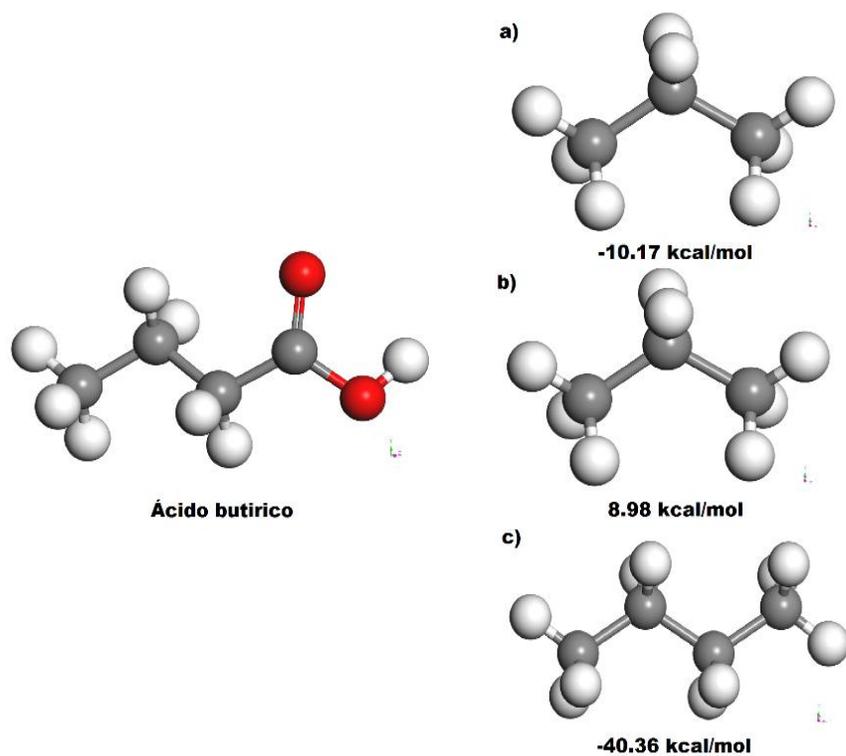


Figura 5. 10 Formación de: **a)** Parafina n-C₃H₈; **b)** Parafina n-C₃H₈, antes se forma la olefina n-C₃H₆; **c)** Parafina n-C₄H₁₀; antes se forma el alcohol n-C₄H₉OH y la olefina n-C₄H₈.

La **Figura 5.11**, muestra la formación de la parafina $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ se alcanza a una energía de -10.41 kcal/mol (Figura 5.11a), en la reacción de DCx directa o eliminación directa de CO_2 del ácido capríco. La formación de la parafina $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ se alcanza a una energía de 8.73 kcal/mol, **Figura 5.11b**, después de la reacción de DC o eliminación de CO y H_2O se forma la olefina C_5H_{10} y la hidrogenación de esta olefina genera la parafina $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$. En la reacción de HDO, la hidrogenación del ácido capríco, forma el alcohol $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$, la deshidratación de esta especie forma la olefina C_6H_{12} y la hidrogenación de esta especie forma finalmente la parafina $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ a -40.52 kcal/mol, **Figura 5.11c** para fines prácticos, las estructuras optimizadas de la formación de la olefina C_5H_{10} , el alcohol $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ y la olefina C_6H_{12} no se presentan.

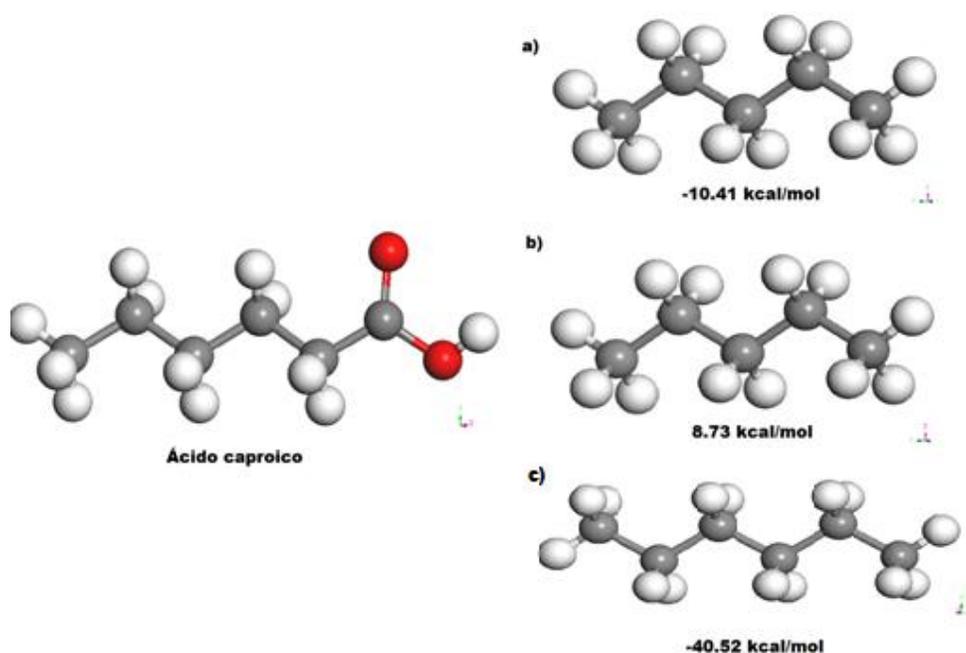


Figura 5. 11 Formación de: **a)** Parafina $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$; **b)** Parafina $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, antes se forma la olefina $n\text{-C}_5\text{H}_{10}$; **c)** Parafina $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$; antes se forma el alcohol $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ y la olefina $n\text{-C}_6\text{H}_{12}$.

La **Figura 5.12**, muestra la formación de la parafina $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ se alcanza a una energía de -10.23 kcal/mol, **Figura 5.12a**, en la descarboxilación directa, o eliminación directa de CO_2 del ácido caprílico. La formación de la parafina $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ se alcanza a una energía de 8.92 kcal/mol, **Figura 5.12b**, después de la DC, eliminación de CO y H_2O se forma la olefina C_7H_{14} y la hidrogenación de esta olefina genera la parafina $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$. En la reacción de HDO, la hidrogenación del ácido caprílico, forma el alcohol $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$, la deshidratación de esta especie forma la olefina C_8H_{16} y la hidrogenación de esta especie forma finalmente la parafina $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ a -40.24 kcal/mol, **Figura 5.12c** Para fines prácticos, las estructuras optimizadas de la formación de la olefina C_7H_{14} , el alcohol $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ y la olefina C_8H_{16} no se presentan.

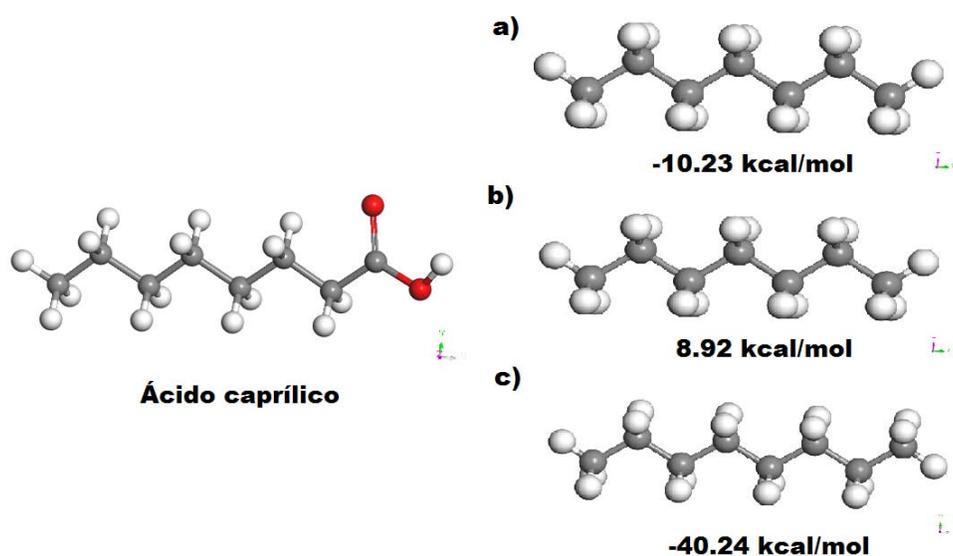


Figura 5. 12 Formación de: **a)** Parafina $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$; **b)** Parafina $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, antes se forma la olefina $n\text{-C}_7\text{H}_{14}$; **c)** Parafina $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$; antes se forma el alcohol $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ y la olefina $n\text{-C}_8\text{H}_{16}$.

La **Figura 5.13**, muestra la formación de la parafina $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$ se alcanza a una energía de -10.44 kcal/mol, **Figura 5.13a**, en la DCx directa o eliminación directa de CO_2 del ácido cáprico. La formación de la parafina $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$ se alcanza a una energía de 8.71 kcal/mol, **Figura 5.13b**, después de la DC, eliminación de CO y H_2O se forma la olefina C_9H_{18} y la hidrogenación de esta olefina genera la parafina $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$. En la reacción de HDO, la hidrogenación del ácido caprico, forma el alcohol $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$, la deshidratación de esta especie forma la olefina $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ y la hidrogenación de esta especie forma finalmente la parafina $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ a -40.38 kcal/mol, **Figura 5.13c** Para fines prácticos, las estructuras optimizadas de la formación de la olefina C_9H_{18} , el alcohol $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ y la olefina $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ no se presentan.

