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 reimplantação de enxerto ósseo autólogo autoclavado associado ao plasma rico em plaquetas**: 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:

Charlles 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 Machnievscz[1] e todos aqueles que contribuíram para que a produção de trabalhos acadêmicos conforme as normas ABNT com LaTeX fosse possível.

Agradecimentos especiais são direcionados ao Centro de Pesquisa em Arquitetura da Informação[2] da Universidade de Brasília (CPAI), ao grupo de usuários *latex-br*[3] e aos novos voluntários do grupo *abnTeX2*[4] que contribuíram e que ainda contribuirão para a evolução do abnTeX2.

[1] Os nomes dos integrantes do primeiro projeto abnTeX foram extraídos de <http://codigolivre.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

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:

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

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 free energy is:

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

1.1.1 Ideal Contribution

The ideal contribution for a mixture is given by:

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

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:

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

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):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

The integral in Eq. (1.9) is normally obtained by means of Gauss-Legendre with a 5-point quadrature (PAPAIOANNOU 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 of m_s tangentially bonded Mie segments contribution is based on the first-order pertubation theory (TPT1) (PAPAIOANNOU et al., 2014) and can be expressed as:

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

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:

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

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

1.1.4 Ring Contribution

There are two forms for the Helmholtz free energy for rings formed from m_s tangentially bonded segments in the literature. The first one (LAFITTE et al., 2012) considered that the difference between a chain and a ring molecule is that the latter one has one more bond that is connecting the first segment to the last. With this assumption, the Eq. (1.11) becomes:

$$a^{RING} = -\sum_{i=1}^{N_c} x_i m_{s,i} \ln(g_{ii}^{Mie}(\sigma_{ii})) \tag{1.12}$$

According to Lafitte et al. (2012), Eq. (1.12) needs an additional parametrization with molecular simulation data so the EoS can be used in molecular simulations, but this procedure is not the necessary for ring molecules. Recently Müller e Mejía (2017) tried to correct this inconsistency developing the ring free energy based on the work of Müller e Gubbins (1993) whom obtained rigorous expressions for molecular geometries of rings of $m_s = 3$ for hard fluids. The final expression for the dimensionless Helmholtz free energy is:

$$a^{RING} = -\sum_{i=1}^{N_c} x_i (m_{s,i} - 1 + \chi_i \eta_i) \ln(g_{ii}^{Mie}(\sigma_{ii})) \tag{1.13}$$

where $\eta_i = m_{s,i}\rho_i\sigma_{ii}^3/6$ is the packing fraction and χ_i is a parameter which depends on $m_{s,i}$ and the geometry of the ring of each component i. For a value of $\chi = 0$ Eq. (1.13) is equal to Eq. (1.11) and $\chi = 1.3827$ corresponds to a hard sphere system of triangles. Müller e Mejía (2017) also calculated values of ζ for the Saft-VR Mie EoS for the values of $m_s = 3, m_s = 4, m_s = 5, m_s = 7$ with pseudo-experimental data from molecular dynamics (MD) for a defined pure fluid. The values of χ estimated can be seen in the figure below:

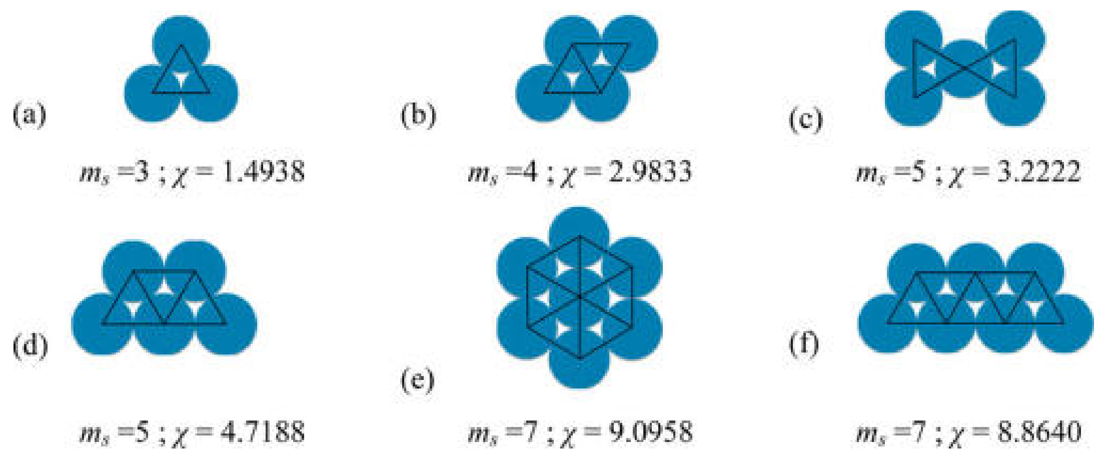

Figure 1.1.1 – Values for parameter χ according to the ring geometry (MÜLLER; MEJÍA, 2017)

1.1.5 Combining rules for the intermolecular potential parameters

Lafitte et al. (2013) also suggested mixing rules for the potential parameters:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma ii + \sigma jj}{2} \tag{1.14}$$

$$\lambda_{k,ij} - 3 = \sqrt{(\lambda_{k,ii} - 3)(\lambda k, jj - 3)}, k = r, a \tag{1.15}$$

$$\epsilon_{ij} = (1 - k_{ij})\frac{\sqrt{\sigma_{ii}^3 \sigma_{jj}^3}}{\sigma_{ij}^3}\sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \tag{1.16}$$

The k_{ij} is a binary interaction parameter to account the mixture behavior. This parameter can also be fitted to experimental data.

1.2 Parameter Estimation for the SAFT-γ Mie Force Field

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. Saft-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.

LAFITTE, T. et al. Saft-γ force field for the simulation of molecular fluids: 3. coarse-grained models of benzene and hetero-group models of n-decylbenzene. *Molecular Physics*, v. 110, p. 1189–1203, 2012.

MÜLLER, E. A.; GUBBINS, K. E. Simulation of hard triatomic and tetratomic molecules. a test of associating fluid theory. *Molecular Physics*, v. 80, p. 957–976, 1993.

MÜLLER, E. A.; MEJÍA, A. Extension of the saft-vr mie eos to model homonuclear rings and its parametrization based on the principle of corresponding states. *Langmuir*, -, p. A–L, 2017.

PAPAIOANNOU, 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, consectetuer 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, consectetuer 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.