

QFL1604 – Química Ambiental II

PARTE 2 – VIDEO 1

Pedro Vidinha

Equilíbrios de partição de espécies no Meio Ambiente

Bibliografia básica:

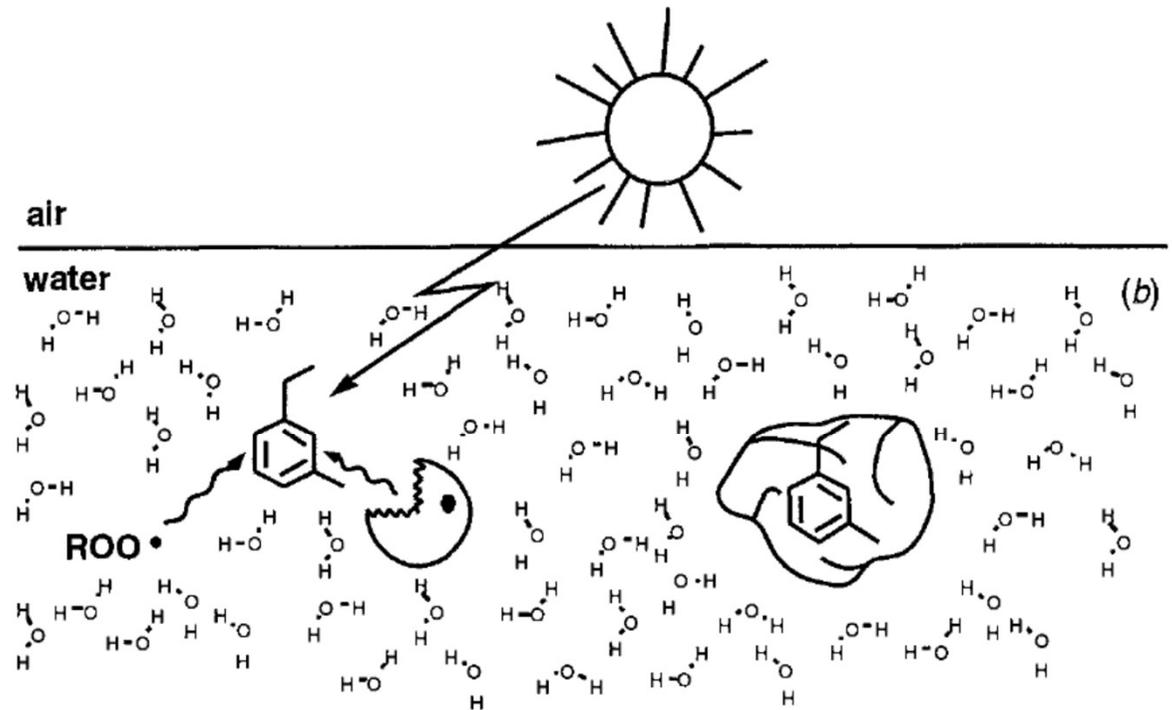
- Capítulos **3** e **4** do livro “*Environmental Organic Chemistry*”, 2ª. Edição
(Schwarzenbach et al.)

- *Processos de sorção e adsorção ;*
- *Equilíbrio de sólido gás e líquido .*
- *Princípios termodinâmicos envolvidos*

PARTE 2 - VIDEO 1

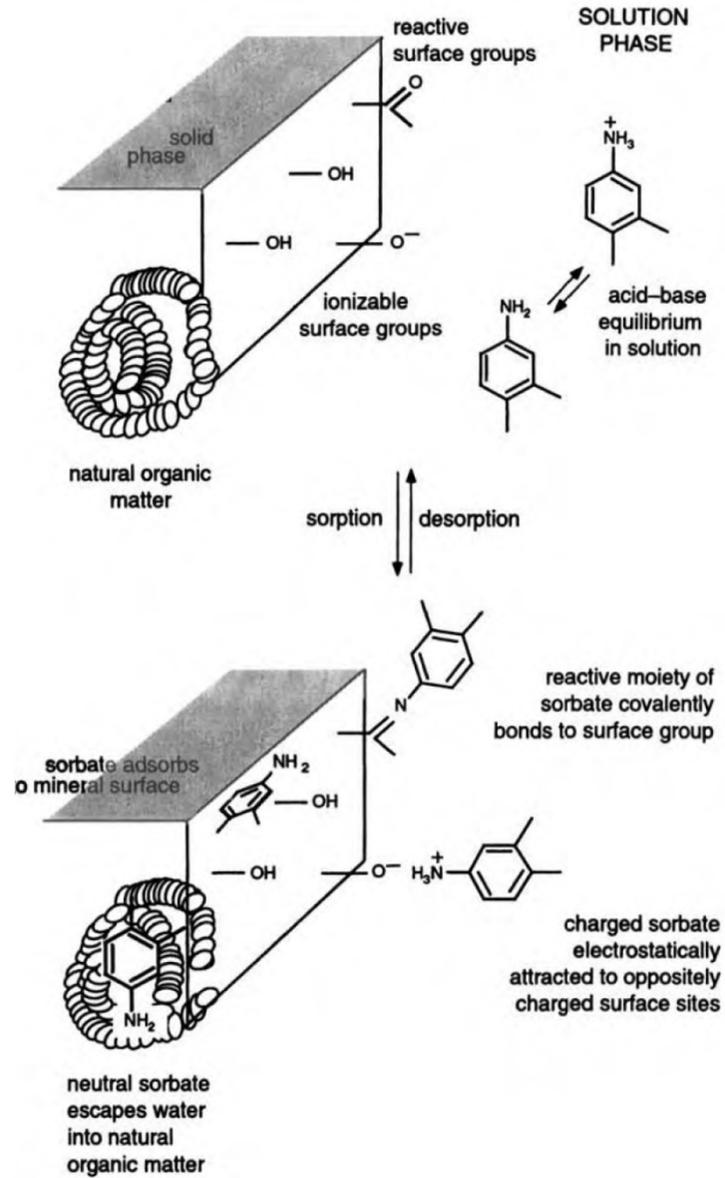
Sorção

Afeta: Reatividade



dissolved organic molecules are more accessible to light, to other dissolved chemicals, and to microorganisms than sorbed molecules

Sorção é um fenômeno complexo!



