

Università degli Studi di Napoli “Federico II” FACOLTA' D'INGEGNERIA



Metodi per la stima delle caratteristiche di reattività di sostanze organiche pericolose

Relatore:
Prof. Roberto Andreozzi

Candidato:
Rago Maria matr. 518 000679

Pericolosità reazione

Alcuni composti sono soggetti a reazioni violente, con conversione dell'energia chimica in calore, o energia meccanica

La NFPA classifica le sostanze in base alla “Densità di Potenza Istantanea” (IPD).

$$IPD = -\Delta H * C_o^{order} * K_o * e^{-E_a / R * T_{onset}}$$

Dove:

$-\Delta H$ = entalpia di reazione (cal/g)

$Rate$ = di reazione

K_o = fattore pvelocità reesponenziale di Arrhenius

E_a = energia di attivazione

C_o^{order} = concentrazione iniziale dei reagenti

R = costante dei gas

IL calcolo dell'IPD dipende fortemente dall' energia di reazione ΔH e dalla T_{onset}

Pericolosità reazione

Si osserva una forte dipendenza della pericolosità di reazione dal ΔH e dalla Tonset.

ΔH → indice dell'energia potenziale liberata dalla reazione

Tonset → indice della velocità di liberazione dell'energia potenziale della reazione

Classificazione sostanze

In funzione dell'IPD le sostanze chimiche possono essere classificate in 4 classi

Classe 1 → reagiscono a basse temperature liberando grosse quantità di calore.

Classe 2 → reagiscono a temperature più alte e rilasciano significative quantità di calore.

Classe 3 → reagiscono a basse temperature, ma danno luogo a reazioni meno esotermiche di quelli di classe 1

Classe 4 → reagiscono ad alte temperature e sono mediamente esotermiche.

La pericolosità della reazione decresce dalla classe 1 alla 4.

METODI DI VALUTAZIONE DELLA PERICOLOSITA

1) METODO DEI GRUPPI ESPLOSOFORI

Le molecole contenenti alcuni gruppi funzionali sono considerate potenzialmente esplosive

- NO_2 nitroderivati
- O-O- organici/inorganici perossidi
- $-\text{O-OH}$ idroperossidi
- $-\text{C}\equiv\text{C}-$ gruppi alchinnici

Il metodo funge solo da analisi preliminare → successive analisi approfondite.

Chetah

Il metodo CHETAH, classifica le sostanze in base alla violenza dell'esplosione a cui danno luogo.

Criteri di valutazione:

1. Massimo calore di decomposizione
2. Bilancio di ossigeno

Per ogni criterio, alla sostanza verrà attribuito un punteggio. I punteggi saranno poi sommati.

Temperatura adiabatica di fiamma

$T_{ad} = 1400 \text{ K} \rightarrow$ limite per l'esplosività di una sostanza. una temperatura minore di 1400 K non permette la propagazione della fiamma.

Per stare in sicurezza il limite considerato è 1200K.

Descrittori

- **HOMO** → più alto livello energetico nella molecola contenente elettroni.
- **LUMO** → più basso livello energetico che non contiene elettroni.
- **HPC e HNC** → collegai alla Tonset.
- **WB:** → correlato all'energia minima di attivazione.
- **Momento di dipolo** → indice del grado di polarità della molecola
- **Indice di delocalizzabilità** → $SR = \sum (1/|\epsilon_i|)$
 $\epsilon_i =$ autovalore orbitale molecolare

Previsione ΔH e Tonset

Correlazione

La correlazione è ottenuta utilizzando il metodo dei minimi quadrati.

