Modelação da Solubilidade de Compostos Aromáticos Policíclicos com CPA EoS

Vera Oliveira

Orientador: João A. P. Coutinho
Co-orientador: António José Queimada

Universidade de Aveiro

18 de Julho de 2008

Resumo

1. Introdução/Motivação
2. Modelo
3. Resultados/Discussão
4. Conclusões
5. Sugestões de trabalho futuro

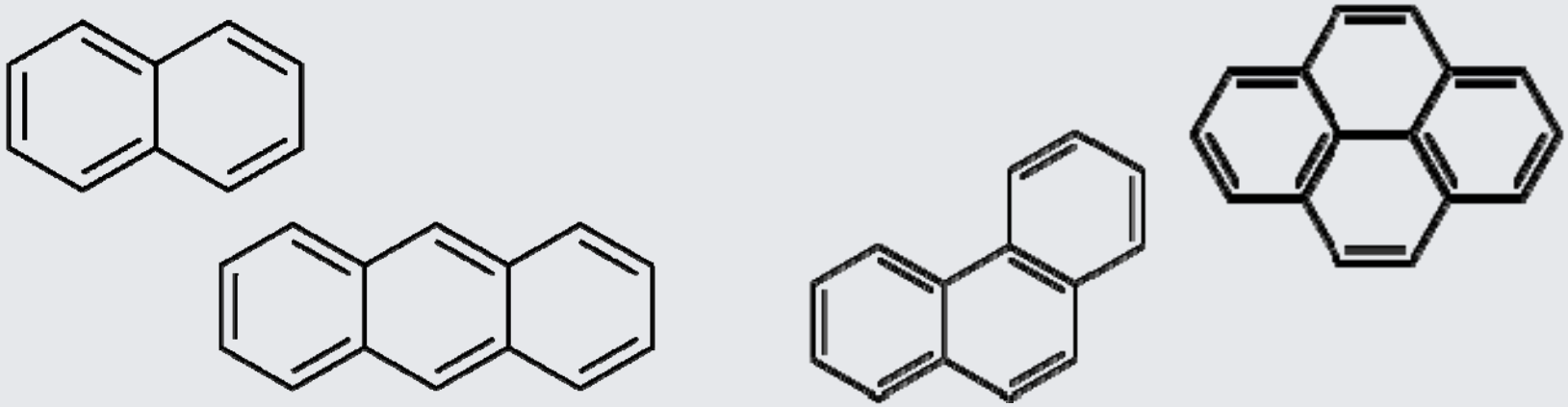
Introdução/Motivação

✓ **PAHs:** são no geral referenciados de contaminantes ambientais porque estão associados à combustão incompleta de materiais orgânicos, como por exemplo, a queima de combustíveis fosseis, incineração de resíduos e derrames de petróleo.

PAHs – Polycyclic aromatic hydrocarbons

Introdução/Motivação

✓ O estudo da solubilidade destes compostos é de grande importância, devido ao impacto que estes compostos têm na saúde pública e no meio ambiente, dado as suas propriedades cancerígenas, mutagénicas e teratogénicas;



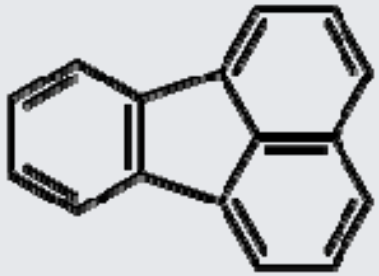
✓ Uma vez que muitos destes compostos são sólidos à T ambiente, a sua solubilidade em meios aquosos é determinante para a avaliação do seu impacto ambiental;

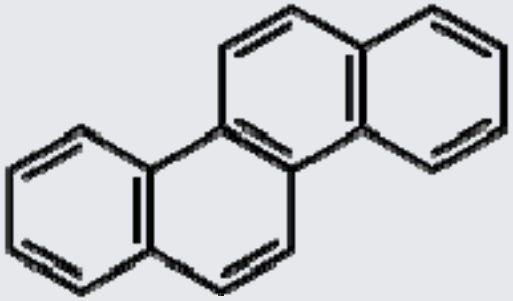
Introdução/Motivação

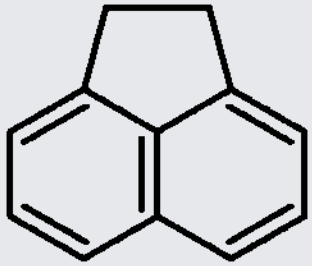
- ✓ Devido à informação experimental ser escassa, interessa avaliar/desenvolver modelos preditivos para a solubilidade destes compostos;

- ✓ Foi feito um estudo da solubilidade aquosa de diferentes hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, numa ampla gama de temperatura;

- ✓ Utilizou-se a equação de estado CPA que já demonstrou ser apropriada para sistemas aquosos de hidrocarbonetos.







