

Estudio computacional de aditivos base glicerol como agentes viscosificantes para recobro
mejorado

Wendy Katherine Valdez Cantillo

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magister en Ingeniería química

Director

Gustavo Emilio Ramírez Caballero

Ph.D. Ciencia de materiales

Codirectores

César Augusto Luna Cáceres, MSc.

Rubén Hernán Castro García, PhD (C)

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2023

A Diana Leal Cantillo

Agradecimientos

Al Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) y su director, Gustavo Emilio Ramirez Caballero por el apoyo brindado en el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Al Grupo de investigación “High Performance Research Computing” y la doctora Perla Balbuena por los recursos compartidos para la ejecución de las simulaciones requeridas para el estudio en cuestión.

Al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) por el apoyo económico brindado mediante el acuerdo de cooperación UIS-ECP.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	14
2. Objetivos	18
2.1. Objetivo general.....	18
2.2. Objetivos específicos	18
3. Marco conceptual.....	19
3.1 Polímeros	19
3.1.1 Materiales base glicerol	19
3.1.2 Efecto del grado de polimerización y concentración sobre viscosidad	20
3.2 Recobro mejorado	23
3.3 Métodos de simulación	24
3.3.1. Mecánica molecular	25
3.3.1.1. Campos de fuerza.....	27
3.3.1.1.1 Campo de fuerza OPLS-AA	27
3.3.1.1.2 Campo de fuerza SPC	29
3.3.2. Dinámica Molecular.....	29
3.3.2.1. Método de Green- Kubo (GK).....	31
4. Metodología	33
4.1. Construcción de modelos de Poliglicerol	34
4.2. Construcción de modelos agua + Poliglicerol	34
4.3. Detalles de simulación	35

4.4. Campo de fuerza	36
4.5 Cálculo de perfiles de viscosidad.....	36
5. Análisis de resultados	38
4.1 Evolución del sistema	39
4.2. Estructuras Alpha-Alpha.....	44
4.2. Estructuras Alpha-Beta	54
5. Conclusiones	61
6. Recomendaciones	63
Referencias Bibliográficas	64
Anexos	69

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Parámetros de enlace del campo de fuerza SPC.....	29
Tabla 2. Valores del coeficiente de difusión para las moléculas de agua en los modelos α - α poliglicerol en $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	47
Tabla 3. Valores del coeficiente de difusión para las moléculas de poliglicerol en los modelos α - α Poliglicerol en $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	49
Tabla 4. Valores del coeficiente de difusión para las moléculas de agua en los modelos α - β Poliglicerol en $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	56
Tabla 5. Valores del coeficiente de difusión para las moléculas de poliglicerol en los modelos α - β Poliglicerol en $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	57

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Estructuras químicas de las moléculas a) α - α diglicerol y b) α - β diglicerol.	20
Figura 2. Esquema: Recobro mejorado. Adaptado de: PDVSA-CIED, 1998.	23
Figura 3. Estructuras moleculares de los poligliceroles α - α usados.	33
Figura 4. Estructuras moleculares de los poligliceroles α - α usados.	34
Figura 5. Representación de la construcción de las cajas de simulación con moléculas de agua y poliglicerol	35
Figura 6. Evolución de la simulación para el modelo con 4 poligliceroles de 15 monómeros por celda unidad al a) inicial, b) 0.5 ns, c) 1.0 ns, d) 1.5 ns, e) 2.0 ns, f) 2.5 ns, g) 3.0 ns, h) 3.5 ns, i) 4.0 ns, j) 4.5 ns, k) 5.0 ns, l) 5.5 ns, m) 6.0 ns, n) 6.5 ns, ñ) 7.0 ns, o) 7.5 ns y p) 8.0 ns.....	38
Figura 7. Perfiles de evolución temporal de la a) energía potencial y b) energía cinética.	40
Figura 8 Perfiles de evolución temporal de la a) energía van der Waals y b) energía de Coulomb.	41
Figura 9. Perfiles de evolución temporal de la a) temperatura, b) volumen y c) densidad.....	42
Figura 10. Modelos para los sistemas con dos moléculas de α - α Poliglicerol con a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 8, f)10 y g)15 monómeros por polímero.....	44
Figura 11. Perfiles de MSD de las moléculas de agua para los modelos con a) 2, b) 4, c) 8 y d) 10 moléculas de Poliglicerol.....	45
Figura 12. Perfiles de MSD de las moléculas de poliglicerol para los modelos con a) 2, b) 4, c) 8 y d) 10 moléculas de Poliglicerol.....	48

Figura 13. Perfiles de distribución radial para los modelos con a) 2 y b) 4 moléculas de Poliglicerol	50
Figura 14. Perfiles de viscosidad para los modelos con a) 2, b) 4, c) 8 y d) 10 moléculas de poliglicerol	52
Figura 15. Mapa de calor de las viscosidades de los modelos con poligliceroles α - α con diferente tamaño y concentración.	53
Figura 16. Modelos para los sistemas con dos moléculas de α - β Poliglicerol con a) 2, b) 3, c) 4, d) 8, e)10 y f)15 monómeros por polímero.....	54
Figura 17. Perfiles de MSD para los modelos con a) 4, b) 8 y c) 10 moléculas de Poliglicerol ..	55
Figura 18. Perfiles de MSD para los modelos con a) 20, b) 30 y c) 40 moléculas de Poliglicerol	56
Figura 19. Perfiles de distribución para los modelos con a) 2 y b) 4 moléculas de Poliglicerol ..	58
Figura 21. Mapa de calor de las viscosidades de los modelos con poligliceroles α - β con diferente tamaño y concentración	58
Figura 21. Perfiles de viscosidad para los modelos con a) 2, b) 4, c) 8 y d) 10 moléculas de poliglicerol	59

Lista de Apéndices

	pág.
Apendice A. Archivos de entrada de LAMMPS.	69
Apendice B. Modelos.....	74

Resumen

Título: Estudio computacional de aditivos base glicerol como agentes viscosificantes para recobro mejorado

Autor: Wendy Katherine Valdez Cantillo, Gustavo Emilio Ramírez Caballero

Palabras Clave: dinámica molecular, poliglicerol, viscosificante.

Descripción: Este trabajo presenta los resultados de un estudio basado en el método Green-Kubo de dinámica molecular, que examinó la viscosidad de sistemas agua-poliglicerol. Se exploraron variaciones en la cantidad de moléculas de poliglicerol, su estructura y grado de polimerización, utilizando polímeros lineales y ramificados, como los poligliceroles alpha-alfa y alpha-beta. Los hallazgos revelaron una relación directa entre la concentración de poliglicerol y la viscosidad de la solución, mostrando un aumento proporcional a medida que se incrementaba la concentración de polímero. Este fenómeno se atribuyó al fortalecimiento de las interacciones moleculares, incluyendo enlaces químicos, fuerzas de dispersión y fuerzas electrostáticas, que promovieron la formación de agregados o estructuras entrelazadas, incrementando la resistencia al flujo y, en consecuencia, la viscosidad de la solución. Además, se observó una disminución en los coeficientes de difusión a medida que los polímeros se volvían más complejos en términos de tamaño y estructura, especialmente en los casos de poligliceroles alpha-beta y polímeros ramificados. Estas observaciones indicaron un comportamiento no newtoniano en los sistemas estudiados, influenciado por el grado de polimerización y la conformación de las cadenas de poliglicerol. Se destacó la importancia de las interacciones entre los grupos funcionales del poliglicerol, como los grupos hidroxilo, y las moléculas de agua en estas propiedades. Estas interacciones, basadas en enlaces de hidrógeno y fuerzas de dispersión, contribuyeron a la atracción entre el poliglicerol y el agua. En conclusión, este estudio demostró que los polímeros

basados en glicerol son alternativas efectivas como aditivos viscosificantes en soluciones acuosas, con un énfasis particular en los poligliceroles ramificados. Estos polímeros exhibieron un mayor poder viscosificante, posiblemente debido a un mayor volumen hidrodinámico observado durante las simulaciones. Estos resultados tienen implicaciones significativas en la industria del petróleo, especialmente en el campo del recobro mejorado, donde los polímeros de glicerol ramificados podrían aplicarse con éxito. Estas conclusiones respaldan la viabilidad y el potencial de los polímeros de glicerol en aplicaciones industriales relacionadas con el control y la modificación de la viscosidad de soluciones acuosas.

Abstract

Title: Computational Study of Glycerol-Based Additives as Viscosifying Agents for Enhanced Oil Recovery (EOR)*

Author(s): Wendy Katherine Valdez Cantillo, Gustavo Emilio Ramírez Caballero**

Key Words: Molecular dynamics, polyglycerol, viscosifying power.

Description: This study, performed using the Green-Kubo method of molecular dynamics, examined the viscosity of water-polyglycerol systems. Variations in the amount of polyglycerol, its structure and degree of polymerization were explored using linear and branched polymers, such as alpha-alpha and alpha-beta polyglycerols. The findings revealed a direct relationship between polyglycerol concentration and solution viscosity, showing a proportional increase as polymer concentration increased. This phenomenon was attributed to the strengthening of molecular interactions, including chemical bonds, dispersion forces and electrostatic forces, which promoted the formation of aggregates or interlocked structures, increasing flow resistance and, consequently, solution viscosity. In addition, a decrease in diffusion coefficients was observed as the polymers became more complex in terms of size and structure, especially in the cases of alpha-beta polyglycerols and branched polymers. These observations indicated a non-Newtonian behavior in the systems studied, influenced by the degree of polymerization and the conformation of the polyglycerol chains. The importance of interactions between polyglycerol functional groups, such as hydroxyl groups, and water molecules in these properties was highlighted. These interactions, based on hydrogen bonds and dispersion forces, contributed to the attraction between polyglycerol and water. In conclusion, this study demonstrated that glycerol-based polymers are effective

* Degree Work

**Chemical engineer, Master's student in chemical engineering

alternatives as viscosifying additives in aqueous solutions, with a particular emphasis on branched polyglycerols. These polymers exhibited higher viscosifying power, possibly due to a higher hydrodynamic volume observed during simulations. These results have significant implications in the petroleum industry, especially in the field of enhanced recovery, where branched glycerol polymers could be successfully applied. These findings support the feasibility and potential of glycerol polymers in industrial applications related to viscosity control and viscosity modification of aqueous solutions.

Introducción

La búsqueda de alternativas para incrementar la recuperación de petróleo es uno de los principales retos que debe afrontar la industria de hidrocarburos, teniendo en cuenta que: la demanda global de energía relacionada con combustibles fósiles aumentará en un 43% entre el 2010 y 2035, la tasa de reemplazo de campos agotados por campos recién descubiertos está disminuyendo rápidamente, y existe una cantidad significativa de petróleo remanente en los yacimientos después de los métodos de recuperación primario y secundario. Por lo tanto, el recobro mejorado (EOR) es la única opción viable para recuperar el petróleo restante, y así contribuir a la reducción de la brecha entre demanda y oferta (Quadri et al., 2015). Dentro de los métodos EOR encontramos los métodos químicos como la inyección de agua con adición de polímeros, la cual busca aprovechar las propiedades de las soluciones poliméricas, principalmente el aumento de la viscosidad del agua utilizada para el desplazamiento de crudo, logrando así una relación de movilidad adecuada que incide en una mayor eficiencia de barrido y de recobro (Manrique & Romero, 2010). En el método de inyección de polímeros, el más utilizado es la HPAM (poliacrilamida parcialmente hidrolizada), un homopolímero de acrilamida con algunos grupos amida (CONH_2) convertidos en carboxilos (COO^-), es decir, un polielectrolito flexible con cargas negativas en los grupos carboxilato. Este presenta ventajas en cuanto a su producción a gran escala, precio y resistencia a la biodegradación (Liang et al., 2019); sin embargo, el carácter aniónico debido a los grupos carboxilo conlleva a una interacción fuerte entre las cadenas del polímero y los cationes presentes en el agua, provocando pérdida de viscosidad.

Adicionalmente, la temperatura afecta significativamente el comportamiento reológico de la solución polimérica (Aya et al., 2018a, 2018b). De acuerdo con lo mencionado anteriormente, los aditivos poliméricos disponibles actualmente no cuentan con todas las características o propiedades requeridas para su aplicación en recobro. Por lo tanto, se hace necesaria la búsqueda constante de nuevos aditivos con las propiedades deseables en su aplicación como agentes viscosificantes en EOR, tales como: alta resistencia a la degradación mecánica, poder viscosificante, estabilidad térmica y biodegradabilidad; lo cual, requiere una línea de investigación en el área de polímeros y materiales que pueda suplir estas necesidades

Una posible alternativa a esto es el poliglicerol sintetizado a partir de glicerol, un compuesto particularmente atractivo por su bajo costo y fácil disponibilidad, dado que este es subproducto del biodiesel; además, el glicerol y sus derivados han sido catalogados como agentes ecológicos para ser aplicados en recobro mejorado (S. L. Wickramathilaka, 2021). Además, gracias a la alta reactividad que le confieren los grupos OH a la molécula de glicerol, es posible afirmar que se podrían desarrollar diferentes opciones de aditivos poliméricos mediante la reacción con otros grupos funcionales. Esto implica que se pueden agregar otros grupos funcionales al poliglicerol, permitiendo el ajuste de sus propiedades para adaptarse a diversas aplicaciones. Agregar grupos funcionales al glicerol presenta varias ventajas significativas. Algunas de estas ventajas son:

- **Modificación de propiedades:** La adición de grupos funcionales al glicerol permite ajustar y modificar las propiedades del poliglicerol resultante. Dependiendo del grupo funcional utilizado, se pueden lograr cambios en la

solubilidad, la estabilidad térmica, la reactividad química y otras propiedades importantes del polímero.

- Versatilidad de aplicaciones: Al funcionalizar el glicerol, se amplían las posibilidades de aplicaciones del poliglicerol. Los grupos funcionales pueden conferir propiedades específicas que lo hacen adecuado para diversas aplicaciones, como la formulación de recubrimientos, adhesivos, materiales biomédicos, productos farmacéuticos, agentes tensioactivos y más.
- Mejora de la compatibilidad: Al agregar grupos funcionales al glicerol, se puede mejorar la compatibilidad con otros materiales o sistemas poliméricos. Esto permite su utilización en mezclas y formulaciones donde el poliglicerol funcionalizado puede interactuar de manera más eficiente y beneficiosa con otros componentes, aumentando así la estabilidad y las propiedades deseadas del sistema en general.
- Funcionalidad específica: La introducción de grupos funcionales al glicerol ofrece la posibilidad de conferir propiedades específicas al polímero resultante. Por ejemplo, se pueden agregar grupos hidrofílicos o hidrofóbicos para modificar la afinidad del polímero por el agua, grupos activos para permitir reacciones químicas posteriores o grupos que promuevan la biocompatibilidad, entre otros.
- Control de la degradabilidad: Al funcionalizar el glicerol, también es posible modular la degradabilidad del polímero resultante. Los grupos funcionales

pueden influir en la velocidad y el mecanismo de descomposición, permitiendo la obtención de materiales biodegradables o con degradación controlada para aplicaciones específicas, como en la industria de envases o productos de un solo uso.

Por otro lado, es importante resaltar a estudios computacionales, debido a que estos permiten predecir el comportamiento de un sistema de manera confiable, contribuyendo a reducir los recursos necesarios para la experimentación (Pérez, 2014). Además, brindan la posibilidad de trabajar con cualquier tipo de material, puesto que las simulaciones son consideradas un medio seguro para analizar un sistema (Aristizábal Soto, 2015). Dentro de estos métodos de simulación, encontramos la dinámica molecular (DM) que consiste en generar configuraciones sucesivas de un sistema a través del tiempo, integrando las leyes de movimiento de Newton; la cual ha sido utilizada para el desarrollo de modelos teóricos de sistemas poliméricos que explican los diferentes factores que controlan sus propiedades, como: transiciones conformacionales, formación de complejos, adsorción en superficies o interfases, entre otras (Suárez, 2013).

Considerando lo mencionado anteriormente, es posible afirmar que la simulación de dinámica molecular representa una gran herramienta para determinar las propiedades de posibles aditivos poliméricos aplicados en recobro mejorado. Por lo tanto, en el presente trabajo se presentan los resultados más relevantes del análisis del comportamiento de aditivos base glicerol como agentes viscosificantes para EOR, mediante la simulación de dinámica molecular.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Estudiar mediante dinámica molecular el comportamiento de aditivos base glicerol como agentes viscosificantes en recobro mejorado.

2.2. Objetivos específicos

- Seleccionar el campo de fuerza a utilizar en la simulación de dinámica molecular del agua, glicerol y poliglicerol.
- Optimizar los parámetros para la simulación (energía, temperatura, presión, densidad) mediante la minimización de energía y el equilibrio del sistema utilizando los ensambles NVT y NPT.
- Calcular la viscosidad de las soluciones poliméricas a partir de los parámetros termodinámicos obtenidos en la simulación de dinámica molecular.

3. Marco conceptual

3.1 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas naturales o sintéticas formadas por enlaces covalentes entre varias moléculas, llamadas monómeros o unidad repetitiva. Estos presentan una gran variedad de usos a nivel industrial, debido a las diferentes configuraciones que pueden adoptar en su estructura y a su peso molecular. Por ejemplo, para la aplicación de un aditivo polimérico dispersante, su peso molecular debe ser moderado y este debe contar con una adecuada distribución de cargas a lo largo de su estructura; en caso de un polímero con alto poder viscosificante, el cual se caracteriza por generar un gran volumen hidrodinámico en solución, se podría lograr mediante un alto peso molecular, impedimentos estéricos o interacciones electrostáticas (Brady, Durig, Lee, & Li, 2017).

3.1.1 Materiales base glicerol

El glicerol es un polialcohol con una gran reactividad, higroscopicidad y solubilidad en agua y diversos solventes orgánicos gracias a la presencia de tres grupos hidroxilo en su estructura. Este compuesto biosostenible, biodegradable y no tóxico es de gran interés para la industria; puesto que es un subproducto aprovechable proveniente de procesos a gran escala como síntesis de biodiesel, saponificación de grasas y aceites, entre otros. Considerando la reactividad que le confieren sus tres grupos OH, existe una variedad de reacciones para la conversión de glicerol en materiales de un alto valor agregado, por ejemplo: oxidación selectiva, pirólisis, transesterificación y polimerización; siendo esta última una reacción de eterificación que consiste en una sustitución nucleofílica de segundo orden, donde dos moléculas de glicerol reaccionan para formar di gliceroles, que posteriormente reaccionan entre ellos y con las demás moléculas de glicerol

formando cadenas de oligómeros lineales y/o ramificados, dependiendo de los grupos hidroxilo que interactúen, primarios o secundarios, relacionado con la formación de enlaces α - α o α - β (Ver Figura 1) (Sivaiah, Robles-Manuel, Valange, & Barrault, 2012).