Equilíbrio de Sorção

$$K_{id} = \frac{C_{is}}{C_{iw}}$$

C_{is} = concentração de sorvato (mol/kg sólido)

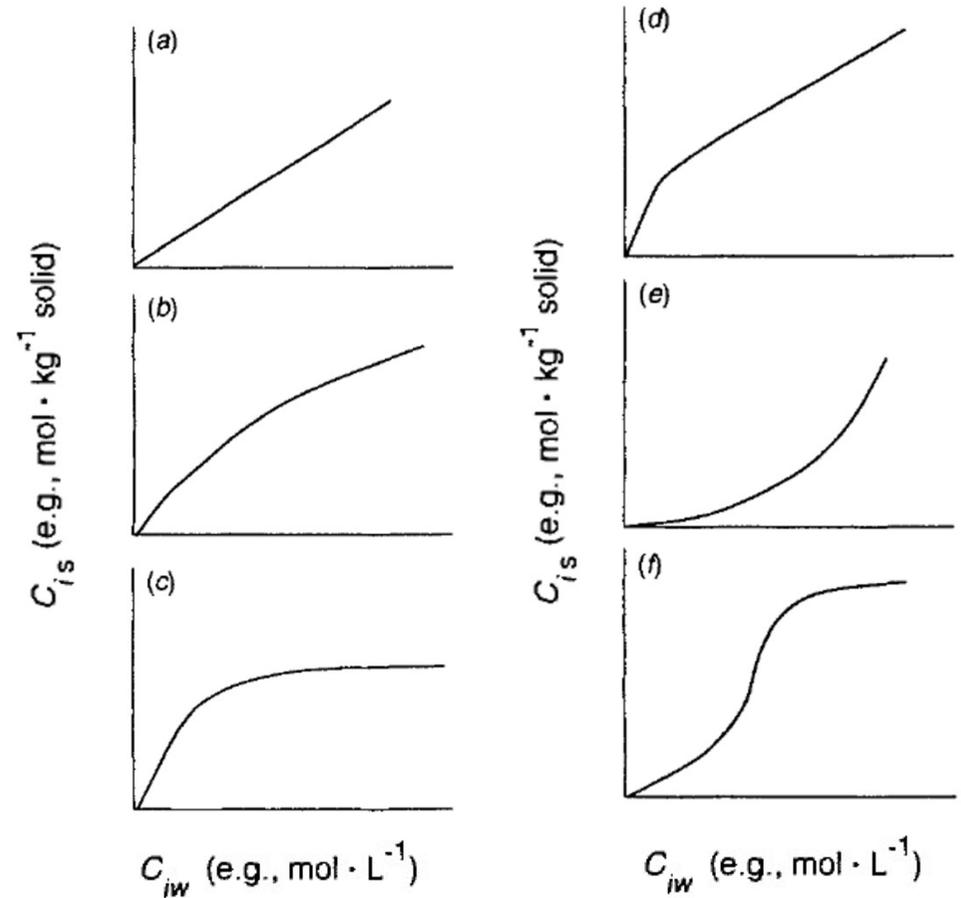
C_{iw} = concentração outra fase

Normalmente não é válida, pois K_{id} não é constante...

Isotermas de Sorção

- Equilíbrio de partição sólido com outra fase;
- Isoterma é gráfico de que estabelece uma correlação entre:

Concentração de sorvato na fase sólida com concentração da espécie na outra fase a temperatura constante



Isotermas de Sorção: Freundlich

- Equação empírica:

$$C_{is} = C_{iw}^{n_i} K_{iF}$$

Onde:

C_{is} = concentração de adsorvato

K_{iF} = constante de Freundlich ou fator de capacidade

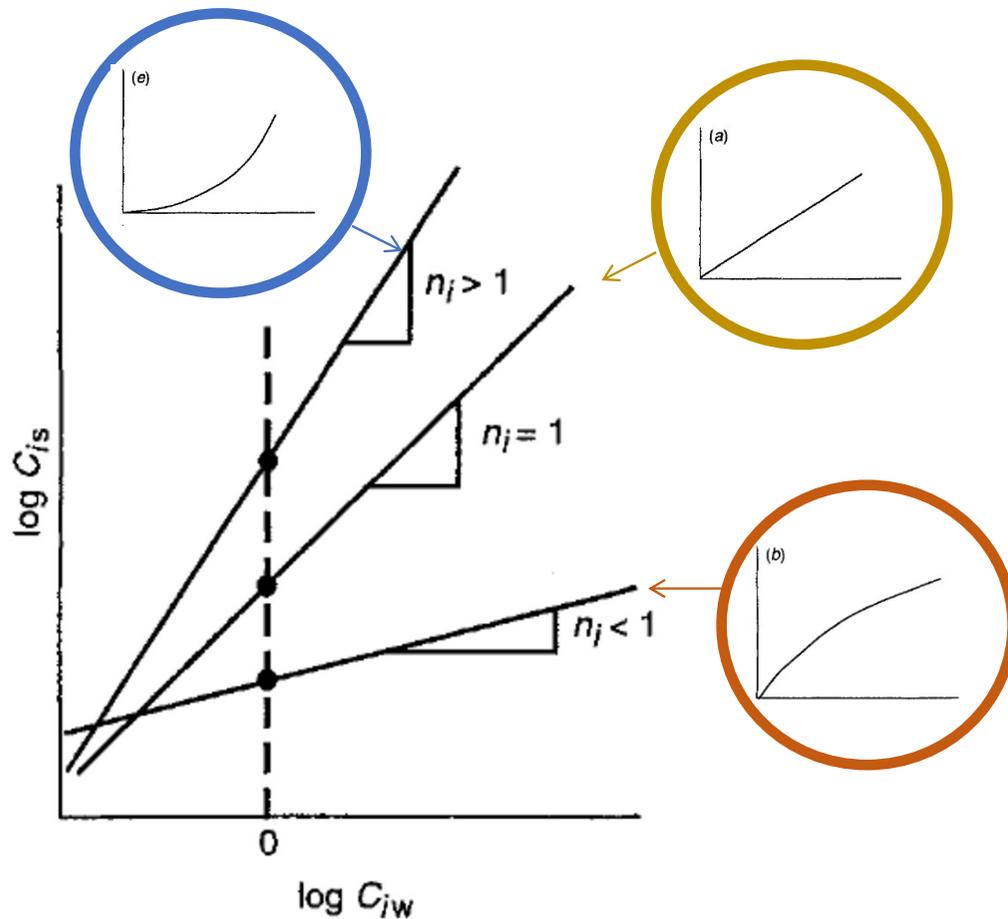
n_i = Expoente de Freundlich;

K_F e n são constantes empíricas específicas para cada para adsorvente-soluto a uma dada temperatura.

