

Isabela Quintela Matos

**Partition Coefficient Calculations of
Molecules Mimicking Asphaltenes Through
Molecular Simulation Using The
Coarse-Grained SAFT- γ Mie Force Field**

Rio de Janeiro

2018

Isabela Quintela Matos

**Partition Coefficient Calculations of Molecules
Mimicking Asphaltenes Through Molecular Simulation
Using The Coarse-Grained SAFT- γ Mie Force Field**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos,
Escola de Química, Universidade Federal
do Rio de Janeiro, como requisitos parcial à
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Supervisor: Charlles Rubber de Almeida Abreu

Co-supervisor: Papa Matar Ndiaye

Rio de Janeiro

2018

Isabela Quintela Matos

Partition Coefficient Calculations of Molecules Mimicking Asphaltenes Through Molecular Simulation Using The Coarse-Grained SAFT- γ Mie Force Field/ Isabela Quintela Matos. – Rio de Janeiro, 2018-

43 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Supervisor: Charlles Rubber de Almeida Abreu

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. Palavra-chave1. 2. Palavra-chave2. 2. Palavra-chave3. I. Orientador. II. Universidade xxx. III. Faculdade de xxx. IV. Título

Errata sheet

Elemento opcional da [ABNT](#) (2011, 4.2.1.2). Exemplo:

FERRIGNO, C. R. A. **Tratamento de neoplasias ósseas apendiculares com reim-
plantação de enxerto ósseo autólogo autoclavado associado ao plasma rico em pla-
quetas:** estudo crítico na cirurgia de preservação de membro em cães. 2011. 128 f. Tese
(Livre-Docência) - Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade de São
Paulo, São Paulo, 2011.

Folha	Linha	Onde se lê	Leia-se
1	10	auto-conclavo	autoconclavo

Isabela Quintela Matos

Partition Coefficient Calculations of Molecules Mimicking Asphaltenes Through Molecular Simulation Using The Coarse-Grained SAFT- γ Mie Force Field

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos,
Escola de Química, Universidade Federal
do Rio de Janeiro, como requisitos parcial à
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

Trabalho aprovado. Rio de Janeiro, 24 de novembro de 2012:

Charles Rubber de Almeida Abreu
Orientador

Professor
Convidado 1

Professor
Convidado 2

Rio de Janeiro
2018

*Este trabalho é dedicado às crianças adultas que,
quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.*

Acknowledgements

Os agradecimentos principais são direcionados à Gerald Weber, Miguel Frasson, Leslie H. Watter, Bruno Parente Lima, Flávio de Vasconcellos Corrêa, Otavio Real Salvador, Renato Machnievscz¹ e todos aqueles que contribuíram para que a produção de trabalhos acadêmicos conforme as normas ABNT com L^AT_EX fosse possível.

Agradecimentos especiais são direcionados ao Centro de Pesquisa em Arquitetura da Informação² da Universidade de Brasília (CPAI), ao grupo de usuários *latex-br*³ e aos novos voluntários do grupo *abnT_EX2*⁴ que contribuíram e que ainda contribuirão para a evolução do *abnT_EX2*.

¹ Os nomes dos integrantes do primeiro projeto *abnT_EX* foram extraídos de <<http://codigolivres.org.br/projects/abntex/>>

² <<http://www.cpai.unb.br/>>

³ <<http://groups.google.com/group/latex-br>>

⁴ <<http://groups.google.com/group/abntex2>> e <<http://www.abntex.net.br/>>

*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,
mas transformai-vos pela renovação da mente,
a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:
o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito.
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)*

Abstract

Segundo a [ABNT \(2003, 3.1-3.2\)](#), o resumo deve ressaltar o objetivo, o método, os resultados e as conclusões do documento. A ordem e a extensão destes itens dependem do tipo de resumo (informativo ou indicativo) e do tratamento que cada item recebe no documento original. O resumo deve ser precedido da referência do documento, com exceção do resumo inserido no próprio documento. (...) As palavras-chave devem figurar logo abaixo do resumo, antecedidas da expressão Palavras-chave:, separadas entre si por ponto e finalizadas também por ponto.

Palavras-chave: latex. abntex. editoração de texto.