Tonset prevista:

$$\text{Tonset} = 827,0 - 103 + \text{HPC} - 4,43 * \text{SR} - 5,07 * \text{momento di dipolo}$$

Calore di reazione previsto:

$$\Delta H = 75 * \text{numero gruppi NO}_2$$

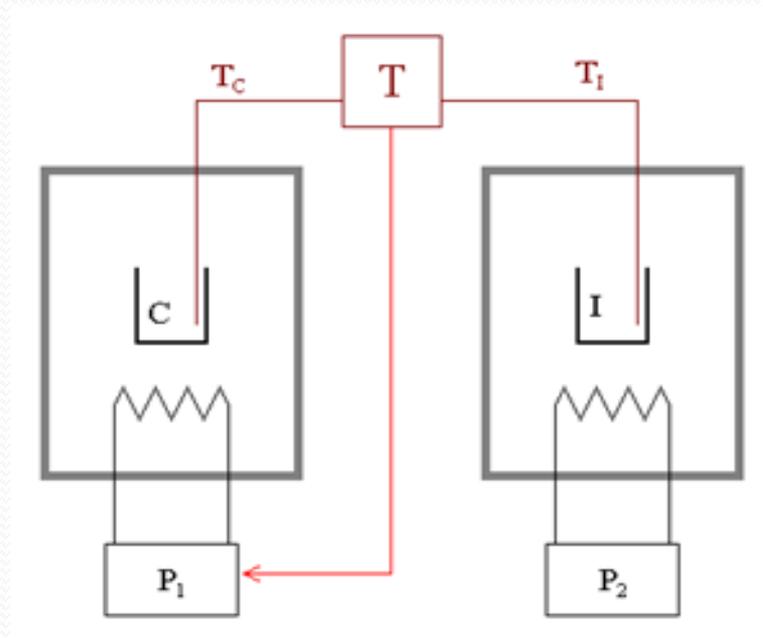
I descrittori utilizzati vengono calcolati con l'ausilio del modello B3P86/cc-pVDZ,
oppure più facilmente usando una teoria semi-empirica come AM1.

Usando i descrittori calcolati con il metodo AM1, l'errore che si osserva nel calcolo della temperatura va dal 7% all'1%.

SCOPO LAVORO

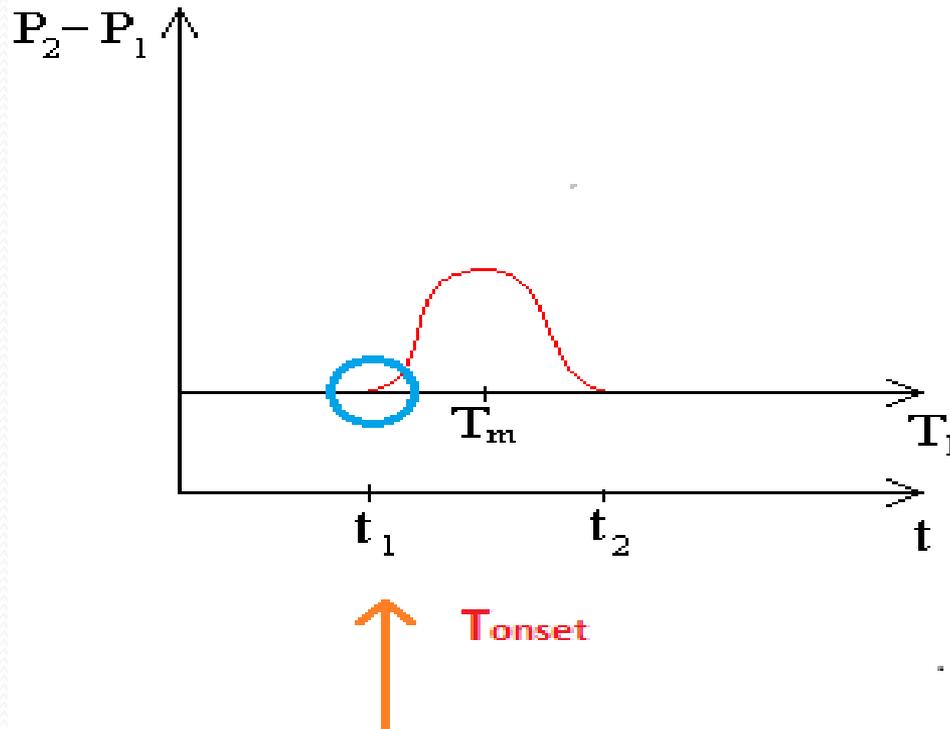
Si vuole allora predire tramite La determinazione dei un approccio semplificato, il descrittori richiede notevoli ΔH e la Tonset misurabili in procedure di calcolo prove DSC per composti nitro e l'impiego di software sofisticati

Prova DSC



- Il quantitativo di reagente adoperato varia da 1 a 20 mg.
- due calorimetri differenti, con due campioni, uno di inerte ed uno di reagente
- velocità costante di riscaldamento $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Incremento di temperatura fino a 400°C .