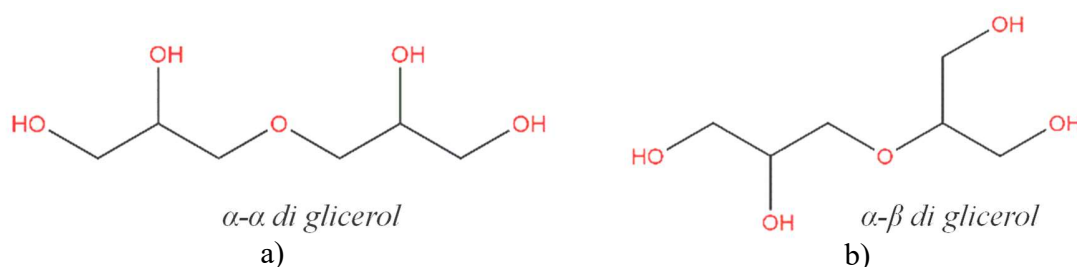


Figura 1. Estructuras químicas de las moléculas a) α - α diglicerol y b) α - β diglicerol.

Los poligliceroles (PG) poseen un amplio rango de aplicaciones que incluye nanocompuestos, hidrogeles y aditivos para la industria de alimentos, agrícola, cosméticos, petrolera, biomédica, etc (Sivaiah, Robles-Manuel, Valange, & Barrault, 2012) (Calderón, Quadir, Sharma, & Haag, 210).

3.1.2 Efecto del grado de polimerización y concentración sobre viscosidad

Las propiedades de un polímero en solución dependen de las características del monómero o unidad repetitiva, del arreglo de estas a lo largo de la cadena polimérica: al azar, alternadas, en bloque, lo cual nos puede llevar a obtener homopolímeros o copolímeros de cadenas lineales o ramificadas interactuando de diferentes formas con el disolvente. Estas interacciones pueden incluir repulsiones electrostáticas, impedimentos estéricos, etc.

Dentro de las propiedades de las soluciones poliméricas de gran interés para aplicaciones a nivel industrial encontramos la viscosidad, puesto que los polímeros pueden modificar la reología

de un líquido considerando las características mencionadas anteriormente y el volumen hidrodinámico del polímero. Particularmente, las soluciones poliméricas acuosas presentan un comportamiento pseudopástico, es decir, que al aumentar la velocidad de cizallamiento se observa una disminución de la viscosidad; también, se ha observado que el aumento del peso molecular y la concentración del polímero es directamente proporcional a la viscosidad de la solución. no obstante, cadenas poliméricas muy grandes tienden a degradarse por cizallamiento.

En la industria petrolera, se emplean diversos polímeros como aditivos viscosificantes en los procesos de recuperación mejorada. Entre ellos se encuentran las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas, la goma xantano, los derivados de la celulosa y otros biopolímeros. Estos compuestos se utilizan para mejorar la viscosidad de los fluidos, facilitando así la eficiencia en la extracción de petróleo.

Refiriéndose particularmente al poliglicerol, se ha reportado a escala laboratorio que un aumento en el peso molecular tiende a ser directamente proporcional a su poder viscosificante en una solución acuosa. Esto se debe a que el peso molecular está relacionado con la longitud y la cantidad de unidades repetitivas en la cadena del polímero. A medida que aumenta el peso molecular, se incrementa la capacidad del polímero para entrelazarse y formar una estructura más extensa en el medio acuoso, lo que conduce a una mayor viscosidad.

Sin embargo, no solo el peso molecular influye en esta propiedad. También se ha observado que el aumento de la concentración del aditivo permite alcanzar viscosidades más altas. Esto se debe a que una mayor concentración de polímero en la solución proporciona más puntos de entrelazamiento y aumenta la probabilidad de interacciones entre las cadenas del polímero, lo que contribuye a un mayor espesamiento del fluido.

En resumen, el poder viscosificante que ofrece el poliglicerol es una combinación del grado de polimerización del aditivo (relacionado con el peso molecular) y su concentración en la solución. Ambos factores influyen en la capacidad del polímero para formar una estructura viscosa en los procesos de recuperación mejorada en la industria petrolera. El peso molecular de los poligliceroles se refiere a la masa promedio de las unidades repetitivas en la cadena del polímero. A medida que aumenta el peso molecular de los poligliceroles, es decir, a medida que se agregan más unidades de glicerol a la cadena, la viscosidad tiende a aumentar. Esto se debe a que las cadenas más largas tienen una mayor interacción entre sí, lo que conduce a una mayor fricción y resistencia al flujo. Las moléculas de los poligliceroles más pesados están más entrelazadas y requieren más energía para moverse unas respecto a otras, lo que resulta en una viscosidad más alta.

La concentración de los poligliceroles en una solución también afecta a su viscosidad. A medida que aumenta la concentración de poligliceroles en la solución, hay más polímero presente en el espacio dado. Esto lleva a una mayor interacción entre las cadenas poliméricas y a una mayor fricción interna, lo que resulta en un aumento de la viscosidad de la solución. El entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y las interacciones moleculares en la solución concentrada contribuyen a la resistencia al flujo y a una viscosidad más alta.

3.2 Recobro mejorado

El recobro mejorado (EOR) abarca las técnicas utilizadas para aumentar el factor de recobro de un yacimiento que ya ha pasado por los métodos primarios y/o secundarios; estos métodos incluyen inyección de gases, métodos térmicos, microbiológicos y químicos. (Espinosa & Torres, 2015).

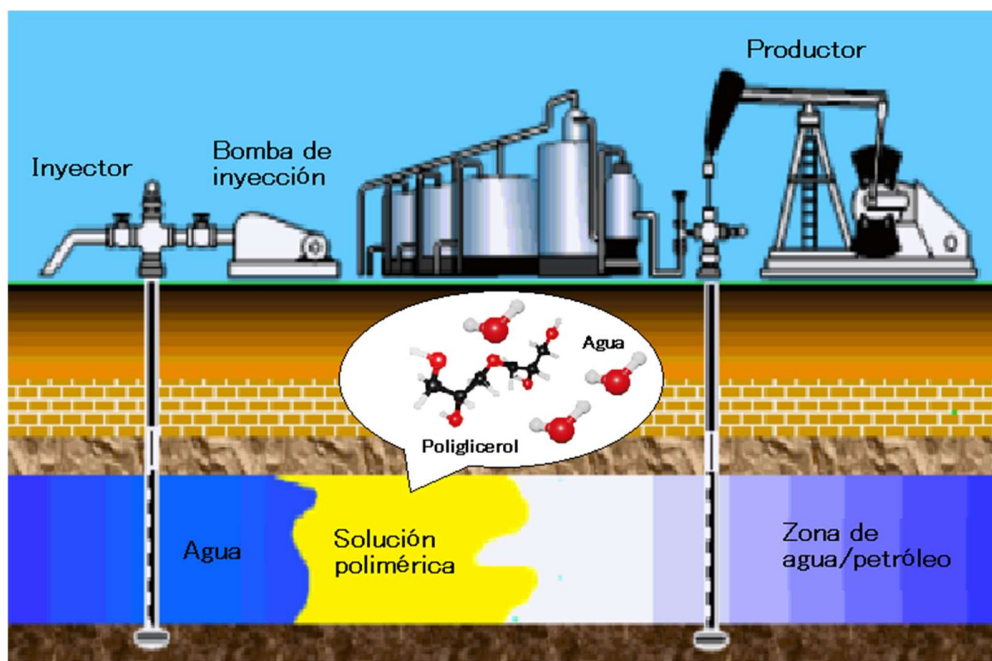


Figura 2. Esquema: Recobro mejorado. Adaptado de: PDVSA-CIED, 1998.

La inyección de gas está definida por los fluidos utilizados: dióxido de carbono, gases de combustión, nitrógeno o hidrocarburos; los métodos térmicos se basan en la transferencia de energía en forma de calor al yacimiento para disminuir la viscosidad del crudo y facilitar su movilidad, para esto se utiliza vapor, agua o aire caliente; los microbiológicos consisten en la selección de microorganismos que se desempeñan como agentes tapón para aislar el crudo de zonas no deseadas o transportan el petróleo residual, estos microorganismos pueden generar biopolímeros y/o biotensoactivos, los cuales ayudan a reducir la tensión interfacial de los fluidos presentes en el yacimiento; los métodos químicos se identifican por la sustancia inyectada, los

procesos más comunes incluyen polímeros, surfactantes y álcalis, incluso estos se combinan, (Alvarado & Manrique, 2010).

Refiriéndose particularmente a los polímeros (Figura 2), estos generan un gran volumen hidrodinámico en solución, ya sea por su peso molecular, por repulsiones electrostáticas o por impedimentos estéricos ocasionando un aumento de viscosidad, lo cual favorece la relación de movilidad mejorando la eficiencia de barrido y, en consecuencia, el desplazamiento de crudo (Velazquez, 2008). En cuanto al uso de polímeros para el recobro mejorado, se ha reportado que mediante la co-inyección de HPAM y surfactante se pueden obtener mejoras significativas en la recuperación de petróleo una concentración química bastante baja (Austad et al., 1994). También, es importante resaltar que el uso del glicerol y sus derivados en el recobro mejorado aumenta la eficiencia de barrido, y que estas sustancias pueden ser catalogadas como “agentes viscosificantes ecológicos y de bajo costo” (S. Wickramathilaka, 2015).

Por otro lado, la modificación de polímeros brinda nuevas alternativas para mejorar las propiedades de los polímeros convencionales; puesto que, en algunos casos es necesario un equilibrio o aporte de propiedades específicas al material, como mayor estabilidad térmica, respuestas físicas, compatibilidad, solubilidad, flexibilidad y rigidez (Bhattacharya et al., 2009). Por ejemplo, se ha observado que al modificar una cadena polimérica agregando grupos sulfónicos se logra un aumento significativo en las viscosidades de las soluciones acuosas y en salmuera a temperaturas altas y bajas, y disminuye la adsorción dentro de la formación (Bakhshi et al., 2017).

3.3 Métodos de simulación

Los métodos de simulación molecular permiten el cálculo y simulación de las propiedades de un material bajo diferentes condiciones. Dentro de estos encontramos técnicas computacionales y métodos teóricos aplicables en ciencia de los materiales, desarrollo/diseño de fármacos, química

y biología computacional, entre otros. Dichos métodos se fundamentan en la predicción del comportamiento y las propiedades de un sistema conformado por diversas moléculas utilizando aproximaciones de la mecánica clásica y cuántica.

La mecánica clásica está basada en la física newtoniana mediante la aplicación de un campo de fuerza con parámetros pre- establecidos para el cálculo de la energía del sistema. Generalmente, se describe como un método rápido y utilidad relevante para sistemas a gran escala (Jensen, 2017).

Respecto a la mecánica cuántica, esta consiste en la solución de la ecuación de Schrödinger utilizando una función de onda para la descripción del comportamiento de las interacciones entre los átomos y electrones. Los métodos utilizados para resolver la ecuación de Schrödinger son el ab-initio y semi-empírico; el primero considera el estado electrónico y determina la solución de la ecuación a través de la mecánica cuántica, lo cual hace que el cálculo sea riguroso y de alto costo; y el método semi- empírico usa datos experimentales que ingresan a un modelo matemático, contribuyendo a la simplificación de la ecuación de Schrödinger y a la disminución del tiempo requerido para cálculos comparado con el ab-initio (Lewars, 2003) (Hou D. , 2020).

3.3.1. Mecánica molecular

La mecánica molecular modela sistemas aplicando la mecánica clásica tradicional, la cual utiliza la segunda ley de Newton para describir el movimiento de un cuerpo u objeto. Las simulaciones de mecánica molecular se basan en las suposiciones descritas a continuación: el átomo es una partícula con un radio (radio de Van der Waals), polarizabilidad y una carga neta constante, generalmente asignados por cálculos y experimentos cuánticos; las interacciones de enlace son tratadas como “resortes” donde la distancia de equilibrio está relacionada con la longitud de enlace experimental; y las interacciones entre átomos se pueden calcular como una

función de la posición atómica considerando una distribución óptima de los electrones alrededor del mismo; obteniéndose funciones analíticas llamadas “campos de fuerza” o “potenciales”. La sumatoria de todas las interacciones interatómicas representa la energía del sistema. De acuerdo con la naturaleza de los enlaces entre átomos (covalentes o no covalentes) se seleccionan las formas funcionales entre dos o más átomos, y los parámetros exactos de estas son ajustados con datos experimentales o cálculos *ab initio* (Hou D. , 2020).

Los ensambles en dinámica molecular son conjuntos de condiciones que definen cómo se simulará un sistema molecular. Cada ensamble establece restricciones específicas sobre las propiedades del sistema durante la simulación. Uno de los ensambles más básicos es el ensamble microcanónico (NVE), que mantiene constante el número de partículas, el volumen y la energía del sistema. Esto permite estudiar la evolución de la estructura molecular en condiciones de aislamiento energético. El ensamble canónico (NVT) se caracteriza por mantener constante el número de partículas, el volumen y la temperatura. Es útil cuando se quiere simular un sistema en equilibrio térmico con un baño de calor. Por otro lado, el ensamble isotérmico-isobárico (NPT) mantiene constante el número de partículas, la presión y la temperatura, siendo adecuado para sistemas que experimentan cambios en el volumen y la presión, como aquellos en contacto con una atmósfera externa.

El ensamble de dinámica Browniana (NVT Langevin) emplea fuerzas estocásticas para simular el efecto de un baño térmico en el sistema, siendo útil para estudiar sistemas en contacto con un entorno que provoca colisiones aleatorias con las partículas. Estos ensambles permiten a los científicos elegir las condiciones apropiadas para sus simulaciones de dinámica molecular y obtener información relevante sobre cómo las partículas interactúan bajo diferentes condiciones termodinámicas.

3.3.1.1. Campos de fuerza

Un campo de fuerza está definido como un conjunto de parámetros y expresiones matemáticas que describen la energía de un sistema en función de las coordenadas de las partículas que lo conforman. Estas funciones son la forma analítica de la energía potencial interatómica y los parámetros son los obtenidos de los cálculos mecánico- cuánticos o ajustando datos experimentales como se mencionó anteriormente.

Considerando esto, una molécula se define como un conjunto de átomos unidos por medio de fuerzas elásticas donde su energía potencial es representada por una expresión descrita así:

$$E = \sum_{Enlaces} E_{Enlace} + \sum_{Ángulos} E_{Ángulo} + \sum_{Dihedra} E_{Torsión} + \sum_{Pares} E_{no-enlazant}$$

Donde E_{Enlace} , $E_{Ángulo}$ y $E_{Torsión}$ representan la contribución de energía del estiramiento de enlaces, flexión angular, y rotación alrededor de enlaces simples, respectivamente. $E_{no-enlazantes}$ representa las interacciones entre átomos o grupos que no están enlazados (Rapaport & Rapaport, 2004).

3.3.1.1.1 Campo de fuerza OPLS-AA

El campo de fuerza de potenciales optimizados para simulaciones de líquidos (OPLS) fue inicialmente desarrollado y parametrizado para reproducir los valores experimentales de calor de vaporización y densidad de pequeñas moléculas orgánicas. No obstante, se ha convertido en uno de los campos de fuerza de mayor aplicación en las simulaciones de dinámica molecular de disolventes orgánicos, líquidos iónicos, polímeros, etc., lo cual ha requerido el desarrollo de modelos de carga basados en la mecánica cuántica, encontrándose los modelos CM1A y

1.14*CM1A como los más precisos para reproducir resultados experimentales. Cabe resaltar que la precisión de cargas de 1.14*CM1A mejora mediante el uso de correcciones de cargas de enlaces localizados (LBCC), convirtiéndolo en el mejor entre los modelos de carga de mecánica cuántica con el mismo costo computacional de CM1A (Dodda, Cabeza de Vaca, Tirado-Rives, & Jorgensen, 2017).

La representación matemática de los potenciales de interacción de enlaces, ángulos y torsiones propias e impropias para el campo de fuerza OPLS (Doherty et al., 2017), se muestra a continuación:

$$E_{\text{Enlace}} = K_r (r - r_0)^2$$

$$E_{\text{Ángulo}} = K_\theta (\theta - \theta_0)^2$$

$$E_{\text{impropio}} = K_\chi (\chi - \chi_0)^2$$

$$E_{\text{diedro}} = \frac{1}{2} K_1 [1 + \cos(\phi)] + \frac{1}{2} K_2 [1 - \cos(2\phi)] + \frac{1}{2} K_3 [1 + \cos(3\phi)] + \frac{1}{2} K_4 [1 - \cos(4\phi)]$$

Observando que los potenciales de interacción de los enlaces, ángulos y torsiones impropias es el potencial armónico de segundo orden. Donde K es una constante de fuerza asociada a los parámetros y valores de equilibrio de las funciones, r es la longitud de enlace, θ es el ángulo, χ es el ángulo impropio y r_0, θ_0, χ_0 son sus valores de equilibrio, respectivamente.

En el caso de los términos en la energía del diedro, K representa las constantes de fuerza y ϕ es el ángulo diedro. Los potenciales de Coulomb y Lennard-Jones se utilizan para describir las interacciones no enlazantes de la molécula (Siu et al., 2012)

El campo de fuerza OPLSAA 1.14*CM1A se validó comparando sus predicciones con los resultados de cálculos ab initio para una amplia gama de moléculas orgánicas, incluyendo estructuras moleculares, energías, fuerzas, propiedades termodinámicas, y propiedades

espectroscópicas. Además, el campo de fuerza se ha utilizado para calcular la viscosidad de una amplia gama de fluidos orgánicos, con resultados que coinciden bien con los datos experimentales.

3.3.1.1.2 Campo de fuerza SPC

El campo de fuerza de carga puntual simple (SPC) es utilizado para describir los parámetros de enlace correspondientes a las moléculas de agua presentes en el sistema, también, se considera que el potencial entre dos moléculas de agua está dado por las interacciones LJ y Coulomb (Fuentes-Azcatl, Mendoza, & Alejandre, 2014). Este campo de fuerza es no enlazante y sus parámetros se muestran en la tabla 2.

Tabla 1. Parámetros de enlace del campo de fuerza SPC.

Especie <i>i</i>	Especie <i>j</i>	k_1 (kcal/mol Å²)	r_0 (Å)
Ow	Hw	554.1349	1.0000
Oh	Ho	554.1349	1.0000

El campo de fuerza SPC/E es un método preciso y eficiente para calcular las interacciones electroestáticas entre moléculas, especialmente moléculas de agua. Se basa en el modelo de Lennard-Jones y ha sido validado mediante simulaciones computacionales y datos experimentales. Su importancia para la investigación de materiales se debe a que es capaz de reproducir con precisión las fuerzas de atracción y repulsión entre los dipolos. Estas fuerzas son esenciales para comprender el comportamiento del agua en sistemas materiales, como la formación de estructuras nanoestructuradas.

El campo de fuerza SPC/E ha sido utilizado para estudiar una amplia gama de propiedades del agua en contextos materiales, desde su estructura y dinámica hasta sus interacciones con otras

moléculas. Esta información ha proporcionado una comprensión profunda del papel del agua en sistemas materiales.