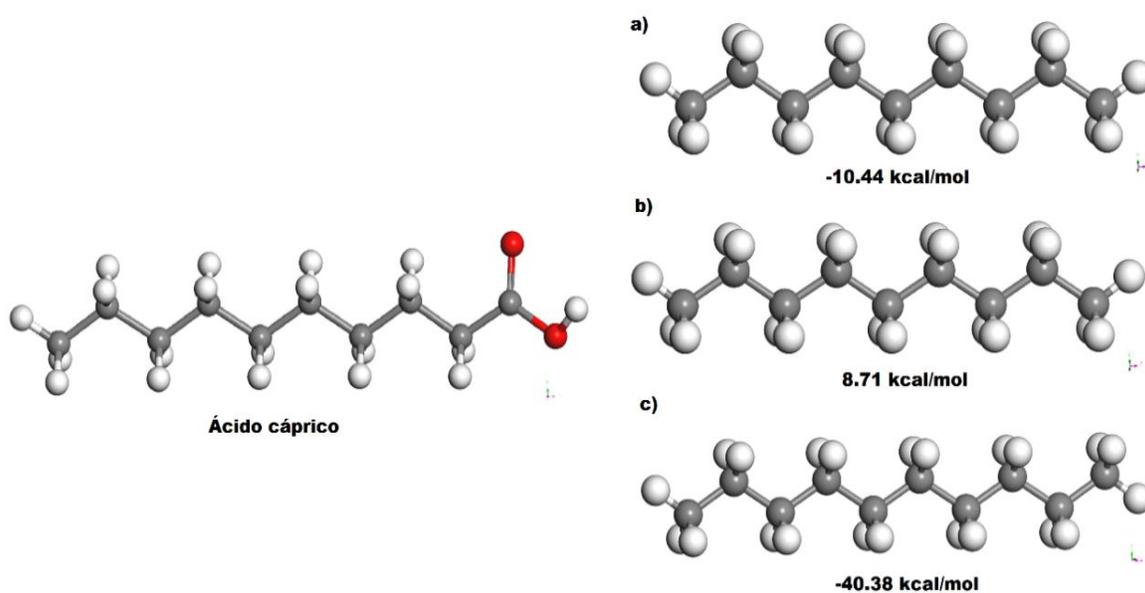


Figura 5. 13 Formación de: **a)** Parafina $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$; **b)** Parafina $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$, antes se forma la olefina $n\text{-C}_9\text{H}_{18}$; **c)** Parafina $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$; antes se forma el alcohol $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ y la olefina $n\text{-C}_{10}\text{H}_{20}$.

La **Figura 5.14**, muestra la formación de la parafina $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$ se alcanza a una energía de -10.56 kcal/mol, **Figura 5.14a**, en la DCx directa o eliminación directa de CO_2 del ácido láurico. La formación de la parafina $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$ se alcanza a una energía de 8.59 kcal/mol, **Figura 5.14b**, después de la DC, eliminación de CO y H_2O se forma la olefina $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ y la hidrogenación de esta olefina genera la parafina $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$. En la reacción de HDO, la hidrogenación del ácido láurico forma el alcohol $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$, la deshidratación de esta especie forma la olefina $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ y la hidrogenación de esta especie forma finalmente la parafina $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ a -40.59 kcal/mol, **Figura 5.14c** para fines prácticos, las estructuras optimizadas de la formación de la olefina $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$, el alcohol $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ y la olefina $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ no se presentan.

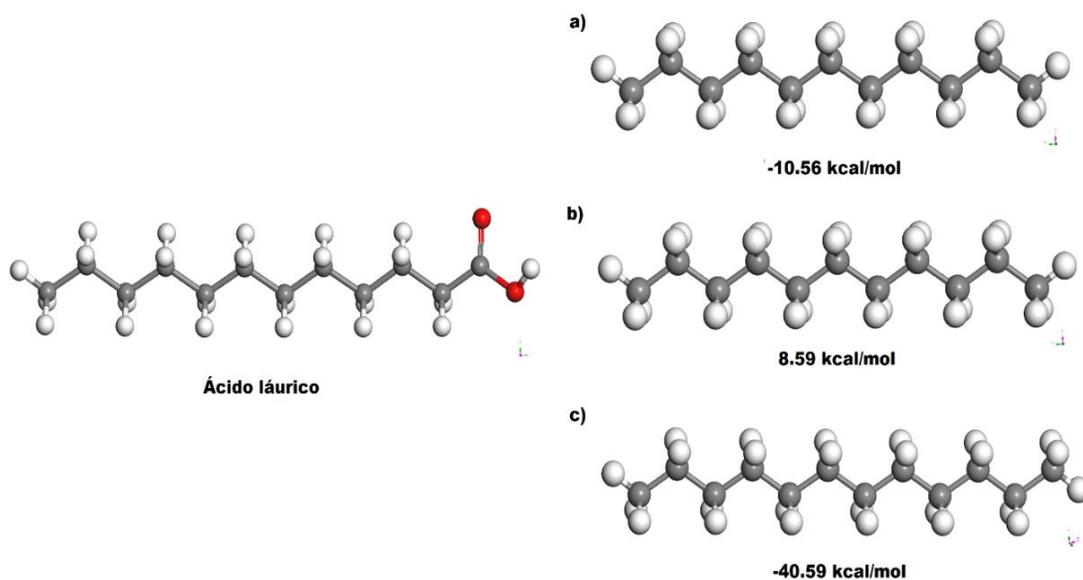


Figura 5. 14 Formación de: **a)** Parafina $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$; **b)** Parafina $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$, antes se forma la olefina $n\text{-C}_{11}\text{H}_{22}$; **c)** Parafina $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$; antes se forma el alcohol $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ y la olefina $n\text{-C}_{12}\text{H}_{24}$.

La **Figura 5.15**, muestra la formación de la parafina $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$ se alcanza a una energía de -10.56 kcal/mol, **Figura 5.15a**, en la DCx directa, o eliminación directa de CO_2 del ácido mirístico. La formación de la parafina $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$ se alcanza a una energía de 8.60 kcal/mol, **Figura 5.15b**, después de la DC, eliminación de CO y H_2O se forma la olefina $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ y la hidrogenación de esta olefina genera la parafina $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$.

En la reacción de HDO, la hidrogenación del ácido mirístico, forma el alcohol $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$, la deshidratación de esta especie forma la olefina $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$ y la hidrogenación de esta especie forma finalmente la parafina $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ a -40.45 kcal/mol, **Figura 5.15c** Para fines prácticos, las estructuras optimizadas de la formación de la olefina $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$, el alcohol $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$ y la olefina $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$ no se presentan.

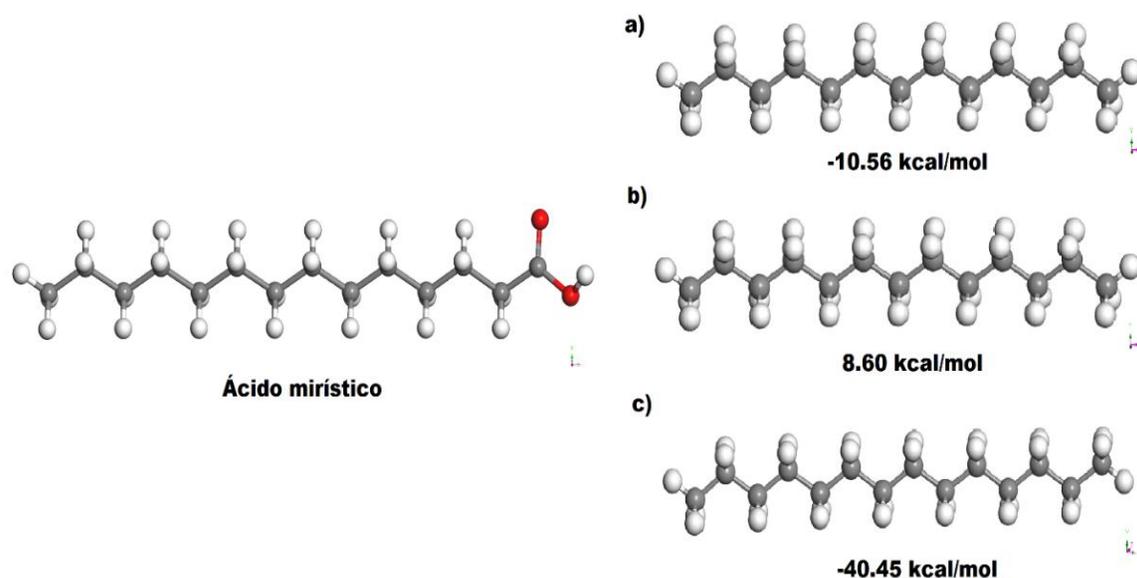


Figura 5. 15 Formación de: **a)** Parafina $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$; **b)** Parafina $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$, antes se forma la olefina $n\text{-C}_{13}\text{H}_{26}$; **c)** Parafina $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$; antes se forma el alcohol $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$ y la olefina $n\text{-C}_{14}\text{H}_{28}$.

La **Figura 5.16**, muestra la formación de la parafina $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ se alcanza a una energía de -10.36 kcal/mol, **Figura 5.16a**, en la DCx directa, o eliminación directa de CO_2 del ácido palmítico. La formación de la parafina $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ se alcanza a una energía de 8.79 kcal/mol, **Figura 5.16b**, después de la DC, eliminación de CO y H_2O se forma la olefina $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$ y la hidrogenación de esta olefina genera la parafina $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$.

En la reacción de HDO, la hidrogenación del ácido palmítico forma el alcohol $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, la deshidratación de esta especie forma la olefina $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ y la hidrogenación de esta especie forma finalmente la parafina $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ a -40.46 kcal/mol, **Figura 5.16c** para fines prácticos, las estructuras optimizadas de la formación de la olefina $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$, el alcohol $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ y la olefina $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ no se presentan.