Prova DSC



- Crescita simultanea temperatura dei sue campioni.
- Inizio reazione campione reagente.
- Differente trend di incremento di temperatura dei campioni.
- Differente potenza termica fornita ai due campioni.
- Individuazione Tonset e ΔH dal diagramma.

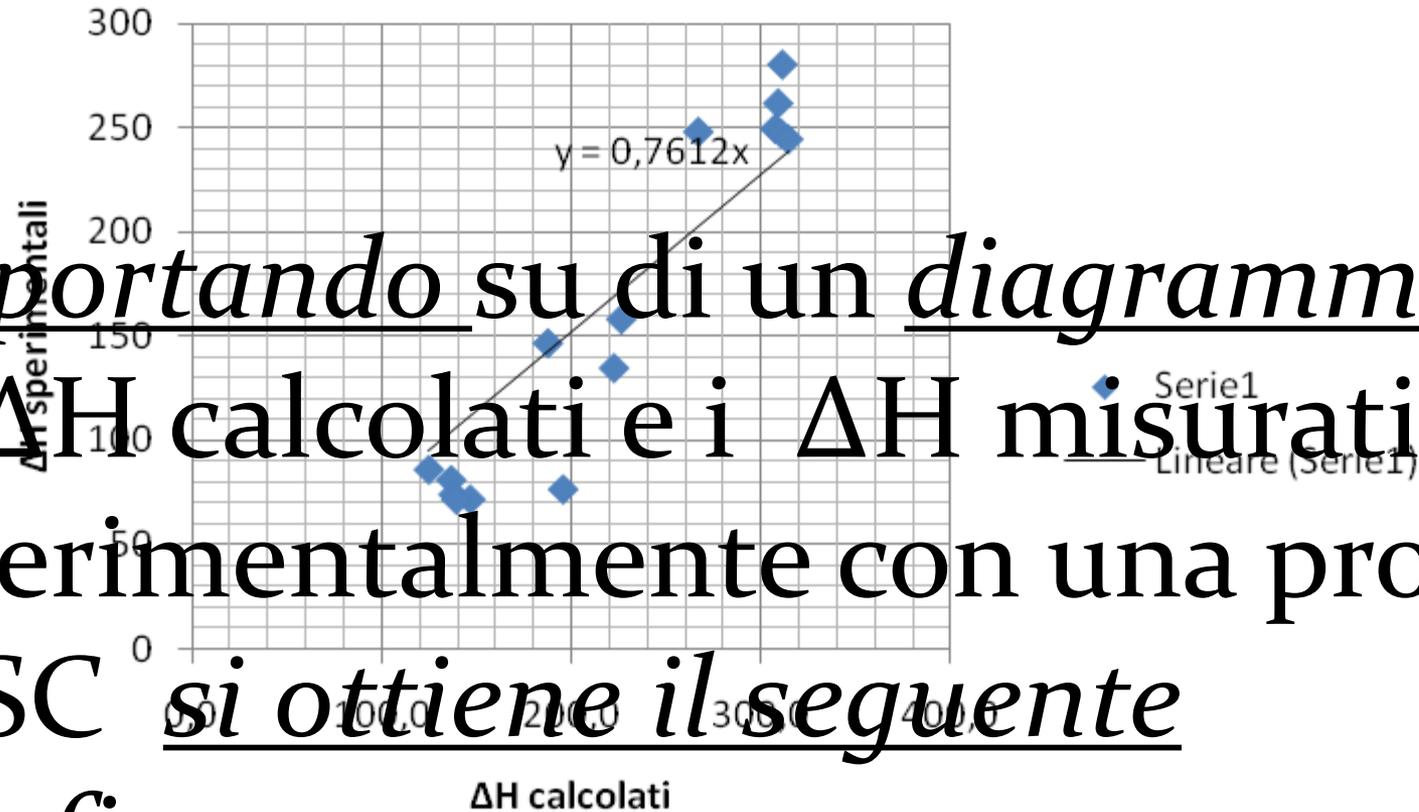
Sostanze

2,4-dinitrofenolo, 2,4,6-trinitrofenolo, 1,3,5-trinitrobenzene,
2,4,6-trinitrobenzoic acid, 2,4,6-trinitrofenolo, 1,3,5-trinitrobenzene,