3.3.2. Dinámica Molecular

La dinámica molecular (DM) es un método de simulación que genera configuraciones sucesivas de un sistema a través del tiempo, integrando las leyes de movimiento de Newton; la cual ha sido utilizada para el desarrollo de modelos teóricos de sistemas poliméricos que explican los diferentes factores que controlan sus propiedades, como: transiciones conformacionales, formación de complejos, adsorción en superficies o interfases, entre otras (Suárez, 2013). Dinámica molecular, la evolución en el tiempo de un sistema de N partículas viene descrita por la segunda ley de Newton:

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{d^2r_i}{dt^2} = \nabla_i E(r^N)$$

Donde P_i es el vector momentum del i -ésimo átomo y $E(r^N)$ es la energía potencial total del átomo con posición r_i . Una forma de resolver este conjunto de $3N$ ecuaciones diferenciales es mediante la integración numérica con el método Verlet, y así obtener la trayectoria de los átomos en función del tiempo (Grubmüller et al., 1991).

En cuanto a la aplicación de dinámica molecular en recobro, se ha encontrado que esta permite la comprensión del mecanismo molecular de la recuperación de petróleo mejorada mediante el uso de aditivos poliméricos; proporciona una guía para la ingeniería de extracción de crudo (Fan et al., 2018); y, explora los detalles microscópicos del cambio conformacional y el mecanismo de desprendimiento de las moléculas de aceite en presencia de surfactantes (Tang et al., 2019); es decir, la DM puede ser útil para obtener información adecuada sobre los mecanismos de producción y los fenómenos de transporte en métodos EOR (Seyyedattar et al., 2019).

3.3.2.1. Método de Green- Kubo (GK)

Desde la década de 1990 se han puesto a prueba diferentes métodos de simulación molecular propuestos para el cálculo de las propiedades de transporte de los líquidos. Los métodos ampliamente utilizados se basan en las relaciones de Green- Kubo, estos se dividen en métodos de equilibrio y no equilibrio, el primero, una relación de GK en la que la viscosidad se puede encontrar como una integral temporal de la función de autocorrelación del esfuerzo cortante, este es aplicado a fluidos de baja viscosidad; y el segundo, a partir de la relación entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad, utilizado en el caso de fluidos de alta viscosidad (Kondratyuk & Pisarev, 2019) (Kondratyuka & Pisarev, 2021).

La relación de Green- Kubo utilizada para la viscosidad en un plano $\alpha\beta$ está dada por:

$$\eta_{\alpha\beta} = \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{V}{k_B T} \int_0^{t'} C_\sigma(t) dt,$$

$$C_\sigma(t) = \langle \sigma_{\alpha\beta}(0) \sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle$$

Donde C_σ es una función de autocorrelación, $\sigma_{\alpha\beta}$ son componentes fuera de la diagonal del tensor de esfuerzo, V y T son el volumen y la temperatura del sistema, y k_B es la constante de Boltzmann.

La integral en la ecuación anterior, generalmente, es calculada hasta un tiempo t' cuando C_σ tiende a cero con la precisión de la simulación numérica; la función C_σ es el promedio del ensamble canónico; y la viscosidad, η , es el promedio de η_{xy} , η_{xz} , η_{yz} .

Y, la ecuación para el cálculo del tensor de esfuerzo se relaciona a continuación:

$$\sigma_{\alpha\beta} V = \sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i=1}^N r_{i\alpha} f_{i\beta},$$

donde N es el número de átomos, $r_{i\alpha}$ y $v_{i\alpha}$ son las componentes α de la coordenada y velocidad del átomo i -ésimo, respectivamente, y $f_{i\beta}$ es la componente α de la fuerza que actúa sobre el átomo i -ésimo.

La viscosidad es una propiedad de los fluidos que mide la resistencia al flujo. Se puede calcular experimentalmente midiendo la velocidad de flujo de un fluido a través de un tubo de diámetro conocido. El método de Green-Kubo se utiliza para calcular la viscosidad teóricamente simulando el movimiento de las partículas del fluido mediante la dinámica molecular.

La viscosidad calculada experimentalmente y la calculada teóricamente mediante el método de Green-Kubo suelen estar en buen acuerdo. Sin embargo, hay algunas diferencias que pueden deberse a las limitaciones de la dinámica molecular.

4. Metodología

Los poligliceroles son consideradas estructuras complejas constituidas por átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno, los cuales dan origen a grupos funcionales como los ácidos carboxílicos y alcoholes. Estos pueden dar lugar a estructuras lineales o ramificadas: alpha-alpha o alpha-beta, respectivamente. Sin embargo, debido a la falta de claridad que hay con respecto al efecto que hay entre su peso molecular y la viscosidad, en el presente trabajo se evaluará este efecto haciendo uso de dinámica molecular con el software LAMMPS (Thompson et al., 2022). Donde se tuvieron en cuenta consideraciones como la concentración y el tamaño de los polímeros en mezclas agua/poliglicerol; con respecto a la cantidad de moléculas se fijó la cantidad de 900 moléculas de agua por celda unidad, teniendo en cuenta la densidad del agua a estas condiciones y el volumen de la celda; en cuanto a los polímeros, se varió la cantidad de poligliceroles en 2, 4, 8, 10, 20, 30, 40 y 50 moléculas por celda unidad, además, para cada caso, el tamaño de longitud de los polímeros utilizados fue de 1, 2, 3, 4, 8, 10 y 15 monómeros por polímero. Finalmente, cada uno de los sistemas mencionados se replicó para los poligliceroles alpha-alpha y alpha-beta, obteniendo un total de 112 modelos de simulación.

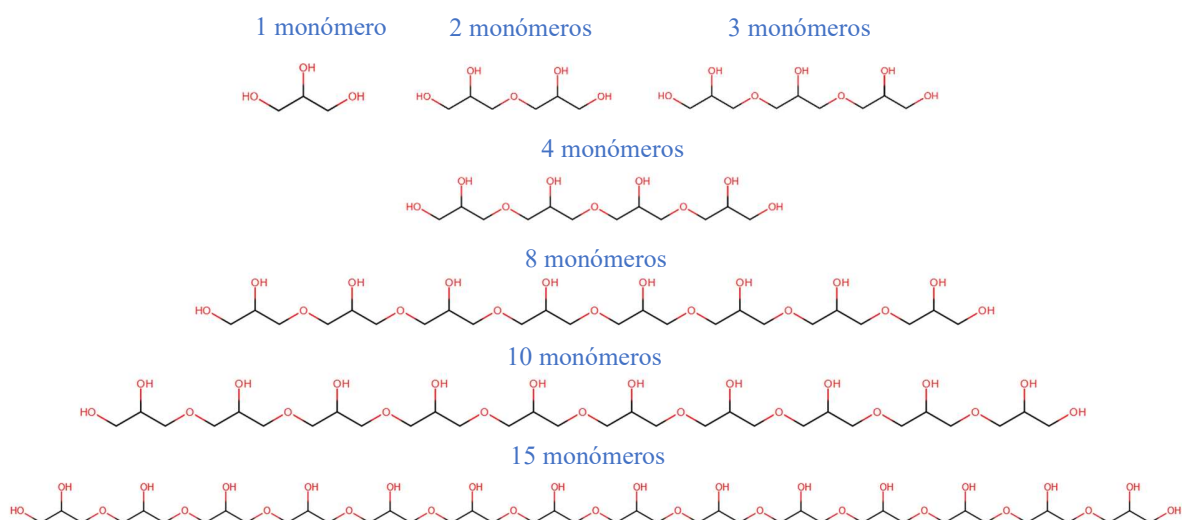


Figura 3. Estructuras moleculares de los poligliceroles α - α usados.

4.1. Construcción de modelos de Poliglicerol

Para realizar la construcción de cada uno de los modelos de poliglicerol mencionados anteriormente, primero, se realizó la esquematización de cada Poliglicerol y se construyó cada molécula por separado usando el software Avogadro (Hanwell et al., 2012). Luego, cada una de estas se cargó en el servidor LigParGen con el fin de obtener la estructura optimizada y los archivos de la asignación de parámetros y cargas con el campo de fuerza OPLS-AA/1.14*CM1A-LBCC.

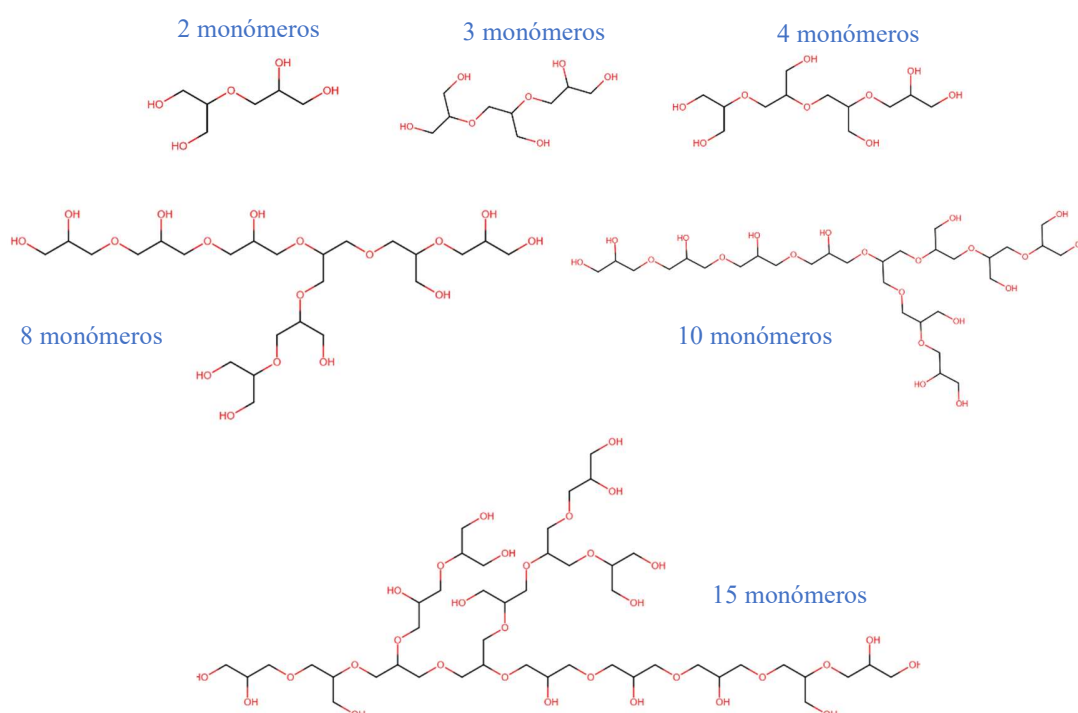


Figura 4. Estructuras moleculares de los poligliceroles α - β usados.

4.2. Construcción de modelos agua + Poliglicerol

Para la construcción de los sistemas Agua/Poliglicerol primero se usó el software Packmol (Martínez et al., 2009), con el que se empaquetaron cada una de las distintas configuraciones en la caja de simulación. Para esto se usaron tolerancias de 2.0 para la distancia, que está asociado a la

distancia mínima que los átomos de la estructura generada estarán separados. Seguidamente, se establecieron nuevamente los parámetros del campo de fuerza OPLS-AA (Doherty et al., 2017) para cada uno de los tipos de átomos del sistema, haciendo uso de las salidas generadas por LigParGen.

Finalmente, para cada uno de los modelos generados y con ayuda del script FFTOOL y los datos generados inicialmente por LigParGen (Dodda et al., 2017) se crearon los archivos de entrada de LAMMPS como las topologías con los respectivos parámetros del campo de fuerza.

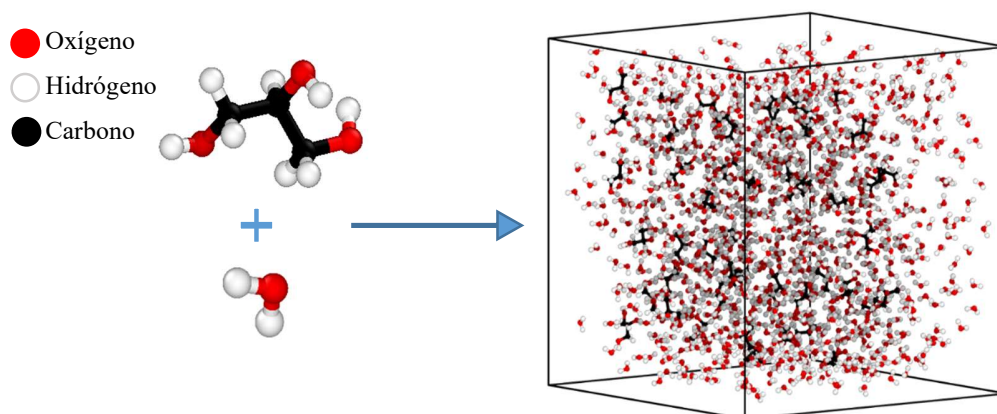


Figura 5. Representación de la construcción de las cajas de simulación con moléculas de agua y poliglicerol

4.3. Detalles de simulación

Para la preparación de los modelos, primero, se realizó un proceso de minimización de energía con gradiente conjugado usando tolerancias en energía y fuerza de $1.0e-4 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ y $1.0e-6 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol} \cdot \text{Å}}$, respectivamente. Segundo, cada una de las estructuras se sometió a un pre-equilibrio de 0.5 ns NVT usando el termostato Nose-Hoover a una temperatura de 300 K y 0.5 ns de NPT usando el baróstato Nose-Hoover para una presión de 1 atm, utilizando como parámetros de la dinámica molecular: pasos de tiempo de 1 fs, un cutoff de 10 Å y el método Particle-Particle-Particle-Mesh

(PPPM) para la corrección de la energía de coulomb a largo alcance con una precisión de 1×10^{-4} , esto, con el fin de estabilizar las cadenas de poliglicerol. Seguidamente, se realizó un proceso de equilibrio de 1.0 ns NVT a una temperatura de 300 K y 1.0 ns de NPT a una presión de 1 atm. Finalmente, las estructuras pasaron por 5.0 ns de producción usando un ensamble NVT. Cabe resaltar que durante la última etapa se computaron los valores P_{xy} , P_{yz} y P_{xz} del tensor de presión para ser usados en el cómputo del valor de la viscosidad usando la aproximación de Green-Kubo.

4.4. Campo de fuerza

Los campos de fuerza OPLS-AA y SPCE se emplearon para evaluar el comportamiento de los modelos agua/poliglicerol a lo largo de los procesos de equilibrio y producción con el fin de establecer y calcular las interacciones de las especies acuosas con las moléculas del polímero.

4.5 Cálculo de perfiles de viscosidad

La viscosidad dinámica es una medida del flujo de momento y se define por el gradiente de velocidad. La viscosidad dinámica tiene unidades de presión-tiempo y se calcula mediante la fórmula de Green-Kubo. Para los modelos evaluados se usó LAMMPS (Thompson et al., 2022) para calcular los perfiles de viscosidad de cada modelo, y para lo cual se usó la función `ave/correlate` que permite utilizar uno o más valores escalares globales como entradas cada paso de tiempo, calcula las correlaciones temporales entre ellos en intervalos de tiempo variables, y promedia los datos de correlación en escalas de tiempo más largas. Para este caso se correlacionaron los valores del tensor de presión (P_{xy} , P_{yz} y P_{xz}). Posteriormente estos valores fueron integrados usando la regla trapezoidal para cada conjunto de datos para obtener los valores

de autocorrelación de la velocidad. Finalmente se promediaron cada uno de estos valores y obtuvieron los valores de viscosidad para cada etapa de la simulación.

5. Análisis de resultados

Las mezclas de agua con poliglicerol son modelos altamente complejos debido las diferentes variables que se pueden tener en cuenta al momento de estudiarlos, en este caso es el tamaño del polímero y la concentración de la mezcla. Asimismo, su complejidad se ve

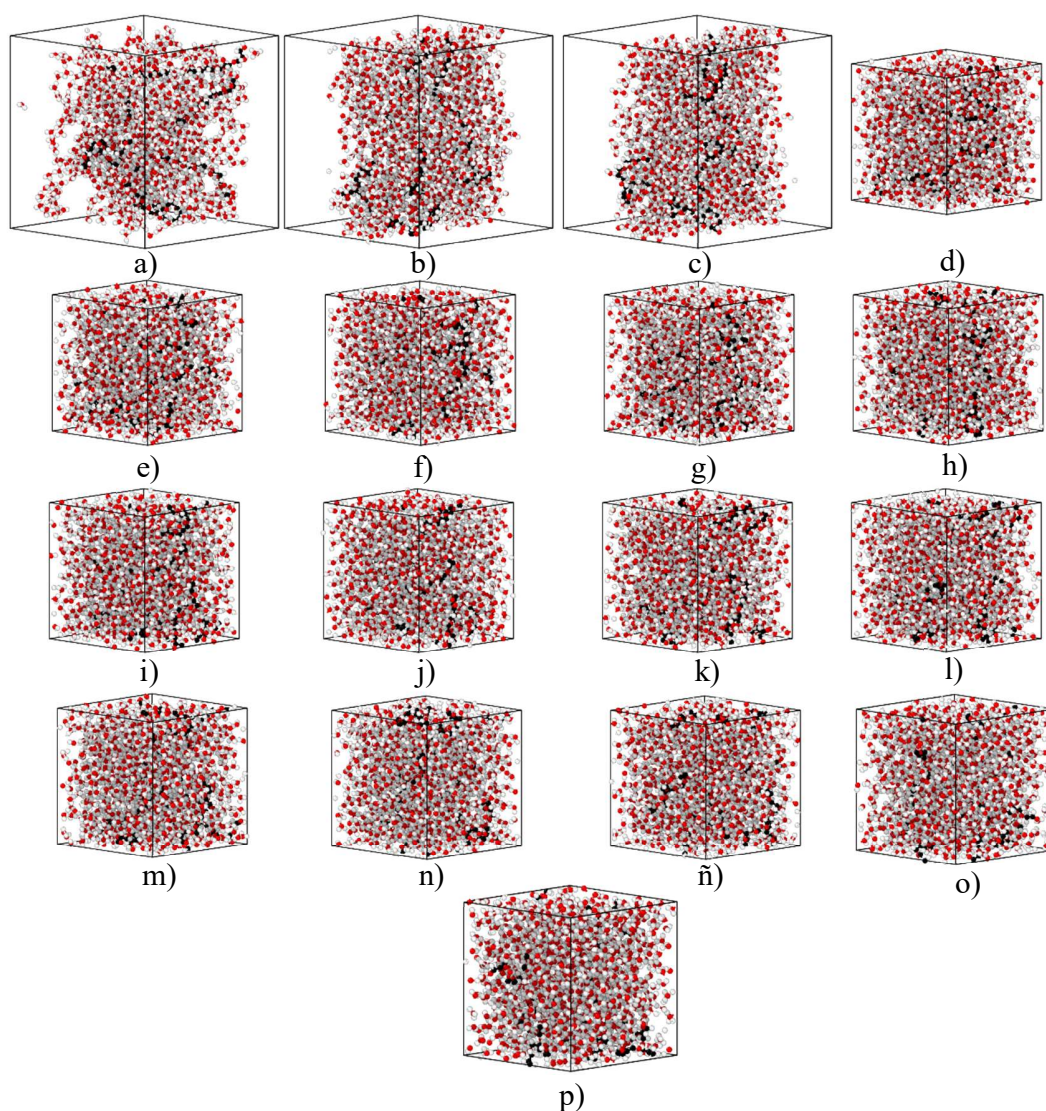


Figura 6. Evolución de la simulación para el modelo con 4 poligliceroles de 15 monómeros por celda unidad al a) inicial, b) 0.5 ns, c) 1.0 ns, d) 1.5 ns, e) 2.0 ns, f) 2.5 ns, g) 3.0 ns, h) 3.5 ns, i) 4.0 ns, j) 4.5 ns, k) 5.0 ns, l) 5.5 ns, m) 6.0 ns, n) 6.5 ns, ñ) 7.0 ns, o) 7.5 ns y p) 8.0 ns.

incrementada debido a que su viscosidad y densidad depende directamente del contenido de agua y la morfología y tamaño del polímero. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la validación y análisis de viscosidades para sistemas agua glicerol, en donde se evaluaron modelos con un total de 2, 4, 8, 10, 20, 30, 40 y 50 moléculas de poliglicerol por celda unidad, al igual que se varió la longitud del polímero usando 1, 2, 3, 4, 8, 10 y 15 monómeros por polímero. Finalmente, estas variaciones se replicaron para construir modelos con estructuras de poligliceroles alpha-alpha y alpha-beta.