Linearização:

$$\log(C_{is}) = n_i \log(C_{iw}) + \log(K_{iF})$$

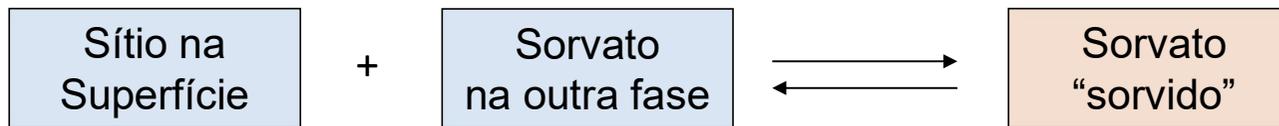
Isotermas de Sorção: Freundlich



$$C_{is} = C_{iw}^{n_i} K_{iF}$$

$$\log C_{is} = n_i \log C_{iw} + \log K_{iF}$$

Isoterma de Sorção: Langmuir



$$C_{is} = \frac{\Gamma K_{iL} C_{iw}}{1 + K_{iL} C_{iw}}$$

Onde:

C_{is} = concentração de adsorvato

K_{iL} = constante de Langmuir

Γ_{\max} = n. total de sítios superficiais ou ;

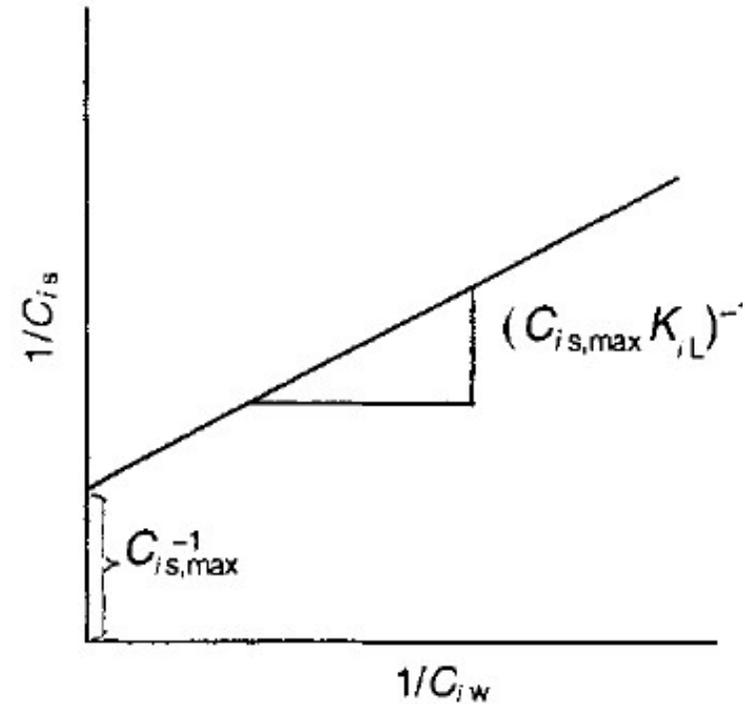
$\Gamma K_{iL} = C_{is,max}$ Concentração máxima de soluto i que pode ser adsorvido no suporte.

$$C_{is} = \frac{C_{is,max} C_{iw}}{1 + K_{iL} C_{iw}}$$

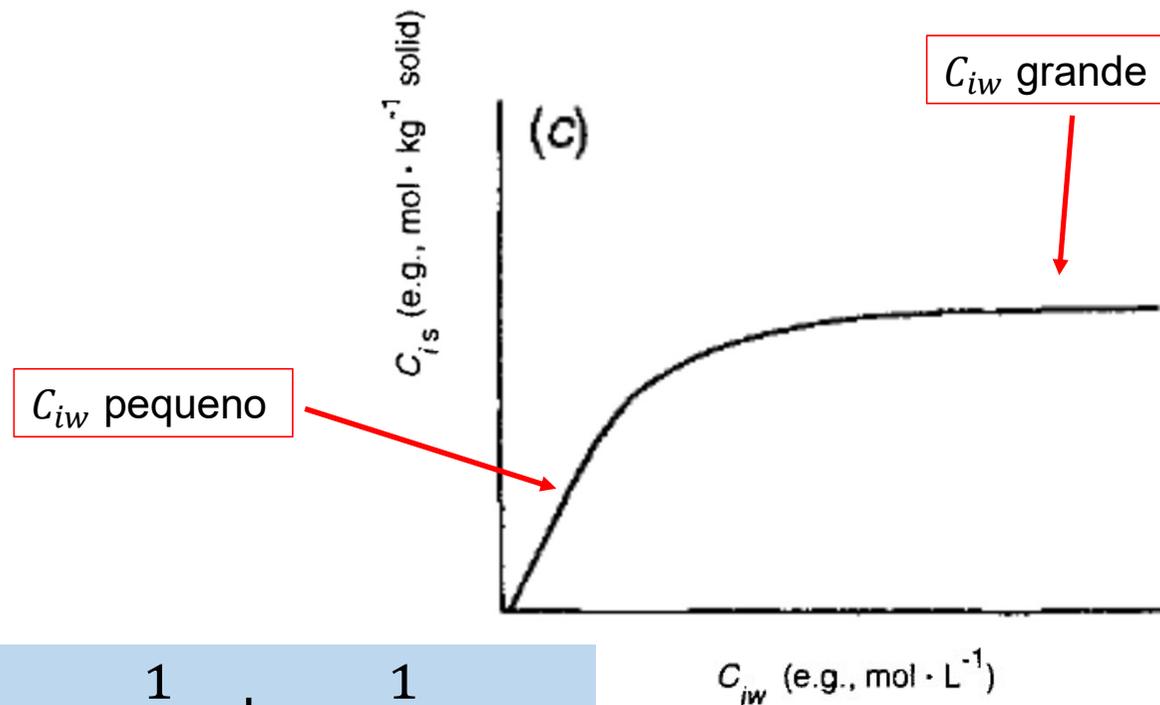
Isoterma de Sorção: Langmuir

Linearização:

$$\frac{1}{C_{is}} = \frac{1}{C_{is,max}K_{iL}} \cdot \frac{1}{C_{iw}} + \frac{1}{C_{is,max}}$$