Abstract

This is the english abstract.

Keywords: latex. abntex. text editoration.

List of Figures

List of Tables

List of symbols

Γ	Letra grega Gama
Λ	Lambda
ζ	Letra grega minúscula zeta
\in	Pertence

Contents

1	SAFT-γ MIE FORCE FIELD	25
1.1	SAFT-VR Mie	25
1.1.1	Ideal Contribution	25
1.1.2	Monomer Contribution	25
1.1.3	Chain Contribution	26
1.1.4	Ring Contribution	27
1.2	Main Section 2	27
	BIBLIOGRAPHY	29
	APPENDIX	31
	APPENDIX A – QUISQUE LIBERO JUSTO	33
	APPENDIX B – NULLAM ELEMENTUM URNA VEL IMPERDIET SODALES ELIT IPSUM PHARETRA LIGULA AC PRETIUM ANTE JUSTO A NULLA CURABITUR TRISTIQUE ARCU EU METUS	35
	ANNEX	37
	ANNEX A – MORBI ULTRICES RUTRUM LOREM.	39
	ANNEX B – CRAS NON URNA SED FEUGIAT CUM SOCIIS NA- TOQUE PENATIBUS ET MAGNIS DIS PARTURIENT MONTES NASCETUR RIDICULUS MUS	41
	ANNEX C – FUSCE FACILISIS LACINIA DUI	43

1 SAFT- γ Mie Force Field

1.1 SAFT-VR Mie

The SAFT-VR Mie equation of state (LAFITTE et al., 2013) is the basis for the SAFT- γ Mie coarse grained force field (AVENDAÑO et al., 2011). This EoS was initially developed to describe chain molecule formed from fused Mie segments using the Mie attractive and repulsive potential. The Mie potential is a type of generalized Lennard-Jones potential that can be used to describe explicitly repulsive interactions of different hardness/softness and attractive interactions of different ranges, and is given by:

$$U_{Mie}(r) = \epsilon \frac{\lambda_r}{\lambda_r - \lambda_a} \left(\frac{\lambda_r}{\lambda_a} \right)^{\left(\frac{\lambda_a}{\lambda_r - \lambda_a} \right)} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_r} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_a} \right] \quad (1.1)$$

where ϵ is the potential well depth, σ is the segment diameter, r is the distance between the spherical segments, λ_r is the repulsive exponent and λ_s is the attractive exponent. This equation uses the Barker e Henderson (1976) high perturbation expansion of the Helmholtz free energy up to third order in addition to a improved expression for the radial distribution function (RDF) of Mie monomers at contact to obtain a equation capable to give an accurate theoretical description of the vapor-liquid equilibria and second derivative properties (LAFITTE et al., 2013). For a non-associating fluid, the Helmholtz is:

$$\frac{A}{N\kappa_b T} = a = a^{IDEAL} + a^{MONO} + a^{CHAIN} \quad (1.2)$$

1.1.1 Ideal Contribution

The ideal contribution for a mixture is given by:

$$a^{IDEAL} = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \ln (\rho_i \Lambda_i^3) - 1 \quad (1.3)$$

where $x_i = N_i/N$ is the molar fraction of component i , $\rho_i = N_i/V$ is the number density, N_i is the number of molecules of each component and Λ_i^3 is de Broglie wavelength.

1.1.2 Monomer Contribution

The monomer contribution describes the interactions between Mie segments and can be expressed for a mixture as:

$$a^{MONO} = \left(\sum_{i=1}^{N_c} x_i m_{s,i} \right) a^M \quad (1.4)$$

In the equation above, $m_{s,i}$ is the number of spherical segments making up the molecule i and a^M is the monomer dimensionless Helmholtz free energy and it is expressed as a third order perturbation expansion in the inverse temperature (BARKER; HENDERSON, 1976):

$$a^M = a^{HS} + \beta a_1 + \beta a_2^2 + \beta a_3^3 \quad (1.5)$$

where $\beta = \kappa_b T$ and a^{HS} is the hard-sphere dimensionless Helmholtz free energy for a mixture :

$$a^{HS} = \frac{6}{\pi \rho_s} \left[\left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{1 - \zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1 - \zeta_3)^2} \right] \quad (1.6)$$