4.1 Evolución del sistema

En la Figura 6 se presenta la evolución del sistema en una de las cajas de simulación, cada una de las figuras se tomó en intervalos de 0.5 ns, donde se evidencia cómo se reordenan y orientan las estructuras a lo largo del tiempo de simulación. Para el primer nanosegundo de la simulación se realizó un equilibrio con el que se logró optimizar la geometría de los poligliceroles usando un ensamble NVT, por lo cual el tamaño de la caja de simulación es constante. Posteriormente, se realizó una etapa de equilibrio usando un ensamble NPT durante dos nanosegundos, observando como el volumen de la caja de simulación disminuye, ocasionando que la mezcla entre las moléculas de agua y poliglicerol quede mejor empaquetado. Finalmente, durante los últimos cinco nanosegundos se realizó un proceso de producción a un volumen y temperatura constantes ($T=300K$), donde se evidencia como las estructuras se reacomodan e interactúan continuamente dentro de la caja de simulación favoreciendo al equilibrio del modelo.

De igual manera, con el fin de corroborar el equilibrio para cada uno de los modelos evaluados, en la Figura 7 se muestran los perfiles temporales de las energías potencial y cinética, para cada uno de los modelos evaluados con un total de cuatro polímeros por celda de simulación

y diferentes tamaños de cadena. Observando que, con respecto al perfil de energía potencial, que después del primer nanosegundo de simulación esta disminuye en aproximadamente 900 kcal/mol, debido al cambio de ensamble durante la etapa de equilibrio, ya que se pasa de un ensamble NVT a un NPT, en donde el volumen de los modelos disminuye como se observó anteriormente. Posteriormente los perfiles fluctúan constantemente, pero con pequeñas variaciones que están

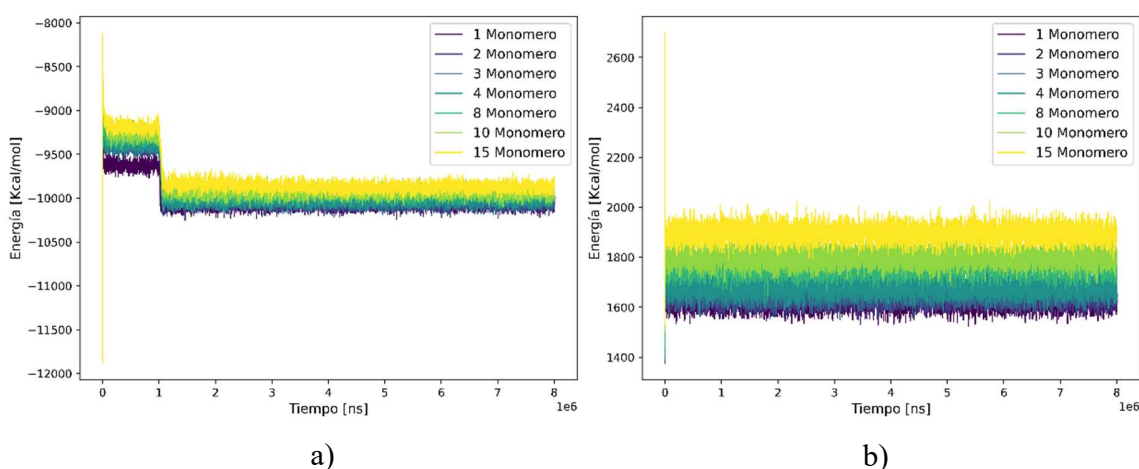


Figura 7. Perfiles de evolución temporal de la a) energía potencial y b) energía cinética.

asociados un sistema en equilibrio, al igual que se evidencia que aquellos modelos con polímeros más grandes tienen mayor energía. Con respecto a la energía cinética se observa el mismo comportamiento anterior con respecto a la relación entre el tamaño del polímero y la energía asociada al sistema, en este caso las energías oscilan constantemente durante toda la simulación.

En la Figura 8 se observan los perfiles de energía de van der Waals y Coulomb de los sistemas. El primero de estos está relacionado con parte de las interacciones no enlazantes de cada sistema, evidenciando que las energías oscilan constantemente, pero a medida que el polímero es más grande la energía es menor, dándonos información de la estabilidad de los sistemas poliméricos e interacción con las moléculas de agua. Con respecto al cambio de la energía de Coulomb, se observan varios cambios de energía, el primero de estos es debido al cambio de

ensamble durante el primer nanosegundo, donde la caja disminuye su volumen y en este caso la energía de Coulomb disminuye, seguidamente la energía se estabiliza y cambia nuevamente después del tercer nanosegundo debido al inicio de la etapa de producción en donde el volumen se deja constante, durante esta etapa la energía oscila levemente.

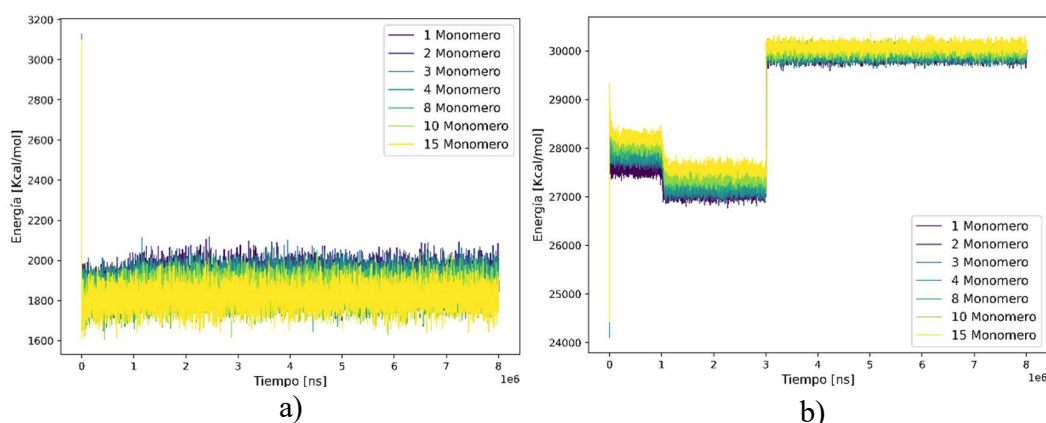


Figura 8 Perfiles de evolución temporal de la a) energía van der Waals y b) energía de Coulomb.

Cabe resaltar que la evolución temporal de los cambios de energía del sistema es un indicador de la estabilidad de los modelos simulados. También permite corroborar la relación que hay entre cada una de las estructuras y los modelos al cambiar el tamaño de las cadenas de poliglicerol, estos tipo de tendencias también se observa para el resto de los modelos simulados.

De igual manera, se obtuvieron los perfiles de temperatura, volumen y densidad para cada sistema, en la Figura 9 se observa como la temperatura del sistema oscila constantemente alrededor de 300 K y esto es debido a que el termostato usado en las simulaciones se estableció a esta temperatura. Al igual se observa que los cambios de volumen están asociados a los cambios de ensamble que a su vez se relacionan con el cambio de la presión, en este caso se observa que luego del primer nanosegundo de simulación los volúmenes se estabilizan, donde a medida que el

polímero es más grande el volumen es mayor, obteniendo pequeños cambios de volumen entre cada uno de los modelos graficados. Respecto a los cambios de densidad, estos se ven relacionados a los cambios de volumen, donde prácticamente este perfil este asociado al perfil de volumen; sin embargo, para este caso se observa que la densidad aumenta después del primer nanosegundo ya que el volumen de la celda de simulación disminuye.

Finalmente, cada uno de estos perfiles permiten observar la estabilidad y comportamiento

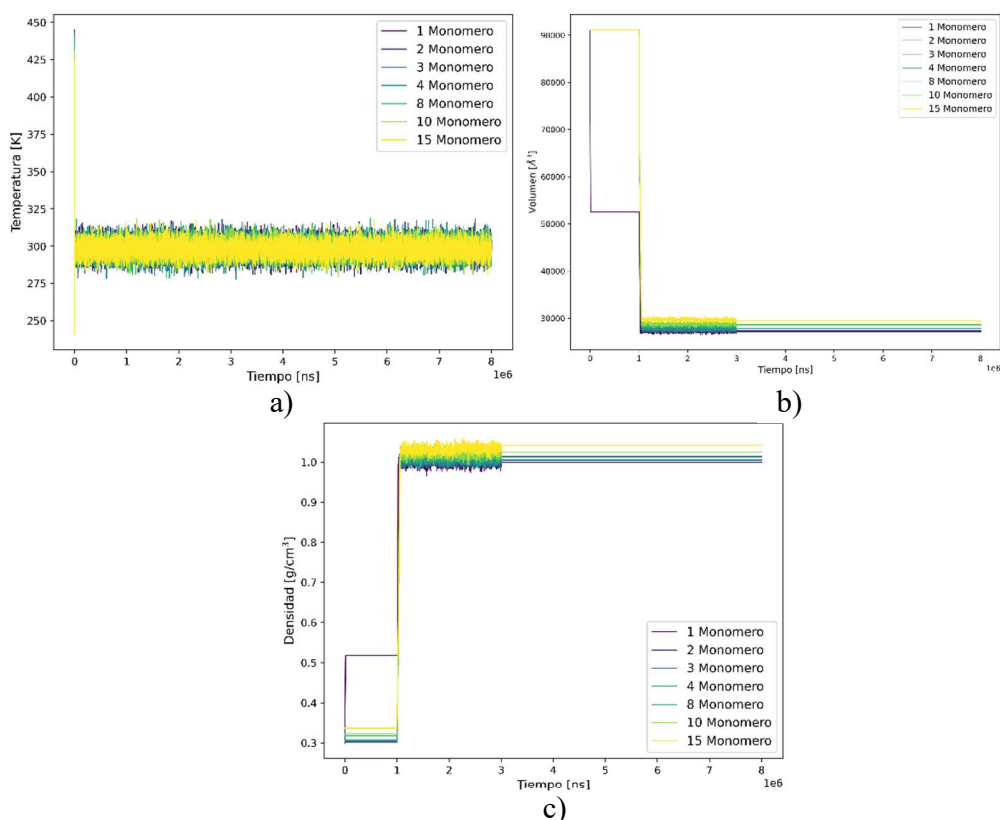


Figura 9. Perfiles de evolución temporal de la a) temperatura, b) volumen y c) densidad de los modelos simulados en cada etapa de simulación, y de esta manera corroborar la estabilidad en función de cada uno de los ensambles implementados durante este proceso. Estos cambios también se ven observados en el resto de los sistemas evaluados con diferentes tamaños,

concentración y tipos de polímero, permitiendo demostrar la estabilidad y la relación que existe entre cada uno de los modelos al momento de ser evaluados.

En las siguientes secciones, se realizará un análisis de los resultados obtenidos para los poligliceroles alpha-alpha y alpha-beta por separado. Se examinarán las propiedades relacionadas con la viscosidad, incluyendo la relación entre la concentración de poliglicerol y la viscosidad de la solución, así como el efecto del tamaño de las moléculas de poliglicerol en la fricción interna y la resistencia al flujo. Además, se analizarán las interacciones moleculares específicas y los fenómenos de entrelazamiento observados en cada caso. Este enfoque permitirá una comprensión más detallada de las características y el comportamiento de los poligliceroles alpha-alpha y alpha-beta, y su influencia en la viscosidad de las soluciones acuosas.

4.2. Estructuras Alpha-Alpha

Para el caso de las estructuras de polímero Alpha-Alpha en la Figura 10 se muestran los modelos con 2 moléculas de Poliglicerol y con 1, 2, 3, 4, 8, 10 y 15 monómeros, observando los respectivos cambios para cada uno de estos, donde a medida que el tamaño de este polímero aumenta, su estructura se va curvando e interactuando cada vez más con los poligliceroles vecinos,

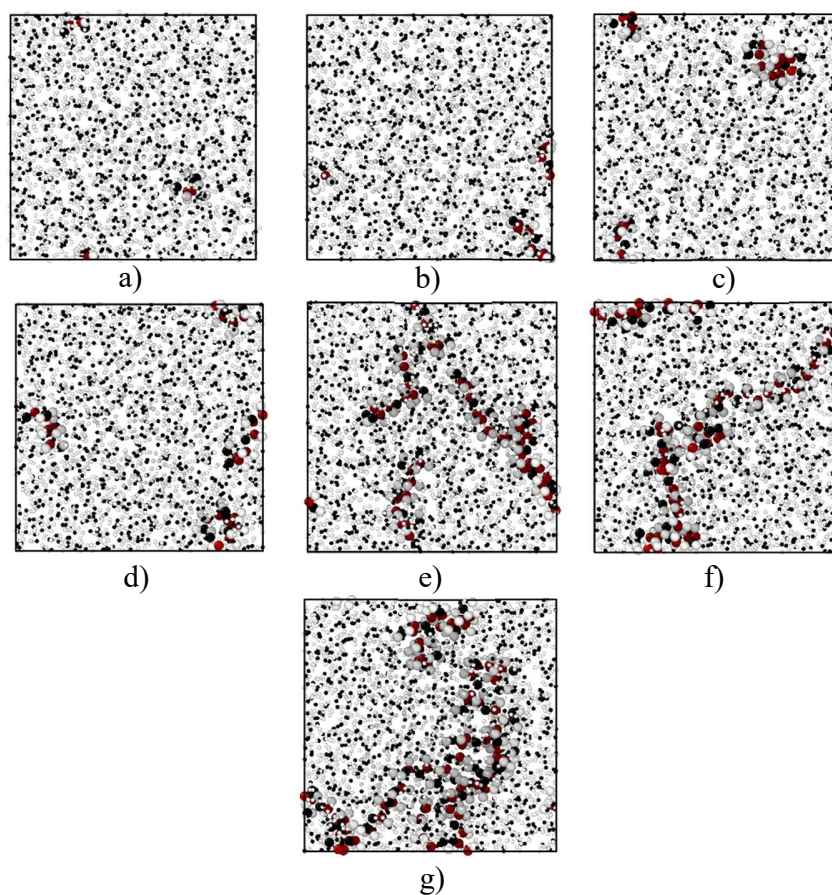


Figura 10. Modelos para los sistemas con dos moléculas de α - α Poliglicerol con a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 8, f) 10 y g) 15 monómeros por polímero.

de igual manera en el anexo se evidencia las figuras de los modelos con mayor concentración de estas moléculas, observando cómo interactúan y se agrupan a medida que la cadena crece. Con

respecto a las variaciones de concentración, aquellos polímeros de menor tamaño tienden a interactuar más con las moléculas de agua y estar más dispersos a lo largo de la caja de simulación.

Con el fin de validar el comportamiento de cada una de las moléculas que conforman los modelos se realizaron análisis de desviación cuadrática media o por sus siglas en inglés MSD (Mean Square Distance) para cada una de las moléculas de poliglicerol y de agua. En la Figura 11

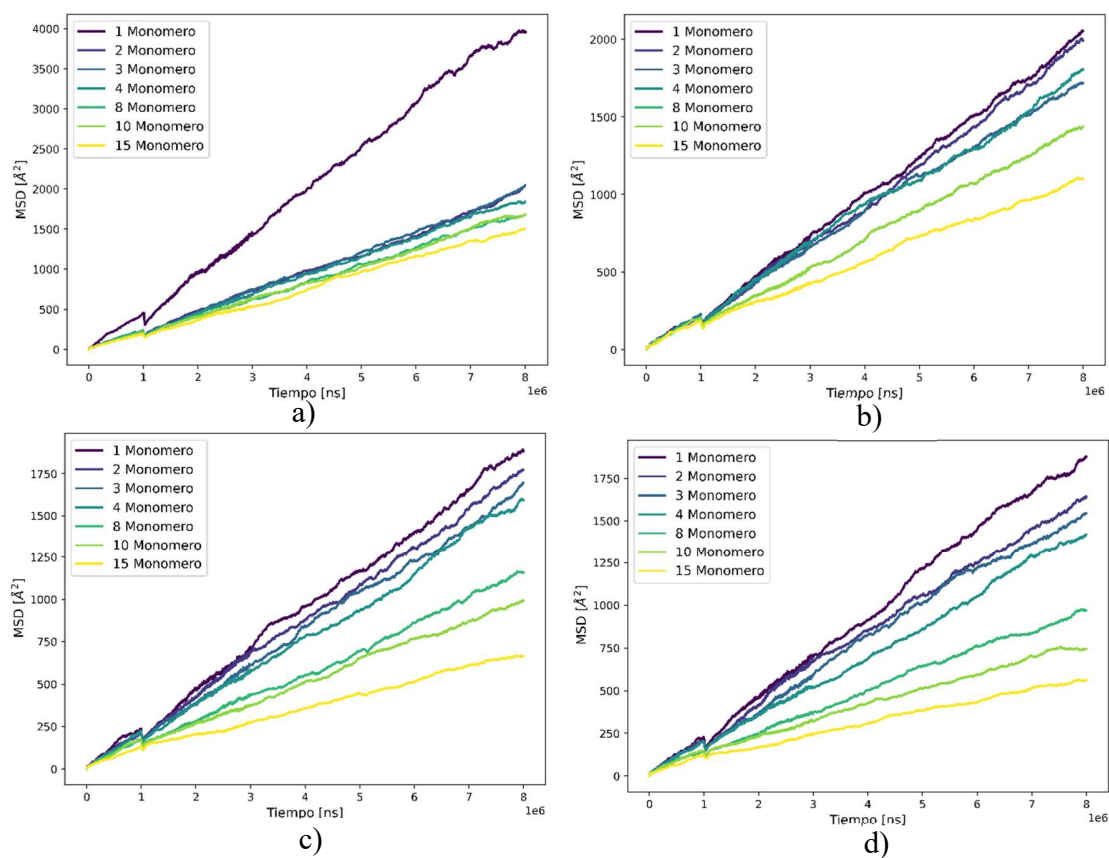


Figura 11. Perfiles de MSD de las moléculas de agua para los modelos con a) 2, b) 4, c) 8 y d) 10 moléculas de Poliglicerol.

se presentan los perfiles de MSD para las moléculas de agua de los modelos 2, 4, 8 y 10 moléculas de poliglicerol y diferentes tamaños de cadena polimérica. Cada gráfica representa los perfiles para los sistemas con poligliceroles con distintos tamaños de cadena, pero igual número de moléculas, permitiendo ver como es el desplazamiento de las moléculas de agua a lo largo de la simulación,

o en términos generales es una medida de la desviación de la posición de una partícula con respecto a una posición de referencia a lo largo del tiempo, es la medida más común del alcance espacial del movimiento aleatorio. De acuerdo con lo observado en las gráficas, es posible afirmar que el desplazamiento de estas moléculas está directamente ligado al tamaño de los poligliceroles en el sistema, ya que, para cada una de las gráficas, aquellos perfiles que tienen mayor pendiente son aquellos que están constituidos por poligliceroles de menor tamaño, y a medida que estos crecen los perfiles disminuyen su pendiente.