Modelo

- ✓ O desenvolvimento da CPA (Cubic - Plus - Association) começou em 1995 como um projecto de investigação financiado pela Shell e o modelo foi publicado pela primeira vez em 1996;

- ✓ Tem sido aplicada com sucesso a uma variedade de equilíbrios de fase complexos, incluindo misturas que contenham álcoois, glicóis, ácidos orgânicos, água e hidrocarbonetos;

- ✓ É uma equação de estado que se baseia em uma combinação da equação de Soave - Redlich - Kwong (SRK) com a adição do termo associativo de Wertheim;

Modelo

✓ Tem 5 parâmetros para compostos puros, 3 parâmetros não associativos (a0, b, c1) e 2 parâmetros associativos (ε^{AiBj}, β^{AiBj});

$$Z = Z^{phys.} + Z^{assoc.} = \frac{1}{1+b\rho} - \frac{a\rho}{RT(1+b\rho)} - \frac{1}{2}\left(1+\rho\frac{\partial \ln g}{\partial \rho}\right)\sum_i x_i \sum_{A_i}(1-X_{Ai})$$

$$X_{Ai} = \frac{1}{1+\rho\sum_j x_j \sum_{B_j} X_{Bj}\Delta^{A_iB_j}}$$

$$\Delta^{A_iB_j} = g(\rho)\left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_iB_j}}{RT}\right)-1\right]b_{ij}\beta^{A_iB_j}$$

$$g(\rho) = \frac{1}{1-1.9\eta} \qquad \eta = \frac{1}{4}b\rho$$

$$a(T) = a_0\left[1+c_1\left(1-\sqrt{T_r}\right)\right]^2$$

✓ São normalmente obtidos por regressão de dados experimentais de P^{σ} e ρ_{liq} ;

Modelo

- Quando os componentes puros são não associativos, a CPA-EoS fica reduzida aos 3 parâmetros não associativos:

$$Z = Z^{phys.} = \frac{1}{1+b\rho} - \frac{a\rho}{RT(1+b\rho)}$$

$$a(T) = a_0\left[1+c_1\left(1-\sqrt{T_r}\right)\right]^2$$

- Que podem ser obtidos através do ajuste de dados P^{σ} e ρ_{liq} ou pelo modo mais usual através de dados de Tc, Pc e ω.

Modelo

✓ Quando a CPA é aplicada a misturas, os parâmetros de energia e co-volume do termo físico (Z^{phys}), são calculados empregando as regras de mistura de van der Waals;

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\left(1 - k_{ij}\right)$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

k_{ij} é um parâmetro ajustável a dados de equilíbrio

Modelo

- ✓ Os hidrocarbonetos aromáticos são moléculas não associativas;

- ✓ Entre os compostos aromáticos e a água existe associação cruzada (solvatação);

- ✓ Por conseguinte, regras de combinação para os parâmetros de energia (ε) e volume (β), de associação são exigidas;

$$\varepsilon^{A_{aromatic}B_{H_2O}} = \frac{\varepsilon^{A_{H_2O}B_{H_2O}}}{2}$$

$$\beta^{A_{Aromatic}B_{H_2O}} = fitted$$

Modelo

Equilíbrio sólido-líquido

$$\ln \frac{f_s^{liq}(T,P)}{f_s^{sol}(T,P)} = \left[-\frac{\Delta_{fus} H}{R} + \frac{\Delta C_p T_m}{R} \right] \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T_m}{T}$$

$$x_s = \frac{\varphi_s^{L\,0}}{\varphi_s^{L}} \exp\left[-\frac{\Delta_{fus} H_s}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,s}} \right) \right]$$

Resultados/Discussão

✓ Recolha de dados:

