

**ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL SISTEMA ASFALTENO – RESINA –
PARAFINA UTILIZANDO EL MÉTODO DE MONTE CARLO**

**MILLER ADRIÁN CARRERO BERMÚDEZ
KELLY SLENDY URIBE PICÓN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL SISTEMA ASFALTENO – RESINA –
PARAFINA UTILIZANDO EL MÉTODO DE MONTE CARLO**

**MILLER ADRIÁN CARRERO BERMÚDEZ
KELLY SLENDY URIBE PICÓN**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniera Química

Director:

**GIOVANNI MORALES MEDINA
Dr. en Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

A mi familia porque siempre han estado ahí aportando a mi formación, en especial a mi padre y madre por todo su apoyo, comprensión y confianza.

A Diana Navas por estar presente en esta etapa, en la que siempre pude contar con su comprensión y motivación para realizar este proyecto.

A mi compañera de trabajo por el compromiso y empeño que le pusimos cada uno de nosotros para sacar adelante y ejercer este proyecto.

Y al ingeniero Giovanni Morales Medina por su constante ayuda y guía en el proyecto.

Miller

DEDICATORIA

A Dios, por ser mi guía y protector.

A mis padres Ernesto y MaryLuz, por brindarme su apoyo incondicional y siempre creer en mí, por ser mi motor, gracias a ellos estoy cumpliendo este sueño; a mi hermana Karen por su apoyo, compañía y ayuda; a Sasha por siempre recibirme con alegría; a mi mamá Graciela por el apoyo que siempre nos ha brindado y las enseñanzas que me dado; a toda mi familia, esto es para ellos y por ellos.

A las memorias de Laura Melissa, mi ángel de la guarda, y mis nonas Pastora y Eva quienes desde el cielo me cuidan y me guían.

A Diana S, una amistad que empezó en el colegio y de la cual han pasado los años y sigue estando ahí, incondicional y siempre animándome y apoyándome, espero sean muchos años más de compartir momentos.

A Jessi, con quien he pasado momentos felices y de quien he aprendido muchas cosas, has estado en los momentos difíciles, me has apoyado y enseñado a ver la vida desde diferentes perspectivas.

A Adriana, Sahira, Alejandro, Harvey, Laura "Luci", Laura "Garci", Silvia, Paloma, Stefanía, Diana D, Jenny, Angelica, Angie, Paola mis compañeros de universidad, pero más que eso mis amigos, con quienes he pasado momentos de felicidad y de tristeza, quienes me han regalado recuerdos para toda la vida.

A Nikka, a pesar de la distancia me acompañas, me brindas tus consejos y has sido una voz de aliento.

A Miller mi compañero de trabajo por el esfuerzo y el compromiso durante este proceso.

Kelly

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Giovanni Morales director del proyecto, por su apoyo y dedicación, por compartir sus conocimientos y guiarnos durante este proceso.

A la profesora y directora de escuela Paola Maradei, ya que sin su ayuda no habría sido posible.

Al centro de SuperComputación y Cálculo Científico (SC3) UIS, por sus servicios.

Al ingeniero Gilberto Díaz, por su ayuda cada vez que la necesitamos.

A la Comunidad Universitaria de Software Libre UIS (CUSOL UIS), por su asesoría.

Agradecemos de igual forma a todas las personas que hicieron posible la realización y culminación de este proyecto de investigación.

CONTENIDO

| | Pág. |
|---|-------------|
| INTRODUCCIÓN | 17 |
| 1. MARCO TEÓRICO | 19 |
| 1.1 COMPOSICIÓN DE LOS CRUDOS | 19 |
| 1.1.1 Asfaltenos | 19 |
| 1.1.2 Resinas | 20 |
| 1.1.3 Parafina..... | 21 |
| 1.2 COMPOSICIÓN DE LOS CRUDOS EN COLOMBIA..... | 22 |
| 1.3 ESTADO DEL ARTE..... | 24 |
| 1.4 SIMULACIÓN MOLECULAR DE MONTE CARLO | 25 |
| 1.5 CAMPOS DE FUERZA | 26 |
| 2. METODOLOGÍA | 28 |
| 2.1 SELECCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS..... | 28 |
| 2.2 OPTIMIZACIÓN Y VERIFICACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS EN VACÍO..... | 29 |
| 2.3 VALIDACIÓN GEOMÉTRICA DE LAS MOLÉCULAS. | 29 |
| 2.4 SIMULACIÓN DEL AGREGADO ASFALTENO – RESINA – PARAFINA..... | 29 |
| 2.5 SIMULACIÓN DEL AGREGADO ASFALTENO – RESINA – PARAFINA EN EL CRUDO CASTILLA. | 30 |
| 3. RESULTADOS..... | 31 |
| 3.1 ESTRUCTURA INICIAL DE LAS MOLÉCULAS. | 31 |
| 3.2 VALIDACIÓN GEOMÉTRICA DE LAS ESTRUCTURAS..... | 34 |
| 3.3 SISTEMA ASFALTENO – RESINA – PARAFINA..... | 35 |
| 3.4 SISTEMA ASFALTENO – RESINA – PARAFINA PARA EL CRUDO CASTILLA..... | 38 |
| 4. CONCLUSIONES | 44 |
| 5. RECOMENDACIONES..... | 45 |

BIBLIOGRAFÍA.....46
ANEXOS50

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Figura 1. (a) Modelo continental de estructura molecular de asfalteno. (b) Modelo archipiélago de estructura molecular de asfalteno..... | 20 |
| Figura 2. Estructura de una resina..... | 21 |
| Figura 3. Representación de las parafinas. | 22 |
| Figura 4. Diagrama de la metodología..... | 28 |
| Figura 5. (a) Gráfica de Energía Vs. Ciclos para la molécula de asfalteno. (b) Gráfica de Energía Vs. Ciclos para la molécula de resina. (c) Gráfica de Energía Vs Ciclos para la molécula de parafina. | 32 |
| Figura 6. (a) Molécula de asfalteno de menor energía. (b) Molécula de resina de menor energía. (c) Molécula de parafina de menor energía. | 33 |
| Figura 7. Energías de las moléculas de Asfalteno, Resina y Parafina en el vacío. | 34 |
| Figura 8. Gráfica comparativa de Energía Vs. Ciclos para el sistema Asfalteno – Resina – Parafina, en un medio continuo y sin medio continuo..... | 36 |
| Figura 9. (a) Estructura sistema Asfalteno – Resina – Parafina en un medio continuo. (b) Estructura sistema Asfalteno – Resina – Parafina sin medio continuo. | 37 |
| Figura 10. Interacciones intermoleculares (π - π)..... | 38 |
| Figura 11. Energías para el sistema Asfalteno – Resina – Parafina, en un medio continuo y sin medio continuo..... | 38 |
| Figura 12. (a) Gráfica de Energía Vs. Ciclos para el sistema de 7 moléculas. (b) Estructura sistema 7 moléculas 1 Asfalteno – 2 Resinas – 4 Parafinas. | 39 |
| Figura 13. Energías sistema 7 moléculas 1 Asfalteno – 2 Resinas – 4 Parafinas. | 40 |
| Figura 14. Gráfica de Energía Vs. Ciclos para el sistema de 50 moléculas..... | 41 |
| Figura 15. Estructura sistema 50 moléculas 10 Asfaltenos – 14 Resinas – 26 Parafinas..... | 41 |

| | |
|--|----|
| Figura 16. Energías sistema 50 moléculas 10 Asfaltenos – 14 Resinas – 26 Parafinas..... | 42 |
| Figura 17. Tipos de energía vs número de átomos pesado..... | 43 |

LISTA DE TABLAS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Tabla 1. Validación geométrica de los enlaces más representativos..... | 35 |

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Anexo A. Tabla de proyectos de investigación y el campo de fuerza usado. | 50 |
| Anexo B. Longitudes de enlace para la molécula de asfalteno..... | 52 |
| Anexo C. Longitudes de enlace para la molécula de resina. | 54 |
| Anexo D. Longitudes de enlace para la molécula de parafina. | 56 |
| Anexo E. Towhee_input del asfalteno..... | 57 |
| Anexo F. Towhee_input de la resina..... | 70 |
| Anexo G. Towhee_input de la parafina..... | 85 |

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL SISTEMA ASFALTENO – RESINA – PARAFINA UTILIZANDO EL MÉTODO DE MONTE CARLO.*

AUTORES: MILLER ADRIÁN CARRERO BERMÚDEZ
KELLY SLENDY URIBE PICÓN.**

PALABRAS CLAVES: Asfalteno, Resina, Parafina, Simulación molecular, Teoría coloidal.

DESCRIPCIÓN:

Este proyecto de investigación se centró en comprender las interacciones presentes entre las moléculas que componen el complejo asfalteno-resina-parafina simulado en un medio continuo (Tolueno), usando el software MCCCSTowhee diseñado para simulaciones con el método numérico de Monte Carlo. Con este fin se procedió primero a optimizar las moléculas seleccionadas de forma individual al vacío para encontrar su estado de menor energía, es decir el más estable; el asfalteno del crudo Castilla con peso molecular 899 [g/mol], resina del crudo castilla con peso molecular de 1116 [g/mol] y la parafina del crudo 76 del campo Colorado representada por la estructura del nonadecano; una vez se ha determinado las estructuras más estables, estas se introducen a las simulaciones para estudiar sus interacciones. La primera de estas simulaciones es un sistema de 3 moléculas (1 asfalteno, 1 resina y 1 parafina) en el vacío y en el medio continuo; la segunda un sistema de 7 moléculas (1 asfalteno, 2 resinas y 4 parafinas) y la tercera un sistema de 50 moléculas (10 asfaltenos, 14 Resinas y 26 parafinas). Los resultados reportan que en todos los casos la energía de interacción entre las moléculas (intermolecular) es la más representativa, mientras las energías intramoleculares como la de Van der Waals y electrostáticas presentaron valores muy bajos en comparación; también se observa que las resinas interactúan con los asfaltenos rodeándolos, lo que causa que se mantengan dispersos en el medio y no puedan interactuar entre ellos o con las parafinas, esto concuerda con la teoría coloidal de los asfaltenos según la cual las resinas son el agente estabilizador en la micela.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Giovanni Morales Medina, Ingeniero Químico, Dr.

ABSTRACT

TITLE: CONFORMATIONAL ANALYSIS OF THE ASPHALTENE – RESIN – PARAFFIN SYSTEM USING THE MONTE CARLO METHOD.*

AUTHOR: MILLER ADRIÁN CARRERO BERMÚDEZ, KELLY SLENDY URIBE PICÓN.**

KEYWORD: Asphaltene, Resin, Paraffin, Molecular simulation, Colloidal theory.

DESCRIPTION:

This research project focused on understanding the interactions between the molecules that make up the simulated asphaltene-resin-paraffin complex in a continuous medium (Toluene) using the MCCCSTowhee software designed for simulations using the Monte Carlo numerical method. To this end, we first proceeded to optimize the individually selected molecules in vacuum to find their lowest energy state, i.e., the most stable; the asphaltene of Castile crude oil with molecular weight 899 [g / mol], crude castilla resin with weight molecular weight of 1116 [g / mol] and paraffin of Colorado 76 crude represented by the structure of nonadecane; Once the most stable structures have been determined, they are introduced to the simulations to study their interactions. The first of these simulations is a system of 3 molecules (1 asphaltene, 1 resin and 1 paraffin) in vacuum and continuous medium; The second a system of 7 molecules (1 asphaltene, 2 resins and 4 paraffins) and the third a system of 50 molecules (10 asphaltenes, 14 resins and 26 paraffins). The results show that in all cases the interaction energy between the molecules (intermolecular) is the most representative, whereas intramolecular energies such as Van der Waals and electrostatics presented very low values in comparison; It is also observed that the resins interact with the asphaltenes surrounding them, which causes them to remain dispersed in the medium and cannot interact with each other or with the paraffins, this agrees with the colloidal theory of the asphaltenes according to which resins are the stabilizing agent in the micelle.

* Degree work.

**Physics-chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director: Giovanni Morales Medina, Chemical Engineer, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

La estructura micelar definida para representar el arreglo interno espacial en el petróleo crudo está conformada por el complejo asfalteno-resina-parafina¹. Los asfaltenos son moléculas polidispersas que poseen un elevado peso molecular y tendencia a agruparse, formando agregados que pueden precipitar alterando los procesos de producción, transporte y procesamiento del petróleo; los agregados pueden ocasionar taponamiento de tuberías, equipos y desactivación de catalizadores. Asimismo, las parafinas –*n*-parafinas, *iso*-parafinas y cicloalcanos, denominados como naftenos–, también presentan tendencia a agruparse formando cristales que ocasionan aumento en la viscosidad del fluido y promueven la aparición de los precipitados de asfaltenos sobre la superficie de las tuberías². Por otra parte, las resinas actúan como agentes estabilizadores que evitan la formación de agregados de asfaltenos.

Los costos asociados con la precipitación de asfaltenos y parafinas involucran reparaciones, mantenimientos y retardos en la producción. Cenegy reporta que los tratamientos de limpieza de precipitados de asfaltenos en tuberías y equipos de producción pueden costar ca. USD \$50000³. Debido a estos valores, diversos reportes han sido dirigidos al entendimiento de los fenómenos asociados con la formación de agregados y con las asociaciones y el arreglo espacial de las

¹ ARIZA L., Emiliano. De la caracterización de crudos qué es clave para diagnosticar la precipitación de parafinas. En: Revista Fuentes: El Reventón Energético, Ene-Jun, 2011, vol. 9, no. 1, p. 34.

² CHAVARRÍA G., Sandra del Pilar y SANDOVAL N., Angélica. Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el campo colorado. Tesis de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2010.

³ CENEGY, Lawrence. Survey of successful world-wide asphaltene inhibitor treatments in oil production fields. En: SPE Annual Technical Conference and Exhibitions. 2001.

moléculas en los crudos estables tales como los de Ariza⁴ y Chavarría y Sandoval⁵ Uno de los procedimientos utilizados para este entendimiento corresponde al análisis de los resultados obtenidos por simulación molecular; Greenfield *et al*⁶., han reportado diferentes resultados de simulaciones por Monte Carlo –con campos de fuerza de la mecánica molecular– para las interacciones en estructuras representativas de las parafinas, las resinas y los asfaltenos.

En este sentido, el presente documento exhibe los resultados más importantes de diversas simulaciones de Monte Carlo efectuadas en sistemas con 7 y 50 moléculas totales de parafinas, resinas y asfaltenos. Las simulaciones consideraron las interacciones en el vacío y en tolueno (modelo continuo), este último, representando el medio de dispersión coloidal (resto del crudo).

⁴ ARIZA L., Emiliano. Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del campo colorado. Trabajo de grado Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2008. 153 p.

⁵ CHAVARRÍA y SANDOVAL . Op. Cit.

⁶ GREENFIELD, Michael y LI, Derek. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations. En: Fuel. 2014. no 115. 347-356 p.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 COMPOSICIÓN DE LOS CRUDOS

La composición elemental del crudo presenta una parte orgánica –moléculas con átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno– y otra inorgánica (metales)⁷. Respecto a las especies que componen el crudo, van desde las más livianas (metano, etano y propano), hasta las más pesadas (asfaltenos), esta composición de los crudos se representa usando las fracciones de parafinas, naftenos y aromáticos. Las parafinas cuya fórmula general es C_nH_{2n+2} , pueden ser de cadenas continuas o ramificadas; químicamente poco reactivas, ya que presentan fuertes enlaces simples entre carbono-hidrógeno y carbono-carbono; los naftenos no son otra cosa que los cicloalcanos, su fórmula general para el anillo sin sustituyentes es C_nH_{2n} . Los compuestos aromáticos incluyen al benceno y a los compuestos que se asemejan al benceno en su comportamiento químico⁸.

1.1.1 Asfaltenos. Son los componentes más pesados del petróleo, su peso molecular se encuentra en un rango de 750 a 1000 kg/kgmol⁹ (polidisperso). La cantidad de asfaltenos en el crudo varía desde menos del 1% en crudo extra liviano, a ca. 20% en crudo extra pesado¹⁰. Se pueden definir como compuestos aromáticos y nafténicos condensados que contienen cantidades importantes de nitrógeno, oxígeno, azufre y metales (níquel, vanadio, etc.); asimismo presentan baja

⁷ MORA-ATIÉS, David y MARBOT-RAMADA, Rolando. Determinación de las fracciones del petróleo crudo con el empleo de la destilación simulada por cromatografía gaseosa como método alternativo. En: Revista CENIC Ciencias Biológicas, Mayo-.Agosto,2010, vol. 41, no. 2, p. 105-112.

⁸ Ibid.