De igual manera, estos perfiles están estrechamente asociados al coeficiente de difusión de las moléculas y describe la rapidez con la que un material puede difundirse a través de otro. En la Tabla 2. Se muestran los coeficientes para cada uno de los sistemas evaluados con configuraciones α - α , observando una clara tendencia de estos valores a disminuir a medida que aumenta la concentración y el tamaño del poliglicerol, Para los modelos con 1, 2, 3, 4, 8, 10 y 15 monómeros los coeficientes varían entre 0.326×10^{-9} - $0.872 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, 0.229×10^{-9} - $0.416 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, 0.239×10^{-9} - $0.415 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, 0.191×10^{-9} - $0.395 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, 0.128×10^{-9} - $0.354 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, 0.0337×10^{-9} - $0.356 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ y 0.028×10^{-9} - $0.320 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ respectivamente.

Comparando los valores obtenidos para los sistemas mencionados anteriormente y los valores reportados para el agua: 2.09×10^{-9} - $2.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, (Brunner, 2014; Yoshida et al., 2008) es posible observar que para un sistema acuoso es mucho mayor el coeficiente de difusión que para una solución polimérica, adicionalmente, se evidencia que a medida que aumenta el tamaño del poliglicerol, los valores para el coeficiente de difusión tienden a disminuir, indicando que las moléculas de agua en los sistemas con poliglicerol se difunden de manera más lenta debido a la diferencia entre el tamaño de las moléculas (agua/polímero).

Tabla 2. Valores del coeficiente de difusión para las moléculas de agua en los modelos α - α poliglicerol en $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Número Polímeros	Número de monómeros						
	1m	2m	3m	4m	8m	10m	15m
2g	0.872	0.408	0.415	0.395	0.354	0.356	0.32
4g	0.428	0.416	0.363	0.366	0.299	0.299	0.224
8g	0.395	0.366	0.345	0.33	0.237	0.202	0.135
10g	0.402	0.342	0.329	0.297	0.2	0.153	0.112
20g	0.393	0.318	0.325	0.261	0.193	0.122	0.069
30g	0.392	0.297	0.282	0.23	0.181	0.092	0.065
40g	0.344	0.263	0.257	0.207	0.146	0.06	0.063
50g	0.326	0.229	0.239	0.191	0.128	0.037	0.028

Con respecto a los MSD de las moléculas de Poliglicerol (Figura 12) se evidencia que los perfiles son más variantes que los de las moléculas de agua, pero esto es debido a varios factores como el tamaño, la concentración y geometría de estas moléculas. Pero se evidencia que aquellos perfiles con poligliceroles de mayor tamaño, donde las pendientes son más pequeñas, está asociado a que entre mayor cantidad de monómeros tenga el poliglicerol, energéticamente, es más costoso moverse y por consiguiente sus coeficientes de difusión van a ser menores.

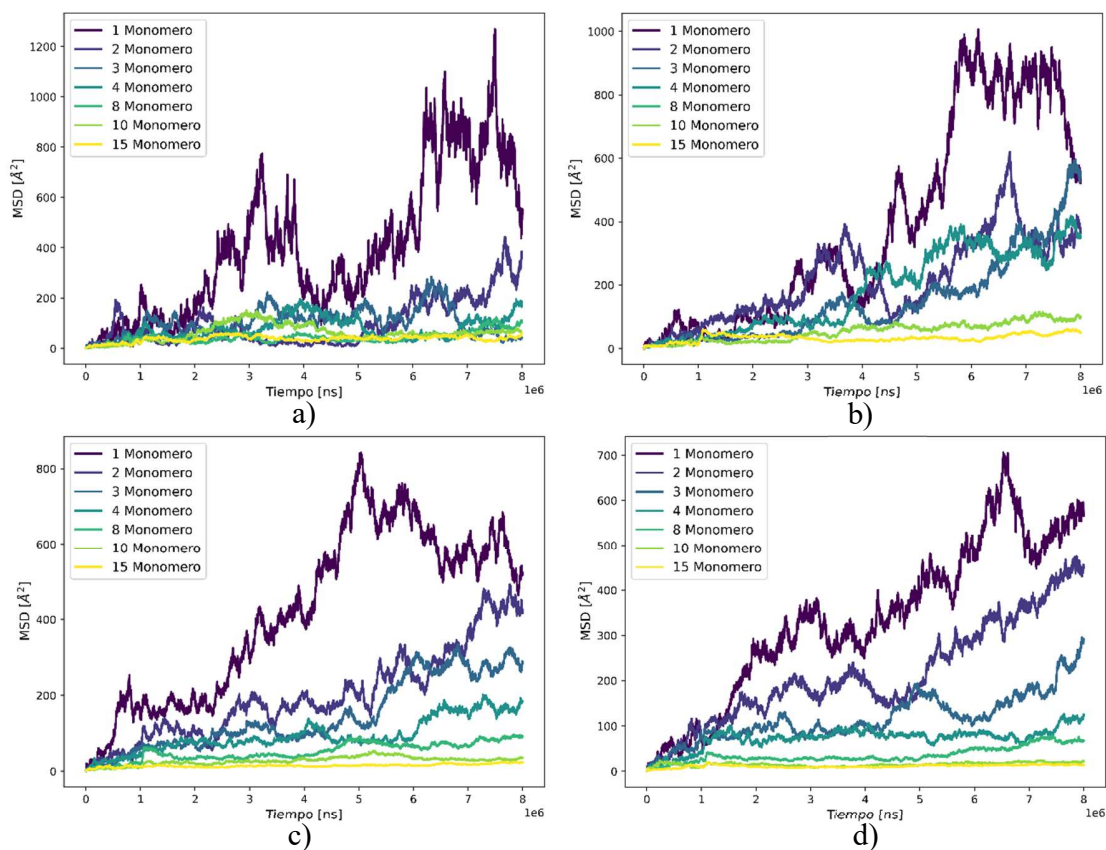


Figura 12. Perfiles de MSD de las moléculas de poliglicerol para los modelos con a) 2, b) 4, c) 8 y d) 10 moléculas de Poliglicerol.

En la Tabla 3 se presentan los coeficientes de difusión para cada uno de los sistemas evaluados con configuraciones α - α , observando una clara tendencia de estos valores a disminuir a medida que aumenta la concentración y el tamaño del Poliglicerol, confirmando lo mencionado anteriormente. Al comparar con los coeficientes de difusión reportados para las moléculas de agua, $2.09 \times 10^{-9} - 2.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, (Brunner, 2014; Yoshida et al., 2008) una molécula mucho más pequeña que tendrá mayor facilidad para moverse. Adicionalmente, es posible afirmar que a medida que las moléculas de poliglicerol aumentan su tamaño tienden a agruparse ocasionando

variaciones en el coeficiente de difusión: $1.18\text{e-}10$ - $2.11\text{e-}10$ m^2s^{-1} , $4.67\text{e-}11$ - $8.03\text{e-}11$ m^2s^{-1} , $1.31\text{e-}11$ $8.77\text{e-}11$ m^2s^{-1} , $1.0\text{e-}11$ - $8.61\text{e-}11$ m^2s^{-1} , $8.82\text{e-}12$ - $8.82\text{e-}12$ m^2s^{-1} , $5.93\text{e-}13$ - $2.04\text{e-}11$ m^2s^{-1} y $2.11\text{e-}13$ - $4.43\text{e-}12$ m^2s^{-1}

Tabla 3. Valores del coeficiente de difusión para las moléculas de poliglicerol en los modelos α - α Poliglicerol en 10^{-9} $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

	1m	2m	3	4m	8m	10m	15m
2g	1.67E-01	4.67E-02	1.31E-02	1.30E-02	1.06E-02	5.82E-03	3.89E-03
4g	2.11E-01	7.87E-02	8.77E-02	8.61E-02	2.04E-02	2.04E-02	4.43E-03
8g	1.39E-01	8.03E-02	6.23E-02	2.83E-02	1.49E-02	5.71E-03	2.26E-03
10g	1.18E-01	7.66E-02	3.36E-02	1.08E-02	1.03E-02	1.49E-03	1.41E-03
20g	1.18E-01	7.61E-02	3.34E-02	1.04E-02	9.89E-03	1.02E-03	1.23E-03
30g	1.18E-01	7.58E-02	3.34E-02	1.02E-02	9.42E-03	9.74E-04	7.88E-04
40g	1.18E-01	7.56E-02	3.30E-02	1.01E-02	9.16E-03	9.36E-04	6.78E-04
50g	1.18E-01	7.54E-02	3.27E-02	1.00E-02	8.82E-03	5.93E-04	2.11E-04

Con el fin de determinar la distancia de interacción entre las moléculas de agua y los distintos poligliceroles, se determinaron las funciones de distribución radial (RDF). Las RDF son funciones que describen la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r de otra partícula. Los picos en las RDF indican las distancias a las que las partículas interactúan con mayor probabilidad. En la Figura 13 se presentan los perfiles de distribución radial para los sistemas con dos y cuatro moléculas de poliglicerol. Estos perfiles son representativos de los demás sistemas, ya que muestran un comportamiento similar. Los perfiles tienen un valor de 0.0 hasta aproximadamente 1.7 \AA . Esto indica que entre estas distancias no hay ninguna molécula de agua o poliglicerol interactuando. Para distancias más grandes, la probabilidad de los perfiles comienza a aumentar. Aproximadamente a 2.0 \AA se observa un pequeño pico. Este pico está asociado a la

interacción de algunas moléculas de agua y carbonos del poliglicerol. Para valores más grandes, la probabilidad aumenta casi hasta llegar a 3.5 Å en adelante. Este aumento está directamente relacionado con la interacción directa entre las moléculas de agua y los átomos de oxígeno de los poligliceroles. Esta interacción está asociada a la formación de puentes de hidrógeno (Egorov, 2011). De igual manera, se implementó un cutoff de 10 Å, representando la distancia a partir de la cual se consideran insignificantes las interacciones entre partículas. La elección precisa del cutoff es crucial, ya que influye directamente en la representatividad de las RDF. Si el valor del cutoff es demasiado reducido, las RDF carecerán de fidelidad en la representación de las interacciones reales. Por otro lado, un cutoff excesivamente amplio resultaría en RDF imprecisas, al incluir interacciones no significativas.

Finalmente, Se realizaron perfiles de viscosidad para cada uno de los modelos evaluados con el objetivo de medir la resistencia de las partículas al flujo. En este caso, se utilizaron las aproximaciones de GK mencionadas previamente. En la Figura 14 se presentan los perfiles de viscosidad para los sistemas 2, 4, 8 y 10 moléculas de Poliglicerol, y sus diferentes variaciones con respecto al tamaño de estas moléculas. Durante los primeros picosegundos de la simulación, se observa una variación significativa en los perfiles de viscosidad, pero posteriormente se

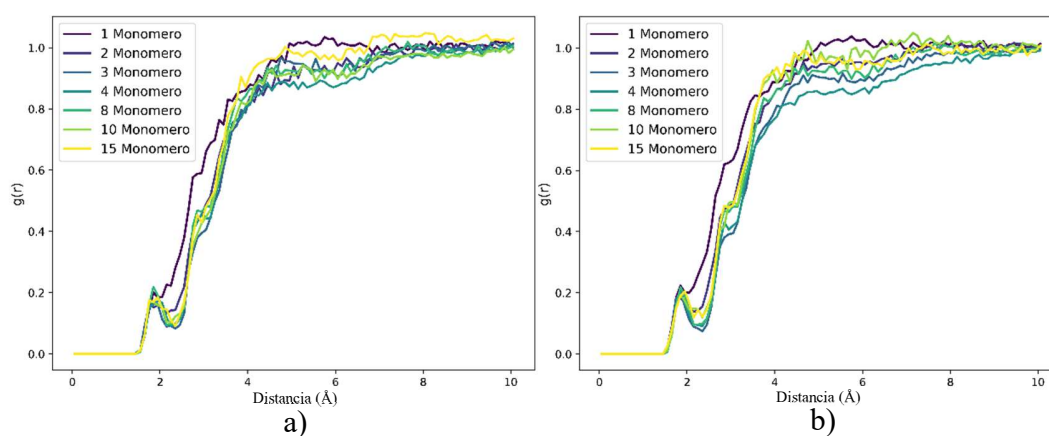


Figura 13. Perfiles de distribución radial para los modelos con a) 2 y b) 4 moléculas de Poliglicerol

estabilizan y muestran un comportamiento constante. Además, se pudo apreciar que tanto la concentración como el tamaño del poliglicerol tienen un efecto significativo en la viscosidad de la solución.

A medida que se incrementa la concentración de poliglicerol en la solución, se observa un aumento en la viscosidad. Esto se debe a que un mayor número de cadenas poliméricas está presente en el espacio dado, lo que promueve interacciones moleculares más intensas y un mayor entrelazamiento de las cadenas poliméricas. Estas interacciones generan una mayor fricción y resistencia al flujo, lo que resulta en un incremento de la viscosidad de la solución.

Además, es importante tener en cuenta que el tamaño del poliglicerol también juega un papel significativo en la viscosidad de la solución. A medida que aumenta el tamaño de las moléculas de poliglicerol, se produce un mayor entrelazamiento y una mayor interacción entre las cadenas poliméricas. Estas interacciones intensas generan un incremento en la fricción interna, lo que a su vez se traduce en un aumento en la viscosidad de la solución. En resumen, tanto la concentración como el tamaño del poliglicerol desempeñan un papel crucial en el incremento de la viscosidad, ya que promueven interacciones moleculares intensas y entrelazamiento en la solución, generando una mayor resistencia al flujo. Estos hallazgos resaltan la importancia de

considerar tanto la concentración como el tamaño del poliglicerol al diseñar y optimizar soluciones viscosificantes en diversas aplicaciones industriales.

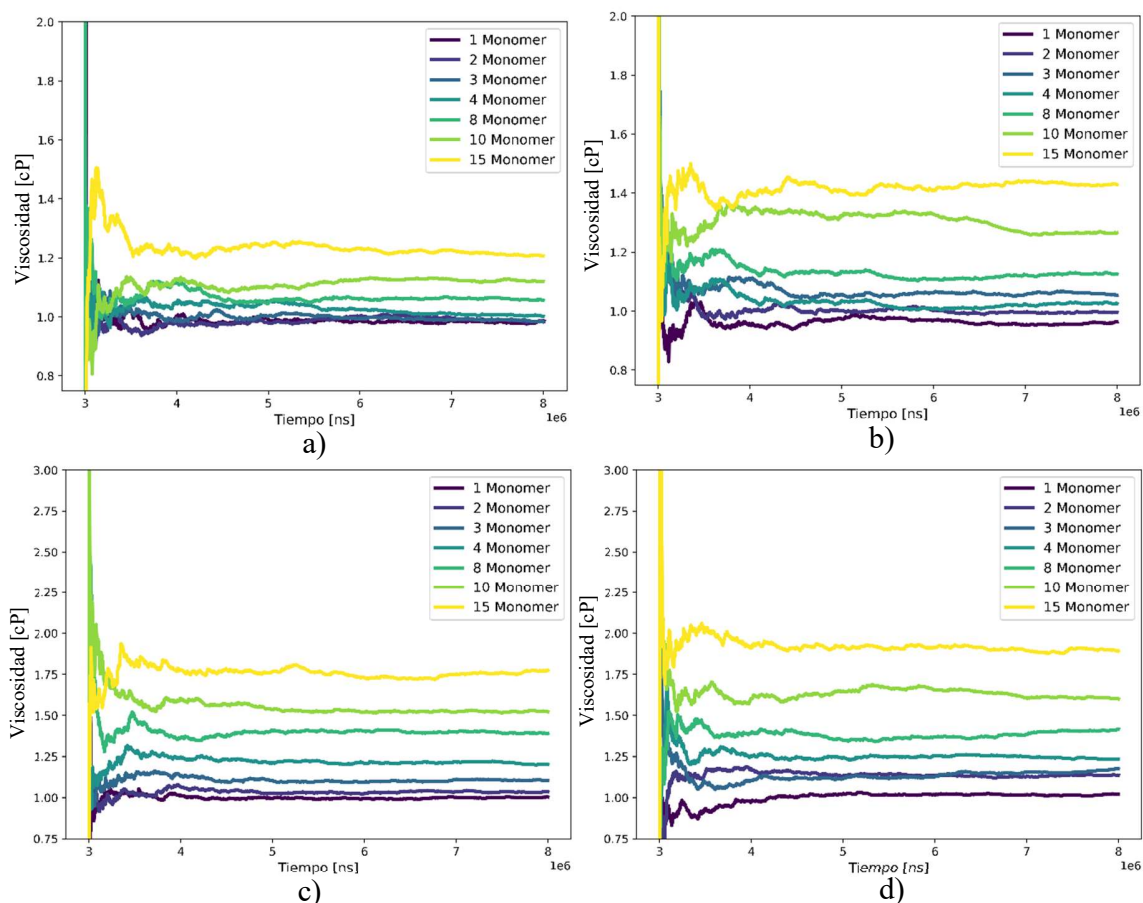


Figura 14. Perfiles de viscosidad para los modelos con a) 2, b) 4, c) 8 y d) 10 moléculas de poliglicerol

Finalmente, se computaron y promediaron los valores de viscosidad para los últimos dos nanosegundos de simulación en cada uno de los modelos, obteniendo los datos que se ilustran en el mapa de calor de la Figura 15. Donde los cambios de color están asociados al aumento o disminución de la viscosidad. Y observando que los aumentos de viscosidad se dan cuando el número de monómeros y el número de moléculas aumenta. Para el caso de los sistemas con 2, 4,

8, 10, 20, 30, 40 y 50 poligliceroles, los resultados varían entre 0.98-1.21cP, 0.26-1.43cP, 1.0-1.76cP, 1.02-1.89cP, 2.13-4.07cP, 4.13-6.09cP, 6.22-8.06cp y 10.14-12.02cP respectivamente.