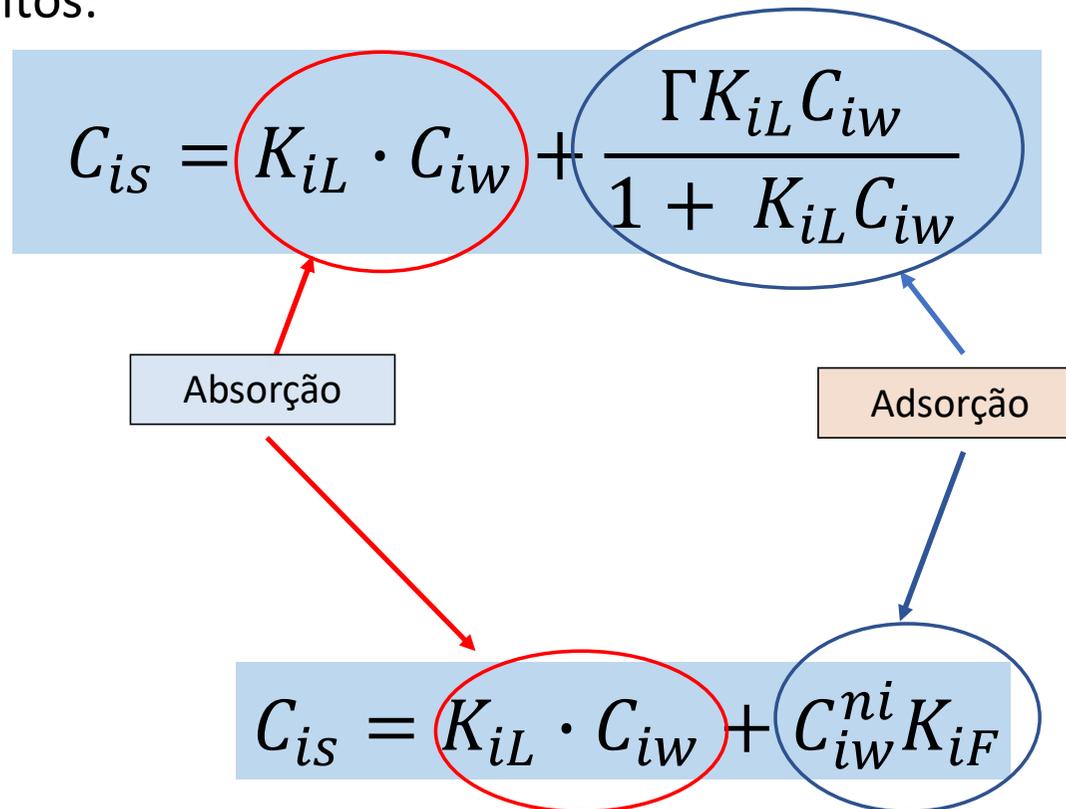
Isoterma de Sorção: Langmuir

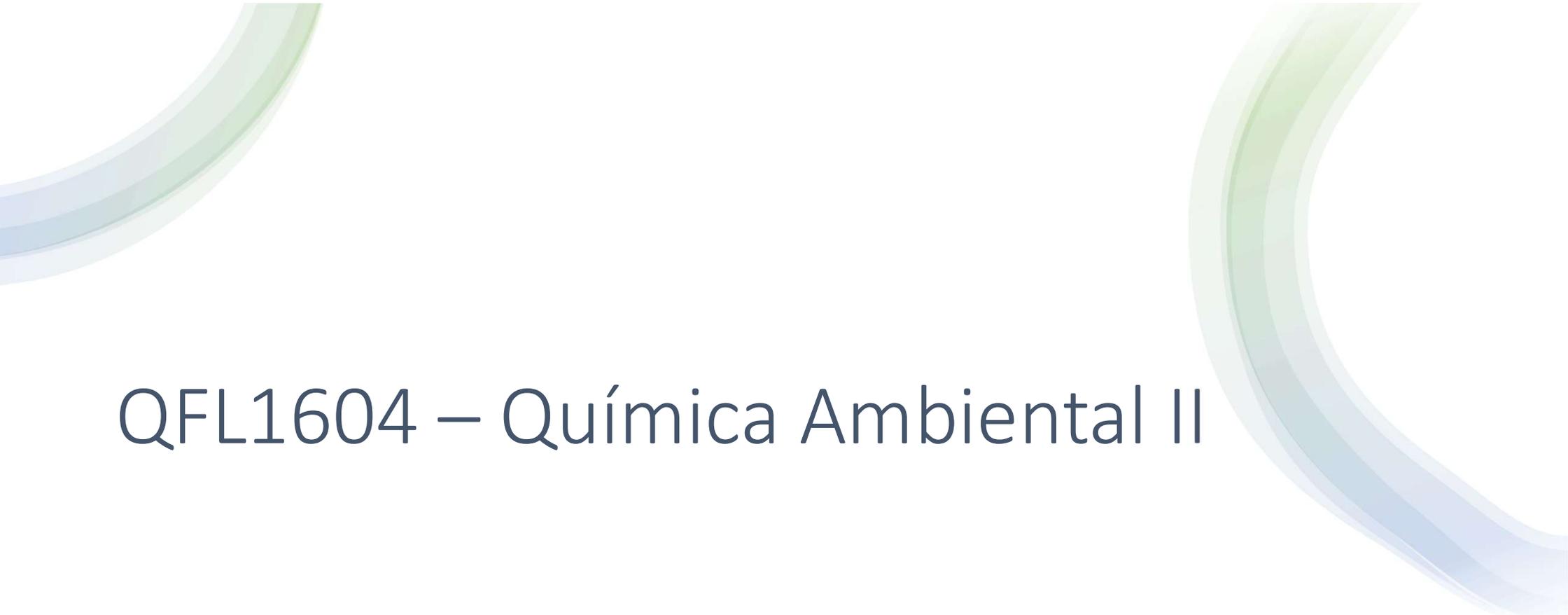


$$\frac{1}{C_{is}} = \frac{1}{C_{is,max} K_{iL}} \cdot \frac{1}{C_{iw}} + \frac{1}{C_{is,max}}$$