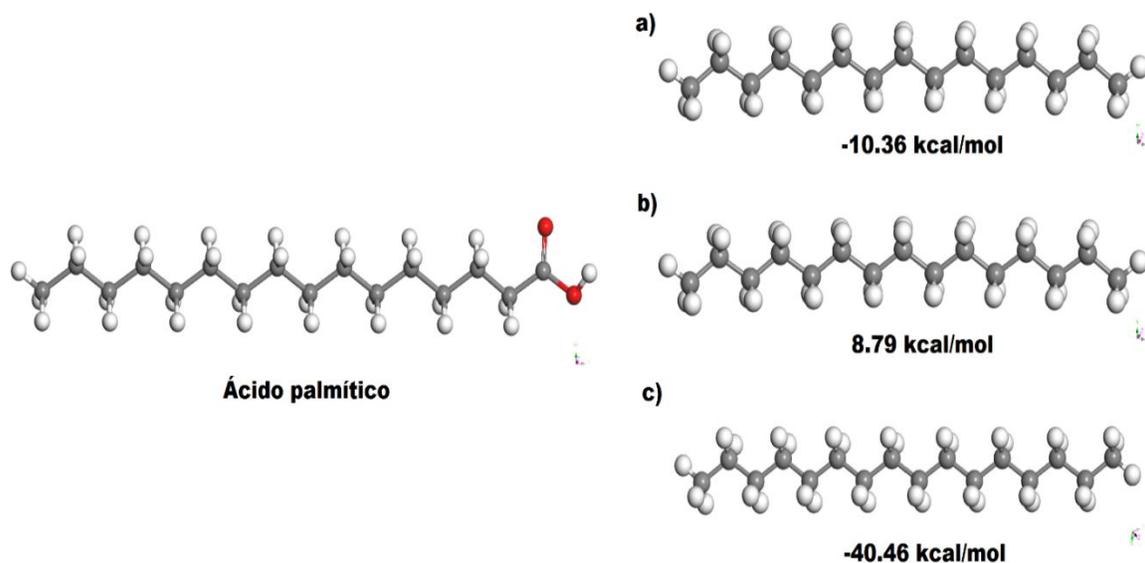


Figura 5. 16 Formación de: **a)** Parafina $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$; **b)** Parafina $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, antes se forma la olefina $n\text{-C}_{15}\text{H}_{30}$; **c)** Parafina $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$; antes se forma el alcohol $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ y la olefina $n\text{-C}_{16}\text{H}_{32}$.

La **Figura 5.17**, muestra la formación de la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ se alcanza a una energía de -10.42 kcal/mol, **Figura 5.17a**, en la DCx directa, o eliminación directa de CO_2 del ácido esteárico. La formación de la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ se alcanza a una energía de 8.73 kcal/mol, **Figura 5.17b**, después de la DC, eliminación de CO y H_2O se forma la olefina $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ y la hidrogenación de esta olefina genera la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$.

En la reacción de HDO, la hidrogenación del ácido esteárico forma el alcohol $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$, la deshidratación de esta especie forma la olefina $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ y la hidrogenación de esta especie forma finalmente la parafina $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ a -40.59 kcal/mol, **Figura 5.17c** para fines prácticos, las estructuras optimizadas de la formación de la olefina $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$, el alcohol $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ y la olefina $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ no se presentan.

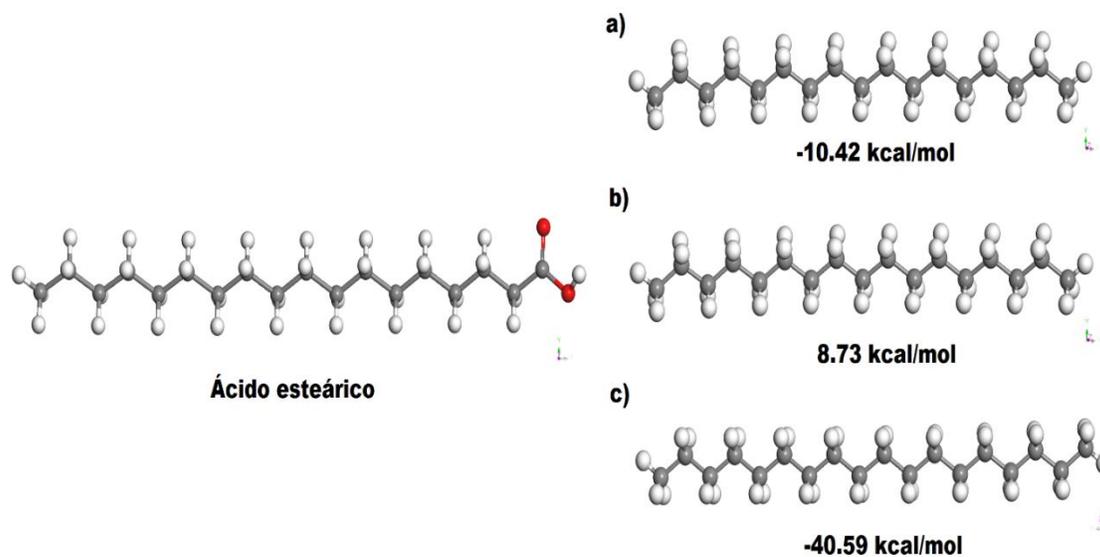


Figura 5. 17 Formación de: **a)** Parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$; **b)** Parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$, antes se forma la olefina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{34}$; **c)** Parafina $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$; antes se forma el alcohol $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ y la olefina $n\text{-C}_{18}\text{H}_{36}$.

Para los ácidos grasos insaturados, la **Figura 5.18**, muestra la formación de la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ se alcanza a una energía de -46.18 kcal/mol, **Figura 5.18a**, después de la DCx o eliminación de CO_2 del ácido oleico, antes de la formación de la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ se forma la olefina $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ y la hidrogenación de esta especie genera la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$. La formación de la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ también se alcanza a una energía de -27.03 kcal/mol, **Figura 5.18b**, después de la DC, eliminación de CO y H_2O del ácido oleico para formar la olefina $\text{C}_{17}\text{H}_{32}$ y la hidrogenación de esta especie genera la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$. En la reacción de HDO, la hidrogenación del ácido oleico genera el alcohol $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OH}$ y la deshidratación de esta especie nos permite obtener la olefina $\text{C}_{18}\text{H}_{34}$, que al hidrogenarse se obtiene como producto final la parafina $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ con una energía de -76.35 kcal/mol, **Figura 5.18c** Para fines prácticos, las estructuras optimizadas de la formación de la olefina $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$, la olefina $\text{C}_{17}\text{H}_{32}$, el alcohol $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OH}$ y la olefina $\text{C}_{18}\text{H}_{34}$ no se presentan.

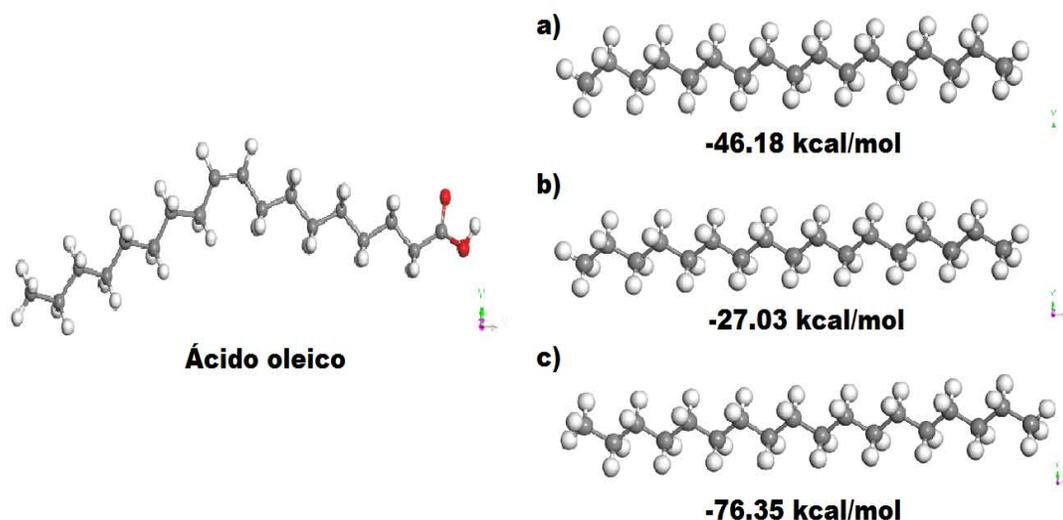


Figura 5. 18 Formación de: **a)** parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$, antes se forma la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{34}$; **b)** parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$, antes se forma la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{32}$; **c)** parafina $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$, antes se forma el alcohol $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OH}$ y la parafina $n\text{-C}_{18}\text{H}_{34}$, a partir de ácido oleico.

La **Figura 5.19a**, muestra la formación de la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ se alcanza a una energía de -80.39 kcal/mol después de la DCx o eliminación de CO_2 del ácido linoleico, antes de la formación de esta parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ se obtiene la olefina $\text{C}_{17}\text{H}_{32}$ y la hidrogenación de esta especie genera la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$.

La formación de la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ también se alcanza a una energía de -61.24 kcal/mol, **Figura 5.19b**, después de la DC, eliminación de CO y H_2O del ácido linoleico, se forma la olefina $\text{C}_{17}\text{H}_{30}$ y la hidrogenación de esta especie genera la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$.

En la reacción de HDO, la hidrogenación del ácido linoleico genera el alcohol $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{OH}$ y la deshidratación de esta especie nos permite obtener la olefina $\text{C}_{18}\text{H}_{32}$, que al hidrogenarse se obtiene como producto final la parafina $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ con una energía de -110.56 kcal/mol, **Figura 5.19c**.

Para fines prácticos, las estructuras optimizadas de la formación de la olefina $\text{C}_{17}\text{H}_{32}$, la olefina $\text{C}_{17}\text{H}_{30}$, el alcohol $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{OH}$ y la olefina $\text{C}_{18}\text{H}_{32}$ no se presentan.