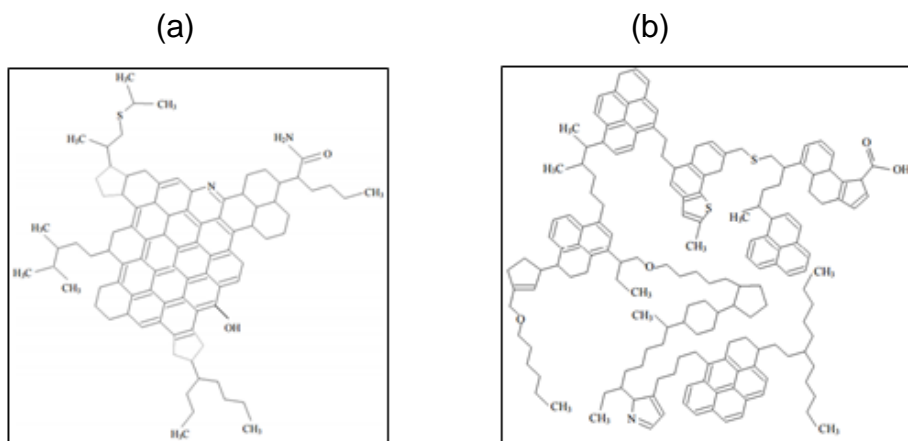
⁹ THARANIVASAN, Asok K. Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends, Conventional Oils, and Oils with Emulsified Water. Tesis de Doctorado. Calgary: University of Calgary. Department of Chemical and Petroleum Engineering, 2012.

¹⁰ AKBARZADEH *et al.* Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial. En: Oilfield Review, 2007, p. 25.

solubilidad en alcanos de bajo peso molecular (pentano, hexano y heptano), y soluble en algunos solventes aromáticos (tolueno y xileno)¹¹.

La estructura molecular puede ser representada según dos modelos, el continental y el de archipiélago (Figura 1). El modelo continental representa al asfalteno como una estructura aromática policondensada. Por otra parte, el modelo de archipiélago representa la estructura del asfalteno por la unión de pequeños núcleos aromáticos interconectados por cadenas alquilo que pueden contener heteroátomos¹².

Figura 1. (a) Modelo continental de estructura molecular de asfalteno. (b) Modelo archipiélago de estructura molecular de asfalteno.



Fuente: LÁRRAGA V., Yessica. Determinación de asfaltenos en aceites crudos utilizados para pruebas de compatibilidad con sistemas ácidos. Tesis de grado. Veracruz, 2013

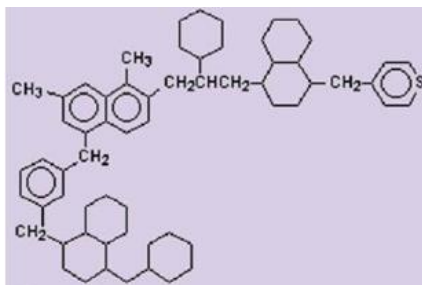
1.1.2 Resinas. Las resinas son moléculas constituidas por anillos aromáticos policondensados, en un grado menor que la condensación de los asfaltenos (Figura 2). Las resinas están compuestas principalmente por átomos de hidrógeno y carbono junto a algunos heteroátomos, principalmente azufre, oxígeno y nitrógeno.

¹¹ MARTÍNEZ C., Dalia. Estudio teórico-experimental del comportamiento reológico de crudos pesados. Tesis de grado (Ingeniera Petrolera). México D.F: Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. División de ingeniería en ciencias de la tierra, 2010.

¹² LÁRRAGA V., Yessica. Determinación de asfaltenos en aceites crudos utilizados para pruebas de compatibilidad con sistemas ácidos. Tesis de grado. Veracruz, 2013.

Aunque la estructura básica de las resinas y los asfaltenos, existen diferencias entre ellos; e.g. los asfaltenos presentan solubilidad en compuestos aromáticos simples. El estado físico de los asfaltenos puros corresponde con un polvillo negro, mientras que las resinas puras son líquidos pegajosos y volátiles¹³.

Figura 2. Estructura de una resina.



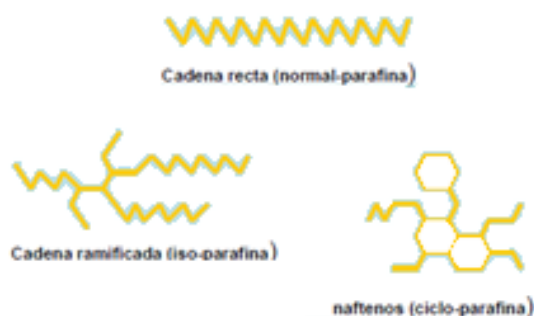
Fuente: PETROPERU Descripción asfaltos [en línea] disponible en:
<http://www.petroperu.com.pe/asfaltos/descripcion-asfaltos.php>.

1.1.3 Parafina. Las parafinas están compuestas principalmente por alcanos normales, ramificados y naftenos. Las parafinas normales son cadenas de hidrocarburos saturados de entre 16 y 60 carbonos, con temperaturas de fusión de 64 a 211 °F; son moléculas apolares, cuya interacción se debe a fuerzas de Van Der Waals, cristalizan y precipitan del crudo por debajo de su punto de cristalización¹⁴.

¹³ GUTIÉRREZ J., Héctor M. Modelo preliminar para calcular el efecto de la depositación de asfaltenos en el medio poroso. Trabajo de grado Ingeniero Petrolero. México D.F: Universidad Autónoma de México, 2010. 184 p.

¹⁴ ARIZA. Op. Cit.

Figura 3. Representación de las parafinas.



Fuente: ARIZA L., Emiliano. Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del campo colorado. Trabajo de grado Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2008. 153 p.

1.2 COMPOSICIÓN DE LOS CRUDOS EN COLOMBIA

Según los datos oficiales, el 55% del petróleo que se produce en el país corresponde a crudo pesado ($API < 20$). Según Ecopetrol, las proporciones de crudos convencionales ($API > 30$) y crudos medianos ($20 < API < 30$) disminuirán en los próximos 10 años de 15% a 10% y de 32% a 21%, respectivamente, mientras que el total de los pesados ($API < 20$) aumentará del 55% al 69%. Indicando así que los crudos pesados son un recurso cada vez más importante para el desarrollo del sector en Colombia¹⁵; asimismo, Colombia cuenta con una gran proporción de reservas de este crudo, de tal forma que ha sido denominado como el quinto país de Latinoamérica con las mayores reservas de este tipo de petróleo¹⁶.

¹⁵ LANGER, José L. CAMPETROL. Cámara Colombiana de Bienes y Servicios Petroleros. [En línea] Jun, 2015. [Consultado 10 Nov. 2016.] Disponible en <<http://campetrol.org/crudos-pesados-el-reto-para-colombia/>>.

¹⁶ Ibíd.

Algunos de los crudos tipo exportación son¹⁷:

- Castilla Blend: crudo pesado con un API de 18. 8° y 1.97% S que resulta de la mezcla del crudo de Castilla con otros crudos pesados producidos en campos de la región de los Llanos, al cual se agrega nafta virgen como diluyente para transportarlo.
- Caño Limón: crudo intermedio con un API de 29. 1° y 0.5% S. producido en la Cuenca de los Llanos Orientales.
- South Blend: los campos de producción de este crudo se encuentran en la región suroeste de Colombia. Presenta una calidad de 28.6° API y 0.72% de azufre.
- Magdalena: La mezcla del Magdalena es un crudo agrio pesado con un API de 20. 4° y 1.6% S que resulta de la mezcla de algunas corrientes de crudo agrio producido en la cuenca del Magdalena Medio y el crudo de Castilla, producido en la cuenca de los Llanos Orientales.

Complementariamente, el crudo más representativo de Colombia es el denominado Castilla, cuyo análisis S.A.R.A es el siguiente¹⁸

Saturado (%w) = 25.1

Aromáticos (%w) = 33.9

Resinas (%w) = 12.8

Asfaltenos (%w) = 10.1

¹⁷ ECOPETROL. Exportaciones de crudo. [En línea] [Consultado 10 Nov. 2016.] Disponible en <http://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/productos-y-servicios/comercio-internacional/exportaciones/exportaciones-decrudo!/ut/p/z0/04_Sj9CPykssy0xPLMnMz0vMAfljo8ziLQIMHd09DQy9DQJDDQ0cjQzNPJ3CHIMCvE30C7ldFQHDKIKO/>.

¹⁸ Ibíd.

1.3 ESTADO DEL ARTE

Los análisis a nivel molecular han contribuido a la comprensión de los fenómenos involucrados en la formación de agregados de asfaltenos y parafinas. Sin embargo y sorpresivamente, el análisis conjunto de las interacciones asfalteno–resinas–parafinas ha sido un tópico de poca relevancia a nivel de la literatura abierta. La simulación molecular del proceso de agregación de estas partículas, ha sido comúnmente reportada en los sistemas asfaltenos-asfaltenos, asfaltenos-resinas, o asfaltenos-parafinas; Chavarría y Sandoval¹⁹ desarrollaron modelos que permitieron estudiar la precipitación de los asfaltenos, la cristalización de las parafinas y la influencia que tiene la presencia de los asfaltenos cuando se precipitan (cristalizan) las parafinas. Por otro lado, Ariza²⁰ analizó la precipitación de parafinas y propuso un modelo para predecir las condiciones para su precipitación. Por su parte, De León²¹ propuso un modelo para la formación de agregados de asfaltenos en hidrocarburos, basado en resultados de dinámica molecular.

La interacción entre asfaltenos y resinas fue reportada por Greenfield²², quién relacionó la estructura molecular de asfaltenos, resinas y betunes con las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los asfaltos. Asimismo, Carranza y Ochoa²³ aplicaron simulación molecular por Monte Carlo al sistema asfalteno-resina para el crudo Castilla utilizando el software de uso libre Towhee; la simulación consideró el campo de fuerza MMFF94 con el propósito de observar las

¹⁹ CHAVARRÍA y SANDOVAL. Op. Cit.

²⁰ ARIZA. Op. Cit.

²¹ DE LEÓN, Jennifer. Modelamiento de partículas asfaltenicas en hidrocarburos: estudio del mecanismo de formación de agregados. Tesis de maestría. Medellín: Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. Facultad de Minas. Departamento de Procesos y Energía, 2013.

²² GREENFIELD, Michael. Molecular modelling and simulatios of asphaltenes and bituminous materials. Taylos y Francis Group, Agosto de 2011. En: International Journal of Pavement Engineering, Vol. 12, págs. 325-341.

²³ CARRANZA F., Claudia y OCHOA R., Nathalia. Simulación molecular para el estudio de la interacción de los agregados de asfaltenos con resinas en un crudo colombiano. Tesis de grado Ingeniera Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Química, 2016.

interacciones y las fuerzas involucradas en la formación de agregados de bajo peso molecular.

1.4 SIMULACIÓN MOLECULAR DE MONTE CARLO

El método de Monte Carlo se fundamenta en un carácter probabilístico o estocástico que hace uso intensivo de un generador de números aleatorios en su funcionamiento, tomando configuraciones resultantes de movimientos internos en el sistema, que imitan el comportamiento de un sistema real²⁴. Los colectivos que se utilizan en el método de Monte Carlo dependen del fenómeno definido para simular. El colectivo más utilizado en el método Monte Carlo es el denominado como canónico, el cual se basa en el número fijo de partículas (N), con un volumen (V) a una temperatura (T) dada²⁵. Otros colectivos son el microcanónico (NVE) y el gran canónico (μVT)²⁶.

El método de Monte Carlo puede ser ejecutado utilizando códigos de uso libre como el denominado MCCCS Towhee. Este código fue originalmente diseñado para la predicción de la fase de equilibrio en fluidos, usando el colectivo de Gibbs²⁷. El código ha sido subsecuentemente extendido a varios conjuntos, diferentes campos de fuerza y fases sólidas (o al menos porosas)²⁸. Algunos trabajos en los que se ha

²⁴ GUTIÉRREZ, Gonzalo. Elementos de simulación computacional, Dinámica molecular y Método de Monte Carlo. Santiago, Chile: Universidad de Santiago de Chile. Departamento de Física, 2001. 17 p.

²⁵ FRENKEL, Daan y SMIT, Berend. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. New York: Academic Press, 2002. 638 p. ISBN 0-12-267351-4.

²⁶ ATKIN, Peter y DE PAULA, Julio. Physical Chemistry. 8 ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2006. 1053 p. ISBN 0-7167-8759-8.

²⁷ MARTIN, Marcus. MCCCS Towhee. [En línea] 25 de Julio de 2014. [Consultado 10 Nov. 2016.] Disponible en <<http://towhee.sourceforge.net/>>

²⁸ *Ibíd.*

usado el código MCCCSTowhee para la simulación molecular de asfaltenos son los trabajos de Derek D., Li y Michael L. Greenfield²⁹, Carranza y Ochoa³⁰.

1.5 CAMPOS DE FUERZA

El propósito de los campos de fuerza es la cuantificación de la energía en un sistema molecular clásico (*i.e.* átomos asumidos como esferas rígidas y enlaces simulados como resortes). La mayoría de estos campos de fuerza se expresan en términos de cuatro tipos de interacciones: estiramiento de enlace, flexiones de ángulo, rotaciones de un enlace (torsiones) e interacciones no enlazantes –tipo electrostático (Coulomb) y de Van der Waals–³¹. Para este proyecto el campo de fuerza a usar es el MMFF94 y el potencial es *Buffered 14 -7* debido a su amplia aplicación en el análisis de sistemas de tipo orgánico³². En el Anexo A se presenta literatura sobre la agregación de asfaltenos y parafinas con su respectivo campo de fuerza. Para el campo de fuerza MMFF94, la energía total se expresa según³³:

$$E_{MMFF} = \sum EB_{ij} + \sum EA_{ijk} + \sum EBA_{ijk} + \sum EOOP_{ijkf} + \sum ET_{ijkl} + \sum Evdw_{ij} + \sum EQ_{ij} \quad [1]$$

Dónde: EB_{ij} : Energías de extensión de enlace. EA_{ijk} : Energías de ángulo de flexión. EBA_{ijk} : Energías asociadas a la interacción de estiramiento-flexión de los enlaces. $EOOP_{ijkf}$: Energías correspondientes a las flexiones fuera del plano en

²⁹GREENFIELD y LI. Op. Cit.

³⁰ CARRANZA y OCHOA. Op. Cit.

³¹ LEACH, Andrew R. Molecular Modelling: Principles and Applications. 2 ed. Edinburgh: Prentice Hall, 2001. 744 p. ISBN 0-582-38210-6.

³² MARTIN, Marcus. MCCCSTowhee. [En línea] 22 de Octubre 2014. [Consultado 25 Nov. 2016.] Disponible en < <http://towhee.sourceforge.net/forcefields/mmff94.html>>

³³ ZHU, Hongbo. Implementation and application of the MMFF94 force field. Thesis Degree of Master of Science. Lincoln, Nebraska: University of Nebraska. Faculty of the Graduate College. 2014. p 10.

centros tricoordinados de energía. ET_{ijkl} : Energías correspondientes a las interacciones de torsión. $Evdw_{ij}$: Energías de interacción de Van der Waals. EQ_{ij} : Energías de interacción electrostática.

Por su parte, la interacción de Van Der Waals, del campo de fuerza MMFF94 utiliza la representación *Buffered 14-7* según³⁴:

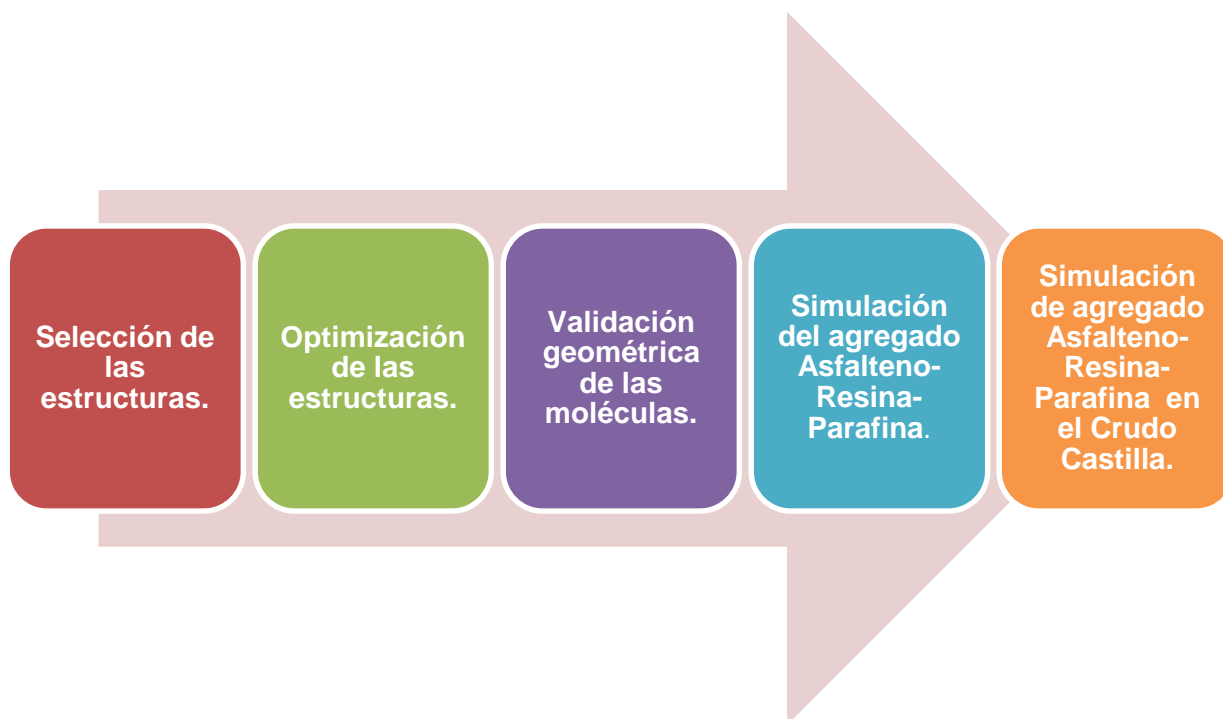
$$Evdw_{ij} = \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{1.07R_{ij}^*}{R_{ij} + 0.07R_{ij}^*} \right)^7 \left(\frac{1.12R_{ij}^*}{R_{ij}^7 + 0.12R_{ij}^{*7}} - 2 \right) \right] \quad [2]$$

Dónde: R_{ij}^* : Separación de energía mínima entre i,j. ε_{ij} : Profundidad de la caja representada de simulación.