Isoterma de Sorção: Langmuir

- Muitos casos exigem a combinação de isotermas para serem descritos:





QFL1604 – Química Ambiental II

PARTE 2 – VIDEO 1b

Pedro Vidinha

Coeficiente de Distribuição Sólido-Água

$$K_{id} = \frac{C_{is}}{C_{iw}}$$

- Normalmente ele depende da concentração da espécie:
- Mas que pode ser descrito por uma isotérmica

$$C_{iw}^{ni} K_{iF}$$

$$K_{id} = \frac{C_{iw}^{ni} K_{iF}}{C_{iw}}$$

$$K_{id} = C_{iw}^{ni-1} K_{iF}$$

Frações Dissolvidas e Sorvidas de uma espécie

$$f_{iw} = \frac{C_{iw} \cdot V_w}{C_{iw} \cdot V_w + C_{is} \cdot M_s}$$

V_w = volume de água;

M_s = massa de sólidos

Substituindo

$$K_{id} = \frac{C_{is}}{C_{iw}}$$

$$f_{iw} = \frac{C_{iw} \cdot V_w}{C_{iw} \cdot V_w + K_{id} C_{iw} \cdot M_s}$$

$$f_{iw} = \frac{V_w}{V_w + K_{id} \cdot M_s}$$

Frações Dissolvidas e Sorvidas de uma espécie

$$f_{iw} = \frac{V_w}{V_w + K_{id} \cdot M_s}$$

$$r_{sw} = M_s/V_w \quad r_{sw} = \text{razão sólido/água}$$

$$f_{iw} = \frac{1}{1 + K_{id} \cdot \frac{M_s}{V_w}}$$

$$f_{iw} = \frac{1}{1 + K_{id} \cdot r_{sw}}$$

$$f_{is} = 1 - f_{iw}$$

Se estes dois termos forem grandes = f_{iw} será pequeno!

Frações de Volume de Sólidos (Porosidade)

$$\phi = \frac{V_w}{V_{tot}} = \frac{V_w}{V_w + V_s}$$

$$\phi = \frac{V_w}{V_w + V_s}$$

$$M_s/\rho_s$$

$$= \frac{V_w}{V_w + \frac{M_s}{\rho_s}} = \frac{1}{1 + \frac{M_s}{V_w \rho_s}} = \frac{1}{1 + \frac{r_{sw}}{\rho_s}}$$

$$r_{sw} = M_s/V_w$$

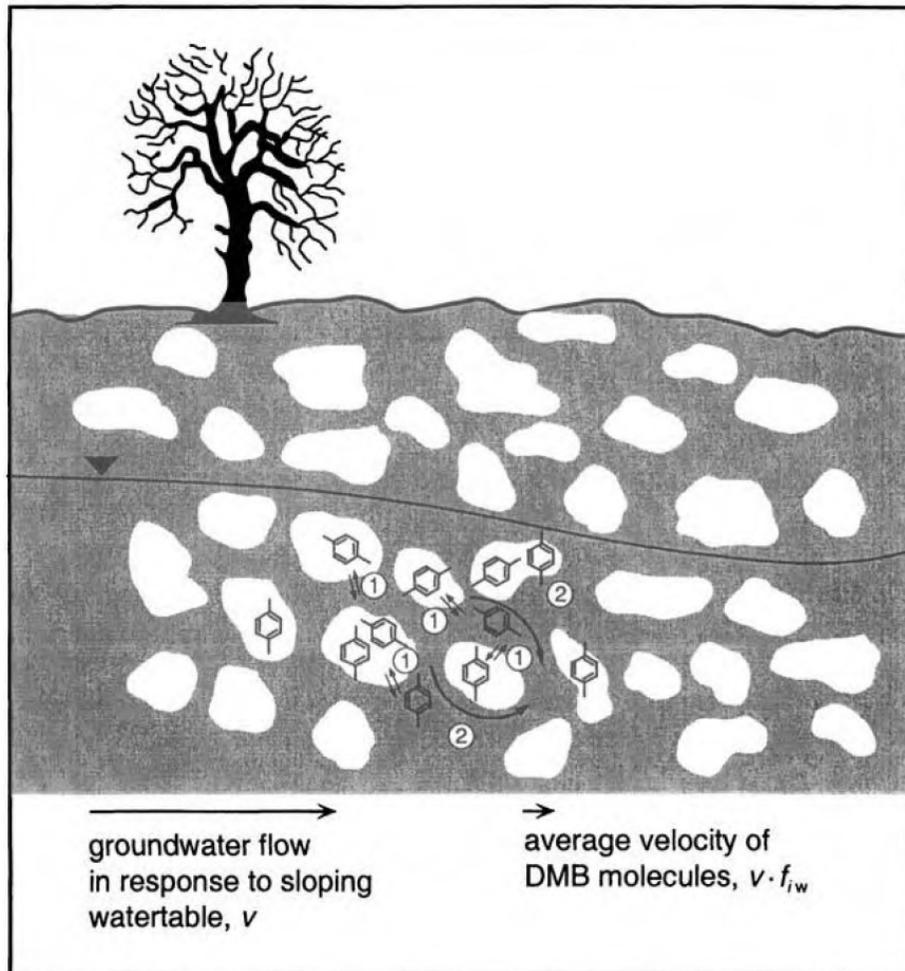
$$r_{sw} = \rho_s \frac{1 - \phi}{\phi}$$

$$\rho_s(1 - \phi) = \rho_b$$

Densidade bulk ou "global"

$$r_{sw} = \frac{\rho_b}{\phi}$$

Retardação



Na natureza existem vários fatores que podem afetar a adsorção de uma dada espécie química

Aliás , a própria natureza desta interações poderá ser mais do que física

Isto é, pode ser química

Natureza Complexa de K_{id}

$$K_{id} = \frac{C_{ioc} \cdot f_{oc} + C_{imim} \cdot A_{surf} + C_{iex} \cdot \sigma_{surfex} \cdot A_{surf} + C_{irxn} \cdot \sigma_{surfrxn} \cdot A_{surf}}{C_{iw,neut} + C_{iw,ion}}$$

Diagram illustrating the components of the distribution coefficient K_{id} :