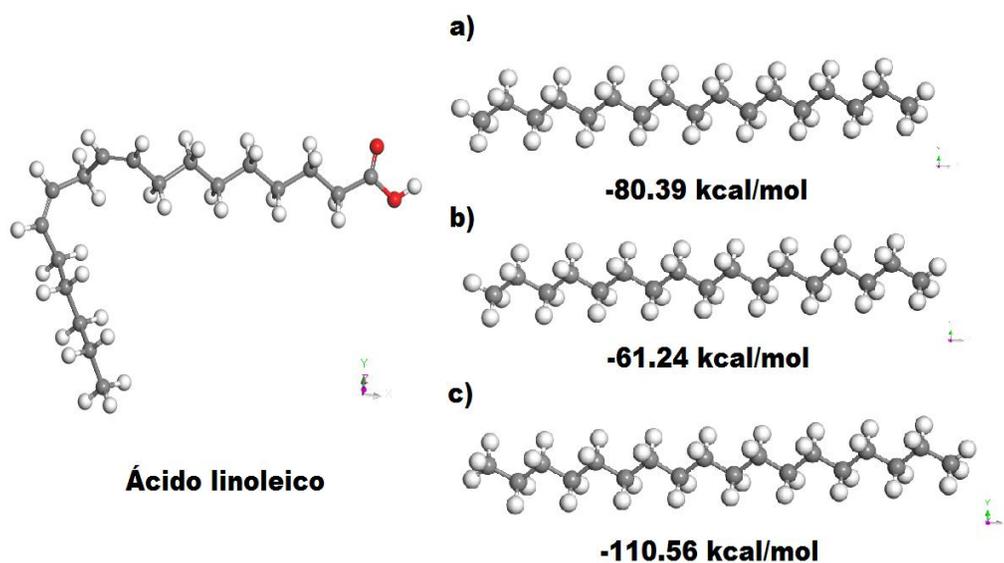


Figura 5. 19 Formación de: **a)** parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$, antes se forma $n\text{-C}_{17}\text{H}_{32}$; **b)** parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$, antes se forma la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{30}$; **c)** parafina $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$, antes se forma el alcohol $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{OH}$ y la parafina $\text{C}_{18}\text{H}_{32}$, a partir de ácido linoleico

Como se puede observar en la **Figura 5.17**, **Figura 5.18** y la **Figura 5.19**, la parafina $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$, se puede obtener a partir del ácido esteárico, oleico y linoleico. La formación de la parafina $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$, a partir de del ácido esteárico se alcanza a 40.59 kcal/mol, con la formación de una parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ con energía endotérmica de 8.73 kcal/mol, esto guarda un comportamiento similar con los demás ácidos carboxílicos grasos saturados, mientras que con los ácidos grasos insaturados, con un enlace -C=C- o con dos enlaces dobles -C=C- , a la formación de la parafina $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$, con el ácido oleico se alcanza a formar con una energía exotérmica de -27.03 kcal/mol y con el ácido linoleico la formación de una parafina $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ se alcanza con una energía más exotérmica de -110.56 kcal/mol. Esto tal vez se debe a que antes de formarse las parafinas $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ y $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ se deben saturar o hidrogenar los dobles enlaces -C=C- presentes en los ácidos oleico y linoleico.

5.5 Análisis poblacional de los ácidos carboxílicos y ácidos grasos

El análisis de población de Mulliken para los átomos de carbono C1 en donde es unido el O del grupo carbonilo, el grupo -OH y el H del grupo OH, el átomo C2 o C_α donde empieza la cadena alquílica casi no varía en todos los ácidos carboxílicos y ácidos grasos estudiados con diferentes funcionales de la densidad. Para la discusión de los resultados en este trabajo de tesis, sobre el análisis de población de Mulliken, solo se consideran algunos ácidos estudiados, entre ellos, el ácido butírico o butanoico $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, el cual es un ácido carboxílico de cadena abierta y lineal con cuatro átomos de C, dos átomos de O y ocho átomos de H; el ácido hexadecanoico $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, el cual es un ácido graso saturado de cadena abierta y lineal, formado por dieciséis átomos de C, dos átomos de O treinta y dos átomos de H; el ácido linoleico o ácido cis, cis-9,12- Octadecadienoico $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, el cual es un ácido graso esencial y forma parte de la serie de ácidos omega 6, (ω -6).

El ω -6 es un ácido de cadena no lineal, debido a la presencia de dos dobles enlaces en su estructura, entre los átomos de carbono, doble enlace en C9=C10 y doble enlace en C12=C13. Para el análisis y discusión de cargas por Mulliken de los ácidos carboxílicos y ácidos grasos se considera la numeración de los átomos de acuerdo a la **Figura 2.2** y la **Figura 5.20**

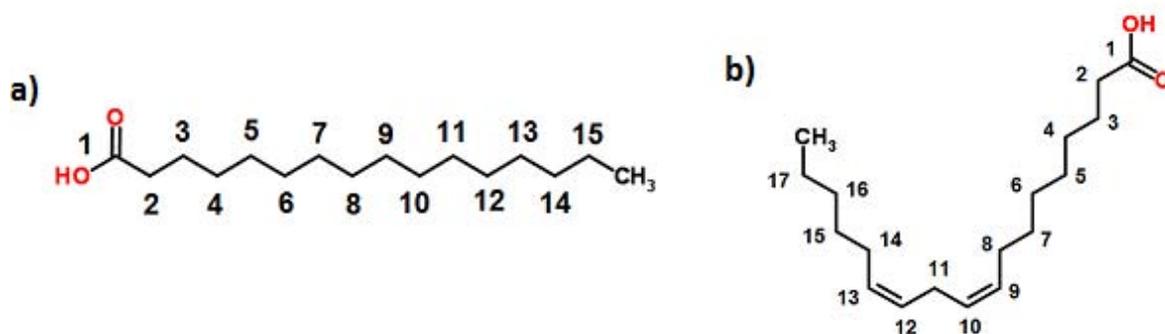


Figura 5. 20 Estructuras de dos ácidos grasos: a) ácido hexadecanoico; b) ácido linoleico o ácido *cis, cis*-9,12- Octadecadienoico

El análisis poblacional de Mulliken para el ácido butírico muestra que en el átomo C1 la carga es de $\sim 0.489 e$, para el C2 es de $\sim 0.229 e$, para el O del grupo carbonilo es de $\sim 0.407 e$, para el O del grupo $-OH$ es $\sim 0.414 e$, mientras que para el H ácido del grupo OH es $\sim 0.271 e$. Esto indica que la mayor cantidad de carga electrónica se encuentra sobre la región del grupo ácido $-COOH$, donde también se encuentra deslocalizado el orbital HOMO, en los demás átomos de C, la carga es menor y es ahí donde se encuentra deslocalizado el orbital LUMO.

Para el ácido hexadecanoico, el análisis poblacional de Mulliken muestra que en el átomo C1 la carga es de $\sim 0.489 e$, para el C2 es de $\sim 0.229 e$, para el O del grupo carbonilo es de $\sim 0.407 e$, para el O del grupo $-OH$ es $\sim 0.414 e$, mientras que para el H ácido del grupo OH es $\sim 0.271 e$. Esto indica que la mayor cantidad de carga electrónica se encuentra sobre la región del grupo ácido $-COOH$, donde también se encuentra deslocalizado el orbital HOMO, en los demás átomos de C, la carga es menor y es ahí donde se encuentra deslocalizado el orbital LUMO.

Mientras que, para el ácido linoleico, el análisis poblacional de Mulliken, muestra que en el átomo C1 la carga es de $\sim 0.490 e$, para el C2 es de $\sim 0.234 e$, para el O del grupo carbonilo es de $\sim 0.406 e$, para el O del grupo $-OH$ es $\sim 0.415 e$, mientras que para el H ácido del grupo OH es $\sim 0.272 e$. En los átomos de C9 y C10 la carga es de $-0.232 e$ y de $-0.182 e$, mientras que en C12 y C13 la carga electrónica es de $-0.206 e$ y $-0.185 e$. De manera general se observa un aumento de carga electrónica sobre la región del grupo ácido $-COOH$, donde también se encuentra deslocalizado el orbital HOMO. En este caso en la región de los dos dobles enlaces $C=C$, también se existe una gran concentración de carga electrónica muy negativa, lo que indica entre los dos átomos de carbono de los dobles enlace, se comparte una gran cantidad electrónica y es ahí, donde se encuentra deslocalizado el orbital LUMO.

La reactividad de los ácidos carboxílicos y ácidos grasos analizados con base en los resultados obtenidos con el análisis de población de Mulliken, en conjunto con la forma de los orbitales moleculares HOMO, muestra que la reactividad de ellos se centra en la región del grupo carboxilo, donde se pueden dar las reacciones de DC, DCx e HDO. Para el ácido linoleico, la región donde se localizan los dos dobles enlaces $C9=C10$ y $C12=C13$, es una región muy reactiva, donde las reacciones de hidrogenación se favorecen, para saturar la cadena alquílica y formar las parafinas correspondientes. Esta reactividad se favorece de acuerdo con el análisis poblacional de Mulliken y los orbitales moleculares HOMO. La obtención de parafinas de cadena larga es de suma importancia, ya que son la base para obtener diésel verde.

5.6 Estructura del catalizador DSD-17 para la reacción de descarboxilación del ácido pentanoico

La **Figura 5.21** muestra la estructura optimizada del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la superficie activa (001) y del catalizador $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El catalizador DSD-17 está hecho a base de $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. La Figura 5.22 muestra la estructura optimizada del catalizador $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que activa el ácido pentanoico. La estructura del bulbo y las diferentes superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ya han sido estudiadas por S. Flores Lopez (2013).¹⁸

En este trabajo, tomamos una de las superficies más activas de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la superficie (100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y crecimos la celda a $4\times 4\times 1$, incluyendo la cantidad necesaria de Ti para tener el 5.6 % en peso de acuerdo con la **Tabla 4.3**, sobre la cual el catalizador MoS_2 y el NiMoS está soportado.

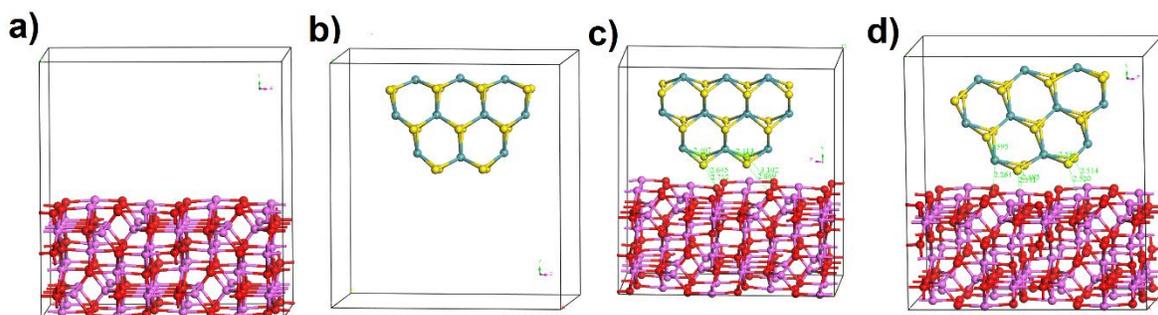


Figura 5. 21 Catalizador $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: **a)** Estructura de la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **b)** Estructura del MoS_2 ; **c)** Estructura inicial del catalizador $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **d)** Estructura optimizada del catalizador $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Como se puede observar en la **Figura 5.21 a**, la estructura optimizada del soporte (100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no cambia, se mantiene la estructura del aluminio tetraédrico Al_{Td} rodeado de cuatro átomos de O y la estructura del aluminio octaédrico Al_{Oh} que está coordinado con ocho átomos de O.

