

**UNIVERSIDAD DE BURGOS**  
**ESCUELA DE DOCTORADO**

**TESIS DOCTORALES**

- TÍTULO:** MODELIZACIÓN TEÓRICA DE SISTEMAS BASADOS EN LÍQUIDOS IÓNICOS, DISOLVENTES EUTÉCTICOS DE BAJO PUNTO DE FUSIÓN, SALES FUNDIDAS Y OTROS DISOLVENTES EMPLEANDO TÉCNICAS DE SIMULACIÓN MOLECULAR PARA DIVERSAS APLICACIONES INDUSTRIALES
- AUTOR:** GUTIÉRREZ VEGA, ALBERTO
- PROGRAMA DE DOCTORADO:** QUÍMICA AVANZADA
- ACTO Y FECHA DE LECTURA:** EL ACTO PÚBLICO DE DEFENSA DE TESIS SE DESARROLLARÁ EL DÍA 08 DE MARZO DE 2021, A LAS 10:00 HORAS, DE MANERA TELEMÁTICA.
- DIRECTOR:** D. SANTIAGO APARICIO MARTÍNEZ
- TRIBUNAL:** D. CARLOS ENRIQUE LAFUENTE DIOS  
D. ALFREDO BOL ARREBA  
D. JOSÉ LUIS TRENZADO DIEPA  
D. SEBASTIANO GARRONI  
D. GREGORIO GARCÍA MORENO
- RESUMEN:** En las últimas décadas, se ha producido una mejora significativa en los algoritmos de cálculo y en las potencias de los superordenadores, lo que ha permitido el desarrollo y aplicación de nuevos métodos llamados a revolucionar la química, entre los que se encuentran el modelado y las simulaciones de dinámica molecular. Estos métodos son fundamentales para estudiar el comportamiento de sistemas donde se requiere de una elevada precisión y donde los métodos experimentales no son suficientes. Su fundamento teórico se basa en la naturaleza discreta del mundo físico, el cual se organiza en multiniveles y multiescalas, y donde los elementos de cada nivel pueden ser descritos como partículas discretas con modelos de las interacciones bien definidos.
- En este campo de la química computacional, nuestro grupo de investigación ha demostrado una experiencia contrastada en el modelado y predicción del comportamiento nanoscópico de diversos tipos de sistemas, basados fundamentalmente en líquidos iónicos (ILs) y disolventes eutécticos de bajo punto de fusión (DEs), utilizando un enfoque in silico en áreas tales como la sostenibilidad, la eficiencia energética, la reducción de emisiones, en procesos productivos más eficientes y menos intensivos... Este enfoque consiste en utilizar, por un lado, métodos cuánticos ab initio como la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para investigar con precisión la estructura electrónica de los sistemas considerados, así como proporcionar los datos que se necesitan para las parametrizaciones del campo de fuerzas requeridas en los posteriores estudios de dinámica molecular (MD). Por otro lado, el enfoque in silico utiliza también métodos clásicos basados en simulaciones de MD para estudiar la interacción entre los diferentes átomos y moléculas que constituyen los sistemas durante un periodo de tiempo, lo que nos permite examinar el movimiento de los átomos individuales de un modo que no es posible en experimentos de laboratorio. Por último, este enfoque in silico se complementa con una serie de mediciones experimentales llevadas a cabo por otros colaboradores de nuestro grupo

de investigación, lo que conduce a una retroalimentación continua que permite tanto mejorar la metodología de diseño in silico como validar correctamente la información nanoscópica.

Pues bien, con el fin de seguir obteniendo nuevos resultados, en esta Tesis Doctoral se selecciona como objeto de estudio 5 grandes grupos de sistemas, basados en ILs, DESs, absorbentes físicos como sulfolano y éteres de glicol, mezclas líquidas binarias y sales fundidas de carbonatos alcalinos (MACs), y se estudian sus propiedades micro y macroscópicas aplicando este enfoque in silico para diversas aplicaciones industriales, obteniendo unos resultados muy interesantes.