The $\rho_s = \rho \sum_i^{N_c} x_i m_{s,i}$, i is the total number density of spherical segments and ζ_l are the moments of the number density:

$$\zeta_l = \frac{\pi \rho_s}{6} \left(\sum_{i=1}^{N_c} x_{s,i} d_{ii}^l \right), l = 0, 1, 2, 3 \quad (1.7)$$

where $x_{s,i}$ is the mole fraction of the segments and is related through the mole fraction of component i (x_i) by:

$$x_{s,i} = \frac{m_{s,i} x_i}{\sum_{k=1}^{N_c} m_{s,k} x_k} \quad (1.8)$$

The effective hard-sphere diameter d_{ii} for the segments is:

$$d_{ii} = \int_0^{\sigma_{ii}} (1 - \exp(-\beta U_{ii}^{Mie}(r))) dr \quad (1.9)$$

The integral in Eq. (1.9) is normally obtained by means of Gauss-Legendre with a 5-point quadrature (PAPAIANO et al., 2014). The detailing of the terms of Eq. (1.4) can be found in Lafitte et al. (2013).

1.1.3 Chain Contribution

The chain formation contribution is obtained following a formal TPT1 (PAPAIANO et al., 2014) and the Helmholtz free energy corresponding to tangentially bonded segments is:

$$a^{CHAIN} = - \sum_{i=1}^{N_c} x_i (m_{s,i} - 1) \ln(g_{ii}^{Mie}(\sigma_{ii})) \quad (1.10)$$

The $g_{ij}^{Mie}(\sigma_{ij})$ term correspond to the value of the radial distribution function (RDF) of the hypothetical Mie system evaluated at the effective diameter and can be obtained with the perturbation expansion:

$$g_{ij}^{Mie}(\sigma_{ij}) = g_{d,ij}^{HS}(\sigma_{ij}) \exp[\beta \epsilon g_{1,ij}(\sigma_{ij}) / g_{d,ij}^{HS}(\sigma_{ij}) + (\beta \epsilon)^2 g_{2,ij}(\sigma_{ij}) / g_{d,ij}^{HS}(\sigma_{ij})] \quad (1.11)$$

The terms in the equations above are explicitly exposed in the original article (LAFITTE et al., 2013).

1.1.4 Ring Contribution

1.2 Main Section 2

Bibliography

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 6028: Resumo - apresentação*. Rio de Janeiro, 2003. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 14724: Informação e documentação — trabalhos acadêmicos — apresentação*. Rio de Janeiro, 2005. 9 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 14724: Informação e documentação — trabalhos acadêmicos — apresentação*. Rio de Janeiro, 2011. 15 p. Substitui a Ref. [ABNT \(2005\)](#).

AVENDAÑO, C. et al. Soft- γ force field for the simulation of molecular fluids.1. a single-site coarse grained model of carbon dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, p. 11154–11169, 2011.

BARKER, J. A.; HENDERSON, D. What is "liquid"? understanding the states of matter. *Review of Modern Physics*, v. 48, p. 587–671, 1976.

LAFITTE, T. et al. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from mie segments. *The Journal of Chemical Physics*, v. 139, p. 154504, 2013.

PAPAIIOANNOU, V. et al. Group contribution methodology based on the statistical associating fluid theory for heteronuclear molecules formed from mie segments. *The Journal of Chemical Physics*, v. 140, p. 054107, 2014.

Appendix

APPENDIX A – Quisque libero justo

Quisque facilisis auctor sapien. Pellentesque gravida hendrerit lectus. Mauris rutrum sodales sapien. Fusce hendrerit sem vel lorem. Integer pellentesque massa vel augue. Integer elit tortor, feugiat quis, sagittis et, ornare non, lacus. Vestibulum posuere pellentesque eros. Quisque venenatis ipsum dictum nulla. Aliquam quis quam non metus eleifend interdum. Nam eget sapien ac mauris malesuada adipiscing. Etiam eleifend neque sed quam. Nulla facilisi. Proin a ligula. Sed id dui eu nibh egestas tincidunt. Suspendisse arcu.