³⁴ ZHU. Op. Cit. p. 13.

2. METODOLOGÍA

Figura 4. Diagrama de la metodología



2.1 SELECCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS

En esta etapa se efectuó una consulta de referencias para determinar estructuras reportadas para los asfaltenos, las resinas y las parafinas constituyentes de crudos colombianos. Para cada molécula se llevó a cabo un proceso para determinar la ubicación espacial de sus átomos y las cargas de cada uno de ellos, se dibujaron las estructuras con base en las seleccionadas de la literatura en el software Gabedit y para determinar las cargas se usó el software ACD/ChemSketch.

2.2 OPTIMIZACIÓN Y VERIFICACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS EN VACÍO.

Las estructuras asumidas para cada molécula fueron optimizadas utilizando el programa de uso libre Towhee –con el campo de fuerza MMFF94–, instalado en el supercomputador de la UIS ubicado en la sede del parque tecnológico de Guatiguará. La estructura seleccionada corresponde a la de menor energía después de la ejecución de los respectivos ciclos de estabilización y generación (en total 5 millones de ciclos). Las condiciones de simulación asumidas fueron 0 K y 1 atm, ya que estas son las condiciones a las que las moléculas se van a encontrar completamente relajadas y por lo tanto con menor energía.

2.3 VALIDACIÓN GEOMÉTRICA DE LAS MOLÉCULAS.

El parámetro elegido para llevar a cabo la validación de las moléculas fue la longitud de enlace; el software Gabedit fue utilizado para estimar las longitudes resultantes de la simulación. Los valores de longitudes fueron comparados con datos de literatura.

2.4 SIMULACIÓN DEL AGREGADO ASFALTENO – RESINA – PARAFINA.

La simulación de las tres moléculas en una misma caja fue primero efectuada sin medio (constante dieléctrica de 1) y después en tolueno (constante dieléctrica de 2.4) a 300 K y 1 atm. Después de la etapa de generar las estructuras, la estructura con menor energía fue seleccionada para la obtención de los términos de las energías totales del agregado y el análisis de las interacciones respectivas.

2.5 SIMULACIÓN DEL AGREGADO ASFALTENO – RESINA – PARAFINA EN EL CRUDO CASTILLA.

El comportamiento del agregado asfalteno-resina-parafina en el crudo castilla, fue simulado según la composición reportada –asfaltenos 20%w, resinas 28%w y parafinas 52%w–; para esto, dos grupos, uno compuesto por 1 asfalteno, 2 resinas y 4 parafinas (en total 7 moléculas) y otro compuesto por 10 asfaltenos, 14 resinas y 26 parafinas (en total 50 moléculas) fueron simulados independientemente.

3. RESULTADOS

3.1 ESTRUCTURA INICIAL DE LAS MOLÉCULAS.

La estructura asumida para el asfalteno corresponde a la estructura tipo continental reportada por De León³⁵ (denominada como A1) para el crudo castilla; asimismo, la resina supuesta corresponde a la estructura reportada por Navarro *et al*³⁶ (estructura 2) para la resina del mismo crudo. De otro lado, la parafina es representada por el nonadecano, tomado de la muestra de la tesis de pregrado de Chacón y Vásquez³⁷, correspondiente a las parafinas del crudo 76 del Campo Colorado, donde el nonadecano es el que tiene mayor concentración másica en la mezcla. Las estructuras anteriores son mostradas en la Figura 6.

La estructura representativa para cada molécula corresponde a la obtenida con la menor energía en la etapa de generación de las respectivas simulaciones de Monte Carlo. Para seleccionar dicha estructura, se realizó una gráfica con los valores de energía respecto a los ciclos, la cual presenta un comportamiento decreciente exponencial para las tres clases de moléculas. En la Figura 5 se presentan las gráficas de energía para cada molécula, generadas usando el software xmGrace.

En la Figura 7 se presentan las energías de interacción de la molécula de tipo no enlazantes como lo son la de Van der Waals y la de Coulomb; también, se muestra

³⁵ DE LEÓN. Op, Cit.

³⁶ NAVARRO, Lina. *et al*. Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo castilla: Evaluación de su interacción molecular. *En*: CT&F – Ciencia, Tecnología y Futuro. Dic, 2004, vol. 2, no. 5, p.53-67.

³⁷ CHACÓN M., Darío A. y VÁSQUEZ R., Stephania. Dinámica molecular aplicada a precipitación de parafinas. Trabajo de grado Ingeniero de Petróleos e Ingeniera Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Escuela de Ingeniería Química, 2016. 63 p.

la energía total de cada molécula. Según esta figura, para el asfalteno y la parafina la energía representativa es la de van der Waals, mientras que en la resina la energía representativa corresponde a la de Coulomb; asimismo, el asfalteno es la molécula con mayor energía y la parafina la de menor energía.

Figura 5. (a) Gráfica de Energía Vs. Ciclos para la molécula de asfalteno. (b) Gráfica de Energía Vs. Ciclos para la molécula de resina. (c) Gráfica de Energía Vs Ciclos para la molécula de parafina.

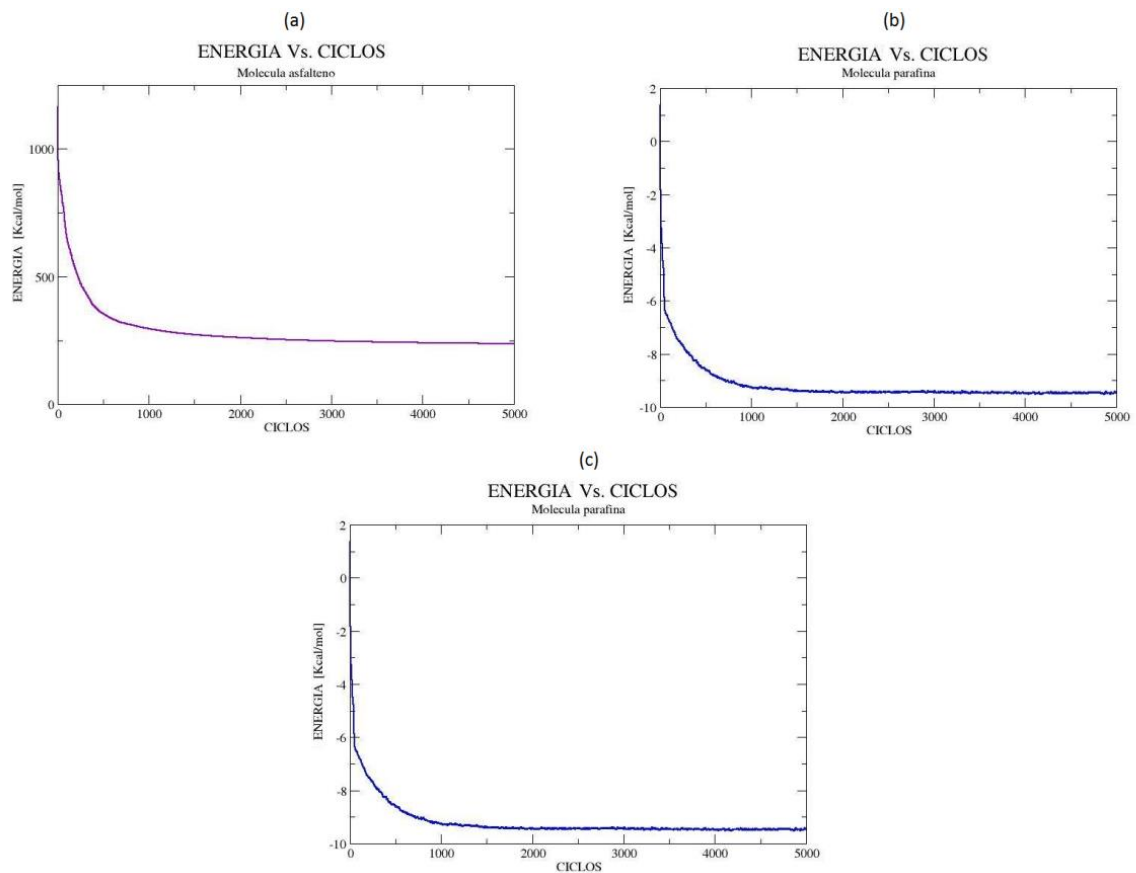
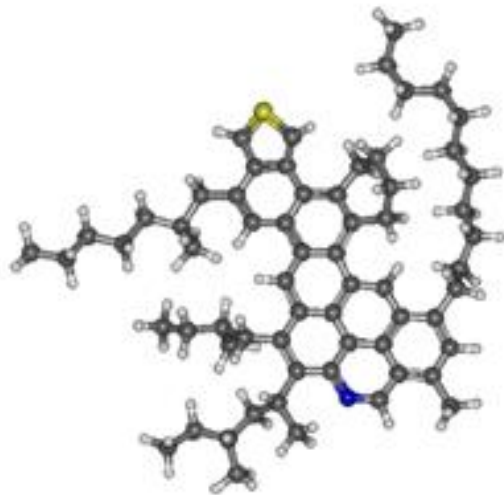
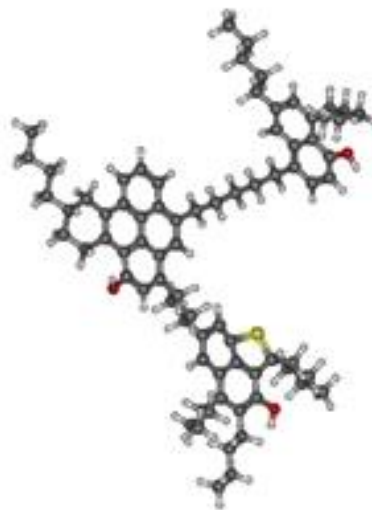


Figura 6. (a) Molécula de asfalto de menor energía. (b) Molécula de resina de menor energía. (c) Molécula de parafina de menor energía.

(a)



(b)



(c)

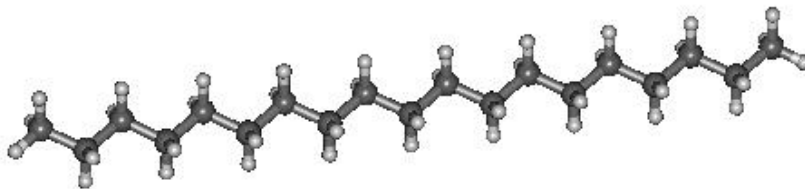
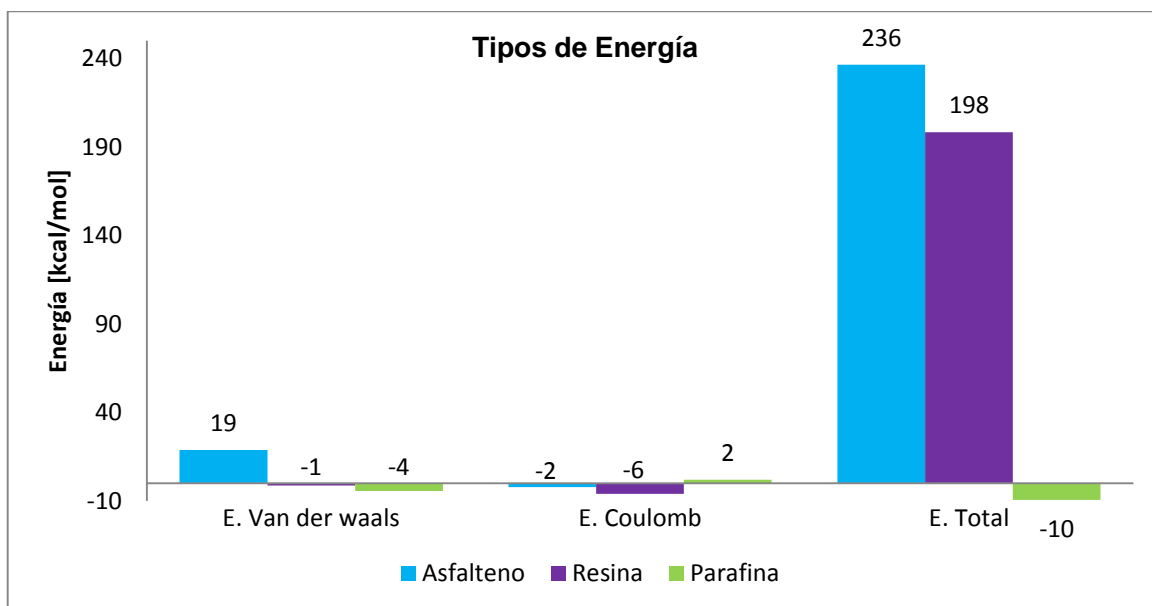


Figura 7. Energías de las moléculas de Asfalteno, Resina y Parafina en el vacío.



3.2 VALIDACIÓN GEOMÉTRICA DE LAS ESTRUCTURAS

La validación de las longitudes de enlace para las estructuras fue efectuada en forma fragmentada, debido a que no se encontraron valores de comparación reportados en la literatura. En la Tabla 1 se encuentran los errores obtenidos con las estructuras resultantes de las simulaciones. Según esta tabla, las estructuras dadas por la simulación son coherentes con lo reportado en la literatura; los errores en las longitudes de enlace son menores al 2%. En los Anexos B-D se encuentra la validación completa para las moléculas.

Tabla 1. Validación geométrica de los enlaces más representativos.

| ENLACE | ASFALTENO | | | RESINA | | | PARAFINA | | |
|--------------------|------------------------|------------------------------|--------|------------------------|------------------------------|--------|------------------------|------------------------------|--------|
| | Longitud de enlace [Å] | | %Error | Longitud de enlace [Å] | | %Error | Longitud de enlace [Å] | | %Error |
| | Estimación medida | Reportada en la literatura * | | Estimación medida | Reportada en la literatura * | | Estimación medida | Reportada en la literatura * | |
| C-C (n-alcano) | 1.524 | 1.53 | 0.39 | 1.528 | 1.53 | 0.20 | 1.531 | 1.53 | 0.07 |
| C-H (n-alcano) | 1.094 | 1.11 | 1.44 | 1.095 | 1.12 | 2.23 | 1.093 | 1.11 | 1.53 |
| Cp-Cp | 1.421 | 1.42 | 0.07 | 1.419 | 1.42 | 0.14 | - | - | - |
| Cp=Cp | 1.423 | 1.43 | 0.49 | 1.425 | 1.43 | 0.35 | - | - | - |
| Cp-H | 1.077 | 1.08 | 0.28 | 1.084 | 1.08 | 0.37 | - | - | - |
| Cp-Sp | 1.705 | 1.71 | 0.29 | 1.713 | 1.71 | 0.18 | - | - | - |
| Cp-Np | 1.338 | 1.35 | 0.89 | - | - | - | - | - | - |
| Cp=Np | 1.35 | 1.39 | 2.88 | - | - | - | - | - | - |
| Cp-O | - | - | - | 1.383 | 1.36 | 1.69 | - | - | - |
| O-H | - | - | - | 0.970 | 0.96 | 1.04 | - | - | - |
| C-C (Ciclo hexano) | 1.53 | 1.52 | 0.66 | 1.520 | 1.52 | 0.00 | - | - | - |
| C-H (Ciclo hexano) | 1.091 | 1.09 | 0.09 | 1.096 | 1.09 | 0.55 | - | - | - |

Cp: carbono aromático C: carbono H: hidrógeno Np: nitrógeno Sp: azufre O: oxígeno

* DE LEÓN, Jennifer. Modelamiento de partículas asfaltenicas en hidrocarburos: estudio del mecanismo de formación de agregados. Tesis de maestría. Medellín: Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. Facultad de Minas. Departamento de Procesos y Energía, 2013.