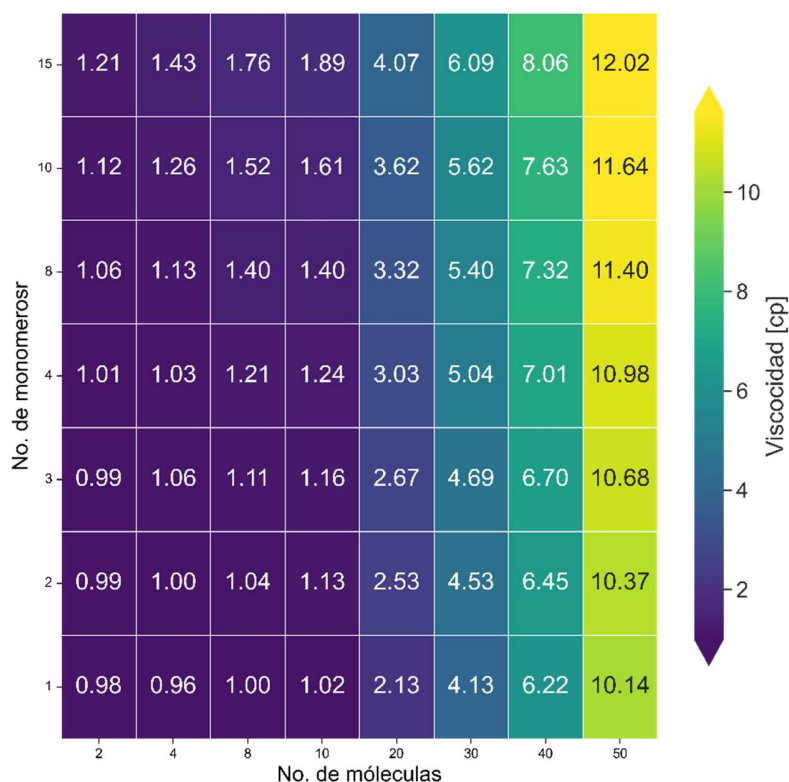


Figura 15. Mapa de calor de las viscosidades de los modelos con poligliceroles α - α con diferente tamaño y concentración.

De igual manera se observa, que los cambios de viscosidad con respecto a la concentración solo se ven mayormente afectados cuando se aumenta a 20 moléculas, ya que, para valores menores, los cambios de viscosidad eran menores, y lo mismo se observa con respecto al número de monómeros, donde los cambios de viscosidad aumentan mayormente cuando hay mayor cantidad de estos en el sistema.

4.2. Estructuras Alpha-Beta

Los poligliceroles alfa-beta son polímeros no lineales de glicerol, puesto que, en este caso el enlace éter se da entre los grupos OH de un carbono primario y secundario (Figura 1b), dando lugar a ramificaciones a lo largo de la cadena polimérica.

En la Figura 16, es posible observar los modelos de los sistemas de α - β construidos para dos moléculas de polímero de diferentes tamaños entre 2 y 15 monómeros.

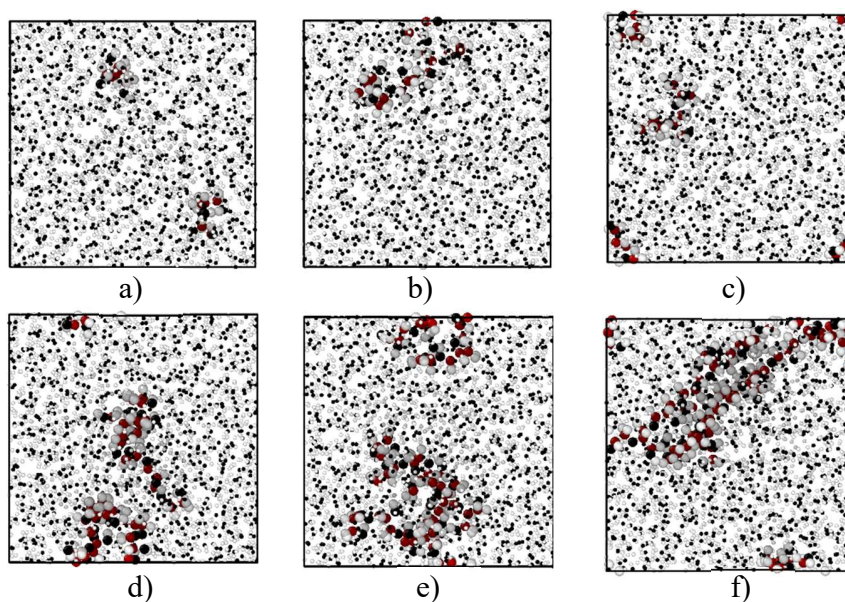


Figura 16. Modelos para los sistemas con dos moléculas de α - β Poliglicerol con a) 2, b) 3, c) 4, d) 8, e) 10 y f) 15 monómeros por polímero.

En la Figura 16 es posible observar que a medida que aumenta el tamaño de este polímero, su estructura se va curvando debido a las interacciones físicas intra e intermoleculares, estas interacciones se incrementan con la concentración de polímeros en el sistema, puesto que, se tienen

más moléculas vecinas. Por otro lado, se observa que aquellos polímeros de menor tamaño tienen mayor interacción con las moléculas de agua y se encuentran más dispersos en el sistema.

Para evaluar el comportamiento de cada una de las moléculas de cada sistema se realizaron análisis de desviación cuadrática media (MSD- Mean Square Distance) para cada una de las moléculas de agua y poliglicerol (Ver Tabla 4 y 5), los cuales se obtienen de la pendiente de las gráficas mostradas en la Figura 17 y 18, respectivamente.

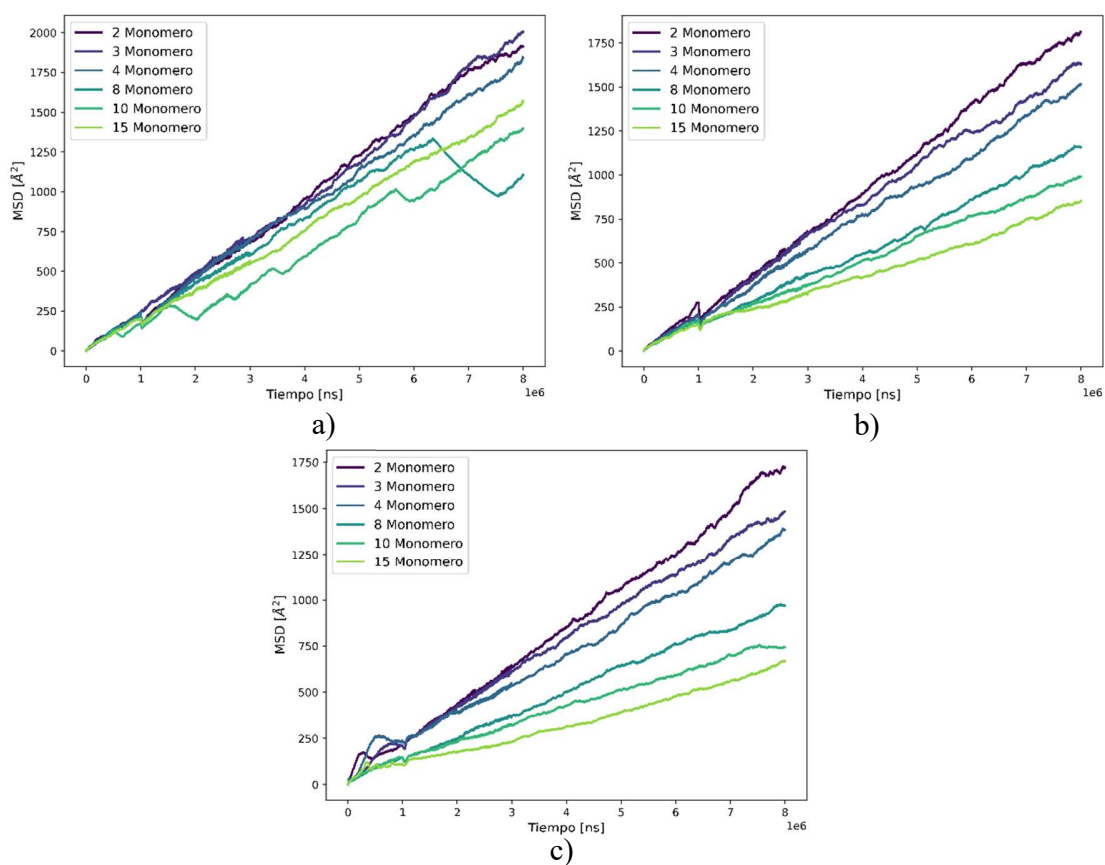


Figura 17. Perfiles de MSD para los modelos con a) 4, b) 8 y c) 10 moléculas de Poliglicerol

Tabla 4. Valores del coeficiente de difusión para las moléculas de agua en los modelos α - β Poliglicerol en $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Número Polímeros	Número de monómeros					
	2m	3m	4m	8m	10m	15m
2g	0.372	0.378	0.360	0.323	0.325	0.292
4g	0.380	0.331	0.334	0.273	0.273	0.204
8g	0.334	0.314	0.301	0.216	0.184	0.123
10g	0.312	0.300	0.271	0.182	0.140	0.102
20g	0.301	0.255	0.225	0.142	0.108	0.090
30g	0.266	0.249	0.202	0.131	0.102	0.081
40g	0.260	0.212	0.180	0.118	0.092	0.034
50g	0.249	0.175	0.152	0.089	0.045	0.031

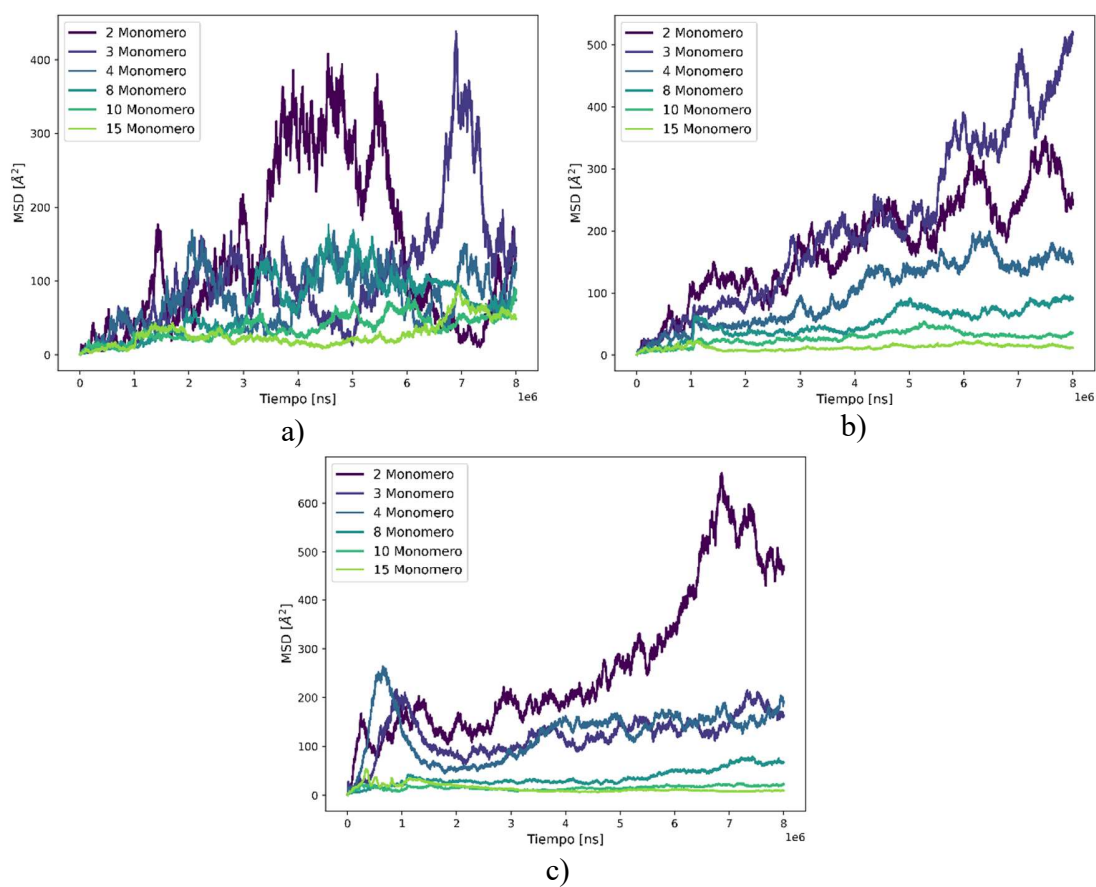


Figura 18. Perfiles de MSD para los modelos con a) 20, b) 30 y c) 40 moléculas de Poliglicerol

En las tablas 4 y 5, es observable que se obtienen valores de MSD menores a los presentados para el caso de sistemas con polímeros $\alpha - \alpha$, lo cual se atribuiría a que, las moléculas $\alpha - \beta$ son ramificadas, lo cual hace que la difusión requiera de una mayor energía.

Tabla 5. Valores del coeficiente de difusión para las moléculas de poliglicerol en los modelos $\alpha - \beta$ Poliglicerol en $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

	2m	3m	4m	8m	10m	15m
2g	4.26e-02	1.20e-02	1.19e-02	9.66e-03	5.31e-03	3.55e-03
4g	7.18e-02	8.00e-02	7.85e-02	1.86e-02	1.86e-02	4.04e-03
8g	7.33e-02	5.68e-02	2.58e-02	1.36e-02	5.21e-03	2.06e-03
10g	6.98e-02	3.07e-02	9.86e-03	9.37e-03	1.36e-03	1.28e-03
20g	6.16e-02	2.63e-02	8.95e-03	8.52e-03	1.39e-03	1.02e-03
30g	5.78e-02	2.39e-02	8.48e-03	8.03e-03	1.52e-03	5.48e-04
40g	6.35e-02	2.00e-02	7.63e-03	8.25e-03	1.58e-03	8.56e-04
50g	6.52e-02	1.95e-02	6.97e-03	6.16e-03	1.24e-03	4.22e-03

Para los sistemas poliglicerol $\alpha - \beta$ también se determinaron los perfiles de viscosidad utilizando las aproximaciones de GK. En la Figura 20 se muestran los perfiles de viscosidad para los sistemas 2, 4, 8 y 10 moléculas de poliglicerol, y sus diferentes variaciones con respecto al tamaño de estas moléculas. Observando que para cada figura los perfiles se estabilizan luego de algunos picosegundos de inicio de la simulación, a partir de allí, presentan un comportamiento

constante. Ahora bien, respecto a la relación del tamaño del políglicerol con la viscosidad del sistema, es posible afirmar que, son directamente proporcionales.

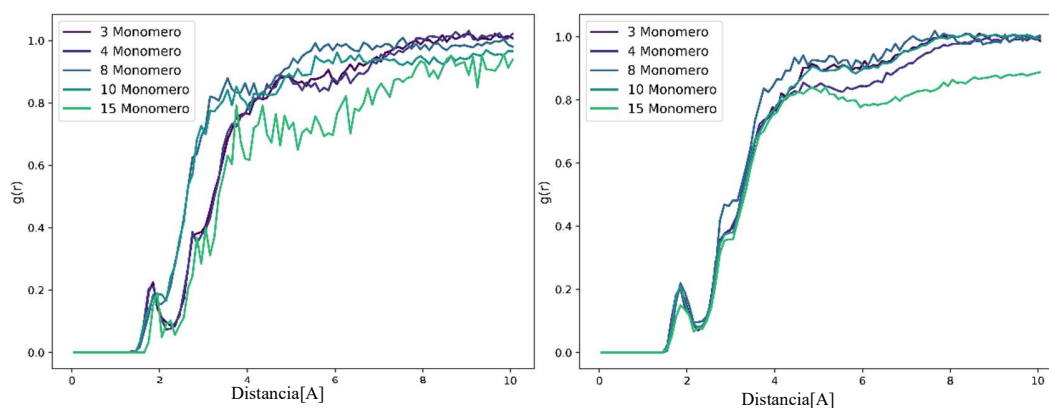


Figura 19. Perfiles de distribución para los modelos con a) 2 y b) 4 moléculas de Políglicerol

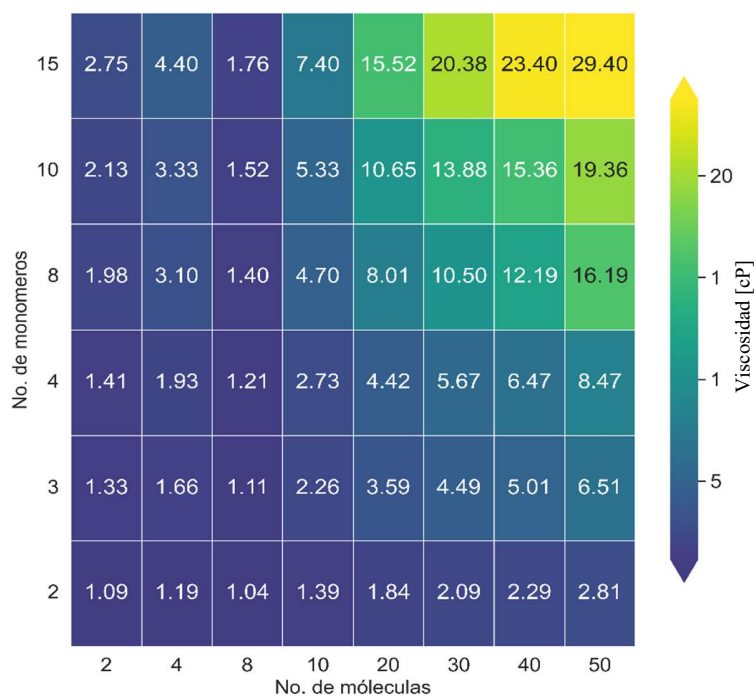


Figura 20. Mapa de calor de las viscosidades de los modelos con políglicerol α - β con diferente tamaño y concentración

Se calcularon los RDF para determinar la distancia de interacción entre las moléculas de poliglicerol y el agua, observando que comienzan a interactuar a una distancia mínima de 1.9 Å; sin embargo, a mayores distancias se observa mayor probabilidad de interacción debido a que los poligliceroles se encuentran dispersos en todo el sistema.