La estructura optimizada de catalizador de MoS_2 se mantiene hexagonal con los átomos de Mo expuestos, **Figura 5.21 b**, todo esto concuerda muy bien con lo estudiado y reportado por S. Flores (2013).¹⁸

La **Figura 5.21 c**, muestra la estructura inicial del catalizador $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que la **Figura 5.21 d** la estructura optimizada de este catalizador. La estructura inicial del catalizador es muy simétrica manteniendo la estructura del aluminio tetraédrico Al_{Td} y del aluminio Al_{Oh} , así como la estructura hexagonal del catalizador de MoS_2 a una distancia de enlace Al-S de 2.64 Å y 2.71 Å, mientras que la distancia de enlace Mo-S se mantiene a 2.41 Å.

Después de la optimización de geometría, la estructura del catalizador ya no es simétrica, la estructura del MoS_2 se inclina sobre la superficie de (100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, acercándose más de un lado que de otro a una distancia de enlace Al-S 3.36 y 3.6 Å, es decir el MoS_2 interactúa con la superficie (100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

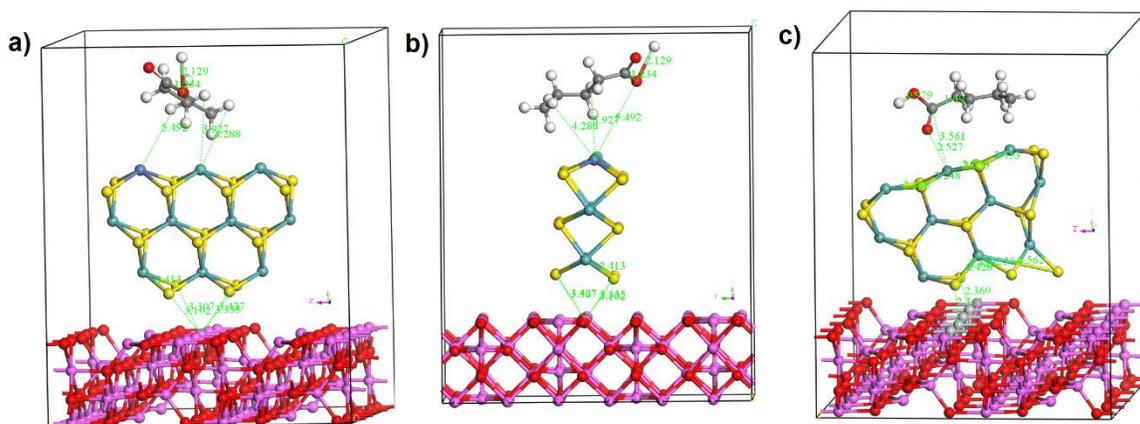


Figura 5.22 Estructura optimizada del catalizador $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ activando al ácido pentanoico: **a)** Vista lateral del catalizador $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **b)** Vista frontal del catalizador $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **c)** Vista frontal del catalizador $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Como se puede observar la **Figura 5.22**, muestra la activación del catalizador en su interacción con el ácido pentanoico; la **Figura 5.22 a** muestra la vista lateral de la interacción ácido propanoico/ $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que la **Figura 5.22 b** muestra la vista frontal de la interacción ácido propanoico/ $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tanto en la **Figura 5.22 a** como el **Figura 5.22 b** donde se observa que el ácido propanoico se activa a una distancia de enlace Ni-O (del grupo OH ácido propanoico) de 5.49 Å, mientras que la distancia O-H del grupo OH se alarga a 2.19 Å, lo que favorece la eliminación del H del ácido y la eliminación del CO₂ en la reacción de descarboxilación.

La **Figura 5.22 c**, muestra la interacción del ácido propanoico con el catalizador NiMoS/ γ -Al₂O₃-TiO₂, donde se puede observar que el ácido propanoico se activa a través de dos sitios activos: uno a una distancia de enlace Ni-C (del grupo C=O ácido propanoico) de 3.36 Å y otra a una distancia de enlace de Ni-O de 2.53 Å, mientras que la distancia O-H del grupo OH se alarga a 0.98 Å, (la distancia de enlace O-H en el agua es de 0.92 Å) esto indica que el catalizador NiMoS/ γ -Al₂O₃-TiO₂ favorece un ataque al C del grupo carbonilo y al O del mismo grupo. En este caso, si bien es cierto que no se favorece la eliminación del H del ácido, si favorece la eliminación del CO₂ en la reacción de descarboxilación, por un ataque directo del catalizador al grupo C=O del ácido propionico.

Capítulo 6. Conclusiones

Los resultados obtenidos aplicando teoría de funcionales de la densidad para la obtención de parafinas con cadenas alquílicas grandes, nos permiten alcanzar las siguientes conclusiones:

La energía total de los ácidos carboxílicos y ácidos grasos estudiados con los tres funcionales, BP, PW91 y PBE + TS, muestra que, al aumentar el número de átomos de carbono en la cadena alquílica, el valor de la energía total se hace más negativo, lo que indica que los ácidos grasos son más estables y es más difícil romper el enlace $-C-C-$ o el enlace $-C=O$, para favorecer la formación de parafinas.

Para los funcionales de la densidad BP y PW91 la energía total de los ácidos carboxílicos y ácidos grasos son muy parecidas, mientras que para el funcional PBE+TS cambia un poco ya que se hacen menos negativas, debido al término de dispersión TS considerado. La estimación del valor de $\Delta H_{\text{Reacción}}$, considerando el término de dispersión TS, nos permite obtener valores de energías de reacción o entalpía de reacción, los cuales resultan ser muy exotérmicos.

Con los tres funcionales considerados, las energías electrónicas de los OM HOMO de los ácidos carboxílicos y ácidos grasos son más negativos en comparación con los valores de los OM LUMO. Los mayores cambios, se presentan en el (OM) HOMO de los ácidos oleico y linoleico, cuyos valores están entre 5.4 eV y 6.5 eV, mientras que las energías del LUMO casi no cambian, manteniéndose en ~ 1.0 e. Esto es importante debido a que la energía del HOMO indica que puede aceptar electrones, mientras que la energía orbital LUMO implica que ceder electrones más fácilmente.

El orbital HOMO está deslocalizado principalmente en todos los átomos de carbono de la cadena alquílica, mientras que el orbital LUMO se encuentra deslocalizado en la parte central de la parafina, considerando átomos y enlaces saturados, con una hibridación sp^3 , pero la deslocalización del orbital molecular

LUMO en la parte final en el grupo $-CH_2-$ de la parafina disminuye considerablemente, esto indica que la reactividad se localiza de manera importante en la parte central de la cadena alquílica. Es decir, la contribución de los orbitales atómicos s y p es muy alta o son los que más contribuyen en la formación de las parafinas, solo en la parte central de la parafina.

El análisis poblacional de Mulliken para el ácido carboxílico de cuatro hasta dieciocho átomos de carbono, muestra que en el átomo C1 la carga es de ~ 0.489 e, para el C2 es de ~ 0.229 e, para el O del grupo carbonilo es de ~ 0.407 e, para el O del grupo $-OH$ es ~ 0.414 e, mientras que para el H ácido del grupo OH es ~ 0.271 e. Esto indica que la mayor cantidad de carga electrónica se encuentra sobre la región del grupo ácido $-COOH$, donde también se encuentra deslocalizado el orbital HOMO, en los demás átomos de C, la carga es menor y es ahí donde se encuentra deslocalizado el orbital LUMO. Para ácido oleico y linoleico, el análisis poblacional de Mulliken, muestra que en el átomo C1 la carga es de ~ 0.490 e, para el C2 es de ~ 0.234 e, para el O del grupo carbonilo es de ~ 0.406 e, para el O del grupo $-OH$ es ~ 0.415 e, mientras que para el H ácido del grupo OH es ~ 0.272 e. En los átomos de C9 y C10 la carga es de -0.232 e y de -0.182 e, mientras que en C12 y C13 la carga electrónica es de -0.206 e y -0.185 e. Esto indica que la mayor cantidad de carga electrónica se encuentra sobre la región del grupo ácido $-COOH$, donde también se encuentra deslocalizado el orbital HOMO.

En este caso en la región de los dos dobles enlaces $C=C$, también se concentraba una gran cantidad de carga electrónica muy negativa, lo que indica que, entre los dos átomos de carbono de los dobles enlaces, se comparte una gran cantidad de densidad electrónica y es ahí donde se encuentra deslocalizado el orbital LUMO.

Los resultados obtenidos con la modelación molecular muestran que la activación del ácido pentanoico sobre el catalizador $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el catalizador $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es viable y favorece la reacción de la DCx para la formación de parafinas.

Por lo tanto, podemos decir que para los ácidos carboxílicos y ácidos grasos desde cuatro hasta dieciocho átomos de carbono, las reacciones de DCx e HDO son viables termodinámicamente, ya que sus energías de reacción son exotérmicas, a excepción de la reacción de DC que es endotérmica, con lo que se cumple con la hipótesis de trabajo. En conjunto, todas estas reacciones favorecen la formación parafinas muy estables, las cuales son la base de la elaboración de diésel verde.

Anexo. Metodología teórica

A.1 Metodología teórica

En este trabajo se estudia la estructura electrónica por teoría de funcionales de la densidad (TFD) de estructuras de ácidos carboxílicos y ácidos grasos de C6 a C18, optimizando todos los sistemas químicos, con el código computacional DMol³ del programa Materials Studio.¹⁹ Para la optimización de los sistemas se utilizó el funcional GGA, PW91, considerando todos los electrones y funciones de base doblemente polarizadas (DNP), con lo que se determinan diferentes índices de reactividad.

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.²⁰ Para ello es necesario emplear un nivel de teoría o método apropiado para la descripción razonable del sistema molecular en cuestión.

En este capítulo 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.

Postulados de mecánica cuántica.²¹

1. Todas las propiedades de un sistema físico están contenidas en su función de onda $\Psi(x,t)$, dependiente de las coordenadas de posición de las partículas que componen el sistema y del tiempo. Dicha función debe ser unievaluada, continua, con derivadas continuas y de cuadrado integrable.