1. de PAH's puros (Tc, Pc, ω, Mw, T_{fus} e entalpias de fusão) – DIPPR

2. de solubilidade de PAH's em H_2O para desenvolvimento/avaliação do modelo

– Artigos

Resultados/Discussão

✓ Correlações para calcular a pressão de vapor e a densidade líquida dos 25 PAH's puros, na gama de temperatura reduzida de 0.45 a 0.85:

$$P^{\sigma} = \exp\left[A + \frac{B}{T} + C \times \ln T + D \times T^{E}\right]$$

$$\rho_{liq} = \frac{A}{B^{\left[1+\left(1-\frac{T}{C}\right)^{D}\right]}}$$

Compound	% AAD	
	P^{σ}	ρ_{liq}
1-ethylnaphthalene	1.56	0.58
1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	0.97	0.51
1-butylnaphthalene	1.07	1.06
1-nonylnaphthalene	0.52	2.66
1-decylnaphthalene	0.50	2.87
1-propylnaphthalene	2.02	1.15
n-hexylnaphthalene	0.92	1.66
2,6-dimethylnaphthalene	0.84	1.59
2,7-dimethylnaphthalene	1.97	1.95
2,6-diethylnaphthalene	1.37	1.72
1-phenylnaphthalene	0.61	1.76
1-n-hexyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	0.95	2.02
1-n-pentylnaphthalene	1.10	1.17
1-methylnaphthalene	0.58	0.74
naphthalene	0.75	0.46
2-methylnaphthalene	3.14	0.88
2-ethylnaphthalene	0.85	0.75
anthracene	0.48	0.36
pyrene	0.72	2.87
fluoranthene	2.56	3.05
acenaphthalene	0.93	0.63
chrysene	0.61	2.08
acenaphthene	0.36	1.10
phenanthrene	0.48	1.01
fluorene	0.59	0.81
Average deviation	1.06	1.42

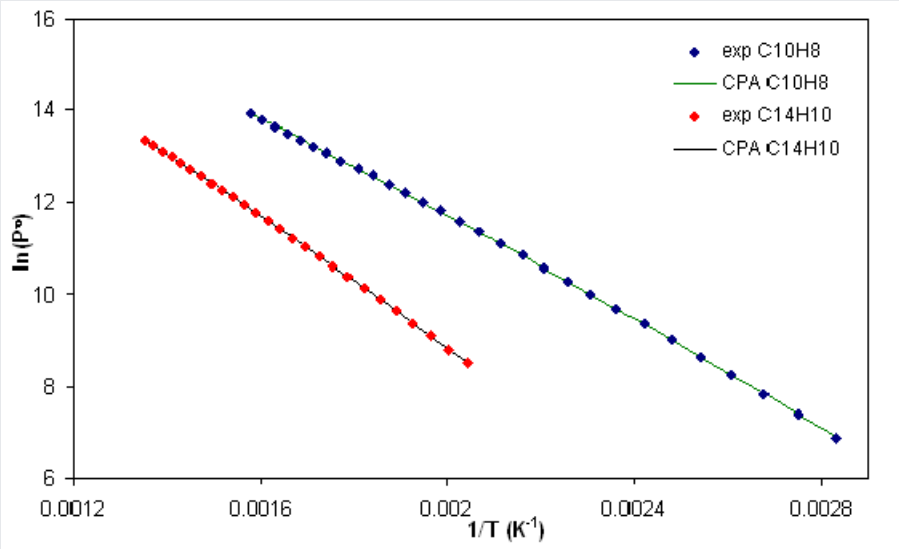
Resultados/Discussão

✓ Através de uma regressão simultânea dos dados de P^{σ} e ρ_{liq} foi possível estimar os 3 parâmetros (a_0,c_1,b) da parte física da CPA para os 25 compostos;