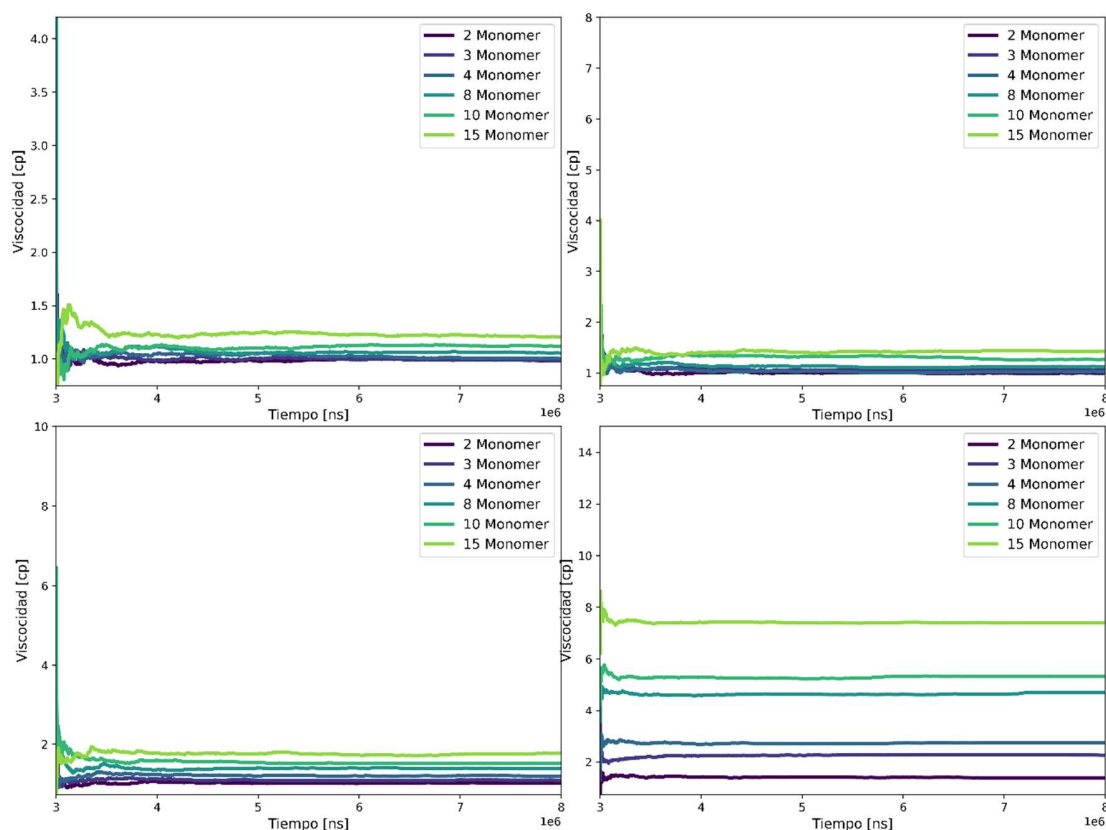


Figura 21. Perfiles de viscosidad para los modelos con a) 2, b) 4, c) 8 y d) 10 moléculas de poliglicerol

En la Figura 21 se observan los valores de viscosidad computados y promediados durante los dos últimos nanosegundos de simulación, este mapa de calor presenta el mismo comportamiento que el obtenido para los polímeros α - α , es decir, a mayor tamaño y concentración de polímero la viscosidad del sistema aumenta. Sin embargo, para las moléculas α - β se obtiene una viscosidad

hasta 60-70% mayor que los modelos α - α con igual concentración o número de polímeros en el sistema.

5. Conclusiones

En conclusión, este estudio utilizando el método Green-Kubo basado en dinámica molecular investigó la viscosidad de sistemas agua-poliglicerol, considerando variaciones en la cantidad de moléculas de polímero, su estructura y el grado de polimerización. Los resultados revelaron una relación directa entre la concentración de poliglicerol y la viscosidad de la solución. A medida que se incrementa la concentración de polímero, se observa un aumento correspondiente en la viscosidad, debido al fortalecimiento de las interacciones entre las moléculas de poliglicerol. Estas interacciones moleculares, que incluyen enlaces químicos, fuerzas de dispersión y fuerzas electrostáticas, promueven la formación de agregados o estructuras entrelazadas, incrementando la resistencia al flujo y, en consecuencia, la viscosidad de la solución.

Se estudiaron los casos de polímeros lineales y ramificados, α - α y α - β , identificando la relación entre la geometría del poliglicerol y el aumento de la viscosidad. Se encontró una disminución en los coeficientes de difusión a medida que los polímeros se volvían más complejos en términos de tamaño y/o estructura (α - α / α - β). A mayor grado de polimerización y presencia de ramificaciones en las moléculas, el fenómeno de difusión se volvía más lento, lo que resultaba en un aumento en la viscosidad del sistema. Se observó un incremento de hasta un 70% en la viscosidad en sistemas con polímeros ramificados en comparación con sistemas análogos con polímeros lineales. Estos resultados destacan la influencia de la geometría del poliglicerol en las propiedades de transporte y ofrecen información relevante para el diseño de sistemas poliglicerol en diversas aplicaciones.

Al igual, este estudio proporcionó una mayor comprensión de los sistemas poliglicerol-agua al investigar su viscosidad y desviación cuadrática media. Se observó un aumento en la

viscosidad a medida que aumentaba la concentración de poliglicerol, mientras que la desviación cuadrática media disminuía. Estos resultados indican un comportamiento no newtoniano en estos sistemas, influenciado por el grado de polimerización y la conformación de las cadenas de poliglicerol. Además, se identificó que las interacciones entre los grupos funcionales del poliglicerol, como los grupos hidroxilo, y las moléculas de agua desempeñan un papel importante en estas propiedades. Estas interacciones, basadas en enlaces de hidrógeno y fuerzas de dispersión, contribuyen a la atracción entre el poliglicerol y el agua.

En resumen, se ha demostrado que los polímeros basados en glicerol representan una alternativa efectiva como aditivos viscosificantes en soluciones acuosas. En particular, las estructuras ramificadas de estos polímeros muestran un mayor poder viscosificante, lo cual puede atribuirse a un mayor volumen hidrodinámico observado durante las simulaciones. Estos hallazgos sugieren que los polímeros de glicerol ramificados podrían ser aplicados con éxito en técnicas de recobro mejorado. Estas conclusiones indican que los polímeros de glicerol podrían ser una nueva generación de aditivos viscosificantes, con ventajas potenciales sobre los aditivos viscosificantes tradicionales, como su mayor poder viscosificante y su mayor estabilidad. Estos hallazgos destacan la prometedora viabilidad de los polímeros de glicerol como alternativa eficaz en comparación con los viscosificantes convencionales utilizados en la industria.

6. Recomendaciones

Se recomienda estudiar mezclas de polímeros alfa-alfa y alfa-beta para analizar simultáneamente el comportamiento de ambos tipos de estructuras poliméricas. Esto proporcionará una comprensión completa de las propiedades y permitirá la optimización de las mezclas con aplicaciones potenciales en diversas áreas.

Es altamente recomendable aumentar el tamaño de la caja de simulación con el objetivo de investigar la agregación y el comportamiento de polímeros de mayor tamaño en este tipo de sistemas. Al permitir la inclusión de un mayor número de moléculas de agua y el aumento del tamaño del polímero, se podrán realizar estudios más exhaustivos y precisos sobre la formación de agregados y el comportamiento de polímeros más grandes. Esta ampliación de la escala de simulación proporcionará una visión más completa y detallada de las propiedades y características de estos sistemas, abriendo nuevas oportunidades para el diseño y desarrollo de polímeros con aplicaciones potenciales en diversos campos.

Se recomienda para trabajos futuros incluir los iones de la salmuera representativa de los yacimientos en el sistema, con el fin de estudiar el efecto de estos en el comportamiento del polímero en solución y en la viscosidad de la mezcla.

Referencias Bibliográficas

- Alvarado, V., & Manrique, E. (2010). Enhanced Oil Recovery. In *Enhanced Oil Recovery*.
<https://doi.org/10.1016/C2009-0-30583-8>
- Aristizábal Soto, H. D. (2015). Técnica de simulación por dinámica molecular para la nanoindentación y nanorayado de películas delgadas. *Departamento de Física y Química*.
- Austad, T., Fjelde, I., Veggeland, K., & Taugbøl, K. (1994). Physicochemical principles of low tension polymer flood. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 10(3), 255–269.
[https://doi.org/10.1016/0920-4105\(94\)90085-X](https://doi.org/10.1016/0920-4105(94)90085-X)
- Aya, C. L. D., Guardia, V. M. D., Toro, G. A. M., García, R. H. C., & Pérez, H. I. Q. (2018a). *Metodología para la priorización de tecnologías emergentes de recobro mejorado químico*.
- Aya, C. L. D., Guardia, V. M. D., Toro, G. A. M., García, R. H. C., & Pérez, H. I. Q. (2018b). *Metodología para la priorización de tecnologías emergentes de recobro mejorado químico*.
- Bakhshi, M., Ozeiri, M., Sharif, A., & Aalaie, J. (2017). Effect of hydrophobic modification on the structure and rheology of aqueous and brine solutions of scleroglucan polymer. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(3), 903–912.
- Bhattacharya, A., Rawlins, J., & Ray, P. (2009). *POLYMER GRAFTING AND CROSSLINKING*.
- Brunner, G. (2014). Properties of pure water. In *Supercritical Fluid Science and Technology* (Vol. 5, pp. 9–93). Elsevier.
- Dodda, L. S., de Vaca, I., Tirado-Rives, J., & Jorgensen, W. L. (2017). LigParGen web server: an

- automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands. *Nucleic Acids Research*, 45(W1), W331–W336.
- Doherty, B., Zhong, X., Gathiaka, S., Li, B., & Acevedo, O. (2017). Revisiting OPLS force field parameters for ionic liquid simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13(12), 6131–6145.
- Espinosa, C. A., & Torres, K. J. (2015). *Técnicas de recobro y recobro mejorado en yacimientos con crudos livianos, pesados y extra- pesados. Recovery and enhanced recovery techniques in light, heavy and extra-heavy oil reservoirs.*
- Fan, J. C., Wang, F. C., Chen, J., Zhu, Y. B., Lu, D. T., Liu, H., & Wu, H. A. (2018). Molecular mechanism of viscoelastic polymer enhanced oil recovery in nanopores. *Royal Society Open Science*, 5(6). <https://doi.org/10.1098/rsos.180076>
- Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonié, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, 4(1), 1–17.
- Hoang, T. P. T., Ritter, N., Rodier, J.-D., & Touboul, D. (2021). A rapid and sensitive method for characterization and quantification of polyglycerol esters by supercritical fluid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry (SFC-HRMS). *Talanta*, 230, 122316.
- Hou, D., Yu, J., Liu, Q.-F., Dong, B., Wang, X., Wang, P., & Wang, M. (2020). Nanoscale insight on the epoxy-cement interface in salt solution: A molecular dynamics study. *Applied Surface Science*, 509. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145322>
- Hou, J., & Pearce, E. (2021). Characterization of Polymer Molecular Weight Distribution by NMR Diffusometry: Experimental Criteria and Findings. *Analytical Chemistry*, 93(22), 7958–7964.

- Jensen, F. (2017). *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons.
- Lewars, E. (2003). Computational chemistry. *Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 318.
- Liang, Y., Wang, Z., Jin, Y.-X., Tian, Y., Liu, X., Guo, Y., Fan, L., Wang, J., Zhang, X., Cao, M., & others. (2019). Heterogeneity control ability in porous media: Associative polymer versus HPAM. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 183, 106425.
- Manrique, E., & Romero, J. (2010). Estatus de la recuperación mejorada de petróleo. *TIORCO LLC (A Nalco & Stepan Company) Pág*, 1–4.
- Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., & Martínez, J. M. (2009). PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30(13), 2157–2164.
- Pérez, J. D. A. (2014). Métodos de simulación molecular: una revisión de las herramientas más actuales. *Ingeniería*, 24(2), 117–127.
- Quadri, S. M. R., Shoaib, M., AlSumaiti, A. M., & Alhassan, S. M. (2015). Screening of polymers for EOR in high temperature, high salinity and carbonate reservoir conditions. *International Petroleum Technology Conference*.
- Rapaport, D. C., & Rapaport, D. C. R. (2004). *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press.
- Seyyedattar, M., Zendehboudi, S., & Butt, S. (2019). Molecular dynamics simulations in reservoir analysis of offshore petroleum reserves: A systematic review of theory and applications. *Earth-Science Reviews*, 192, 194–213.
- Siu, S. W. I., Pluhackova, K., & Böckmann, R. A. (2012). Optimization of the OPLS-AA force field for long hydrocarbons. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(4), 1459–1470.

- Sivaiah, M. V, Robles-Manuel, S., Valange, S., & Barrault, J. (2012). Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catalysis Today*, 198(1), 305–313.
- Suárez, C. (2013). *Simulación con dinámica molecular de polímeros anfifílicos: dependencia del pH, longitud de la cadena polimérica y cadena alquílica*.
- Tang, X., Xiao, S., Lei, Q., Yuan, L., Peng, B., He, L., Luo, J., & Pei, Y. (2019). Molecular Dynamics Simulation of Surfactant Flooding Driven Oil-Detachment in Nano-Silica Channels. *Journal of Physical Chemistry B*, 123(1), 277–288. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09777>
- Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., in 't Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C., & Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.*, 271, 108171. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>
- Velazquez, L. (2008). Inyección de Polímeros en Yacimientos Petroleros como Método de Recuperación Mejorada. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), 1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Wickramathilaka, S. (2015). Polyol for improving sweep efficiency in oil reservoirs. In *European Journal of Political Research Political Data Yearbook*. <https://doi.org/10.1111/2047-8852.12112>
- Wickramathilaka, S. L. (2021). *Polyol for improving sweep efficiency in oil reservoirs*. Google Patents.
- Yoshida, K., Matubayasi, N., & Nakahara, M. (2008). Self-diffusion coefficients for water and

organic solvents at high temperatures along the coexistence curve. *The Journal of Chemical Physics*, 129(21), 214501.

Anexos

Apendice A. Archivos de entrada de LAMMPS.

Ejemplo de archivo de entrada de Lammmps

```

1. clear
2.
3. units          real          #
4. dimension      3            #
5. processors     * * *
6. boundary       p p p        #
7. atom_style     full         #
8. pair_style     lj/cut/coul/long 12.0 12.0
9. bond_style     harmonic
10. angle_style   harmonic
11. dihedral_style opls
12. improper_style harmonic
13. special_bonds lj/coul 0.0 0.0 0.5
14. pair_modify   mix geometric tail yes
15.
16. read_data     data.lmp
17. group water   type 1 2
18. group gly     type >= 3
19. kspace_style  pppm 1e-4
20. neighbor      3.0 bin
21. neigh_modify  delay 0 every 1 check yes
22.
23. # read_restart restart1.lmp
24. # read_restart restart1.lmp
25. variable      T equal 298.15
26. variable      V equal vol
27. variable      dt equal 1.0
28. variable      p equal 100 # correlation length
29. variable      s equal 10 # sample interval
30. variable      d equal $p*$s # dump interval
31.
32. # convert from LAMMPS real units to SI
33.
34. variable      kB equal 1.3806504e-23 # [J/K] Boltzmann
35. variable      atm2Pa equal 101325.0
36. variable      A2m equal 1.0e-10
37. variable      fs2s equal 1.0e-15
38. variable      convert equal ${atm2Pa}*${atm2Pa}*${fs2s}*${A2m}*${A2m}*${A2m}
39.
40. variable temp equal temp
41. variable press equal press
42. variable pe equal pe
43. variable ke equal ke
44. variable etotal equal etotal
45. variable evdwl equal evdwl
46. variable ecoul equal ecoul
47. variable epair equal epair
48. variable elong equal elong
49. variable etail equal etail
50. variable enthalpy equal enthalpy

```

```

51. variable ecouple equal ecouple
52. variable econserve equal econserve
53. variable density equal density
54. variable vol equal vol
55. variable lx equal lx
56. variable ly equal ly
57. variable lz equal lz
58.
59. timestep  ${dt}
60. thermo    $d
61.
62. print "---- Minimisation start ----"
63. minimize 1.0e-4 1.0e-6 10000 100000
64.
65. reset_timestep 0
66.
67.
68. dump md all custom 50000 md.lammpstrj id mol type mass q x y z ix iy iz vx vy vz fx fy fz
69. compute          msdwater water msd com yes average yes
70. compute          msdgly gly msd com yes average yes
71. fix fout1 all ave/time 1000 1 1000 v_pe v_ke v_evdwl v_eقول v_epair v_elong v_etail v_temp v_press v_vol v_lx v_ly
    v_lz v_density ave window 1 file min.profile
72. fix              msdwater water ave/time 1000 1 1000 c_msdwater[4] file msdwater.txt
73. fix              msdgly gly ave/time 1000 1 1000 c_msdgly[4] file msdgly.txt
74.
75. restart 1000000 wt.restart
76.
77. velocity all create $T 102486 mom yes rot yes dist gaussian
78.
79. fix SHAKE all shake 1e-4 100000 0 b 1 a 1
80.
81. print "---- Equilibrium NVT start ----"
82. fix NVT all nvt temp $T $T 100 drag 0.2
83. run 1000000
84. unfix NVT
85. write_data equi_nvt.dat
86.
87. print "---- Equilibrium NPT start ----"
88. fix NPT all npt temp $T $T 100 iso 1.0 1.0 1000.0
89. run 2000000
90. unfix NPT
91. write_data equi_npt.dat
92.
93. print "---- viscosity calculation Green-Kubo method ----"
94. print "---- viscosity NVT start ----"
95.
96. fix NVT all nvt temp $T $T 100 drag 0.2
97. variable pxy equal pxy
98. variable pxz equal pxz
99. variable pyz equal pyz
100. fix SS all ave/correlate $s $p $d v_pxy v_pxz v_pyz type auto file S0St.dat ave running
101. variable scale equal ${convert}/(${kB}*T)*V*$s*$s*$dt}
102. variable v11 equal trap(f_SS[3])*$scale}
103. variable v22 equal trap(f_SS[4])*$scale}
104. variable v33 equal trap(f_SS[5])*$scale}
105. variable v equal ((v_v11+v_v22+v_v33)/3.0)*1000
106. variable ndens equal count(all)/vol
107. fix AVE all ave/time 1000 1 1000 v_v file viscosity.profile
108.
109. write_data GW.dat
110. run 5000000
111. print "average viscosity: $v [Pa.s] @ $T K, ${ndens} /A^3"

```

112.
113.

Ejemplo de archive de topología de Lammps

```

1.  created by fftool
2.
3.  2728 atoms
4.  1826 bonds
5.  942 angles
6.  54 dihedrals
7.  16 atom types
8.  14 bond types
9.  22 angle types
10. 27 dihedral types
11. 0.000000 45.000000 xlo xhi
12. 0.000000 45.000000 ylo yhi
13. 0.000000 45.000000 zlo zhi
14.
15. Masses
16.
17.  1 15.999 # Ow
18.  2  1.008 # Hw
19.  3 15.999 # O00
20.  4 12.011 # C01
21.  5 12.011 # C02
22.  6 15.999 # O03
23.  7 12.011 # C04
24.  8 15.999 # O05
25.  9  1.008 # H06
26. 10  1.008 # H07
27. 11  1.008 # H08
28. 12  1.008 # H09
29. 13  1.008 # H0A
30. 14  1.008 # H0B
31. 15  1.008 # H0C
32. 16  1.008 # H0D
33.
34. Pair Coeffs
35.
36.  1 0.155425  3.165500 # Ow Ow
37.  2 0.000000  0.000000 # Hw Hw
38.  3 0.170000  3.120000 # O00 O
39.  4 0.065999  3.500000 # C01 C
40.  5 0.065999  3.500000 # C02 C
41.  6 0.170000  3.120000 # O03 O
42.  7 0.065999  3.500000 # C04 C
43.  8 0.170000  3.120000 # O05 O
44.  9 0.000000  0.000000 # H06 H
45. 10 0.030000  2.500000 # H07 H0
46. 11 0.030000  2.500000 # H08 H0
47. 12 0.030000  2.500000 # H09 H0
48. 13 0.000000  0.000000 # H0A H0
49. 14 0.030000  2.500000 # H0B H0
50. 15 0.030000  2.500000 # H0C H0
51. 16 0.000000  0.000000 # H0D H0
52.