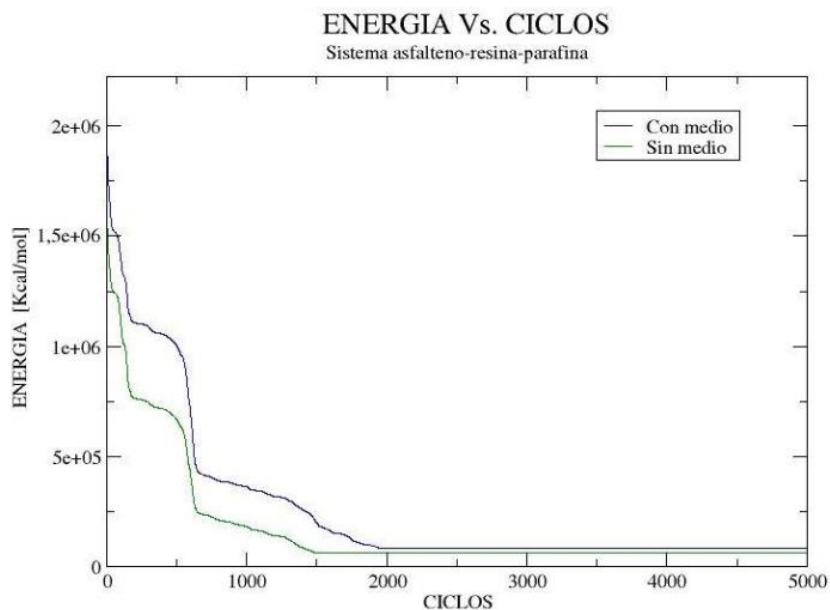
3.3 SISTEMA ASFALTENO – RESINA – PARAFINA.

Las simulaciones con las moléculas de asfalteno, resina y parafina, una de cada una, fueron ejecutadas a partir de las estructuras optimizadas anteriormente; las simulaciones consideraron medio continuo con constante dieléctrica de 2.4 (tolueno) y constante dieléctrica de 1.0 (vacío). En la Figura 8 se presenta la gráfica comparativa de las energías resultantes de la exploración estructural con el método de Monte Carlo, para las dos simulaciones. Por otra parte, en la Figura 9 se encuentran las estructuras correspondientes a la de menor energía para los dos casos.

Las asociaciones encontradas en las estructuras de menor energía (Figura 9) coinciden con las resultantes de las interacciones tipo π -stacking; este tipo de

interacciones se deben al acercamiento entre las nubes electrónicas de los anillos aromáticos (energía de van der Waals); el acercamiento puede efectuarse a través de la posición *face to face stacking*, *parallel-displaced stacking* y *T-shaped*³⁸ (Figura 10). De la comparación entre las Figuras 9 y 10 se sigue que la interacción prominente en el agregado se deriva de la posición tipo *T-shaped*; esta posición se presenta tanto en el medio continuo como en vacío (Figura 9). Por otra parte, las energías individuales de las moléculas son despreciables en comparación con la energía de interacción del sistema (Figura 11). Al comparar las energías con respecto a la presencia del medio, es mayor la energía cuando está en tolueno, lo cual es coherente con lo esperado, ya que al estar al vacío las energías son las menores que puede obtener el sistema.

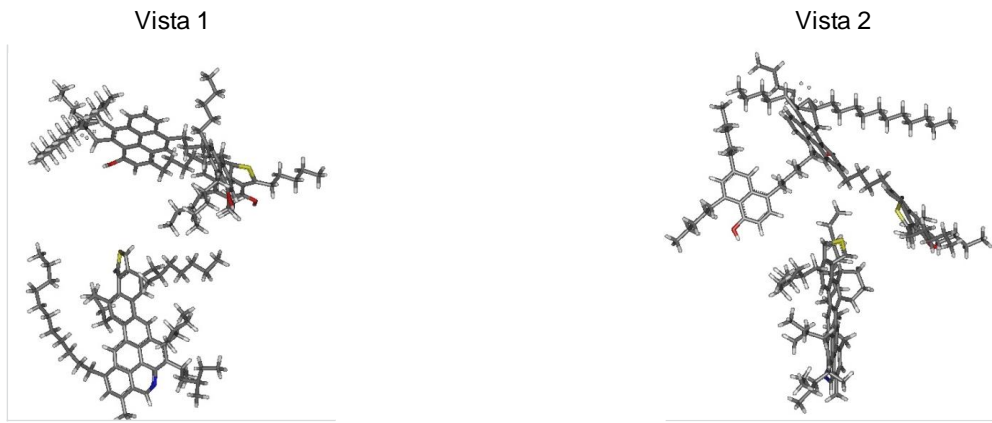
Figura 8. Gráfica comparativa de Energía Vs. Ciclos para el sistema Asfalteno –Resina – Parafina, en un medio continuo y sin medio continuo.



³⁸ MEYER, Emmanuel; CASTELLANO, Ronald y DIEDERICH, Francois. Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition. Chem. Int. Ed. 2003, 42, No. 11

Figura 9. (a) Estructura sistema Asfalteno – Resina – Parafina en un medio continuo. (b) Estructura sistema Asfalteno – Resina – Parafina sin medio continuo.

(a)



(b)

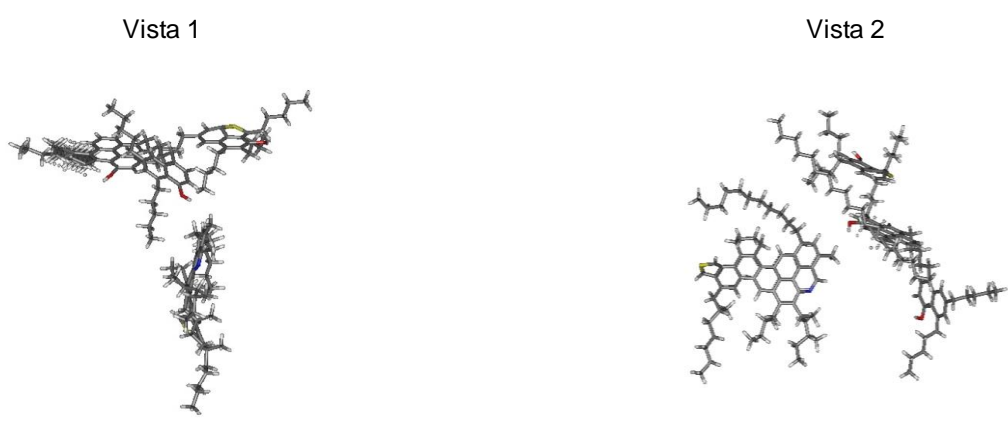


Figura 10. Interacciones intermoleculares (π - π)

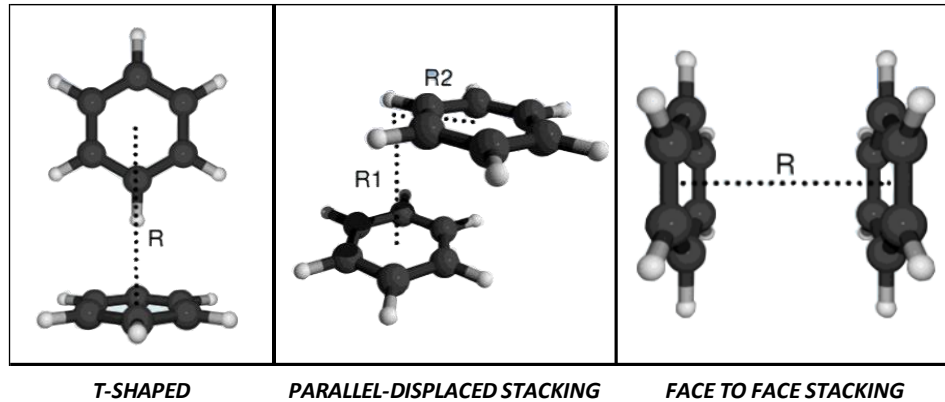
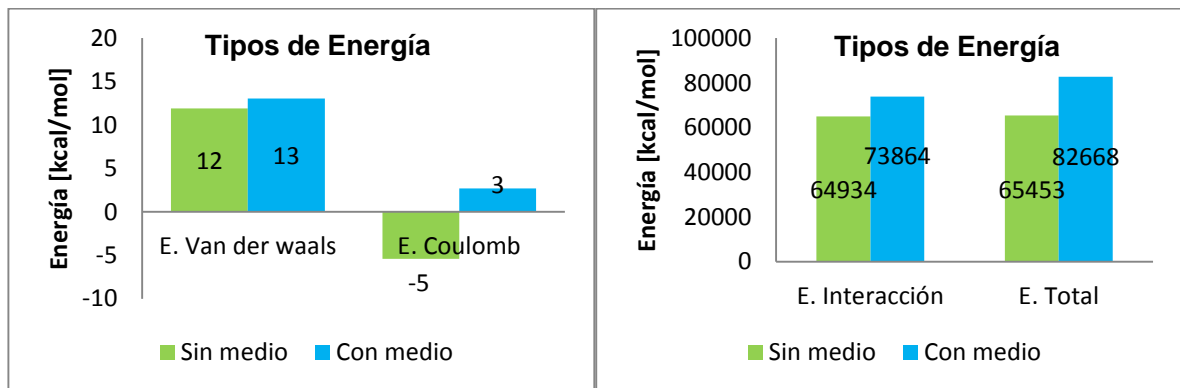


Figura 11. Energías para el sistema Asfalteno – Resina – Parafina, en un medio continuo y sin medio continuo.

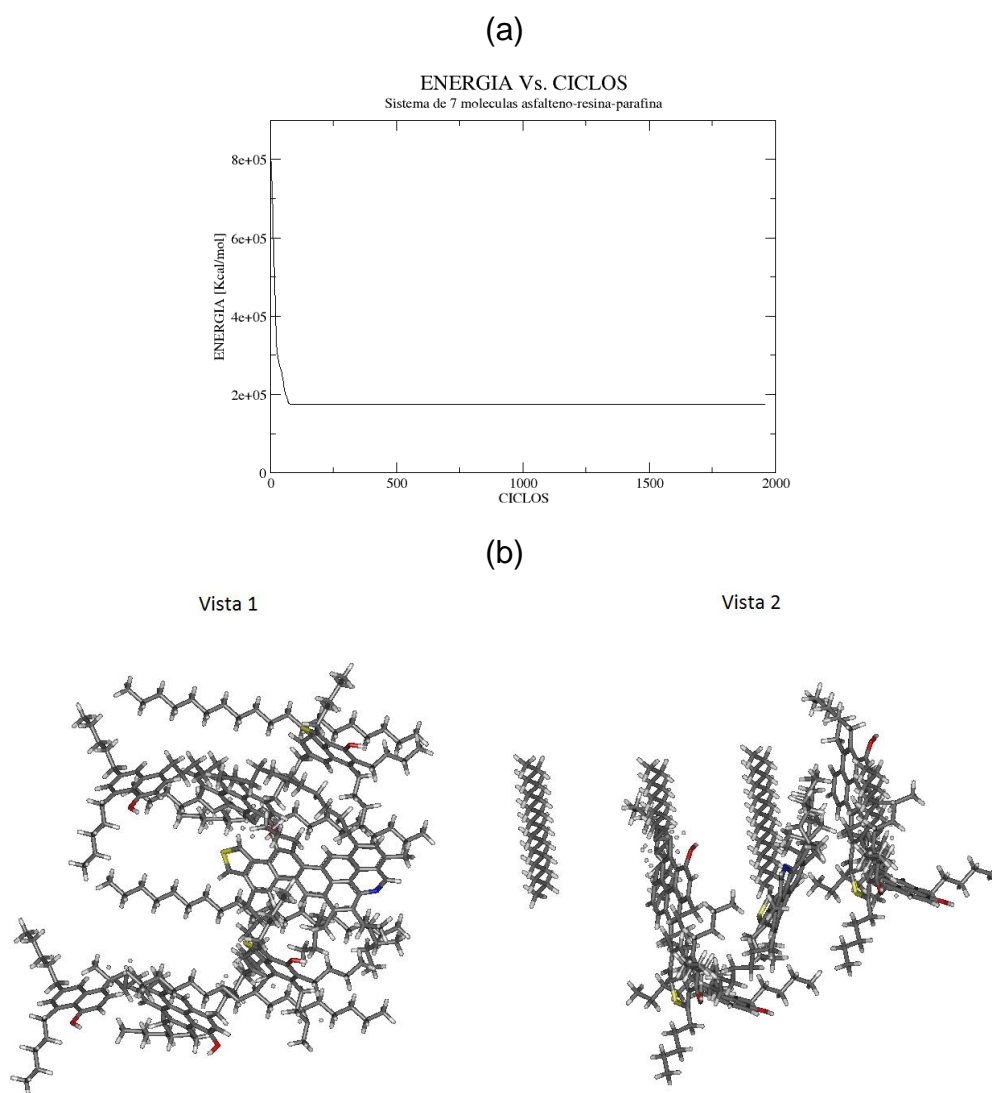


3.4 SISTEMA ASFALTENO – RESINA – PARAFINA PARA EL CRUDO CASTILLA.

Según la composición del crudo Castilla, la simulación del sistema asfalteno-resina-parafina con 7 moléculas totales envolvió 1 asfalteno, 2 resinas y 4 parafinas. En la Figura 12a se presenta la gráfica de energía con respecto a los ciclos de la simulación, mientras que en la Figura 12b se muestra la estructura correspondiente a la configuración para el agregado de menor energía para el sistema. En la Figura 12 (b) vista 2 se observa que las dos moléculas de resina rodean al asfalteno

presentando un apilamiento π -stacking de tipo *face to face* (vide Figura 10) estable, reflejado por un valor mayor de la energía de van der Waals en comparación con la energía electrostática. Este comportamiento concuerda con lo reportado en la literatura para la teoría coloidal ya que actúan como agente estabilizador entre el asfalteno y las parafinas³⁹.

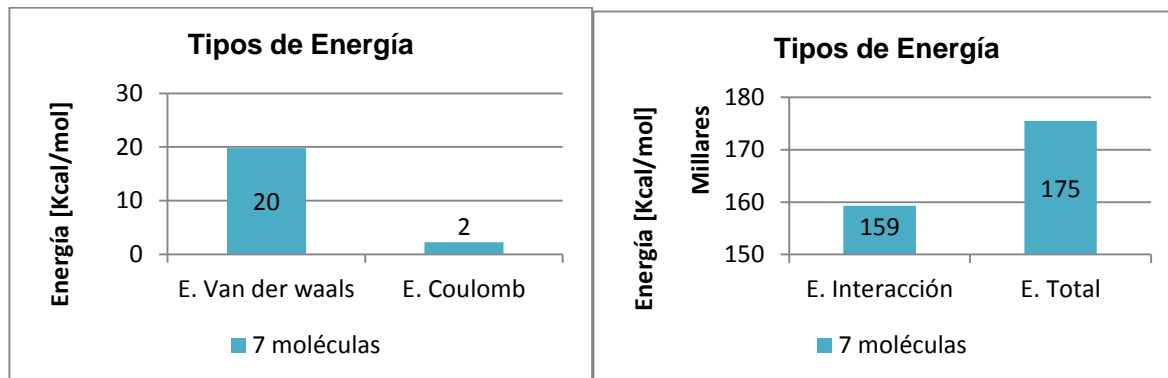
Figura 12. (a) Gráfica de Energía Vs. Ciclos para el sistema de 7 moléculas. (b) Estructura sistema 7 moléculas 1 Asfalteno – 2 Resinas – 4 Parafinas.



³⁹ NAVARRO, Lina. *et al.* Op. Cit.

Los resultados obtenidos para las energías del sistema de 7 moléculas son consistentes con los hallados para la simulación de 3 moléculas (Figura 13), las energías intramoleculares son despreciables en comparación con la energía de interacción del sistema. Para este caso con 7 moléculas, la energía de interacción desfavorece la formación del agregado con el aumento en el número de moléculas totales. Por lo anterior, la estabilidad de las micelas se debe a un favorecimiento desde el punto de vista entrópico⁴⁰. Presumiblemente, dado el crecimiento pronunciado de la energía de interacción, el agregado estable se encontrará con un número de moléculas totales entre 3 y 50. Con lo anterior, el agregado se forma por la interacción entre una cantidad finita de los tres tipos de moléculas, principalmente por la interacción entre los núcleos aromáticos de los asfaltenos y las resinas, en concordancia con el modelo coloidal del crudo.

Figura 13. Energías sistema 7 moléculas 1 Asfalteno – 2 Resinas – 4 Parafinas.



Por otra parte, el sistema fue simulado considerando una mayor cantidad de moléculas; según el crudo castilla, se definieron en la caja de simulación, 10 asfaltenos, 14 resinas y 26 parafinas para un total de 50 moléculas en medio continuo (Tolueno). Los resultados de la tendencia de la energía versus los ciclos de simulación pueden ser analizados en la Figura 14; aunque la simulación con 50 moléculas reportó sólo 350 ciclos de simulación por inconvenientes de tiempos de

⁴⁰ CARRANZA y OCHOA. Op. Cit. p 31,32

simulación, la tendencia de la Figura 14 muestra que el sistema está cerca a un nivel energético de estabilidad.

Figura 14. Gráfica de Energía Vs. Ciclos para el sistema de 50 moléculas.