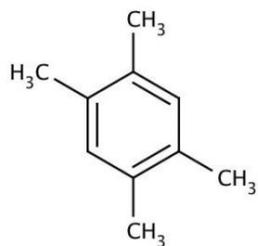
- Numerator:**
 - $C_{ioc} \cdot f_{oc}$: Sorção em Carbono orgânico
 - $C_{imim} \cdot A_{surf}$: Concentração de i adsorvido física
 - $C_{iex} \cdot \sigma_{surfex} \cdot A_{surf}$: Área específica de adsorção and Concentração dos sítios carregados
 - $C_{irxn} \cdot \sigma_{surfrxn} \cdot A_{surf}$: Concentração dos sítios reativos and Concentração de i adsorvido covalentemente
- Denominator:**
 - $C_{iw,neut} + C_{iw,ion}$: Concentração de i adsorvido ionicamente

Exercício 4

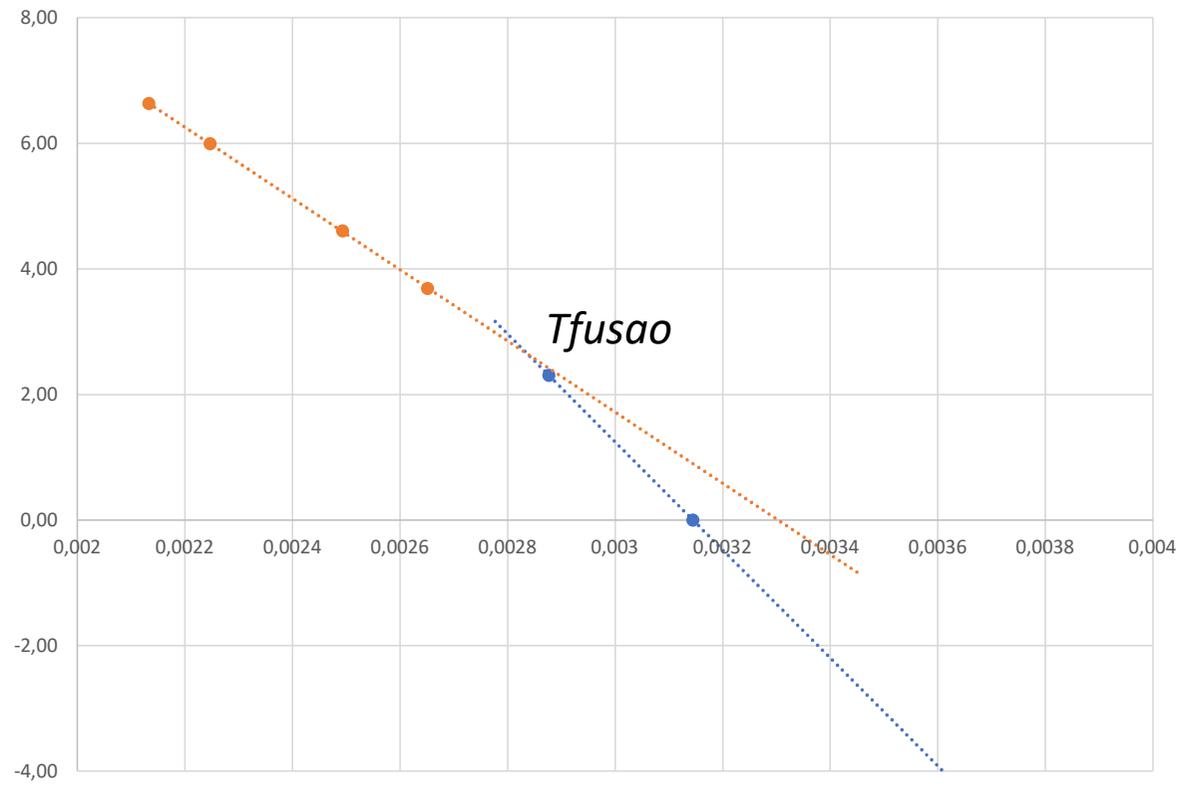
Considerando o 1,2,4,5-tetra-metil-benzene (TeMB) – dureno. Calcular a pressão de vapor em atmosferas pascais a 20 °C utilizando a informação presente na tabela. Expressar este resultado em termos de concentração.

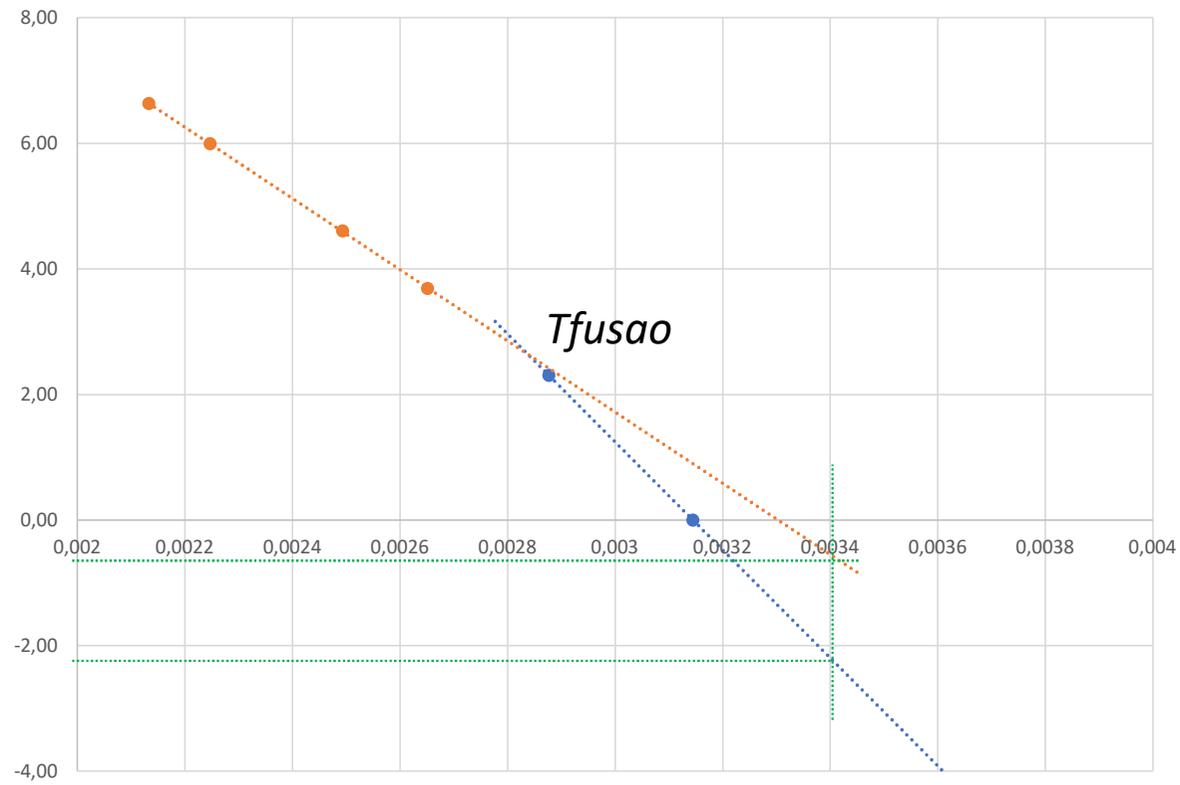
- (a) utilize o conjunto de valores abaixo do ponto de fusão - Pressão de vapor do sólido.
- (b) utilize os valores acima do ponto de fusão - Pressão de vapor do líquido. Compare e discuta das diferenças.
- (c) determine em cada um dos casos a entalpia de vaporização.
- (d) Determine a energia livre a entalpia e entropia de fusão do TeMB utilizando os dados de pressão de vapor.