2. Principio de superposición. Sean dos funciones de onda cualquiera $\Psi_1(x,t)$ y $\Psi_2(x,t)$ que representan estados de un mismo sistema y que sean números complejos arbitrarios c_1 y c_2 . la combinación lineal $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ es la función de onda de un estado válido del sistema y este estado se dice que es una superposición de los representados por Ψ_1 y Ψ_2 .
3. Cada observable físico A se representa mediante un operador lineal y hermítico \hat{A} .
4. Una medida única, individual, de la propiedad asociada al operador \hat{A} debe dar como resultado uno de los valores propios del operador. Se dice que Ψ_n es una función propia del operador \hat{A} , con valor propio a_n sí

$$\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n \quad (1.0)$$

5. Sea Ψ_n una función propia arbitraria de \hat{A} : $\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n$. El conjunto de todas las funciones propias independientes forma un conjunto completo, de modo que la función de onda de un estado cualesquiera del sistema se puede escribir siempre como una combinación lineal de las funciones propias independientes

$$\Psi(x,t) = \sum_n \Psi_n(x,t)c_n \quad (1.1)$$

6. La medición del observable asociado a un operador \hat{A} en un estado mezcla $\Psi = \sum_n \Psi_n c_n$ transforma el estado del sistema al estado propio Ψ_n y da como resultado el valor propio a_n con una probabilidad proporcional a $|c_n|^2$.
7. En consecuencia el valor promedio de una colección de medidas de \hat{A} en el mismo estado es

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\mathbb{R}^n} \Psi^* \hat{A} \Psi dx}{\int_{\mathbb{R}^n} \Psi^* \Psi dx} \quad (1.2)$$

Donde el denominador es la unidad si Ψ está normalizada.

8. La función de onda del sistema varía en el tiempo siguiendo la ecuación de onda de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) \quad (1.3)$$

Donde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ es el operador Hamiltoniano del sistema.

9. Principio de Pauli. Las partículas cuánticas poseen una propiedad fundamental llamada espín, s , que toma un valor entero o semientero característico de cada partícula, las partículas de espín semientero se denominan fermiones y las de espín entero bosones. La función de onda de un colectivo de partículas idénticas debe ser simétrica si se trata de bosones o asimétrica si son fermiones frente al intercambio de dos cualesquiera de las partículas.

A.1.1 Ecuación de Schrödinger

Para describir el estado de un sistema en mecánica cuántica se postula la existencia de una función de las coordenadas de las partículas, conocida como función de onda o función de estado Ψ . Dado que el estado cambia generalmente con el tiempo, esta ecuación es dependiente de la posición y el tiempo y para un sistema unidimensional de una sola partícula se expresa $\Psi = \Psi(x, t)$.

Dicha función de onda contiene toda la información que es posible conocer sobre un sistema.

Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

Para un sistema unidimensional de una sola partícula se postula la ecuación

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (1.4)$$

$$\text{Donde } \hbar \text{ se define como } \hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \quad (1.5)$$

Esta ecuación es conocida como ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.²¹ $i = \sqrt{-1}$, m es la masa de la partícula y $V(x,t)$ es la función de energía potencial del sistema.

La ecuación dependiente del tiempo, permite calcular la función de onda futura (estado) en cualquier tiempo si se conoce la función de onda en el instante de tiempo t_0 .

La mecánica cuántica tiene una naturaleza estadística. Si se conoce el estado del sistema no se puede predecir el resultado de la posición, sólo se puede predecir las probabilidades de obtener diferentes resultados.

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

La ecuación independiente del tiempo describe el estado de una partícula en una dimensión.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.6)$$

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, Ψ , por medio de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.7)$$

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, ψ es una función de onda multi-electrónica y \hat{H} es el operador Hamiltoniano. La solución exacta de la ecuación de Schrödinger, 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.

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).^{22, 23} 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)^{24, 25, 26} y los métodos basados en la teoría de perturbaciones Moller-Plesset de orden n (MP^n).²⁷ En una categoría aparte, pero situada entre los dos grandes grupos 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, ρ , expresándola como un funcional de la densidad.^{28, 29}

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.^{30, 31, 32, 33, 34}

A.1.2 Teoría de funcional de la densidad

Esta teoría se basa en la idea de que a partir de la densidad electrónica es posible obtener la energía de un sistema de manera que no es necesario conocer la forma de la función de onda. La teoría de funcionales de la densidad se aplica a sistemas electrónicos. Es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica.

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.³³

El método Hartree-Fock-Slater o método χ_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

$$\frac{1}{3}$$

La base de esta teoría, TFD, fue descrita por Hohenber y Kohn. Calcularon la energía de un átomo, representando su energía cinética como función de su densidad electrónica y combinando esto con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón. Mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que la densidad del sistema minimiza este funcional.³⁵

La ventaja de usar la densidad electrónica es que ésta depende sólo de tres coordenadas espaciales $\rho(x, y, z)$ independientes al número de electrones, por lo que a diferencia de los métodos que resuelven la función de onda, cuya complejidad incrementa con el número de electrones, la densidad electrónica tiene el mismo número de variables, siendo así independiente a la medida del sistema.³⁶

Esta teoría intenta calcular la energía electrónica del estado fundamental, E_0 , y otras propiedades moleculares a partir de la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 . Hohenberg demostró el teorema de la siguiente manera.

La función de onda electrónica en el estado fundamental de una molécula de n electrones es una función propia del Hamiltoniano puramente electrónico

$$\widehat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.8)$$

Donde α y β denotan los núcleos e i y j denotan los electrones.

En unidades atómicas el Hamiltoniano se expresa

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.9)$$

$$v(r_i) = -\sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \quad (1.10)$$

$v(r_i)$ es la energía potencial de la interacción entre el electrón i y los núcleos y depende de las coordenadas x, y, z del electrón i y de las coordenadas nucleares.

También es denominado potencial externo que actúa sobre el electrón i , ya que está producido por las cargas externas al sistema de electrones.

Hohenberg y Khon demostraron que para sistemas con un estado fundamental en un gas homogéneo, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(r)$, determina el potencial externo y el número de electrones. Por lo tanto la función de onda del estado fundamental y la energía están dadas por la densidad electrónica del estado fundamental.

Para comprobar que $\rho_0(r)$ determina el número de electrones, se integra la ecuación (1.11) para todo el espacio y se utiliza la normalización de ψ para obtener $\int \rho_0(r) dr = n$.

$$\rho(r) = n \sum_{\text{todo } m_s} \int \dots \int |\psi(r, r_2, \dots, r_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 dr_2 \dots dr_n \quad (1.11)$$

Sean \widehat{H}_a y \widehat{H}_b los Hamiltonianos de n electrones correspondientes a $v_a(r_i)$ y $v_b(r_i)$. Sean $\psi_{0,a}$ y $\psi_{0,b}$ y $E_{0,a}$ y $E_{0,b}$ las funciones de onda del estado fundamental normalizadas y las energías para esos Hamiltonianos.

Si el estado fundamental es no degradado, solamente hay una función normalizada, la función de onda del estado fundamental exacta ψ_0 que da la energía E_0 cuando se usa como función de prueba.

Según el teorema de variaciones, el uso de cualquier función normalizada que se comporte bien y que difiera de ψ_0 hará que la integral variacional sea mayor que E_0 .

De esta manera $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle > E_0$ si $\phi \neq \psi_0$ y el estado fundamental es no degradado. Por lo tanto se tiene

$$E_{0,a} < \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a | \psi_{0,b} \rangle = \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a + \hat{H}_b - \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle = \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a - \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle + \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle \quad (1.12)$$

Los Hamiltonianos \hat{H}_a y \hat{H}_b difieren en los potenciales externos v_a y v_b , de forma que $\hat{H}_a - \hat{H}_b = \sum_{i=1}^n [v_a(r_i) - v_b(r_i)]$ se tiene

$$E_{0,a} < \langle \psi_{0,b} | \sum_{i=1}^n [v_a(r_i) - v_b(r_i)] | \psi_{0,b} \rangle + E_{0,b} \quad (1.13)$$

Las cantidades $v_a(r_i)$ y $v_b(r_i)$ son operadores de un electrón e integrando que $\int \psi^* \sum_{i=1}^n B(r_i) \psi d\tau = \int \rho(r) B(r) dr$ (3.14) tenemos

$$E_{0,a} < \int \rho_{0,b}(r) [v_a(r) - v_b(r)] dr + E_{0,b} \quad (1.15)$$

Dado que la integración es sobre $\psi_{0,b}$ se obtiene la densidad electrónica $\rho_{0,b}$. Siguiendo el mismo razonamiento para $\psi_{0,a}$ se obtiene

$$E_{0,b} < \int \rho_{0,a}(r) [v_b(r) - v_a(r)] dr + E_{0,a} \quad (1.16)$$

El Hamiltoniano puramente electrónico (1.18) es la suma de los términos de energía cinética electrónica, atracciones electrón-núcleo y repulsiones electrón-electrón. $E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee}$. Cada uno de los valores promedio de esta ecuación es una propiedad molecular determinada por $\rho_0(r)$, por lo tanto se tiene

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (1.17)$$

Partiendo de

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\alpha} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (1.18)$$

$\bar{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^n v(r_i)$ donde $v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ en unidades atómicas, de forma que

$$\bar{V}_{Ne} = \langle \psi_0 | \sum_{i=1}^n v(r_i) | \psi_0 \rangle = \int \rho_0(r) v(r) dr \quad (1.19)$$

Utilizando la ecuación (1.14) y sabiendo que $v(r)$ es la función de energía potencial de atracción nuclear para un electrón localizado en el punto r . De esta manera $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ se conoce y los términos $\bar{T}[\rho_0]$ y $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ son desconocidos, dando como resultado

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr + F[\rho_0] \quad (1.20)$$

El funcional $F[\rho_0]$ está definido como $F[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$ y es independiente del potencial externo.

Para el estado fundamental existe una relación entre la densidad electrónica y el potencial externo. Esto indica que la densidad electrónica en el estado fundamental tiene información de un sistema externo.