Por un lado, se han caracterizado diversos sistemas con el objetivo de desarrollar nuevos disolventes verdes para la industria respetuosos con el medio ambiente, desde mezclas líquidas binarias, hasta disolventes neotéricos o alternativos como ILs y DESs de origen natural. En concreto, se han determinado las propiedades estructurales, termodinámicas y dinámicas del formiato de 2-hidroxietilamonio, un ejemplo de líquido iónico prótico (PIL), lo que ha contribuido a una mejor comprensión de este tipo de fluidos. Asimismo, se ha estudiado un ejemplo de líquido iónico de doble sal (DSIL), formado por tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio y bis(trifluorometilsulfonil) imida de 1-etil-3-metilimidazolio, lo que ha permitido diseñar otro tipo de ILs eligiendo no solo la identidad de los iones, sino también la relación de iones. También se han llevado a cabo estudios computacionales en diferentes ejemplos de mezclas de ILs basados en cationes de tipo alquilimidazolio y alquilpirrolidonio con disolventes orgánicos como etilenglicol, dimetilformamida, acetona, acetonitrilo... con el objetivo de proporcionar un método sistemático que permita cuantificar la relevancia de los enlaces de hidrógeno en las propiedades de este tipo de mezclas. Por lo que respecta a los DESs de origen natural, se han caracterizado las propiedades microscópicas de una serie de mezclas (formadas por cloruro de colina con ácido láctico, y betaína con ácido láctico), tanto puras como en presencia de agua, analizando el efecto de la relación molar, la temperatura y el contenido en agua sobre sus propiedades macroscópicas, con el fin de conocer mejor las fuerzas intermoleculares existentes en estos disolventes y los cambios que se producen tras la absorción de agua. En cuanto a las mezclas líquidas binarias, se han estudiado distintos ejemplos de mezclas alcohol-alcohol, éter-alcohol y éster-alcohol con el objetivo de cuantificar la relevancia de las fuerzas intermoleculares existentes en las propiedades macroscópicas de este tipo de mezclas.

Por otro lado, se han caracterizado diferentes sistemas para el diseño de nuevos procesos de captura de gases contaminantes como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) o el ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), desde absorbentes físicos tradicionales como sulfolano o éteres de glicol, hasta disolventes neotéricos como DESs de origen natural, pasando por MACs adsorbidas en grafeno. En concreto, se ha llevado a cabo un estudio teórico sobre la interacción de un DES formado por bromuro de tetrabutilamonio y ácido fórmico con diferentes ejemplos de compuestos organosulfurados presentes en aceites (tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno) para ver cómo es el mecanismo del proceso de desulfuración extractiva a nivel molecular. Asimismo, se han estudiado las propiedades del sulfolano y del bis (2-metoxietil) éter como absorbentes físicos de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, para obtener una imagen detallada de los mecanismos de absorción a nivel molecular. También se han caracterizado las propiedades interfaciales de diferentes MACs adsorbidos sobre grafeno, formados por carbonato de litio y una mezcla eutéctica de carbonatos de litio, sodio y potasio, como plataformas adecuadas para la captura de CO<sub>2</sub>. En este último caso, se han diseñado también MACs sobre otros materiales basados en carbono como nanotubos de carbono de pared simple (tipo SWNT) y fullerenos tipo C<sub>60</sub>, para aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de energía.

Por otra parte, se han caracterizado las propiedades nanoscópicas de una serie de DESs de origen natural formados por cloruro de colina y ácido láctico, alanina y ácido láctico, arginina y ácido glutámico/oxálico/tartárico, para la mejora de la solubilidad de los principios activos presentes en medicamentos tanto de tipo anestésico (lidocaína, bupivacaína, prilocaína y procaína) como antibiótico (ampicilina y piperacilina).

Finalmente, se ha llevado a cabo un estudio sobre las características estructurales y fuerzas intermoleculares existentes en un ejemplo de disolvente polar como el sulfolano para la extracción de compuestos orgánicos volátiles conformados por benceno, tolueno e isómeros del xileno (BTXs), que están presentes en trazas de aguas residuales de las industrias de petróleo y gas natural.

**PALABRAS CLAVE:** Simulación molecular, disolventes neotéricos, mezclas líquidas binarias, absorbentes físicos, sales fundidas, aplicaciones industriales.

**KEYWORDS:** Molecular simulation, neoteric solvents, binary liquid mixtures, physical absorbents, molten salts, industrial applications.