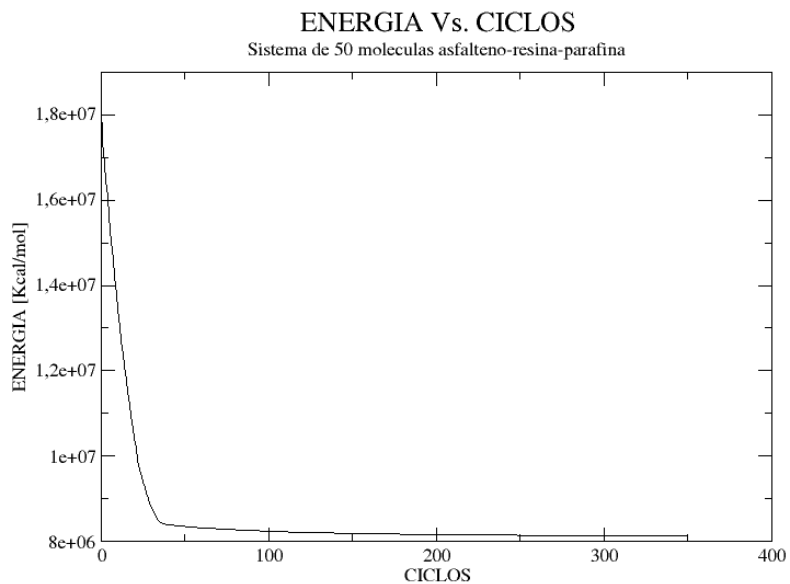
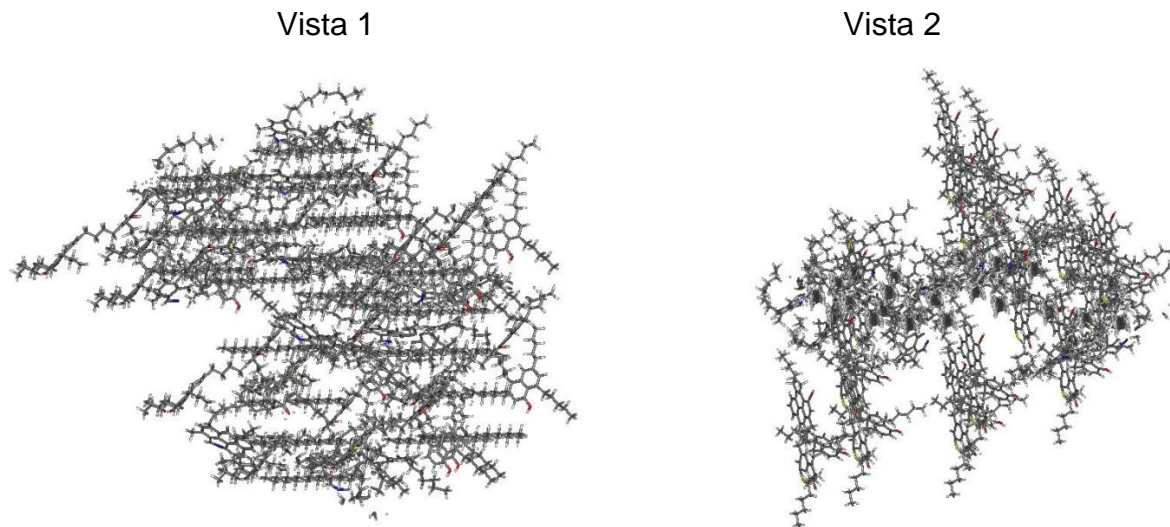


Figura 15. Estructura sistema 50 moléculas 10 Asfaltenos – 14 Resinas – 26 Parafinas.



De otro lado, en la Figura 15 se presenta la estructura correspondiente a la de menor energía para el sistema según los 350 ciclos alcanzados en la simulación. En esta figura es posible apreciar que los asfaltenos y las resinas se encuentran cercanas entre sí, los asfaltenos rodeados por resinas; dispersos en el crudo, gracias a la presencia de las resinas; aunque esta estructura presenta una distribución favorable para el sistema (debido a la energía de van der Waals), la energía de interacción reporta un valor positivo (Figura 16), con lo cual el agregado se torna inestable en un crudo y tendería a la precipitación para la cantidad de moléculas consideradas. Con lo anterior, un agregado estable de asfalteno-resina-parafina que permanece en suspensión en el crudo Castilla estaría conformado por un número de moléculas entre 7 y 50; a nivel de composición el agregado estable presentaría un número de moléculas entre 1 y 10 de asfaltenos, entre 2 y 14 de resinas y, entre 4 y 26 de parafinas.

Complementariamente, en la Figura 17 se presentan todos los tipos de energía de acuerdo al número de átomos pesados presentes para los sistemas de 3, 7 y 50 moléculas en el agregado asfalteno-resina-parafina representativo del crudo Castilla. Según estas figuras, es posible observar que existe una región en donde para un número de átomos la energía de interacción se torna negativa (estable).

Figura 16. Energías sistema 50 moléculas 10 Asfaltenos – 14 Resinas – 26 Parafinas.

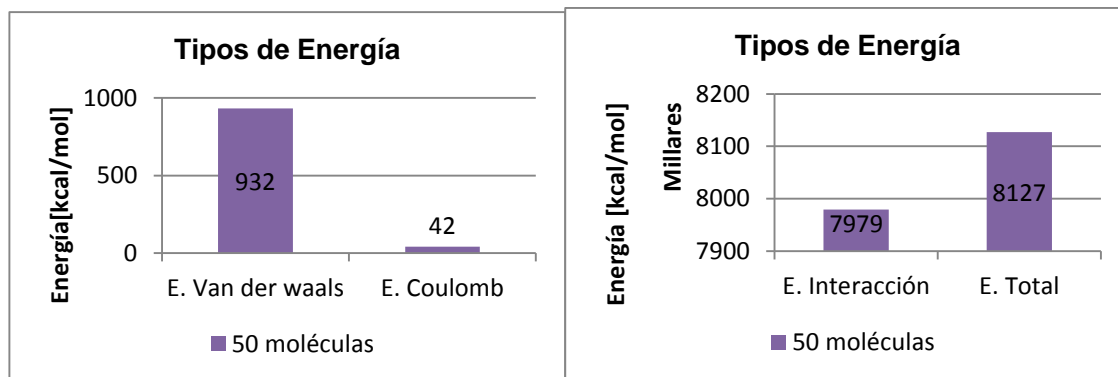
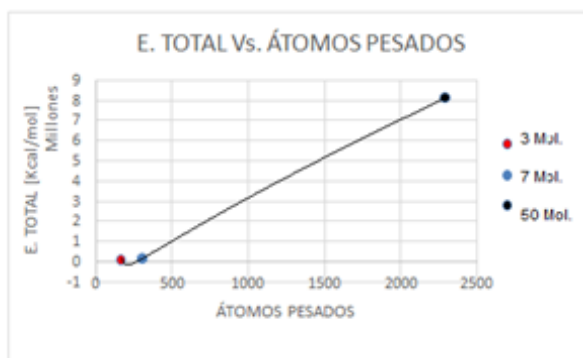
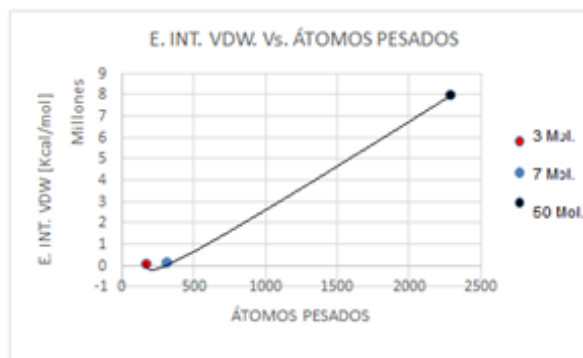
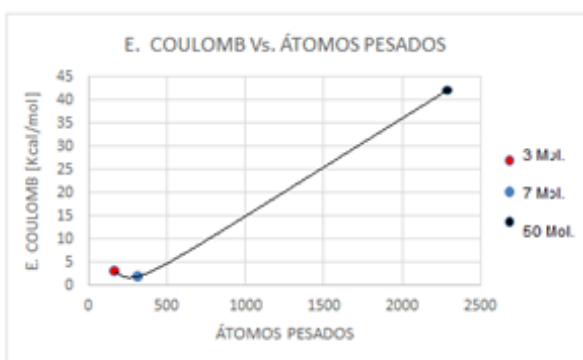
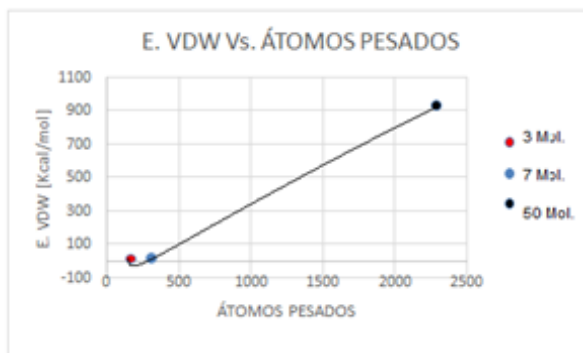


Figura 17. Tipos de energía vs número de átomos pesado.



4. CONCLUSIONES

- Las estructuras obtenidas en Towhee con el campo de fuerza MMFF94 para las moléculas de asfalto, resina y parafina en el vacío presentaron valores de longitudes de enlace similares a los reportados en la literatura, lo que valida los resultados alcanzados en el presente trabajo.
- Los resultados obtenidos en las simulaciones de los tres sistemas mostraron concordancia con la teoría coloidal de los asfaltenos encontrada en la literatura; la conformación espacial obtenida exhibe una tendencia en donde las resinas rodean a las moléculas de asfaltenos debido a una interacción entre los anillos aromáticos; de otro lado, las parafinas se distribuyeron en una forma aleatoria en el agregado.
- Los resultados sugieren que para el crudo Castilla, un agregado estable presenta una cantidad de entre 7 y 50 moléculas con una composición de entre 1 y 10 moléculas de asfaltenos, entre 2 y 14 moléculas de resinas y, entre 4 y 26 moléculas de parafinas. En estas composiciones el cambio entrópico favorece la estabilidad del agregado para que permanezca suspendido en el medio coloidal.

5. RECOMENDACIONES

- Según los resultados del presente trabajo es recomendable ejecutar simulaciones con el agregado asfalteno-resina-parafina con una cantidad entre 7 y 50 moléculas.
- Determinar la energía libre de los agregados.

BIBLIOGRAFÍA

AKBARZADEH *et al.* Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial. En: Oilfield Review, 2007, p. 25.

ARIZA L., Emiliano. De la caracterización de crudos qué es clave para diagnosticar la precipitación de parafinas. En: Revista Fuentes: El Reventón Energético, Ene.-Jun,2011, vol. 9, no. 1, p. 34.

ARIZA L., Emiliano. Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del campo colorado. Trabajo de grado Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2008. 153 p.

ATKIN, Peter y DE PAULA, Julio. Physical Chemistry. 8 ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2006. 1053 p. ISBN 0-7167-8759-8.

CARRANZA F., Claudia y OCHOA R., Nathalia. Simulación molecular para el estudio de la interacción de los agregados de asfaltenos con resinas en un crudo colombiano. Tesis de grado Ingeniera Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Química, 2016.

CHACÓN M., Darío A. y VÁSQUEZ R., Stephania. Dinámica molecular aplicada a precipitación de parafinas. Trabajo de grado Ingeniero de Petróleos e Ingeniera Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Escuela de Ingeniería Química, 2016. 63 p.

CHAVARRÍA G., Sandra del Pilar y SANDOVAL N., Angélica. Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el campo colorado. Tesis de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2010.

CENEGY, Lawrence. Survey of successful world-wide asphaltene inhibitor treatments in oil productions fields. En: SPE Annual Technical Conference and Exhibitions. 2001.

DE LEÓN, Jennifer. Modelamiento de partículas asfaltenicas en hidrocarburos: estudio del mecanismo de formacion de agregados. Tesis de maestria. Medellín: Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. Facultad de Minas. Departamento de Procesos y Energía, 2013.

ECOPETROL. Exportaciones de crudo. [En línea] [Consultado 10 Nov. 2016.] Disponible en <http://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/productos-y-servicios/comercio-internacional/exportaciones/exportaciones-decrudo!/ut/p/z0/04_Sj9CPykssy0xPLMnMz0vMAfljo8ziLQIMHd09DQy9DQJDDQ0cjQzNPJ3CHIMCvE30C7ldFQHDKIKO/>.

FRENKEL, Daan y SMIT, Berend. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. New York: Academic Press, 2002. 638 p. ISBN 0-12-267351-4.

GREENFIELD, Michael. Molecular modelling and simulatios of asphaltenes and bituminous materials. Taylos y Francis Group, Agosto de 2011, En: International Journal of Pavement Engineering, Vol. 12, págs. 325-341.

GREENFIELD, Michael y LI, Derek. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations. En: Fuel. 2014. no 115. 347-356 p.

GUTIÉRREZ, Gonzalo. Elementos de simulación computacional, Dinámica molecular y Método de Monte Carlo. Santiago, Chile: Universidad de Santiago de Chile. Departamento de Física, 2001. 17 p.

GUTIÉRREZ J., Héctor M. Modelo preliminar para calcular el efecto de la depositación de asfaltenos en el medio poroso. Trabajo de grado Ingeniero Petrolero. México D.F: Universidad Autonoma de México, 2010. 184 p.

LANGER, José L. CAMPETROL. Cámara Colombiana de Bienes y Servicios Petroleros. [En línea] Jun, 2015. [Consultado 10 Nov. 2016.] Disponible en <<http://campetrol.org/crudos-pesados-el-reto-para-colombia/>>.

LÁRRAGA V., Yessica. Determinación de asfaltenos en aceites crudos utilizados para pruebas de compatibilidad con sistemas ácidos. Tesis de grado. Veracruz, 2013.

LEACH, Andrew R. Molecular Modelling: Principles and Applications. 2 ed. Edinburgh: Prentice Hall, 2001. 744 p. ISBN 0-582-38210-6.

MARTIN, Marcus. MCCC'S Towhee. [En línea] 25 de Julio de 2014. [Consultado 10 Nov. 2016.] Disponible en <<http://towhee.sourceforge.net/>>

MARTÍNEZ C., Dalia. Estudio teórico-experimental del comportamiento reológico de crudos pesados. Tesis de grado (Ingeniera Petrolera). México D.F: Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. División de ingeniería en ciencias de la tierra, 2010.

MEYER, Emmanuel; CASTELLANO, Ronald y DIEDERICH, Francois. Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition. Chem. Int. Ed. 2003, 42, No. 11

MORA-ATIÉS, David y MARBOT-RAMADA, Rolando. Determinación de las fracciones del petróleo crudo con el empleo de la destilación simulada por cromatografía gaseosa como método alternativo. En: Revista CENIC Ciencias Biológicas, 2010, Vol. 41, págs. 105-112.

NAVARRO, Lina *et al.* Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo castilla: Evaluación de su interacción molecular. En: CT&F – Ciencia, Tecnología y Futuro. Dic, 2004, vol. 2, no. 5, p.53-67.

THARANIVASAN, Asok K. Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends, Conventional Oils, and Oils with Emulsified Water. Tesis de Doctorado. Calgary: University of Calgary. Department of Chemical and Petroleum Engineering, 2012.

ZHU, Hongbo. Implementation and application of the MMFF94 force field. Thesis Degree of Master of Science. Lincoln, Nebraska: University of Nebraska. Faculty of the Graduate College. 2014. p 10.