Por otra parte la densidad electrónica del estado basal (estado en el que los electrones de un átomo tienen la menor cantidad de energía posible) es la que minimiza al funcional de energía.

A.1.2.1 Método de Kohn-Sham

El punto importante de la teoría KS es dividir el funcional de la energía cinética en dos partes: la primera, la energía cinética exacta, la segunda, un término pequeño de corrección, esto es la energía de intercambio-correlación.

Conociendo la densidad electrónica del estado fundamental es posible, según este teorema, calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 sin haber tenido que obtener la función de onda molecular.³⁷

Consideraron un sistema de referencia ficticio de n electrones no interactuantes que experimentan todos ellos la misma función de energía potencial, donde es tal, que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta de la molécula en la que se esté interesado.

Dicho sistema se puede representar por un determinante de Slater cuyos elementos son funciones que representan a los electrones del sistema u orbitales ϕ_i . La energía cinética corresponde a la suma de las energías cinéticas individuales

$$T_s = \sum_{i=1}^n \int dr \phi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \phi_i(r) \quad (1.21)$$

La densidad electrónica es la suma de las densidades orbitales

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n \rho_i(r) = \sum_{i=1}^n \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (1.22)$$

Se agrega un elemento que es una aproximación a la interacción electrón-electrón y propone la interacción coulombica.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (1.23)$$

De esta manera el funcional queda escrito como

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.24)$$

Donde el funcional de intercambio y correlación es $E_{xc}[\rho]$.

De esta forma, la energía en TFD se expresa:

$$E_{TFD}[\rho] = T_S[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.25)$$

Donde T_S es la energía cinética de los electrones, E_{Ne} es la energía de atracción núcleo-electrón, J es la interacción coulombica electrón-electrón y E_{xc} es la energía de intercambio correlación electrón-electrón.

Debido al funcional E_{xc} , existe un gran número de funcionales para la TFD que requieren aproximaciones para su cálculo. Dichos funcionales fueron propuestos por J. Perdew y están plasmados en la escalera de Jacob, que es una clasificación de funcionales de intercambio y correlación.³⁸ La **Tabla A.1** describe el nombre y las variables de funcionales local y no-local.

Tabla A. 1 Funcionales de intercambio y correlación.

Nivel	Nombre	Variables
1	Densidad local	ρ
2	GGA	$\rho, \nabla\rho$
3	Meta-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ o τ
4	Hyper-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ o τ , intercambio HF
5	RPA generalizado	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ o τ , intercambio HF, orbitales virtuales

A.1.2.2 Aproximación de densidad local (LDA)

En esta aproximación los efectos de intercambio y correlación dependen localmente de la densidad, es decir están determinados por la densidad electrónica en cada punto. 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.^{39, 40} Hohenberg y Khon mostraron que si la ρ cambia de forma excesivamente lenta con la posición, entonces $E_{xc}[\rho]$ (funcional de la energía intercambio de correlación) está descrita como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (1.26)$$

La integral se extiende a todo el espacio y $\varepsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad electrónica ρ .

Haciendo la derivada funcional de E_{xc}^{LDA} se obtiene el potencial de correlación de intercambio v_{xc}

$$v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (1.27)$$

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (1.28)$$

Las ecuaciones (1.26) y (1.27) como aproximación de E_{xc} y v_{xc} es conocido como la aproximación de densidad local (LDA).

ε_{xc} es la suma de las partes de intercambio y de correlación

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (1.29)$$

$$\text{Donde } \varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho(r))^{\frac{1}{3}} \quad (1.30)$$

La correlación $\varepsilon_c(\rho)$ es expresada mediante la función ε_c^{VWN} .⁴¹

$$\varepsilon_c(\rho) = \varepsilon_c^{VWN} \quad (1.31)$$

De esta forma, con las ecuaciones (1.26), (1.27), (1.28) y (1.30) se obtiene

$$v_{xc}^{LDA} = v_c^{LDA} + v_x^{LDA} \quad (1.32)$$

$$v_x^{LDA} = - \left[\left(\frac{3}{\pi} \right) \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.33)$$

$$v_c^{LDA} = v_c^{VWN} \quad (1.34)$$

$$E_x^{LDA} = \int \rho \varepsilon_x dr = - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho(r)]^{\frac{4}{3}} dr \quad (1.35)$$

A.1.2.3 Aproximación densidad de espín local (LSDA)

Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares que están a punto de la disociación LSDA ofrece mejores resultados que LDA. Este modelo resulta bueno para sistemas en los que la ρ varía ligeramente con la posición.

La aproximación LSDA se obtiene por

$$E_x^{LSDA} = - \frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \left[(\rho^\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho^\beta)^{\frac{4}{3}} \right] dr \quad (1.36)$$

Esta aproximación está basada en el modelo de gas uniforme de electrones.

La aproximación LSDA 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:

$$E_{xc}^{GEA}[n, n] = \int d^3 r n_{xc}(n,) + \int d^3 r C_{xc(n,)} |n|^2 / n^{4/3} \quad (1.37)$$

donde, $\epsilon_{xc}(n, \sigma)$ 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 $\sigma = (n_\uparrow - n_\downarrow)/n$.

A.1.2.4 Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

Este funcional considera en cada punto en el valor de la densidad y sus gradientes. Se obtienen buenos resultados de geometrías de equilibrio, frecuencias y densidades electrónicas, aunque las energías de adsorción obtenidas con esta aproximación están muy sobreestimadas.^{42, 43} Dicha aproximación está definida por

$$E_{ci}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (1.38)$$

Generalmente se separan las contribuciones de correlación e intercambio.

$$E_{ci}^{GGA} = E_c^{GGA} + E_i^{GGA} \quad (1.39)$$

Los funcionales GGA son denominados a veces funcionales no locales y generalmente mejoran los resultados obtenidos por LDA. 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 ρ 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.

A.1.2.5 Funcionales de correlación de intercambio

Este tipo de funcionales son una aproximación de energía de intercambio y correlación que incorpora la teoría de Hartree-Fock. La hibridación con la energía de intercambio y de correlación de Hartree-Fock provee un panorama para mejorar propiedades moleculares.³⁸

Uno de los funcionales de correlación más utilizado es B3LYP.

$$E_{ic}^{B3LYP} = E_{ic}^{LSDA} + 0.20(E_i^{exacto} - E_{ic}^{LSDA}) + 0.72\Delta E_i^{B88} + 0.81\Delta E_c^{B88} \quad (1.40)$$

$$\text{donde } E_i^{B88} = \Delta E_i^{LSDA} \quad (1.41)$$

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.^{44, 45}

A.1.3 Funciones de base

Una función de base describe matemáticamente los orbitales moleculares de un sistema que se combinan para aproximarse a la función de onda electrónica. Las funciones de base se utilizan para expresar los orbitales moleculares, OM.⁴⁶

El uso de una base adecuada es una parte esencial para tener cálculos exitosos. En moléculas diatómicas las funciones de base son utilizadas como orbitales atómicos. Cuando se utiliza un conjunto de bases finita solo se pueden representar los componentes de los OM a lo largo del eje de coordenadas que correspondan a las bases seleccionadas. Cuanto mejor sea una función de base mejor será el nivel de aproximación.

La expansión de los orbitales moleculares conduce a integrales de los operadores mecánicos cuánticos y a la facilidad con que estas integrales pueden ser calculadas dependerá del tipo de función de base seleccionado.

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.³⁶

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.^{47, 48}

Las funciones de base asignan un grupo de funciones matemáticas a cada átomo dentro de una molécula para aproximar a sus orbitales.

A.1.3.1 Funciones de base con polarización

Las funciones de base polarizadas adicionan funciones *d* al átomo de carbono, funciones *f* a los metales de transición, y funciones *p* al átomo 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* al átomo de hidrógeno además de funciones *d* a los átomos pesados, es decir a 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.⁴⁷

A.1.3.2 Funciones de base que utilizan pseudo potenciales

Para algunos átomos de la tabla periódica los electrones de valencia determinan la mayoría de las propiedades químicas en las moléculas. Los electrones del 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.⁴⁷

En los cálculos de estructura electrónica, las funciones de base con pseudo potenciales únicamente consideran electrones de valencia.

A.1.3.3 Funciones de base numérica

Este tipo de funciones no tienen problemas en la superposición de base (de traslape de funciones) y no se pierde información del sistema. 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 DMol³. Existen varios tipos de bases numéricas:

- 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.
- 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.

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.

A.1.4 Propiedades electrónicas

Las propiedades electrónicas de moléculas, átomos y sólidos son propias de cada sistema, es decir, están relacionadas con la estructura electrónica y con la energía del gap y la bandas de valencia y conducción, BV y BC respectivamente.⁴⁹

Como es conocido, el gap está relacionado con el ancho de la banda resultante entre el orbital HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) y el orbital LUMO (orbital molecular no ocupado de más baja energía), es decir la diferencia entre las energías de los orbitales HOMO-LUMO.⁵⁰ La **Figura A.1** muestra la separación energética HOMO-LUMO.

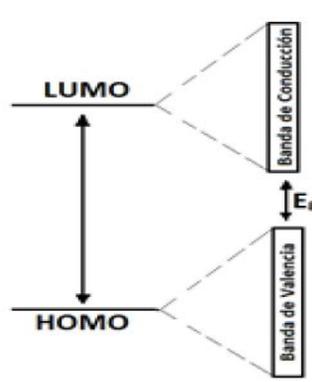


Figura A. 1 Gap electrónico HOMO-LUMO

A.1.4.1 Gap electrónico HOMO-LUMO

El análisis de los valores energéticos permite la cuantificación de propiedades electrónicas para comprender la reactividad de las moléculas.

Generalmente cuanto mayor es la energía del orbital HOMO, mayor será la tendencia de la molécula a donar electrones. Por otra parte mientras menor sea la energía del orbital LUMO, menor será la tendencia a aceptar electrones. La distribución y energía de los orbitales determina la capacidad ácida o básica de una molécula, así como el centro que actúa como donador o aceptor del par electrónico, centro reactivo.