APPENDIX B – Nullam elementum urna vel imperdiet sodales elit ipsum pharetra ligula ac pretium ante justo a nulla curabitur tristique arcu eu metus

Nunc velit. Nullam elit sapien, eleifend eu, commodo nec, semper sit amet, elit. Nulla lectus risus, condimentum ut, laoreet eget, viverra nec, odio. Proin lobortis. Curabitur dictum arcu vel wisi. Cras id nulla venenatis tortor congue ultrices. Pellentesque eget pede. Sed eleifend sagittis elit. Nam sed tellus sit amet lectus ullamcorper tristique. Mauris enim sem, tristique eu, accumsan at, scelerisque vulputate, neque. Quisque lacus. Donec et ipsum sit amet elit nonummy aliquet. Sed viverra nisl at sem. Nam diam. Mauris ut dolor. Curabitur ornare tortor cursus velit.

Morbi tincidunt posuere arcu. Cras venenatis est vitae dolor. Vivamus scelerisque semper mi. Donec ipsum arcu, consequat scelerisque, viverra id, dictum at, metus. Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Ut pede sem, tempus ut, porttitor bibendum, molestie eu, elit. Suspendisse potenti. Sed id lectus sit amet purus faucibus vehicula. Praesent sed sem non dui pharetra interdum. Nam viverra ultrices magna.

Aenean laoreet aliquam orci. Nunc interdum elementum urna. Quisque erat. Nullam tempor neque. Maecenas velit nibh, scelerisque a, consequat ut, viverra in, enim. Duis magna. Donec odio neque, tristique et, tincidunt eu, rhoncus ac, nunc. Mauris malesuada malesuada elit. Etiam lacus mauris, pretium vel, blandit in, ultricies id, libero. Phasellus bibendum erat ut diam. In congue imperdiet lectus.

Annex

ANNEX A – Morbi ultrices rutrum lorem.

Sed mattis, erat sit amet gravida malesuada, elit augue egestas diam, tempus scelerisque nunc nisl vitae libero. Sed consequat feugiat massa. Nunc porta, eros in eleifend varius, erat leo rutrum dui, non convallis lectus orci ut nibh. Sed lorem massa, nonummy quis, egestas id, condimentum at, nisl. Maecenas at nibh. Aliquam et augue at nunc pellentesque ullamcorper. Duis nisl nibh, laoreet suscipit, convallis ut, rutrum id, enim. Phasellus odio. Nulla nulla elit, molestie non, scelerisque at, vestibulum eu, nulla. Ut odio nisl, facilisis id, mollis et, scelerisque nec, enim. Aenean sem leo, pellentesque sit amet, scelerisque sit amet, vehicula pellentesque, sapien.

ANNEX B – Cras non urna sed feugiat cum sociis natoque penatibus et magnis dis parturient montes nascetur ridiculus mus

Sed consequat tellus et tortor. Ut tempor laoreet quam. Nullam id wisi a libero tristique semper. Nullam nisl massa, rutrum ut, egestas semper, mollis id, leo. Nulla ac massa eu risus blandit mattis. Mauris ut nunc. In hac habitasse platea dictumst. Aliquam eget tortor. Quisque dapibus pede in erat. Nunc enim. In dui nulla, commodo at, consectetur nec, malesuada nec, elit. Aliquam ornare tellus eu urna. Sed nec metus. Cum sociis natoque penatibus et magnis dis parturient montes, nascetur ridiculus mus. Pellentesque habitant morbi tristique senectus et netus et malesuada fames ac turpis egestas.

ANNEX C – Fusce facilisis lacinia dui

Phasellus id magna. Duis malesuada interdum arcu. Integer metus. Morbi pulvinar pellentesque mi. Suspendisse sed est eu magna molestie egestas. Quisque mi lorem, pulvinar eget, egestas quis, luctus at, ante. Proin auctor vehicula purus. Fusce ac nisl aliquam ante hendrerit pellentesque. Class aptent taciti sociosqu ad litora torquent per conubia nostra, per inceptos hymenaeos. Morbi wisi. Etiam arcu mauris, facilisis sed, eleifend non, nonummy ut, pede. Cras ut lacus tempor metus mollis placerat. Vivamus eu tortor vel metus interdum malesuada.