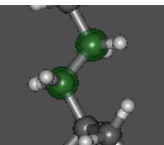
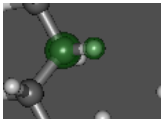
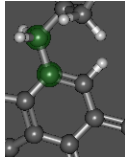
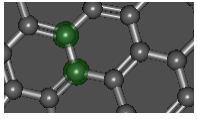
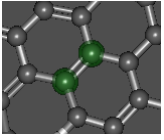
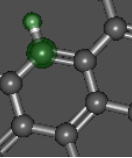
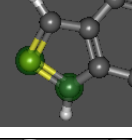
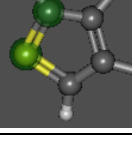
ANEXOS

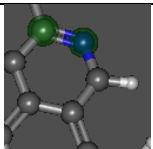
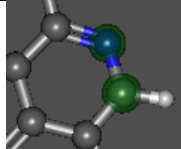
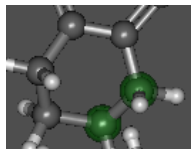
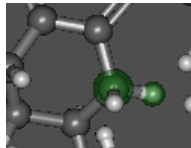
Anexo A. Tabla de proyectos de investigación y el campo de fuerza usado.

| TÍTULO (Artículo, proyecto de grado) | AUTOR | MODELO | DESCRIPCIÓN | | PRESIÓN | TEMPERATURA |
|--|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|--|------------------------|--------------------|
| Modelamiento de partículas asfálticas en hidrocarburos: estudio del mecanismo de formación de agregados | Jennifer de León Barreneche | Dinámica Molecular | Paquete de datos: LAMMPS | Caja de simulación: NPT | 200 atm | 300 K |
| | | | Campo de fuerza: CVFF | | | |
| Simulación molecular del efecto de la agregación de asfaltenos en la viscosidad de sistemas asfalteno-solvente | Ana Milena Velásquez | Dinámica Molecular | Paquete de datos: LAMMPS | Caja de simulación: NVT y NPT | 1 atm | 298 K |
| | | | Campo de fuerza: CVFF | | | |
| Computational simulation of asphaltene aggregation | A. N. M. Carauta | Dinámica Molecular | Campo de fuerza: CVFF | Energía mini conformación NVT 300 psi | 40 kgf/cm ² | 300 K |

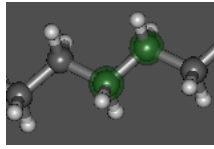
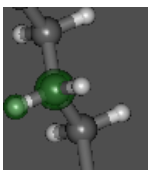
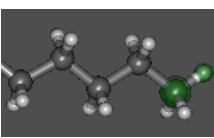
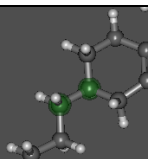
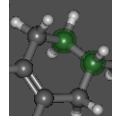
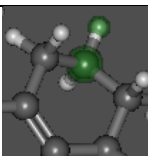
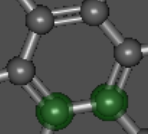
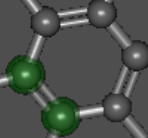
| TÍTULO (Artículo, proyecto de grado) | AUTOR | MODELO | DESCRIPCIÓN | | PRESIÓN | TEMPERATURA |
|--|-----------------------------------|--------|--------------------------|---------------------------|---------|-------------|
| | P. R. Seidl | | | Solubility parameters NPT | | 323 K |
| Simulación molecular para el estudio de la interacción de los agregados de asfaltenos con resinas en un crudo colombiano | Claudia Carranza y Nathalia Ochoa | | Paquete de datos: Towhee | NPT | 1 atm | 0 K |
| | | | Campo de fuerza: MMFF94 | | | |
| Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations | Michael Greenfield | | Campo de fuerza: OPLS-AA | NVT | | 2K |

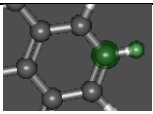
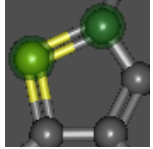
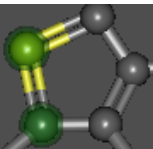
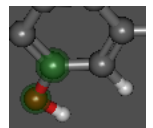
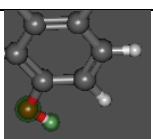
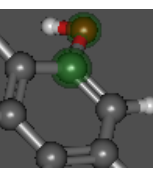
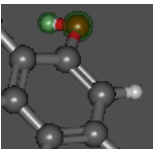
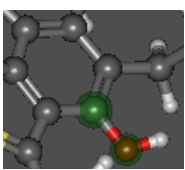
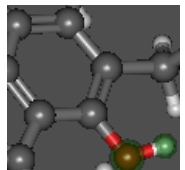
Anexo B. Longitudes de enlace para la molécula de asfalto.

| Enlace | | Longitud de enlace [Å] | | %Error |
|---|---|------------------------|----------------------------|--------|
| | | Medida | Reportada en la literatura | |
|  | C-C (n-alcano) | 1.524 | 1.53 | 0.39 |
|  | C-H (n-alcano) | 1.094 | 1.11 | 1.44 |
|  | Cp-C (carbono aromático - carbono) | 1.528 | 1.51 | 1.19 |
|  | Cp-Cp (carbono aromático - carbono aromático) | 1.421 | 1.42 | 0.07 |
|  | Cp=Cp (carbono aromático = carbono aromático) | 1.423 | 1.43 | 0.49 |
|  | Cp-H (carbono aromático - hidrógeno) | 1.077 | 1.08 | 0.28 |
|  | Cp-Sp (carbono aromático - azufre) | 1.705 | 1.71 | 0.29 |
|  | Cp-Sp (carbono aromático - azufre) | 1.708 | 1.71 | 0.12 |

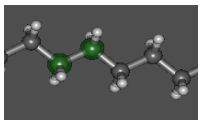
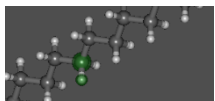
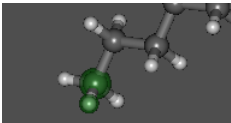
| Enlace | | Longitud de enlace [Å] | | %Error |
|---|---------------------------------------|------------------------|----------------------------|--------|
| | | Medida | Reportada en la literatura | |
|  | Cp-Np (carbono aromático - nitrógeno) | 1.338 | 1.35 | 0.89 |
|  | Cp=Np (carbono aromático = nitrógeno) | 1.35 | 1.39 | 2.88 |
|  | C-C (Ciclo hexano) | 1.53 | 1.52 | 0.66 |
|  | C-H (Ciclo hexano) | 1.091 | 1.09 | 0.09 |

Anexo C. Longitudes de enlace para la molécula de resina.

| Enlace | | Longitud de enlace [Å] | | %Error |
|---|---|------------------------|----------------------------|--------|
| | | Medida | Reportada en la literatura | |
|  | C-C (n-alcano) | 1.528 | 1.53 | 0.20 |
|  | C-H (n-alcano) | 1.095 | 1.12 | 2.23 |
|  | C-H(carbono sp ³ de la cadena n-alcano con hidrógeno) | 1.097 | 1.09 | 0.64 |
|  | C-C (Enlace del C del n-alcano con el C del ciclo hexano) | 1.548 | 1.53 | 1.18 |
|  | C-C (Ciclo Hexano) | 1.520 | 1.52 | 0.00 |
|  | C-H (Ciclo Hexano) | 1.096 | 1.09 | 0.55 |
|  | Cp-Cp (Anillo aromático) | 1.419 | 1.42 | 0.14 |
|  | Cp=Cp (Anillo aromático) | 1.425 | 1.43 | 0.35 |

| Enlace | | Longitud de enlace [Å] | | %Error |
|---|------------------------------------|------------------------|----------------------------|--------|
| | | Medida | Reportada en la literatura | |
|  | Cp-H (Anillo aromático) | 1.084 | 1.08 | 0.37 |
|  | Cp-Sp (carbono aromático - azufre) | 1.713 | 1.71 | 0.18 |
|  | Cp-Sp (carbono aromático - azufre) | 1.720 | 1.71 | 0.58 |
|  | Cp-O (carbono aromático - oxígeno) | 1.388 | 1.36 | 2.06 |
|  | O-H | 0.972 | 0.96 | 1.25 |
|  | Cp-O (carbono aromático - oxígeno) | 1.383 | 1.36 | 1.69 |
|  | O-H | 0.970 | 0.96 | 1.04 |
|  | Cp-O (carbono aromático - oxígeno) | 1.390 | 1.36 | 2.21 |
|  | O-H | 0.972 | 0.96 | 1.25 |

Anexo D. Longitudes de enlace para la molécula de parafina.

| Enlace | | Longitud de enlace [Å] | | %Error |
|--|---|------------------------|----------------------------|--------|
| | | Medida | Reportada en la literatura | |
|  | C-C (n-alcano) | 1.531 | 1.53 | 0.07 |
|  | C-H (n-alcano) | 1.093 | 1.11 | 1.53 |
|  | C-H(carbono sp ³ de la cadena n-alcano con hidrógeno) | 1.095 | 1.09 | 0.46 |

Anexo E. Towhee_input del asfalto

| | | |
|--------------------|-----------------|-------------------------|
| inputformat | controlstyle | /usr/local/towhee_ff/to |
| 'Towhee' | 'manual' | whee_ff_MMFF94 |
| random_number_gene | printfreq | classical_potential |
| rator | 1000 | 'Buffered 14-7' |
| 'RANLUX' | blocksize | classical_mixrule |
| random_luxlevel | 1000 | 'MMFF' |
| 3 | moviefreq | ltailc |
| random_seed | 1000 | .false. |
| 12345 | backupfreq | rmin |
| ensemble | 1000 | 0.1d0 |
| 'npt' | runoutput | rcut |
| temperature | 'full' | 10.0d0 |
| 1.0d0 | pdb_output_freq | rcutin |
| pressure | 1000 | 10.0d0 |
| 101.325d0 | pressurefreq | electrostatic_form |
| nmolty | 100 | 'coulomb' |
| 1 | trmaxdispfreq | coulombstyle |
| nmolectyp | 1000 | 'minimum image' |
| 1 | volmaxdispfreq | dielect |
| numboxes | 1000 | 1.0d0 |
| 1 | potentialstyle | solvation_style |
| stepstyle | 'internal' | 'none' |
| 'cycles' | ffnumber | linit |
| nstep | 1 | .true. |
| 5000000 | ff_filename | initboxtype |

| | | |
|--------------------|----------|------------------------|
| 'dimensions' | 0.5d0 | 0.5d0 |
| initstyle | pmcb | cbmc_setting_style |
| 'coords' | 0.01d0 | 'default ideal' |
| initlattice | pmcbmt | #MMFF94 asfalteno |
| 'simple cubic' | 1.0d0 | input_style |
| initmol | pmall | 'advanced connectivity |
| 1 | 0.0d0 | map' |
| inix iniy iniz | pmtraat | nunit |
| 1 1 1 | 0.10d0 | 150 |
| hmatrix | pmtamt | nmaxcbmc |
| 43.0d0 0.0d0 0.0d0 | 1.0d0 | 150 |
| 0.0d0 43.0d0 0.0d0 | rmtraa | lpdbnames |
| 0.0d0 0.0d0 43.0d0 | 0.5d0 | F |
| pmvol | tatraa | forcefield |
| 0.01d0 | 0.5d0 | 'MMFF94' |
| pmvlpr | pmtracm | charge_assignment |
| 1.0d0 | 0.10d0 | 'manual' |
| rmvol | pmtcmt | improper_assignment |
| 10.0d0 | 1.0d0 | '3-bond: single |
| tavol | rmtrac | improper' |
| 0.5d0 | 0.5d0 | match_style |
| pmcell | tatrac | 'MMFF checkoutn' |
| 0.0d0 | 0.5d0 | unit ntype qqatom |
| pmcellpr | pmrotate | 1 'CB' -0.32d0 |
| 1.0d0 | 1.0d0 | vibration |
| pmcellpt | pmromt | 3 |
| 0.5d0 | 1.0d0 | 2 'any' |
| rmcell | rmrot | 3 'any' |
| 1.0d0 | 0.05d0 | 8 'any' |
| tacell | tarot | unit ntype qqatom |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 2 'CB' -0.041d0 | 3 | 9 'any' |
| vibration | 4 'any' | 71 'any' |
| 3 | 5 'any' | unit ntype qqatom |
| 1 'any' | 16 'any' | 11 'CB' -0.009d0 |
| 4 'any' | unit ntype qqatom | vibration |
| 44 'any' | 7 'CB' -0.007d0 | 3 |
| unit ntype qqatom | vibration | 12 'any' |
| 3 'CB' -0.032d0 | 3 | 13 'any' |
| vibration | 8 'any' | 22 'any' |
| 3 | 9 'any' | unit ntype qqatom |
| 1 'any' | 13 'any' | 12 'CB' -0.041d0 |
| 5 'any' | unit ntype qqatom | vibration |
| 10 'any' | 8 'CB' -0.02d0 | 3 |
| unit ntype qqatom | vibration | 11 'any' |
| 4 'CB' -0.041d0 | 3 | 14 'any' |
| vibration | 1 'any' | 25 'any' |
| 3 | 7 'any' | unit ntype qqatom |
| 2 'any' | 14 'any' | 13 'CB' -0.01d0 |
| 6 'any' | unit ntype qqatom | vibration |
| 45 'any' | 9 'CB' -0.02d0 | 3 |
| unit ntype qqatom | vibration | 7 'any' |
| 5 'CB' -0.032d0 | 3 | 11 'any' |
| vibration | 7 'any' | 19 'any' |
| 3 | 10 'any' | unit ntype qqatom |
| 3 'any' | 21 'any' | 14 'CB' -0.03d0 |
| 6 'any' | unit ntype qqatom | vibration |
| 15 'any' | 10 'CB' -0.03d0 | 3 |
| unit ntype qqatom | vibration | 8 'any' |
| 6 'CB' -0.032d0 | 3 | 12 'any' |
| vibration | 3 'any' | 72 'any' |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| unit ntype qqatom | vibration | 22 'any' |
| 15 'CB' -0.041d0 | 3 | 24 'any' |
| vibration | 13 'any' | 30 'any' |
| 3 | 20 'any' | unit ntype qqatom |
| 5 'any' | 29 'any' | 24 'CB' -0.063d0 |
| 17 'any' | unit ntype qqatom | vibration |
| 73 'any' | 20 'CB' -0.001d0 | 3 |
| unit ntype qqatom | vibration | 23 'any' |
| 16 'CB' -0.014d0 | 3 | 25 'any' |
| vibration | 19 'any' | 74 'any' |
| 3 | 21 'any' | unit ntype qqatom |
| 6 'any' | 39 'any' | 25 'CB' -0.045d0 |
| 18 'any' | unit ntype qqatom | vibration |
| 27 'any' | 21 'CB' -0.021d0 | 3 |
| unit ntype qqatom | vibration | 12 'any' |
| 17 'CB' -0.03d0 | 3 | 24 'any' |
| vibration | 9 'any' | 56 'any' |
| 3 | 20 'any' | unit ntype qqatom |
| 15 'any' | 47 'any' | 26 'C5' 0.025d0 |
| 18 'any' | unit ntype qqatom | vibration |
| 31 'any' | 22 'CB' -0.021d0 | 3 |
| unit ntype qqatom | vibration | 18 'any' |
| 18 'CB' -0.025d0 | 3 | 28 'any' |
| vibration | 11 'any' | 75 'any' |
| 3 | 23 'any' | unit ntype qqatom |
| 16 'any' | 38 'any' | 27 'C5' 0.030d0 |
| 17 'any' | unit ntype qqatom | vibration |
| 26 'any' | 23 'CB' -0.039d0 | 3 |
| unit ntype qqatom | vibration | 16 'any' |
| 19 'CB' 0.015d0 | 3 | 28 'any' |

| | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|
| 76 'any' | 32 'CR' -0.04d0 | 87 'any' |
| unit ntype qqatom | vibration | unit ntype qqatom |
| 28 'STHI' -0.200d0 | 4 | 36 'CR' -0.056d0 |
| vibration | 31 'any' | vibration |
| 2 | 33 'any' | 4 |
| 26 'any' | 53 'any' | 35 'any' |
| 27 'any' | 67 'any' | 37 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | 88 'any' |
| 29 'NPYD' -0.230d0 | 33 'CR' -0.04d0 | 89 'any' |
| vibration | vibration | unit ntype qqatom |
| 2 | 4 | 37 'CR' -0.065d0 |
| 19 'any' | 32 'any' | vibration |
| 38 'any' | 34 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 82 'any' | 36 'any' |
| 30 'CR' 0.003d0 | 83 'any' | 90 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 91 'any' |
| 4 | 34 'CR' -0.049d0 | 92 'any' |
| 23 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 77 'any' | 4 | 38 'CB' 0.01d0 |
| 78 'any' | 33 'any' | vibration |
| 79 'any' | 35 'any' | 3 |
| unit ntype qqatom | 84 'any' | 22 'any' |
| 31 'CR' 0.012d0 | 85 'any' | 29 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 93 'any' |
| 4 | 35 'CR' -0.049d0 | unit ntype qqatom |
| 17 'any' | vibration | 39 'CR' 0.026d0 |
| 32 'any' | 4 | vibration |
| 80 'any' | 34 'any' | 4 |
| 81 'any' | 36 'any' | 20 'any' |
| unit ntype qqatom | 86 'any' | 40 'any' |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 51 'any' | 42 'any' | vibration |
| 68 'any' | 98 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 99 'any' | 21 'any' |
| 40 'CR' -0.044d0 | 100 'any' | 48 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 107 'any' |
| 4 | 44 'CR' 0.01d0 | 108 'any' |
| 39 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 41 'any' | 4 | 48 'CR' -0.04d0 |
| 94 'any' | 2 'any' | vibration |
| 95 'any' | 55 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 101 'any' | 47 'any' |
| 41 'CR' -0.044d0 | 102 'any' | 49 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 54 'any' |
| 4 | 45 'CR' 0.01d0 | 70 'any' |
| 40 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 42 'any' | 4 | 49 'CR' -0.053d0 |
| 52 'any' | 4 'any' | vibration |
| 69 'any' | 46 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 103 'any' | 48 'any' |
| 42 'CR' -0.054d0 | 104 'any' | 50 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 109 'any' |
| 4 | 46 'CR' -0.049d0 | 110 'any' |
| 41 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 43 'any' | 4 | 50 'CR' -0.065d0 |
| 96 'any' | 45 'any' | vibration |
| 97 'any' | 55 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 105 'any' | 49 'any' |
| 43 'CR' -0.065d0 | 106 'any' | 111 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 112 'any' |
| 4 | 47 'CR' 0.015d0 | 113 'any' |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| unit ntype qqatom | 124 'any' | 57 'any' |
| 51 'CR' -0.053d0 | 125 'any' | 59 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 132 'any' |
| 4 | 55 'CR' -0.049d0 | 133 'any' |
| 39 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 114 'any' | 4 | 59 'CR' -0.049d0 |
| 115 'any' | 44 'any' | vibration |
| 116 'any' | 46 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 126 'any' | 58 'any' |
| 52 'CR' -0.062d0 | 127 'any' | 60 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 134 'any' |
| 4 | 56 'CR' 0.010d0 | 135 'any' |
| 41 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 117 'any' | 4 | 60 'CR' -0.049d0 |
| 118 'any' | 25 'any' | vibration |
| 119 'any' | 57 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 128 'any' | 59 'any' |
| 53 'CR' -0.062d0 | 129 'any' | 61 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 136 'any' |
| 4 | 57 'CR' -0.049d0 | 137 'any' |
| 32 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 120 'any' | 4 | 61 'CR' -0.049d0 |
| 121 'any' | 56 'any' | vibration |
| 122 'any' | 58 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 130 'any' | 60 'any' |
| 54 'CR' -0.062d0 | 131 'any' | 62 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 138 'any' |
| 4 | 58 'CR' -0.049d0 | 139 'any' |
| 48 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 123 'any' | 4 | 62 'CR' -0.049d0 |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| vibration | unit ntype qqatom | vibration |
| 4 | 66 'CR' -0.065d0 | 1 |
| 61 'any' | vibration | 10 'any' |
| 63 'any' | 4 | unit ntype qqatom |
| 140 'any' | 65 'any' | 72 'HC' 0.065d0 |
| 141 'any' | 148 'any' | vibration |
| unit ntype qqatom | 149 'any' | 1 |
| 63 'CR' -0.049d0 | 150 'any' | 14 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 4 | 67 'HC' 0.035d0 | 73 'HC' 0.065d0 |
| 62 'any' | vibration | vibration |
| 64 'any' | 1 | 1 |
| 142 'any' | 32 'any' | 15 'any' |
| 143 'any' | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| unit ntype qqatom | 68 'HC' 0.035d0 | 74 'HC' 0.065d0 |
| 64 'CR' -0.049d0 | vibration | vibration |
| vibration | 1 | 1 |
| 4 | 39 'any' | 24 'any' |
| 63 'any' | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 65 'any' | 69 'HC' 0.035d0 | 75 'HC' 0.072d0 |
| 144 'any' | vibration | vibration |
| 145 'any' | 1 | 1 |
| unit ntype qqatom | 41 'any' | 26 'any' |
| 65 'CR' -0.056d0 | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| vibration | 70 'HC' 0.035d0 | 76 'HC' 0.072d0 |
| 4 | vibration | vibration |
| 64 'any' | 1 | 1 |
| 66 'any' | 48 'any' | 27 'any' |
| 146 'any' | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 147 'any' | 71 'HC' 0.065d0 | 77 'HC' 0.028d0 |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 30 'any' | 33 'any' | 36 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 78 'HC' 0.028d0 | 84 'HC' 0.028d0 | 90 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 30 'any' | 34 'any' | 37 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 79 'HC' 0.028d0 | 85 'HC' 0.028d0 | 91 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 30 'any' | 34 'any' | 37 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 80 'HC' 0.035d0 | 86 'HC' 0.028d0 | 92 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 31 'any' | 35 'any' | 37 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 81 'HC' 0.035d0 | 87 'HC' 0.028d0 | 93 'HC' 0.085d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 31 'any' | 35 'any' | 38 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 82 'HC' 0.028d0 | 88 'HC' 0.028d0 | 94 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 33 'any' | 36 'any' | 40 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 83 'HC' 0.028d0 | 89 'HC' 0.028d0 | 95 'HC' 0.028d0 |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 40 'any' | 44 'any' | 47 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 96 'HC' 0.028d0 | 102 'HC' 0.035d0 | 108 'HC' 0.035d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 42 'any' | 44 'any' | 47 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 97 'HC' 0.028d0 | 103 'HC' 0.035d0 | 109 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 42 'any' | 45 'any' | 49 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 98 'HC' 0.028d0 | 104 'HC' 0.035d0 | 110 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 43 'any' | 45 'any' | 49 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 99 'HC' 0.028d0 | 105 'HC' 0.028d0 | 111 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 43 'any' | 46 'any' | 50 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 100 'HC' 0.028d0 | 106 'HC' 0.028d0 | 112 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 43 'any' | 46 'any' | 50 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 101 'HC' 0.035d0 | 107 'HC' 0.035d0 | 113 'HC' 0.028d0 |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 50 'any' | 52 'any' | 54 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 114 'HC' 0.028d0 | 120 'HC' 0.028d0 | 126 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 51 'any' | 53 'any' | 55 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 115 'HC' 0.028d0 | 121 'HC' 0.028d0 | 127 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 51 'any' | 53 'any' | 55 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 116 'HC' 0.028d0 | 122 'HC' 0.028d0 | 128 'HC' 0.035d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 51 'any' | 53 'any' | 56 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 117 'HC' 0.028d0 | 123 'HC' 0.028d0 | 129 'HC' 0.035d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 52 'any' | 54 'any' | 56 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 118 'HC' 0.028d0 | 124 'HC' 0.028d0 | 130 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 52 'any' | 54 'any' | 57 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 119 'HC' 0.028d0 | 125 'HC' 0.028d0 | 131 'HC' 0.028d0 |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 57 'any' | 60 'any' | 63 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 132 'HC' 0.028d0 | 138 'HC' 0.028d0 | 144 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 58 'any' | 61 'any' | 64 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 133 'HC' 0.028d0 | 139 'HC' 0.028d0 | 145 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 58 'any' | 61 'any' | 64 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 134 'HC' 0.028d0 | 140 'HC' 0.028d0 | 146 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 59 'any' | 62 'any' | 65 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 135 'HC' 0.028d0 | 141 'HC' 0.028d0 | 147 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 59 'any' | 62 'any' | 65 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 136 'HC' 0.028d0 | 142 'HC' 0.028d0 | 148 'HC' 0.028d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 60 'any' | 63 'any' | 66 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 137 'HC' 0.028d0 | 143 'HC' 0.028d0 | 149 'HC' 0.028d0 |

| | | |
|-----------|-------------------|----------|
| vibration | unit ntype qqatom | 1 |
| 1 | 150 'HC' 0.028d0 | 66 'any' |
| 66 'any' | vibration | |

Anexo F. Towhee_input de la resina

| | | |
|--------------------|-------------------------|---------------------|
| inputformat | 'manual' | classical_potential |
| 'Towhee' | printfreq | 'Buffered 14-7' |
| random_number_gene | 1000 | classical_mixrule |
| rator | blocksize | 'MMFF' |
| 'RANLUX' | 1000 | ltailc |
| random_luxlevel | moviefreq | .false. |
| 3 | 1000 | rmin |
| random_seed | backupfreq | 1.0d0 |
| 12345 | 1000 | rcut |
| ensemble | runoutput | 10.0d0 |
| 'npt' | 'full' | rcutin |
| temperature | pdb_output_freq | 10.0d0 |
| 1.0d0 | 1000 | electrostatic_form |
| pressure | pressurefreq | 'coulomb' |
| 101.325d0 | 100 | coulombstyle |
| nmolty | trmaxdispfreq | 'minimum image' |
| 1 | 1000 | dielect |
| nmolectyp | volmaxdispfreq | 1.0d0 |
| 1 | 1000 | solvation_style |
| numboxes | potentialstyle | 'none' |
| 1 | 'internal' | linit |
| stepstyle | ffnumber | .true. |
| 'cycles' | 1 | initboxtype |
| nstep | ff_filename | 'dimensions' |
| 5000000 | /usr/local/towhee_ff/to | initstyle |
| controlstyle | whee_ff_MMFF94 | 'coords' |

| | | |
|--------------------|--------------------|------------------------|
| initlattice | pmcbmt | #MMFF94 Resina |
| 'simple cubic' | 1.0d0 | input_style |
| initmol | pmall | 'advanced connectivity |
| 1 | 0.0d0 | map' |
| inix iniy iniz | pmtraat | nunit |
| 1 1 1 | 0.10d0 | 180 |
| hmatrix | pmtamt | nmaxcbmc |
| 61.0d0 0.0d0 0.0d0 | 1.0d0 | 180 |
| 0.0d0 61.0d0 0.0d0 | rmtraa | lpdbnames |
| 0.0d0 0.0d0 61.0d0 | 0.5d0 | F |
| pmvol | tatraa | forcefield |
| 0.01d0 | 0.5d0 | 'MMFF94' |
| pmvlpr | pmtracm | charge_assignment |
| 1.0d0 | 0.10d0 | 'manual' |
| rmvol | pmtcmt | improper_assignment |
| 10.0d0 | 1.0d0 | '3-bond: single |
| tavol | rmtrac | improper' |
| 0.5d0 | 0.5d0 | match_style |
| pmcell | tatrac | 'MMFF checkoutn' |
| 0.0d0 | 0.5d0 | unit ntype qqatom |
| pmcellpr | pmrotate | 1 'CB' -0.007d0 |
| 1.0d0 | 1.0d0 | vibration |
| pmcellpt | pmromt | 3 |
| 0.5d0 | 1.0d0 | 2 'any' |
| rmcell | rmrot | 3 'any' |
| 1.0d0 | 0.05d0 | 8 'any' |
| tacell | tarot | unit ntype qqatom |
| 0.5d0 | 0.5d0 | 2 'CB' -0.002d0 |
| pmcb | cbmc_setting_style | vibration |
| 0.01d0 | 'default ideal' | 3 |

| | | |
|-------------------|-------------------|--------------------|
| 1 'any' | 12 'any' | 11 'OC=C' -0.282d0 |
| 4 'any' | unit ntype qqatom | vibration |
| 15 'any' | 7 'CB' -0.021d0 | 2 |
| unit ntype qqatom | vibration | 4 'any' |
| 3 'CB' -0.044d0 | 3 | 84 'any' |
| vibration | 8 'any' | unit ntype qqatom |
| 3 | 9 'any' | 12 'CR' 0.018d0 |
| 1 'any' | 82 'any' | vibration |
| 5 'any' | unit ntype qqatom | 4 |
| 10 'any' | 8 'C5' -0.005d0 | 6 'any' |
| unit ntype qqatom | vibration | 13 'any' |
| 4 'CB' 0.012d0 | 3 | 85 'any' |
| vibration | 1 'any' | 86 'any' |
| 3 | 7 'any' | unit ntype qqatom |
| 2 'any' | 81 'any' | 13 'CR' -0.053d0 |
| 6 'any' | unit ntype qqatom | vibration |
| 11 'any' | 9 'CB' -0.039d0 | 4 |
| unit ntype qqatom | vibration | 12 'any' |
| 5 'CB' -0.034d0 | 3 | 14 'any' |
| vibration | 7 'any' | 87 'any' |
| 3 | 10 'any' | 88 'any' |
| 3 'any' | 25 'any' | unit ntype qqatom |
| 6 'any' | unit ntype qqatom | 14 'CR' -0.056d0 |
| 21 'any' | 10 'CB' -0.037d0 | vibration |
| unit ntype qqatom | vibration | 4 |
| 6 'CB' -0.024d0 | 3 | 13 'any' |
| vibration | 3 'any' | 80 'any' |
| 3 | 9 'any' | 89 'any' |
| 4 'any' | 83 'any' | 90 'any' |
| 5 'any' | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 15 'C5' 0.045d0 | unit ntype qqatom | 104 'any' |
| vibration | 19 'CR' -0.056d0 | 105 'any' |
| 3 | vibration | unit ntype qqatom |
| 2 'any' | 4 | 23 'CR' -0.056d0 |
| 16 'any' | 18 'any' | vibration |
| 81 'any' | 20 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 97 'any' | 22 'any' |
| 16 'CR' -0.021d0 | 98 'any' | 24 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 106 'any' |
| 4 | 20 'CR' -0.065d0 | 107 'any' |
| 15 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 17 'any' | 4 | 24 'CR' -0.065d0 |
| 91 'any' | 19 'any' | vibration |
| 92 'any' | 99 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 100 'any' | 23 'any' |
| 17 'CR' -0.053d0 | 101 'any' | 108 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 109 'any' |
| 4 | 21 'CR' 0.011d0 | 110 'any' |
| 16 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 18 'any' | 4 | 25 'CR' 0.007d0 |
| 93 'any' | 5 'any' | vibration |
| 94 'any' | 22 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 102 'any' | 9 'any' |
| 18 'CR' -0.053d0 | 103 'any' | 26 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 111 'any' |
| 4 | 22 'CR' -0.049d0 | 112 'any' |
| 17 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 19 'any' | 4 | 26 'CR' -0.049d0 |
| 95 'any' | 21 'any' | vibration |
| 96 'any' | 23 'any' | 4 |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 25 'any' | 3 | 33 'any' |
| 27 'any' | 31 'any' | 119 'any' |
| 113 'any' | 32 'any' | unit ntype qqatom |
| 114 'any' | 36 'any' | 35 'CB' -0.063d0 |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | vibration |
| 27 'CR' -0.05d0 | 31 'CB' -0.033d0 | 3 |
| vibration | vibration | 36 'any' |
| 4 | 3 | 37 'any' |
| 26 'any' | 29 'any' | 44 'any' |
| 28 'any' | 30 'any' | unit ntype qqatom |
| 115 'any' | 41 'any' | 36 'CB' -0.053d0 |
| 116 'any' | unit ntype qqatom | vibration |
| unit ntype qqatom | 32 'CB' 0.003d0 | 3 |
| 28 'CR' 0.005d0 | vibration | 30 'any' |
| vibration | 3 | 35 'any' |
| 4 | 30 'any' | 39 'any' |
| 27 'any' | 33 'any' | unit ntype qqatom |
| 29 'any' | 38 'any' | 37 'CB' -0.064d0 |
| 117 'any' | unit ntype qqatom | vibration |
| 118 'any' | 33 'CB' 0.025d0 | 3 |
| unit ntype qqatom | vibration | 35 'any' |
| 29 'CB' -0.032d0 | 3 | 38 'any' |
| vibration | 32 'any' | 45 'any' |
| 3 | 34 'any' | unit ntype qqatom |
| 28 'any' | 49 'any' | 38 'CB' -0.041d0 |
| 31 'any' | unit ntype qqatom | vibration |
| 34 'any' | 34 'CB' 0.016d0 | 3 |
| unit ntype qqatom | vibration | 32 'any' |
| 30 'CB' -0.033d0 | 3 | 37 'any' |
| vibration | 29 'any' | 48 'any' |

| | | |
|-------------------|-------------------|--------------------|
| unit ntype qqatom | vibration | vibration |
| 39 'CB' -0.063d0 | 3 | 4 |
| vibration | 39 'any' | 46 'any' |
| 3 | 42 'any' | 48 'any' |
| 36 'any' | 122 'any' | 127 'any' |
| 40 'any' | unit ntype qqatom | 128 'any' |
| 43 'any' | 44 'CB' -0.075d0 | unit ntype qqatom |
| unit ntype qqatom | vibration | 48 'CR' 0.005d0 |
| 40 'CB' -0.066d0 | 3 | vibration |
| vibration | 35 'any' | 4 |
| 3 | 42 'any' | 38 'any' |
| 39 'any' | 123 'any' | 47 'any' |
| 41 'any' | unit ntype qqatom | 129 'any' |
| 55 'any' | 45 'CR' 0.001d0 | 130 'any' |
| unit ntype qqatom | vibration | unit ntype qqatom |
| 41 'CB' -0.065d0 | 4 | 49 'OC=C' -0.176d0 |
| vibration | 37 'any' | vibration |
| 3 | 46 'any' | 2 |
| 31 'any' | 124 'any' | 33 'any' |
| 40 'any' | 125 'any' | 131 'any' |
| 120 'any' | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| unit ntype qqatom | 46 'CR' -0.038d0 | 50 'CR' -0.05d0 |
| 42 'CB' -0.079d0 | vibration | vibration |
| vibration | 4 | 4 |
| 3 | 45 'any' | 46 'any' |
| 43 'any' | 47 'any' | 51 'any' |
| 44 'any' | 50 'any' | 132 'any' |
| 121 'any' | 126 'any' | 133 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 43 'CB' -0.075d0 | 47 'CR' -0.047d0 | 51 'CR' -0.053d0 |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| vibration | unit ntype qqatom | 149 'any' |
| 4 | 55 'CR' -0.001d0 | 150 'any' |
| 50 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 52 'any' | 4 | 59 'CB' -0.049d0 |
| 134 'any' | 40 'any' | vibration |
| 135 'any' | 54 'any' | 3 |
| unit ntype qqatom | 143 'any' | 58 'any' |
| 52 'CR' -0.056d0 | 144 'any' | 60 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 63 'any' |
| 4 | 56 'CR' -0.053d0 | unit ntype qqatom |
| 51 'any' | vibration | 60 'CB' -0.051d0 |
| 53 'any' | 4 | vibration |
| 136 'any' | 54 'any' | 3 |
| 137 'any' | 57 'any' | 59 'any' |
| unit ntype qqatom | 145 'any' | 61 'any' |
| 53 'CR' -0.065d0 | 146 'any' | 67 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 4 | 57 'CR' -0.05d0 | 61 'CB' -0.022d0 |
| 52 'any' | vibration | vibration |
| 138 'any' | 4 | 3 |
| 139 'any' | 56 'any' | 60 'any' |
| 140 'any' | 58 'any' | 62 'any' |
| unit ntype qqatom | 147 'any' | 68 'any' |
| 54 'CR' -0.05d0 | 148 'any' | unit ntype qqatom |
| vibration | unit ntype qqatom | 62 'CB' 0d0 |
| 4 | 58 'CR' 0.001d0 | vibration |
| 55 'any' | vibration | 3 |
| 56 'any' | 4 | 61 'any' |
| 141 'any' | 57 'any' | 64 'any' |
| 142 'any' | 59 'any' | 69 'any' |