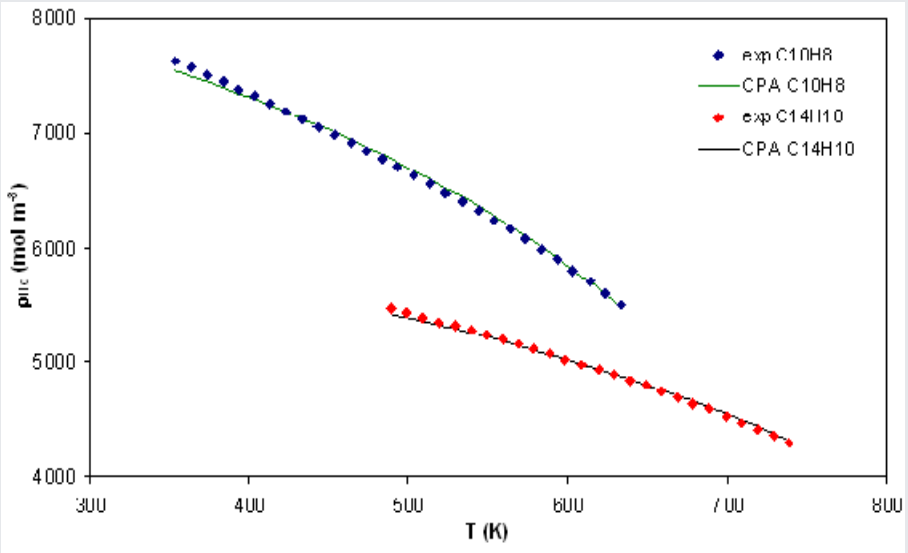
Compound	a_0 (Pa m^6 mol^{-2})	c_1	b ($x10^4$ m^3 mol^{-1})
1-ethylnaphthalene	4.92	1.00	1.47
1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	3.87	0.91	1.25
1-butylnaphthalene	6.25	1.13	1.83
1-nonylnaphthalene	10.63	1.21	2.79
1-decylnaphthalene	11.55	1.24	3.00
1-propylnaphthalene	5.71	0.99	1.65
n-hexylnaphthalene	7.79	1.24	2.21
2,6-dimethylnaphthalene	5.14	1.00	1.53
2,7-dimethylnaphthalene	5.16	1.00	1.53
2,6-diethylnaphthalene	6.43	1.06	1.78
1-phenylnaphthalene	6.95	1.19	2.01
1-n-hexyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	8.06	1.21	2.33
1-n-pentylnaphthalene	6.95	1.19	2.01
1-methylnaphthalene	4.37	0.93	1.32
naphthalene	3.75	0.86	1.17
2-methylnaphthalene	4.50	0.90	1.34
2-ethylnaphthalene	5.07	0.94	1.49
anthracene	6.50	0.88	1.58
pyrene	7.86	0.93	1.77
fluoranthene	7.92	0.88	1.81
acenaphthalene	5.34	1.07	1.61
chrysene	9.19	1.15	2.04
acenaphthene	4.90	0.93	1.37
phenanthrene	6.26	0.93	1.56
fluorene	4.49	0.89	1.16
water	0.12	0.67	0.145

Resultados/Discussão

Dados de pressão de vapor em função de 1/T para o naftaleno e antraceno:



Dados da densidade líquida em função da temperatura para o naftaleno e antraceno:



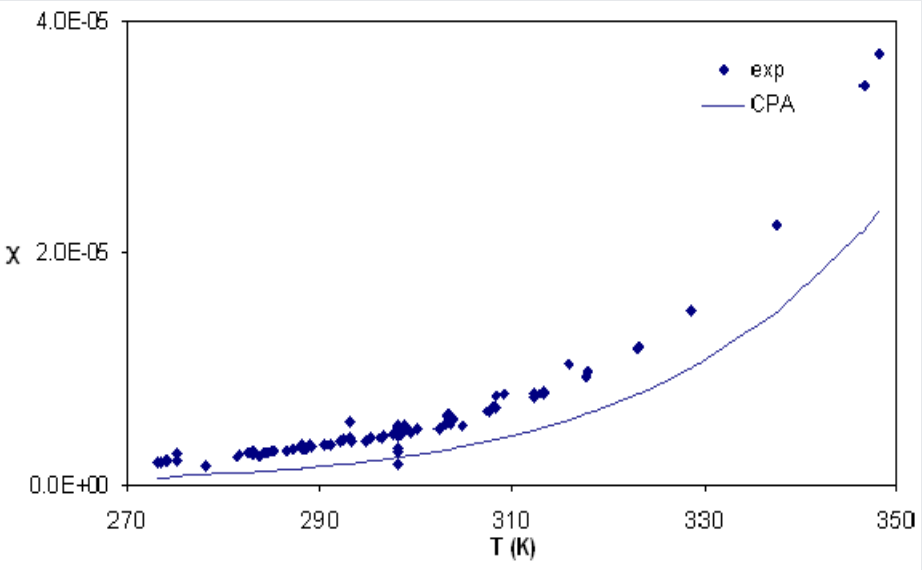
Resultados/Discussão

✓ Gama de temperaturas e solubilidades recolhidas para 7 PAHs devido à escassez de dados;