```

53.					
54.	Bond Coeffs				
55.					
56.	1	517.630258	1.000000	# Ow-Hw	
57.	2	320.004780	1.410000	# C01-O00	
58.	3	552.999522	0.945000	# H06-O00	
59.	4	267.997132	1.529000	# C02-C01	
60.	5	339.997610	1.090000	# H07-C01	
61.	6	339.997610	1.090000	# H08-C01	
62.	7	320.004780	1.410000	# O03-C02	
63.	8	267.997132	1.529000	# C04-C02	
64.	9	339.997610	1.090000	# H09-C02	
65.	10	552.999522	0.945000	# H0A-O03	
66.	11	320.004780	1.410000	# O05-C04	
67.	12	339.997610	1.090000	# H0B-C04	
68.	13	339.997610	1.090000	# H0C-C04	
69.	14	552.999522	0.945000	# H0D-O05	
70.					
71.	Angle Coeffs				
72.					
73.	1	37.950526	109.470000	# Hw-Ow-Hw	
74.	2	54.995220	108.500000	# C01-O00-H06	
75.	3	50.000000	109.500000	# O00-C01-C02	
76.	4	35.002390	109.500000	# O00-C01-H07	
77.	5	35.002390	109.500000	# O00-C01-H08	
78.	6	37.500000	110.700000	# C02-C01-H07	
79.	7	37.500000	110.700000	# C02-C01-H08	
80.	8	32.994742	107.800000	# H07-C01-H08	
81.	9	50.000000	109.500000	# C01-C02-O03	
82.	10	58.353250	112.700000	# C01-C02-C04	
83.	11	37.500000	110.700000	# C01-C02-H09	
84.	12	50.000000	109.500000	# O03-C02-C04	
85.	13	35.002390	109.500000	# O03-C02-H09	
86.	14	37.500000	110.700000	# C04-C02-H09	
87.	15	54.995220	108.500000	# C02-O03-H0A	
88.	16	50.000000	109.500000	# C02-C04-O05	
89.	17	37.500000	110.700000	# C02-C04-H0B	
90.	18	37.500000	110.700000	# C02-C04-H0C	
91.	19	35.002390	109.500000	# O05-C04-H0B	
92.	20	35.002390	109.500000	# O05-C04-H0C	
93.	21	32.994742	107.800000	# H0B-C04-H0C	
94.	22	54.995220	108.500000	# C04-O05-H0D	
95.					
96.	Dihedral Coeffs				
97.					
98.	1	0.916109	0.173996	0.983987	0.000000 # H06-O00-C01-C02
99.	2	0.527964	0.000000	0.704111	0.000000 # H07-C01-O00-H06
100.	3	0.527964	0.000000	0.704111	0.000000 # H08-C01-O00-H06
101.	4	4.754063	0.000000	0.000000	0.000000 # O03-C02-C01-O00
102.	5	0.776052	0.000000	0.000000	0.000000 # C04-C02-C01-O00
103.	6	0.701960	0.000000	0.935946	0.000000 # H09-C02-C01-O00
104.	7	0.701960	0.000000	0.935946	0.000000 # H07-C01-C02-O03
105.	8	0.450048	0.000000	0.599904	0.000000 # H07-C01-C02-C04
106.	9	0.450048	0.000000	0.599904	0.000000 # H09-C02-C01-H07
107.	10	0.701960	0.000000	0.935946	0.000000 # H08-C01-C02-O03
108.	11	0.450048	0.000000	0.599904	0.000000 # H08-C01-C02-C04
109.	12	0.450048	0.000000	0.599904	0.000000 # H09-C02-C01-H08
110.	13	0.916109	0.173996	0.983987	0.000000 # H0A-O03-C02-C01
111.	14	0.916109	0.173996	0.983987	0.000000 # H0A-O03-C02-C04
112.	15	0.527964	0.000000	0.704111	0.000000 # H0A-O03-C02-H09
113.	16	0.776052	0.000000	0.000000	0.000000 # O05-C04-C02-C01
114.	17	0.450048	0.000000	0.599904	0.000000 # H0B-C04-C02-C01

```

115. 18 0.450048 0.000000 0.599904 0.000000 # H0C-C04-C02-C01
116. 19 4.754063 0.000000 0.000000 0.000000 # O05-C04-C02-O03
117. 20 0.701960 0.000000 0.935946 0.000000 # H0B-C04-C02-O03
118. 21 0.701960 0.000000 0.935946 0.000000 # H0C-C04-C02-O03
119. 22 0.701960 0.000000 0.935946 0.000000 # H09-C02-C04-O05
120. 23 0.450048 0.000000 0.599904 0.000000 # H0B-C04-C02-H09
121. 24 0.450048 0.000000 0.599904 0.000000 # H0C-C04-C02-H09
122. 25 0.916109 0.173996 0.983987 0.000000 # H0D-O05-C04-C02
123. 26 0.527964 0.000000 0.704111 0.000000 # H0D-O05-C04-H0B
124. 27 0.527964 0.000000 0.704111 0.000000 # H0D-O05-C04-H0C
125.
126. Atoms
127.
128. 1 1 1 -0.847600 4.286548e+01 1.414184e+01 2.477705e+01 # Ow water
129. 2 1 2 0.423800 4.265442e+01 1.510958e+01 2.474721e+01 # Hw water
130. 3 1 2 0.423800 4.198220e+01 1.369754e+01 2.483693e+01 # Hw water
131. 4 2 1 -0.847600 3.725381e+01 2.921938e+01 2.415828e+01 # Ow water
132. 5 2 2 0.423800 3.819700e+01 2.947354e+01 2.399176e+01 # Hw water
133. 6 2 2 0.423800 3.686280e+01 3.000555e+01 2.461677e+01 # Hw water
134. ...
135. 2722 902 10 0.081000 1.587620e+01 4.127347e+01 1.740373e+01 # H07 1glycerol
136. 2723 902 11 0.081000 1.649766e+01 3.970897e+01 1.686983e+01 # H08 1glycerol
137. 2724 902 12 0.135700 1.478438e+01 3.852228e+01 1.823449e+01 # H09 1glycerol
138. 2725 902 13 0.417900 1.595122e+01 4.037742e+01 1.998175e+01 # H0A 1glycerol
139. 2726 902 14 0.114100 1.294862e+01 4.020697e+01 1.822230e+01 # H0B 1glycerol
140. 2727 902 15 0.114100 1.395875e+01 4.133180e+01 1.915772e+01 # H0C 1glycerol
141. 2728 902 16 0.415300 1.349823e+01 3.874607e+01 2.015184e+01 # H0D 1glycerol
142.
143. Bonds
144.
145. 1 1 1 2 # Ow-Hw
146. 2 1 1 3 # Ow-Hw
147. 3 1 4 5 # Ow-Hw
148. 4 1 4 6 # Ow-Hw
149. 5 1 7 8 # Ow-Hw
150. 6 1 7 9 # Ow-Hw
151. ...
152. 1821 9 2717 2724 # H09-C02
153. 1822 10 2718 2725 # H0A-O03
154. 1823 11 2719 2720 # O05-C04
155. 1824 12 2719 2726 # H0B-C04
156. 1825 13 2719 2727 # H0C-C04
157. 1826 14 2720 2728 # H0D-O05
158.
159. Angles
160.
161. 1 1 2 1 3 # Hw-Ow-Hw
162. 2 1 5 4 6 # Hw-Ow-Hw
163. 3 1 8 7 9 # Hw-Ow-Hw
164. 4 1 11 10 12 # Hw-Ow-Hw
165. 5 1 14 13 15 # Hw-Ow-Hw
166. 6 1 17 16 18 # Hw-Ow-Hw
167. ...
168. 49 22 2724 2717 2719 2720 # H09-C02-C04-O05
169. 50 23 2724 2717 2719 2726 # H0B-C04-C02-H09
170. 51 24 2724 2717 2719 2727 # H0C-C04-C02-H09
171. 52 25 2717 2719 2720 2728 # H0D-O05-C04-C02
172. 53 26 2726 2719 2720 2728 # H0D-O05-C04-H0B
173. 54 27 2727 2719 2720 2728 # H0D-O05-C04-H0C
174.

```

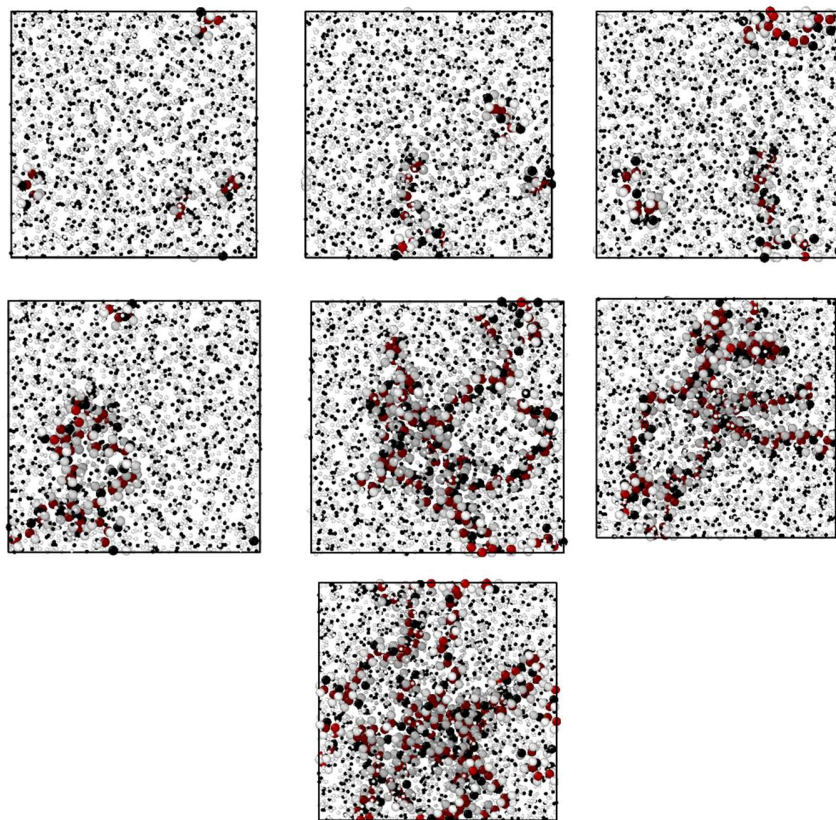
Apendice B. Modelos

Figura B 1. Modelos para los sistemas con cuatro moléculas de α - α Poliglicerol con a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 8, f)10 y g)15 monómeros por polímero.

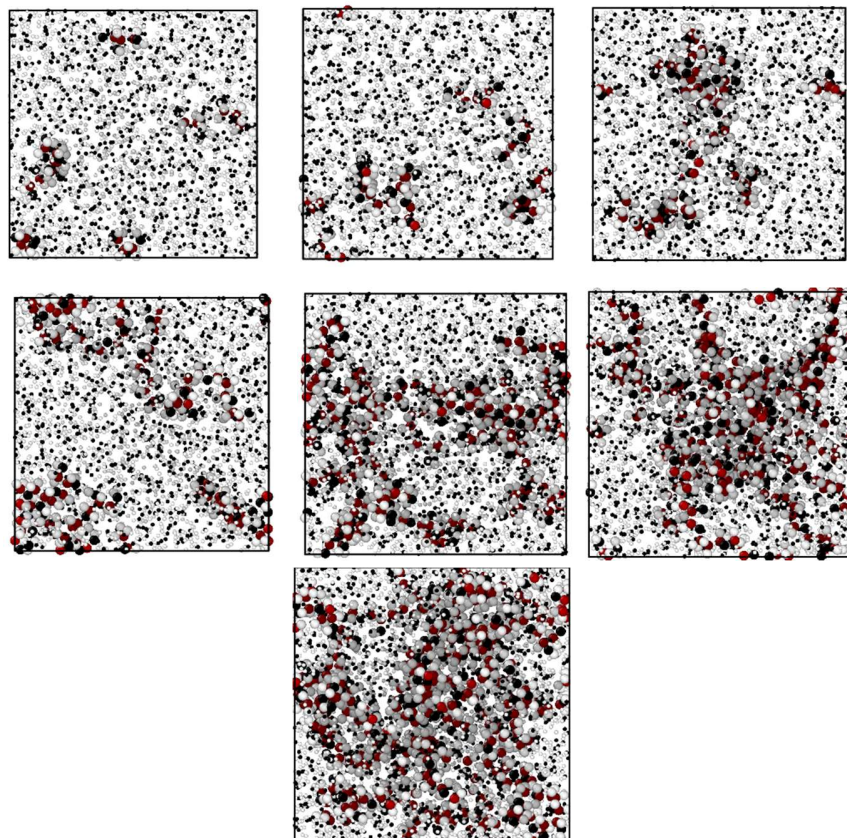


Figura A 2. Modelos para los sistemas con ocho moléculas de α - α Poliglicerol con a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 8, f) 10 y g) 15 monómeros por polímero.

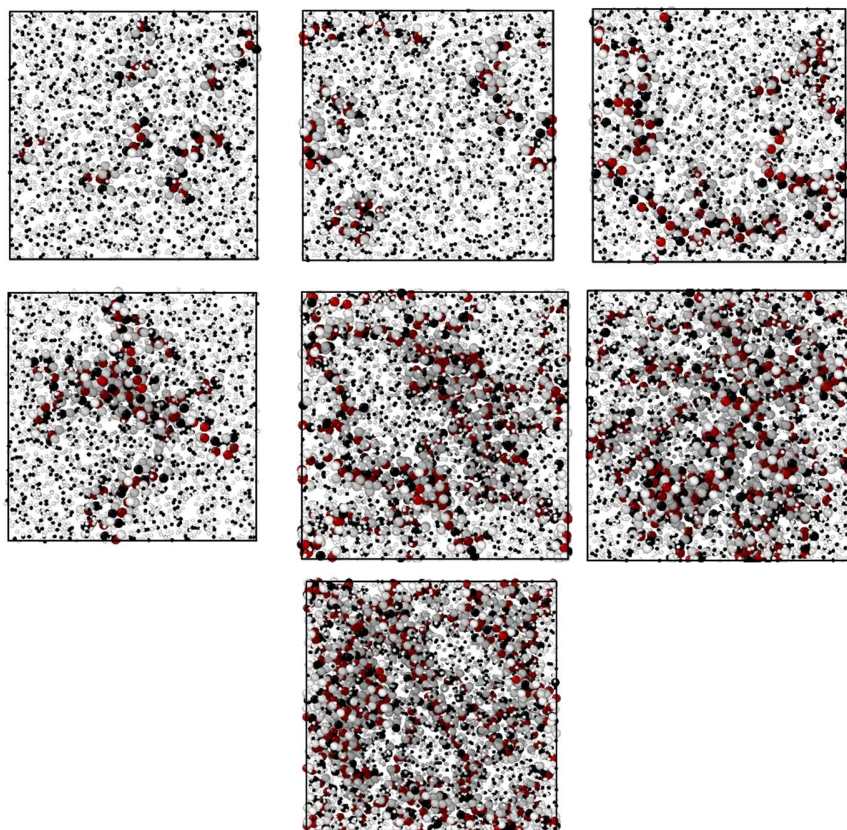


Figura A 3. Modelos para los sistemas con diez moléculas de α - α Poliglicerol con a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 8, f)10 y g)15 monómeros por polímero.

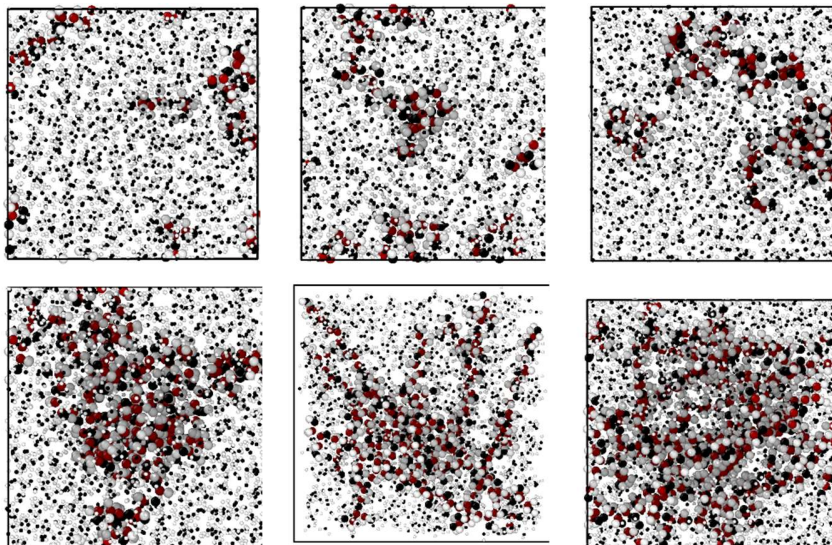


Figura A 4. Modelos para los sistemas con ocho moléculas de α - β Poliglicerol con a) 2, b) 3, c) 4, d) 8, e)10 y f)15 monómeros por polímero.

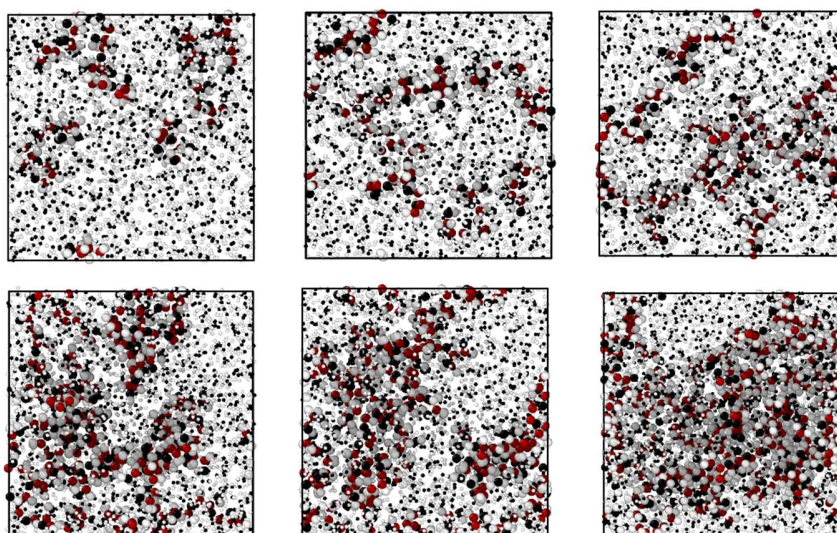


Figura A 5. Modelos para los sistemas con diez moléculas de α - β Poliglicerol con a) 2, b) 3, c) 4, d) 8, e)10 y f)15 monómeros por polímero.