| | | |
|-------------------|--------------------|-------------------|
| unit ntype qqatom | vibration | 70 'any' |
| 63 'CB' -0.058d0 | 3 | 72 'any' |
| vibration | 60 'any' | 158 'any' |
| 3 | 65 'any' | 159 'any' |
| 59 'any' | 154 'any' | unit ntype qqatom |
| 64 'any' | unit ntype qqatom | 72 'CR' -0.053d0 |
| 151 'any' | 68 'CB' -0.049d0 | vibration |
| unit ntype qqatom | vibration | 4 |
| 64 'CB' -0.012d0 | 3 | 71 'any' |
| vibration | 61 'any' | 73 'any' |
| 3 | 66 'any' | 160 'any' |
| 62 'any' | 75 'any' | 161 'any' |
| 63 'any' | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 152 'any' | 69 'OC=C' -0.227d0 | 73 'CR' -0.056d0 |
| unit ntype qqatom | vibration | vibration |
| 65 'CB' -0.076d0 | 2 | 4 |
| vibration | 62 'any' | 72 'any' |
| 3 | 155 'any' | 74 'any' |
| 66 'any' | unit ntype qqatom | 162 'any' |
| 67 'any' | 70 'CR' -0.002d0 | 163 'any' |
| 70 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| unit ntype qqatom | 4 | 74 'CR' -0.065d0 |
| 66 'CB' -0.084d0 | 65 'any' | vibration |
| vibration | 71 'any' | 4 |
| 3 | 156 'any' | 73 'any' |
| 65 'any' | 157 'any' | 164 'any' |
| 68 'any' | unit ntype qqatom | 165 'any' |
| 153 'any' | 71 'CR' -0.05d0 | 166 'any' |
| unit ntype qqatom | vibration | unit ntype qqatom |
| 67 'CB' -0.08d0 | 4 | 75 'CR' 0.004d0 |

| | | |
|-------------------|--------------------|-------------------|
| vibration | unit ntype qqatom | 1 |
| 4 | 79 'CR' -0.065d0 | 10 'any' |
| 68 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 76 'any' | 4 | 84 'HOCC' 0.218d0 |
| 167 'any' | 78 'any' | vibration |
| 168 'any' | 175 'any' | 1 |
| unit ntype qqatom | 176 'any' | 11 'any' |
| 76 'CR' -0.05d0 | 177 'any' | unit ntype qqatom |
| vibration | unit ntype qqatom | 85 'HC' 0.032d0 |
| 4 | 80 'CR' -0.065d0 | vibration |
| 75 'any' | vibration | 1 |
| 77 'any' | 4 | 12 'any' |
| 169 'any' | 14 'any' | unit ntype qqatom |
| 170 'any' | 178 'any' | 86 'HC' 0.032d0 |
| unit ntype qqatom | 179 'any' | vibration |
| 77 'CR' -0.053d0 | 180 'any' | 1 |
| vibration | unit ntype qqatom | 12 'any' |
| 4 | 81 'STHI' -0.197d0 | unit ntype qqatom |
| 76 'any' | vibration | 87 'HC' 0.027d0 |
| 78 'any' | 2 | vibration |
| 171 'any' | 8 'any' | 1 |
| 172 'any' | 15 'any' | 13 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 78 'CR' -0.056d0 | 82 'HC' 0.064d0 | 88 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 4 | 1 | 1 |
| 77 'any' | 7 'any' | 13 'any' |
| 79 'any' | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 173 'any' | 83 'HC' 0.063d0 | 89 'HC' 0.026d0 |
| 174 'any' | vibration | vibration |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 1 | 1 |
| 14 'any' | 18 'any' | 20 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 90 'HC' 0.026d0 | 96 'HC' 0.027d0 | 102 'HC' 0.032d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 14 'any' | 18 'any' | 21 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 91 'HC' 0.032d0 | 97 'HC' 0.026d0 | 103 'HC' 0.032d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 16 'any' | 19 'any' | 21 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 92 'HC' 0.032d0 | 98 'HC' 0.026d0 | 104 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 16 'any' | 19 'any' | 22 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 93 'HC' 0.026d0 | 99 'HC' 0.023d0 | 105 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 17 'any' | 20 'any' | 22 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 94 'HC' 0.026d0 | 100 'HC' 0.023d0 | 106 'HC' 0.026d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 17 'any' | 20 'any' | 23 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 95 'HC' 0.027d0 | 101 'HC' 0.023d0 | 107 'HC' 0.026d0 |
| vibration | vibration | vibration |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 1 | 1 |
| 23 'any' | 26 'any' | 34 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 108 'HC' 0.023d0 | 114 'HC' 0.027d0 | 120 'HC' 0.058d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 24 'any' | 26 'any' | 41 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 109 'HC' 0.023d0 | 115 'HC' 0.027d0 | 121 'HC' 0.057d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 24 'any' | 27 'any' | 42 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 110 'HC' 0.023d0 | 116 'HC' 0.027d0 | 122 'HC' 0.058d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 24 'any' | 27 'any' | 43 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 111 'HC' 0.032d0 | 117 'HC' 0.03d0 | 123 'HC' 0.058d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 25 'any' | 28 'any' | 44 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 112 'HC' 0.032d0 | 118 'HC' 0.03d0 | 124 'HC' 0.031d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 25 'any' | 28 'any' | 45 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 113 'HC' 0.027d0 | 119 'HC' 0.063d0 | 125 'HC' 0.031d0 |
| vibration | vibration | vibration |

| | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 1 | 1 |
| 45 'any' | 49 'any' | 52 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 126 'HC' 0.03d0 | 132 'HC' 0.027d0 | 138 'HC' 0.023d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 46 'any' | 50 'any' | 53 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 127 'HC' 0.027d0 | 133 'HC' 0.027d0 | 139 'HC' 0.023d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 47 'any' | 50 'any' | 53 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 128 'HC' 0.027d0 | 134 'HC' 0.027d0 | 140 'HC' 0.023d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 47 'any' | 51 'any' | 53 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 129 'HC' 0.031d0 | 135 'HC' 0.027d0 | 141 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 48 'any' | 51 'any' | 54 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 130 'HC' 0.031d0 | 136 'HC' 0.026d0 | 142 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 48 'any' | 52 'any' | 54 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 131 'HOCC' 0.315d0 | 137 'HC' 0.026d0 | 143 'HC' 0.03d0 |
| vibration | vibration | vibration |

| | | |
|-------------------|--------------------|-------------------|
| 1 | 1 | 1 |
| 55 'any' | 58 'any' | 69 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 144 'HC' 0.03d0 | 150 'HC' 0.031d0 | 156 'HC' 0.031d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 55 'any' | 58 'any' | 70 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 145 'HC' 0.027d0 | 151 'HC' 0.058d0 | 157 'HC' 0.031d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 56 'any' | 63 'any' | 70 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 146 'HC' 0.027d0 | 152 'HC' 0.062d0 | 158 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 56 'any' | 64 'any' | 71 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 147 'HC' 0.027d0 | 153 'HC' 0.058d0 | 159 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 57 'any' | 66 'any' | 71 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 148 'HC' 0.027d0 | 154 'HC' 0.059d0 | 160 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 57 'any' | 67 'any' | 72 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 149 'HC' 0.031d0 | 155 'HOCC' 0.274d0 | 161 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 1 | 1 |
| 72 'any' | 75 'any' | 78 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 162 'HC' 0.026d0 | 168 'HC' 0.031d0 | 174 'HC' 0.026d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 73 'any' | 75 'any' | 78 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 163 'HC' 0.026d0 | 169 'HC' 0.027d0 | 175 'HC' 0.023d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 73 'any' | 76 'any' | 79 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 164 'HC' 0.023d0 | 170 'HC' 0.027d0 | 176 'HC' 0.023d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 74 'any' | 76 'any' | 79 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 165 'HC' 0.023d0 | 171 'HC' 0.027d0 | 177 'HC' 0.023d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 74 'any' | 77 'any' | 79 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 166 'HC' 0.023d0 | 172 'HC' 0.027d0 | 178 'HC' 0.023d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 74 'any' | 77 'any' | 80 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 167 'HC' 0.031d0 | 173 'HC' 0.026d0 | 179 'HC' 0.023d0 |
| vibration | vibration | vibration |

| | | |
|-------------------|------------------|----------|
| 1 | 180 'HC' 0.023d0 | 80 'any' |
| 80 'any' | vibration | |
| unit ntype qqatom | 1 | |

Anexo G. Towhee_input de la parafina

| | | |
|--------------------|-----------------|-------------------------|
| inputformat | 'manual' | /usr/local/towhee_ff/to |
| 'Towhee' | printfreq | whee_ff_MMFF94 |
| random_number_gene | 1000 | classical_potential |
| rator | blocksize | 'Buffered 14-7' |
| 'RANLUX' | 1000 | classical_mixrule |
| random_luxlevel | moviefreq | 'MMFF' |
| 3 | 1000 | ltailc |
| random_seed | backupfreq | .false. |
| 12345 | 1000 | rmin |
| ensemble | restartfreq | 1.0d0 |
| 'npt' | 1000 | rcut |
| temperature | runoutput | 10.0d0 |
| 1.0d0 | 'full' | rcutin |
| pressure | pdb_output_freq | 10.0d0 |
| 101.325d0 | 1000 | electrostatic_form |
| nmolty | pressurefreq | 'coulomb' |
| 1 | 100 | coulombstyle |
| nmolectyp | trmaxdispfreq | 'minimum image' |
| 1 | 1000 | dielect |
| numboxes | volmaxdispfreq | 1.0d0 |
| 1 | 1000 | solvation_style |
| stepstyle | potentialstyle | 'none' |
| 'cycles' | 'internal' | linit |
| nstep | ffnumber | .true. |
| 5000000 | 1 | initboxtype |
| controlstyle | ff_filename | 'dimensions' |

| | | |
|--------------------|----------|------------------------|
| initstyle | pmcb | cbmc_formulation |
| 'coords' | 0.01d0 | 'Martin and Siepmann |
| initlattice | pmcbmt | 1999 + Martin and |
| 'simple cubic' | 1.0d0 | Thompson 2004' |
| initmol | pmall | cbmc_setting_style |
| 1 | 0.0d0 | 'default ideal' |
| inix iniy iniz | pmtraat | #MMFF94 parafina |
| 1 1 1 | 0.10d0 | input_style |
| hmatrix | pmtamt | 'advanced connectivity |
| 50.0d0 0.0d0 0.0d0 | 1.0d0 | map' |
| 0.0d0 50.0d0 0.0d0 | rmtraa | nunit |
| 0.0d0 0.0d0 50.0d0 | 0.5d0 | 59 |
| pmvol | tatraa | nmaxcbmc |
| 0.01d0 | 0.5d0 | 59 |
| pmvlpr | pmtracm | lpdbnames |
| 1.0d0 | 0.10d0 | F |
| rmvol | pmtcmt | forcefield |
| 10.0d0 | 1.0d0 | 'MMFF94' |
| tavol | rmtrac | charge_assignment |
| 0.5d0 | 0.5d0 | 'manual' |
| pmcell | tatrac | improper_assignment |
| 0.0d0 | 0.5d0 | '3-bond: single |
| pmcellpr | pmrotate | improper' |
| 1.0d0 | 1.0d0 | match_style |
| pmcellpt | pmromt | 'MMFF checkoutn' |
| 0.5d0 | 1.0d0 | unit ntype qqatom |
| rmcell | rmrot | 1 'CR' -0.065d0 |
| 1.0d0 | 0.05d0 | vibration |
| tacell | tarot | 4 |
| 0.5d0 | 0.5d0 | 2 'any' |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 20 'any' | 4 | 9 'CR' -0.054d0 |
| 21 'any' | 4 'any' | vibration |
| 22 'any' | 6 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 29 'any' | 8 'any' |
| 2 'CR' -0.056d0 | 30 'any' | 10 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 37 'any' |
| 4 | 6 'CR' -0.054d0 | 38 'any' |
| 1 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 3 'any' | 4 | 10 'CR' -0.054d0 |
| 23 'any' | 5 'any' | vibration |
| 24 'any' | 7 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 31 'any' | 9 'any' |
| 3 'CR' -0.054d0 | 32 'any' | 11 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 39 'any' |
| 4 | 7 'CR' -0.054d0 | 40 'any' |
| 2 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 4 'any' | 4 | 11 'CR' -0.054d0 |
| 25 'any' | 6 'any' | vibration |
| 26 'any' | 8 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 33 'any' | 10 'any' |
| 4 'CR' -0.054d0 | 34 'any' | 12 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 41 'any' |
| 4 | 8 'CR' -0.054d0 | 42 'any' |
| 3 'any' | vibration | unit ntype qqatom |
| 5 'any' | 4 | 12 'CR' -0.054d0 |
| 27 'any' | 7 'any' | vibration |
| 28 'any' | 9 'any' | 4 |
| unit ntype qqatom | 35 'any' | 11 'any' |
| 5 'CR' -0.054d0 | 36 'any' | 13 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | 43 'any' |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 44 'any' | 17 'any' | 1 |
| unit ntype qqatom | 51 'any' | 1 'any' |
| 13 'CR' -0.054d0 | 52 'any' | unit ntype qqatom |
| vibration | unit ntype qqatom | 21 'HC' 0.023d0 |
| 4 | 17 'CR' -0.054d0 | vibration |
| 12 'any' | vibration | 1 |
| 14 'any' | 4 | 1 'any' |
| 45 'any' | 16 'any' | unit ntype qqatom |
| 46 'any' | 18 'any' | 22 'HC' 0.023d0 |
| unit ntype qqatom | 53 'any' | vibration |
| 14 'CR' -0.054d0 | 54 'any' | 1 |
| vibration | unit ntype qqatom | 1 'any' |
| 4 | 18 'CR' -0.056d0 | unit ntype qqatom |
| 13 'any' | vibration | 23 'HC' 0.026d0 |
| 15 'any' | 4 | vibration |
| 47 'any' | 17 'any' | 1 |
| 48 'any' | 19 'any' | 2 'any' |
| unit ntype qqatom | 55 'any' | unit ntype qqatom |
| 15 'CR' -0.054d0 | 56 'any' | 24 'HC' 0.026d0 |
| vibration | unit ntype qqatom | vibration |
| 4 | 19 'CR' -0.065d0 | 1 |
| 14 'any' | vibration | 2 'any' |
| 16 'any' | 4 | unit ntype qqatom |
| 49 'any' | 18 'any' | 25 'HC' 0.027d0 |
| 50 'any' | 57 'any' | vibration |
| unit ntype qqatom | 58 'any' | 1 |
| 16 'CR' -0.054d0 | 59 'any' | 3 'any' |
| vibration | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 4 | 20 'HC' 0.023d0 | 26 'HC' 0.027d0 |
| 15 'any' | vibration | vibration |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 1 | 1 |
| 3 'any' | 6 'any' | 9 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 27 'HC' 0.027d0 | 33 'HC' 0.027d0 | 39 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 4 'any' | 7 'any' | 10 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 28 'HC' 0.027d0 | 34 'HC' 0.027d0 | 40 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 4 'any' | 7 'any' | 10 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 29 'HC' 0.027d0 | 35 'HC' 0.027d0 | 41 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 5 'any' | 8 'any' | 11 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 30 'HC' 0.027d0 | 36 'HC' 0.027d0 | 42 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 5 'any' | 8 'any' | 11 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 31 'HC' 0.027d0 | 37 'HC' 0.027d0 | 43 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 6 'any' | 9 'any' | 12 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 32 'HC' 0.027d0 | 38 'HC' 0.027d0 | 44 'HC' 0.027d0 |
| vibration | vibration | vibration |

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 1 | 1 |
| 12 'any' | 15 'any' | 18 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 45 'HC' 0.027d0 | 51 'HC' 0.027d0 | 57 'HC' 0.023d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 13 'any' | 16 'any' | 19 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 46 'HC' 0.027d0 | 52 'HC' 0.027d0 | 58 'HC' 0.023d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 13 'any' | 16 'any' | 19 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | unit ntype qqatom |
| 47 'HC' 0.027d0 | 53 'HC' 0.027d0 | 59 'HC' 0.023d0 |
| vibration | vibration | vibration |
| 1 | 1 | 1 |
| 14 'any' | 17 'any' | 19 'any' |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | |
| 48 'HC' 0.027d0 | 54 'HC' 0.027d0 | |
| vibration | vibration | |
| 1 | 1 | |
| 14 'any' | 17 'any' | |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | |
| 49 'HC' 0.027d0 | 55 'HC' 0.026d0 | |
| vibration | vibration | |
| 1 | 1 | |
| 15 'any' | 18 'any' | |
| unit ntype qqatom | unit ntype qqatom | |
| 50 'HC' 0.027d0 | 56 'HC' 0.026d0 | |
| vibration | vibration | |