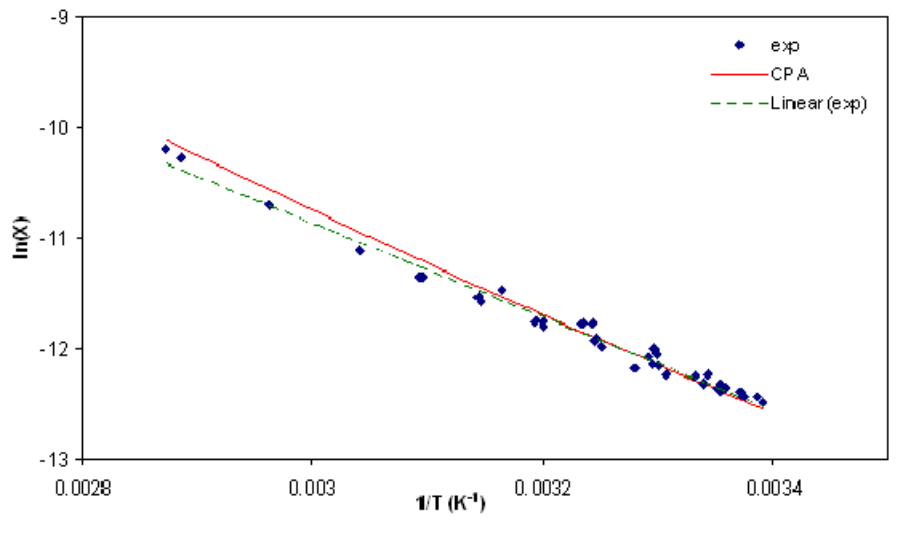
Compound	Temperature (K)	Solubility (S/g.m^{-3})
naphthalene	273.15 - 348.15	13.74 – 258
anthracene	273.15 - 347.25	0.022 – 1.19
pyrene	273.15 - 347.85	0.049 – 2.21
fluoranthene	281.25 - 303.05	0.0821 – 0.2796
chrysene	279.65 - 302.15	0.00071 – 0.0022
acenaphthene	273.15 - 347.85	1.45 – 40.8
phenanthrene	273.15 - 346.55	0.39 – 15.2

Resultados/Discussão

Dados de solubilidade experimentais e preditivos ($k_{ij}=\beta_{ij}=0$), para o naftaleno:

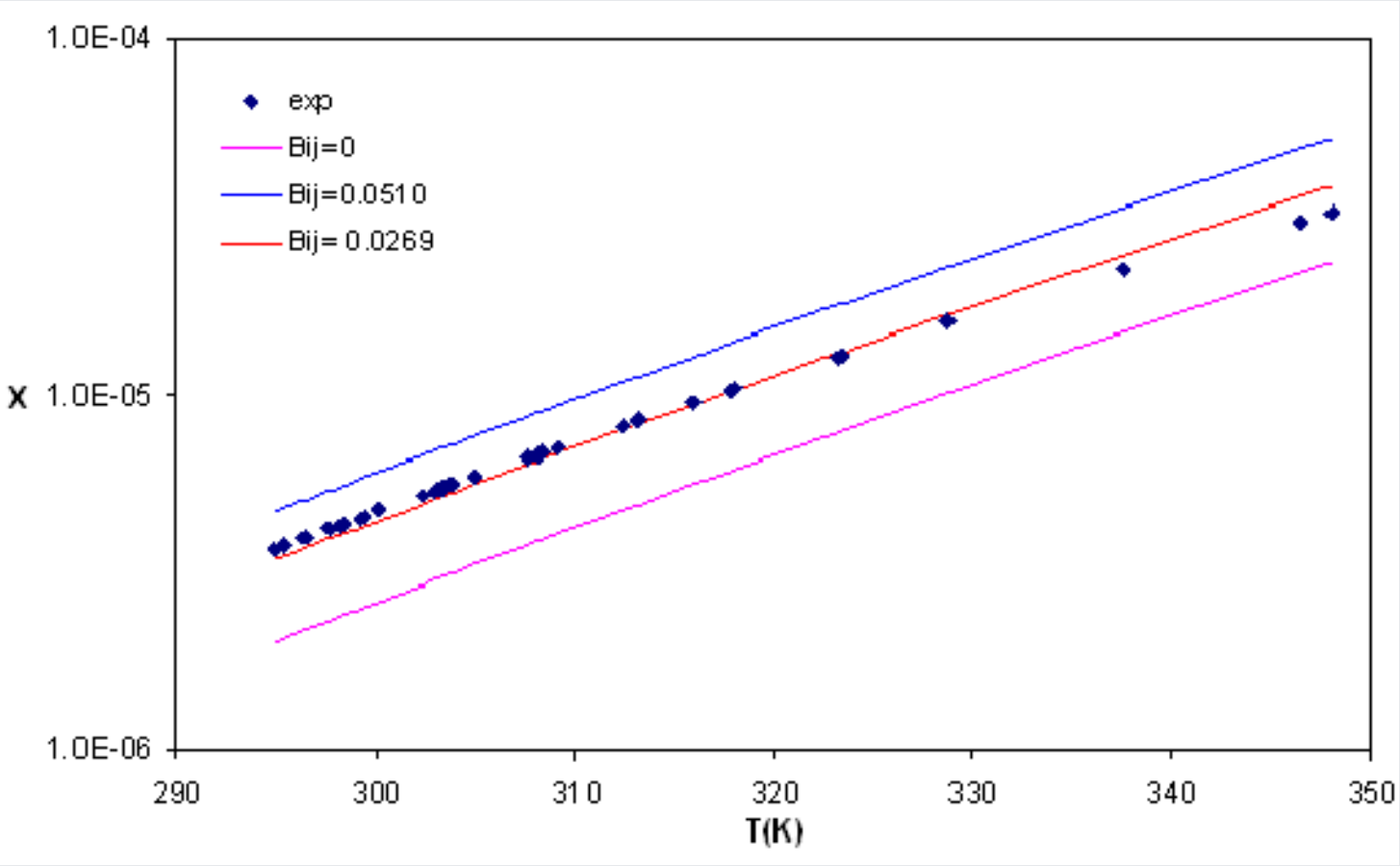


Correlação Van't Hoff para o naftaleno:



Resultados/Discussão

Solubilidades aquosas do naftaleno para vários valores de β_{ij} :



Resultados/Discussão

Valores obtidos para β_{ij} e respectivo erro associado na solubilidade:

Compound	β_{ij}	% AAD
naphthalene	0.0269	5.55
anthracene	0.0455	2.45
pyrene	0.0403	2.94
fluoranthene	0.1425	6.41
chrysene	0.0749	11.8
acenaphthene	0.0193	9.22
phenanthrene	0.0186	4.21

Conclusões

✓ Este modelo foi pela primeira vez aplicado com sucesso para descrever a solubilidade de vários PAH's em água, em função de T;

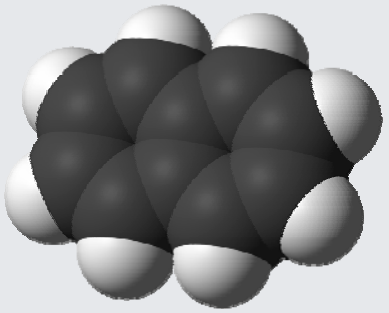
✓ Os parâmetros da CPA foram estimados para 25 PAH's, tendo-se obtido muito bons resultados para as P^{σ} e ρ_{liq} com desvios globais inferiores a 1,06% e 1,42% respectivamente;

✓ Foi demonstrado que o fenómeno da solvatação entre uma molécula auto associativa e uma molécula não associativa, que tem lugar nas misturas de PAH com água, pode ser modelado com sucesso com um pequeno e único parâmetro de associação cruzada ajustado a dados de equilíbrio.

Conclusões

✓ Os resultados obtidos para a solubilidade dos vários hidrocarbonetos aromáticos policíclicos na água, são muito próximos dos valores encontrados na literatura, com um desvio global inferior a 6,08%;

✓ Sugerindo que a CPA EoS é um modelo adequado para correlacionar soluções aquosas de moléculas complexas de poluentes orgânicos.



Sugestões de trabalho futuro

- ✓ Estudo da relação entre a aromaticidade e o β_{ij} ;
- ✓ Aplicação da CPA a outros compostos policíclicos;
- ✓ Aplicação da CPA a outro tipo de misturas e sistemas, por exemplo sistemas ternários;

Agradecimentos

Orientadores:

Dr. João Coutinho

Dr. António Queimada

A todos os meus amigos

Em especial à Mariana

Obrigada!