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,⁵¹⁻⁵³ es necesario utilizar funciones de onda altamente correlacionadas.^{54, 55} El segundo método es calcular la energía de excitación como la diferencia entre el potencial de ionización, I , y la afinidad electrónica, A .⁵⁵

En términos de física del estado sólido, los I y las A se consideran como energías de cuasi partículas. Estas energías se pueden calcular con una gran precisión usando funciones de Green, pero este camino es extremadamente demandante a nivel computacional.^{56, 57}

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 HOMO y el orbital LUMO.⁵⁴

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.

A.1.5 Análisis de población

Las propiedades que se pueden obtener al resolver la ecuación de Schrödinger pueden ayudar a entender más ampliamente cuestiones químicas tales como el enlace entre dos átomos y pueden ser determinadas aplicando un análisis de población.

Dicho análisis es la forma matemática de fraccionar la función de onda o la densidad electrónica para obtener información tal como órdenes de enlace y cargas atómicas.⁵⁸

Existen diferentes técnicas para realizar un análisis de población.

En ellas se asigna la carga electrónica que corresponda a cada átomo que forme parte de la molécula. Los métodos más conocidos o utilizados con el análisis poblacional por el método de Mulliken y el análisis poblacional por el método de Hirschfeld.

A.1.5.1 Análisis de poblacional por el método de Mulliken

El procedimiento más empleado es el análisis de población de Mulliken,⁵⁹ parte de la definición de la densidad de carga (1.42) y el número total de electrones N de una función de onda mono-determinar, descrita en la ecuación (1.43).

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \Phi_{\mu}(\vec{r}) \Phi_{\nu}^*(\vec{r}) \quad (1.42)$$

$$N = 2 \sum_i^{N/2} \int d\vec{r} \left| \psi_i(\vec{r}) \right|^2 \quad (1.43)$$

donde, $P_{\mu\nu}$ es la matriz de ocupación que distribuye el número total de electrones en orbitales moleculares Ψ_i doblemente ocupados, estos orbitales moleculares se expanden, ecuación (1.44) en función de orbitales atómicos Φ_{μ} , para obtener:

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\nu} = \text{tr } PS \quad (1.44)$$

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 Φ_{μ} .

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 (1.35) sobre todas las funciones de base centradas en ese átomo; por lo tanto la carga asociada a cada átomo q_A , se calcula como:

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu} \quad (1.45)$$

donde, Z_A es la carga del núcleo atómico de A y el índice de la suma indica que se suman todas las funciones de base centradas en A .

Uno de los problemas que se observa en las cargas de Mulliken es la sensibilidad a las cargas atómicas a pequeños cambios de base y que se sobrestima el carácter covalente de los enlaces.

A.1.5.2 Análisis de poblacional por el método de Hirschfeld

La carga particionada de Hirschfeld se define con relación a la deformación de la densidad, ecuación (1.46).⁶⁰ Esta es la diferencia entre la densidad de carga molecular y la densidad de carga atómica sin relajación.

$$\rho_d(r) = \rho(r) - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(r - R_{\alpha}) \quad (1.46)$$

donde, $\rho(r)$ es la densidad de carga molecular y $(r - R_\alpha)$ es la densidad de carga del átomo libre α situado en la coordenada R_α .

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.⁶¹

$$q(\alpha) = \int \rho_d(r) W_\alpha(r) d^3r \quad (1.47)$$

$$\mu_x(\alpha) = \int \rho_d(r) W_\alpha(r) (x - x_\alpha) d^3r \quad (1.48)$$

$$\mu_{xy}(\alpha) = \int \rho_d(r) W_\alpha(r) (x - x_\alpha)(y - y_\alpha) d^3r \quad (1.49)$$

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

$$W_\alpha(r) = \rho_\alpha(r - R_\alpha) [\sum \rho(r - R)]^{-1} \quad (1.50)$$

Bibliografía

- ¹ L.R. Lynd, C.E. Wyman, T.U. Gerngross. *Biotechnol. Progr.* **1999**, 15, 777
- ² D.L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals*, Academic Press, San Diego, **1998**
- ³ D.L. Klass, in: C.J. Cleveland (Ed.), *Encyclopedia of Energy*, vol. 1, Elsevier, Amsterdam, **2004**
- ⁴ A. Romero Salvador. *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat. (Esp)*, **2010**; pag. 104
- ⁵ D. Kubicka. M.Bejblova, N. Zilcova. *Top. Catal.* **2009**, 52, 161
- ⁶ S. Melis. *Catal. Courier* **2008**, 73, 6–8
- ⁷ a) Ł. Jeczmionek, K. Porzycka-Semczuk. *Fuel* **2014**, 131, 1–5; b) Ł. Jeczmionek, K. Porzycka-Semczuk. *Fuel* **2014**, 128, 296–301
- ⁸ M. Guzmán Castillo, V. Kafarov, A. Guzmán, L. Garzón. *Rev. Ion.* **2013**, 26, 7- 14
- ⁹ A.C. Rustan. *Fatty Acids: Structures and Properties*, Encyclopedia of Life Sciences & 2005, John Wiley & Sons, LTD. pag 1.
- ¹⁰ J. M. Berg. J. L. Tymoczco. *Biochemistry*. Bogota, Reverte. **2008**, pag 333.
- ¹¹ G. Roberts. *Langmuir-Blodgett Films*. Springer Science **1990**, pag 32.
- ¹² K. L. M. Mahan and A. M.T Krausse. *Nutricion y dietoterapia*. McGraw-Hill. **1995** p 947.
- ¹³ K. L. M.Mahan, S. Scott-Stump. *Nutrición y dietoterapia de Krausse* 9na edición. McGraw-Hill Interamericana México D.F, **1998**, p.1207.
- ¹⁴ S. Ziller. *Grasas y aceites alimentarios*. 7ª Edición. Acribia. S. A , Zaragoza España. **1996**, p 13
- ¹⁵ P. Benjumea, L. A. Rios. *Biodesiel, Calidad y Caracterización*, Ciencia y Tecnología. **2009** pag. 22
- ¹⁶ C. H. Herrera, N. Bolaños. *Química de Alimentos*. Editorial de la Universidad de Costa Rica. **2003**. pag 22.
- ¹⁷ S. Flores López. *Tesis de Ingeniera Química, Facultad de Química UNAM*, **2013**
- ¹⁸ BIOVIA Materials Studio de Dassault Systèmes **2016**, San Diego, USA.
- ¹⁹ G. Cuevas, F. Cortés. *Introducción a la Química Computacional*, 1a Edición, México, **2003**.
- ²⁰ U. Salzner, J. B. Logowski, P. G. Pickup, R. A. Poirier. *J. Computat. Chem.* **1997**, 18, 1943
- ²¹ I. N. Levine. *Química Cuántica*. Ed Pearson Quinta edición. Madrid, España. p-9.
- ²² D. R. Hattie. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **1928**, 24, 89
- ²³ V. Z. Fock. *Physik*, **1939**, 61, 126
- ²⁴ E. A. Hylleraas. *Physik*, **1928**, 48, 469
- ²⁵ D. P. Craig. *Proc. Royal Soc. London A*, **1950**, 200, 474
- ²⁶ S. F. Boys. *Proc. Royal Soc. London A*, **1950**, 201, 125
- ²⁷ C. Mollér, M. S. Plesset. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618
- ²⁸ P. Hohenberg, W. Khon. *Phys. Rev.B*, **1964**, 136, 864
- ²⁹ W. Khon, L. J. Sham. *Phys. Rev. A*, **1965**, 140, 1133

-
- ³⁰ A. Szabo, N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*, McMillan Publishing Co. Inn. New York, **1982**
- ³¹ I. Levine. *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, USA, **1991**
- ³² R. G. Parr. W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford, New York, USA, **1989**
- ³³ N. W. Ascroft, N. D. Nermin. *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, USA, **1976**
- ³⁴ J. C. Slater. McGraw-Hill, New York, **1974**
- ³⁵ J. C. Slater. McGraw-Hill, New York, **1974**
- ³⁶ F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry* **2007**, 2da ed., John Wiley & Sons Ltd: EUA.
- ³⁷ R. M. Martin. *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press. **2004**.
- ³⁸ J. P. Perdew and K. Schmidt. Jacob's ladder of density functional approximations for the Exchange-correlation energy. **2001,2**
- ³⁹ R. O Jones, O. Gunnarsson. *Rev. Modern Phys.* **1989**, 61, 689
- ⁴⁰ M. Ernzerhof, G. E. Scuseria. *J. Phys. Chem.* **1999**, 110, 5029
- ⁴¹ S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Can. J. Physics*, 1980, 58, 1200-1211.
- ⁴² P. J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Norskov, F. Warner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Waywe, J. Dumesic. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 4018
- ⁴³ B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov. *Phys. Rev. B*, **1999**, 59, 7413
- ⁴⁴ A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648
- ⁴⁵ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 7850
- ⁴⁶ W. J. Hehre, L. Radom, J. A. Pople. *Ab initio Molecular Orbital*, John Wiley & Sons Inc., New York, **1986**
- ⁴⁷ 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**
- ⁴⁸ 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. *J. Computat.Chem.* **1993**, 14, 1347
- ⁴⁹ A. K. Bakhshi. *Mater. Sci. Eng. C*, **1995**, 3, 249
- ⁵⁰ U. Salzner, J. B. Logowski, P. G. Pickup, R. A. Poirier. *J. Computat. Chem.* **1997**, 18, 1943
- ⁵¹ T. Hashimoto, N. Nakano, K. Hirao. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 6244
- ⁵² H. Nakano, T. Tsuneda, T. Hashimoto, K. Hirao. *J. Chem. Physics* **1996**, 104, 2312
- ⁵³ R. J. Cave, E. R. Davidson. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 614

-
- ⁵⁴ R. J. Cave, E. R. Davidson. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2173
- ⁵⁵ R. M. Dreizler, E. K. U. Gross. *Density Functional Theory*, Springer, Berlin, **1990**
- ⁵⁶ R. W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 10159
- ⁵⁷ L. Fritsche. *Physica B*, **1991**, 172, 7
- ⁵⁸ D. Young. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems* John Wiley & Sons Inc: Nueva York, **2001**.
- ⁵⁹ R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833
- ⁶⁰ F. L. Hirshfeld. *Theoret. Chim. Acta B*, **1977**, 44, 129
- ⁶¹ B. Delley. *Chem. Physic.* **1986**, 110, 329