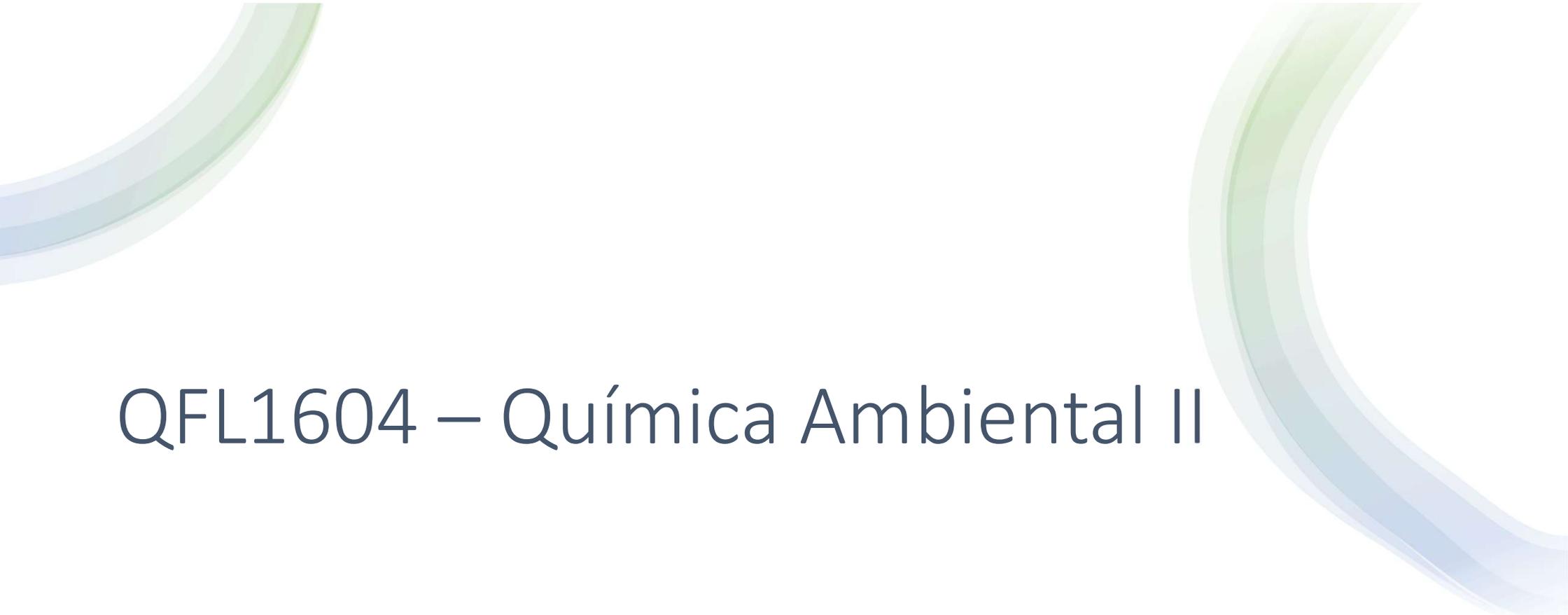
$M_i = 134,2 \text{ g mol}^{-1}$
 $T_m = 79,5 \text{ °C}$
 $T_b = 195,9 \text{ °C}$



T (°C)	Pi* (mmHg)
45,0 (s)	1
74,6 (s)	10
104,2	40
128,1	100
172,1	400
195,9	760







QFL1604 – Química Ambiental II

PARTE 2 – VIDEO 2

Pedro Vidinha

Equilíbrios de partição de espécies no Meio Ambiente

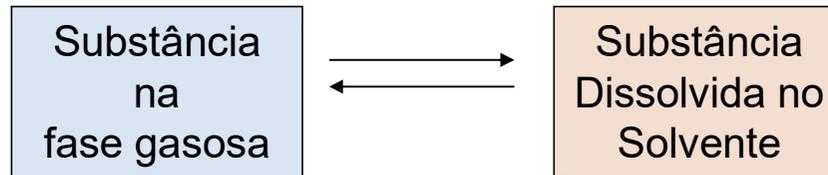
Bibliografia básica:

- Capítulos **3** e **4** do livro “*Environmental Organic Chemistry*”, 2ª. Edição
(Schwarzenbach et al.)

- *Resumo*
- *Equilíbrio - Ar-água e Ar-solvente.*
- *Equilíbrio - solvente-água*

PARTE 2 - VIDEO 1

Partição Ar-Solvente ou Ar-Água



$$f_{il} = p_i = \gamma_{il} \cdot x_{il} \cdot p_{il}^*$$

Considerando γ_{il} uma constante com a concentração:

$$p_i = K'_{iH}(l) \cdot x_{il}$$

Essa relação é conhecida como “Lei de Henry”, especialmente se o solvente for água:

$$K'_{iH}(l) = \frac{p_i}{x_{il}} = \gamma_{il} \cdot p_{il}^*$$

Lei de Henry

A Lei de Henry pode ser expressa em termos de concentração molar:

$$K'_{iH}(l) = \frac{p_i}{C_{il}} = K'_{iH}(l) \cdot p_i \cdot V_m = \gamma_{il} \cdot p_{il}^* \cdot V_m$$

$$\begin{aligned} & (\text{bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ & \text{ou} \\ & (\text{Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}). \end{aligned}$$

Esse equilíbrio também pode ser escrito usando uma constante adimensional:

$$K_{ial} = \frac{C_{ia}}{C_{il}}$$

como

$$C_{ia} = \frac{p_i}{RT}$$

Logo:

$$K_{ial} = \frac{C_{ia}}{C_{il}} = \frac{K'_{iH}(l)}{RT} = \frac{\gamma_{il} \cdot p_{il}^* \cdot V_m}{RT}$$

K_{ial} é uma constante adimensional

Lei de Henry para água

Quando o solvente é água:

$$K'_{iH}(l) = \frac{p_i}{c_{iw}} = K'_{iH}(l) \cdot V_m = \gamma_{iw} \cdot p_{il}^* \cdot V_m$$

$$K_{iaw} = \frac{K_{iH}}{RT}$$

Lembrando que:

$$\gamma_{iw}^{sat}(l) = \frac{1}{c_{iw}^{sat}(L) \cdot V_m}$$

Logo, para líquidos:

$$K'_{iH}(l) = \gamma_{iw}^{sat} \cdot p_{il}^* \cdot V_m \cong \frac{p_{il}^*}{c_{iw}^{sat}(L)}$$

E para sólidos:

$$K'_{iH}(l) \cong \frac{p_{is}^*}{c_{iw}^{sat}(s)}$$

Fatores que afetam a constante de Henry

Temperatura

$$\ln K_{ial} = -\frac{\Delta_{al}H_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \text{constante}$$

$$\Delta_{al}H_i = \Delta_{\text{vap}}H_i - H_{il}^E$$

$$\Delta_{aw}H_i = \Delta_{\text{vap}}H_i - H_{iw}^E$$

Salinidade

$$\log \left(\frac{C_{iw}^{\text{sat}}}{C_{iw,\text{sal}}^{\text{sat}}} \right) = K_i^S [\text{sal}]_{\text{total}}$$

$$\gamma_{iaw,\text{água salgada}} = \gamma_{iaw} \cdot 10^{K_i^S [\text{sal}]_{\text{total}}}$$

$$K_{iaw,\text{água salgada}} = K_{iaw} \cdot 10^{K_i^S [\text{sal}]_{\text{total}}}$$

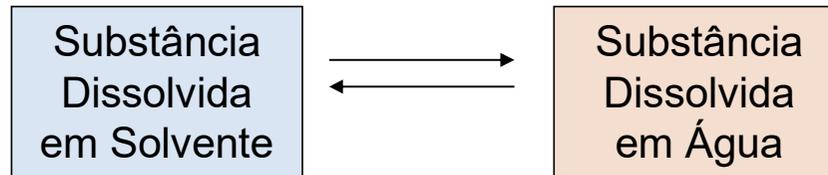
- Matéria Orgânica Dissolvida (DOM)

Table 3.5 Effect of Temperature on **Equilibrium Partition Constants** as a function of $\Delta_{12}H_i$

$\Delta_{12}H_i$ (kJ · mol ⁻¹)	Factor ^a
-20	0.75
-10	0.86
0	1.00
10	1.16
20	1.33
30	1.53
40	1.77
50	2.04
60	2.36
70	2.72

^a Average "increase" (factor) of K_{i12} per 10°C increase in temperature.

Partição Solvente Orgânico-Água



Ou, em termos de concentração molar:

$$K'_{ilw} = \frac{x_{il}}{x_{iw}} = \frac{\gamma_{iw}}{\gamma_{il}}$$

$$K'_{ilw} = \frac{C_{il}}{C_{iw}} = \frac{\gamma_{iw}}{\gamma_{il}} \cdot \frac{V_w}{V_l}$$

Pode ser escrito como uma relação de constantes:

$$K'_{il} = \frac{K_{iaw}}{K_{ial}} = \frac{C_{ia}/C_{iw}}{C_{ia}/C_{il}}$$

Posição do Equilíbrio de Partição Solvente-Água

- Partição é determinada por
 - Forças de van der Waals
 - Polaridade/polarizabilidade
 - Ligação de H
- Quanto maior for a similaridade entre soluto e solvente, maior a constante de partição.

Partição n-octanol – água (Log P)

Quando o solvente é n-octanol, a constante de equilíbrio é chamada de P:

$$P = K_{iow} = \frac{C_{io} \text{ (mol / L}_o\text{)}}{C_{iw} \text{ (mol / L}_w\text{)}} = \frac{V_w \cdot \gamma_{iw}}{V_o \cdot \gamma_{io}} \quad \bar{V}_w \quad 0.018 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

- n-octanol é “anfifílico” = grande número e diversos tipos de compostos mensuráveis.
- Grande base de dados
- Pode ser usado para estimar solubilidade e partição em outros solventes apolares

Partição mistura solventes - água

$$x_{iw} = x_{imix} \cdot \gamma_{imix} \cdot \gamma_{iw}^{-1}$$

$$C_{iw} = C_{imix} \cdot \bar{V}_{mix} \cdot \gamma_{imix} \cdot (\gamma_{iw} \cdot \bar{V}_w)^{-1} \quad \bar{V}_{mix} \cong \frac{\bar{M}_{mix}}{\rho_{mix}}$$

Ignorando efeito de cossolvente:

$$\gamma_{iw} \cong \gamma_{iw}^{sat} \quad C_{iw} = C_{imix} \cdot \bar{V}_{mix} \cdot \gamma_{imix} \cdot C_{iw}^{sat} (L)$$

Usando:

$$x_{imix} = C_{imix} \cdot \bar{V}_{mix}$$

$$C_{iw} = x_{imix} \cdot \gamma_{imix} \cdot C_{iw}^{sat} (L)$$

$$K_{imix w} = \frac{C_{imix}}{C_{iw}} = \frac{1}{\gamma_{imix} \cdot \bar{V}_{mix} \cdot C_{iw}^{sat} (L)}$$

Processos de Partição para um composto i