2,4,6-trinitrotoluene, 2,4,6-trinitrofenolo, 2,4,6-trinitroanilina,
1-cloro-4-nitrobenzene, Acido -2- nitrobenzoico, 2-nitrofenolo,
2-nitroanilina, 2,6-dinitrotoluene, 2-nitrotoluene, 1,2-dinitrobenzene,
Nitrobenzene

una serie di sostanze:

- *Sostanze pericolose*
- *Dati reperibili in letteratura*

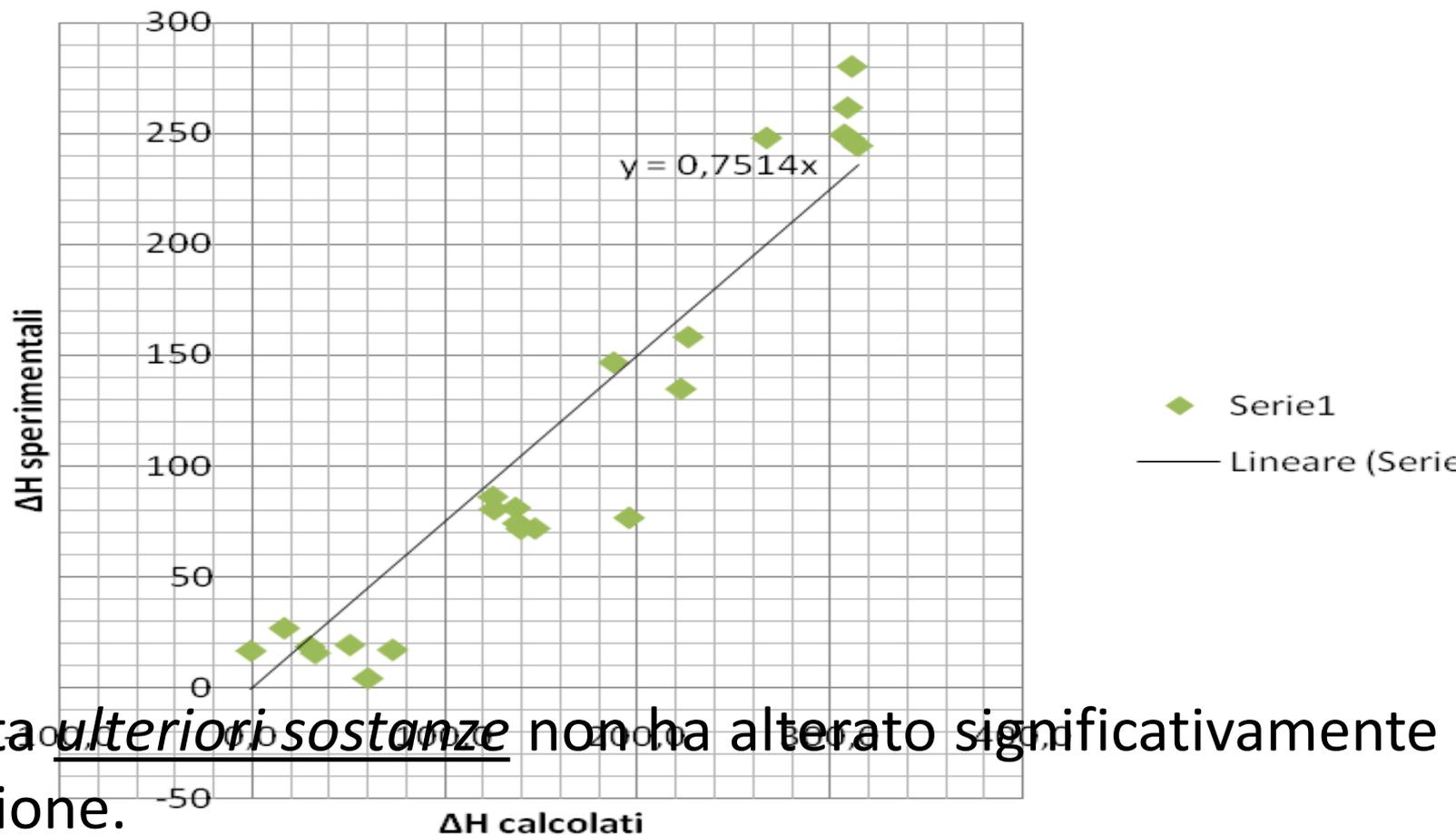
Riportando su di un *diagramma*
i ΔH calcolati e i ΔH misurati
sperimentalmente con una prova
DSC si ottiene il seguente
grafico:



- Buona correlazione tra i dati sperimentali e i valori calcolati.
- ΔH calcolati maggiori ΔH misurati (il CHETAH si serve di reazioni di combustione totale)

PREDIZIONE DEL ΔH

Suc
con
nat
diag



- L'aggiunta ulteriori sostanze non ha alterato significativamente la correlazione.
- possibile utilizzare il metodo chetah anche per sostanze diverse da quelle nitro-aromatiche.

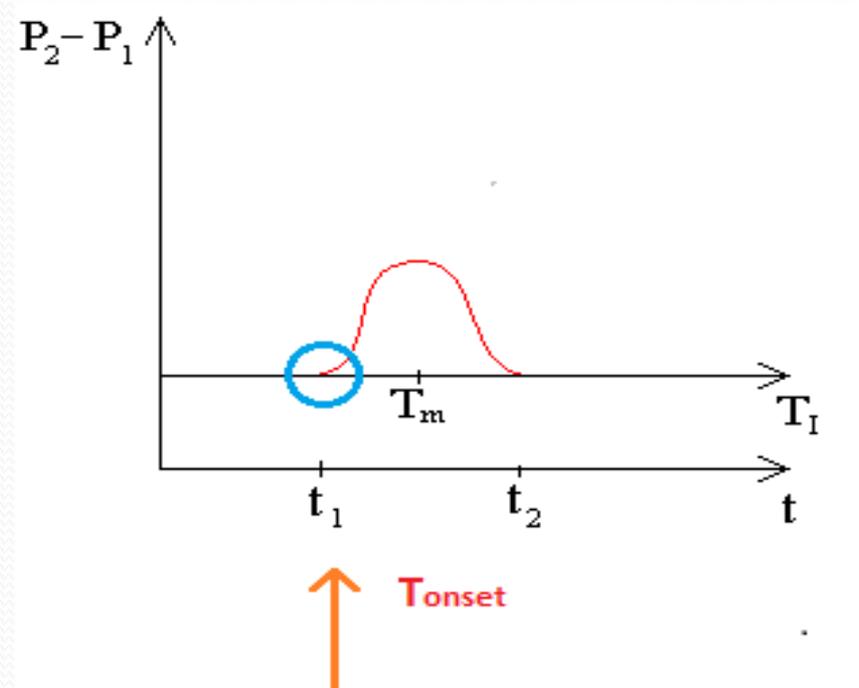
PREDIZIONE Tonset

Esiste una relazione tra i parametri calorimetrici e la struttura molecolare → presenza di nitro-gruppi NO_2 indice di reattività → QSPR (Quantitative Structure-Property Relationships) metodologia di correlazione proprietà fisiche e molecolari.

OBIETTIVO : ricercare una correlazione tra i dati calorimetrici risultanti dalla prova DSC come ad esempio la T_{onset} , e la struttura molecolare.

PREDIZIONE Tonset

1) Valutazione
potenza di soglia:



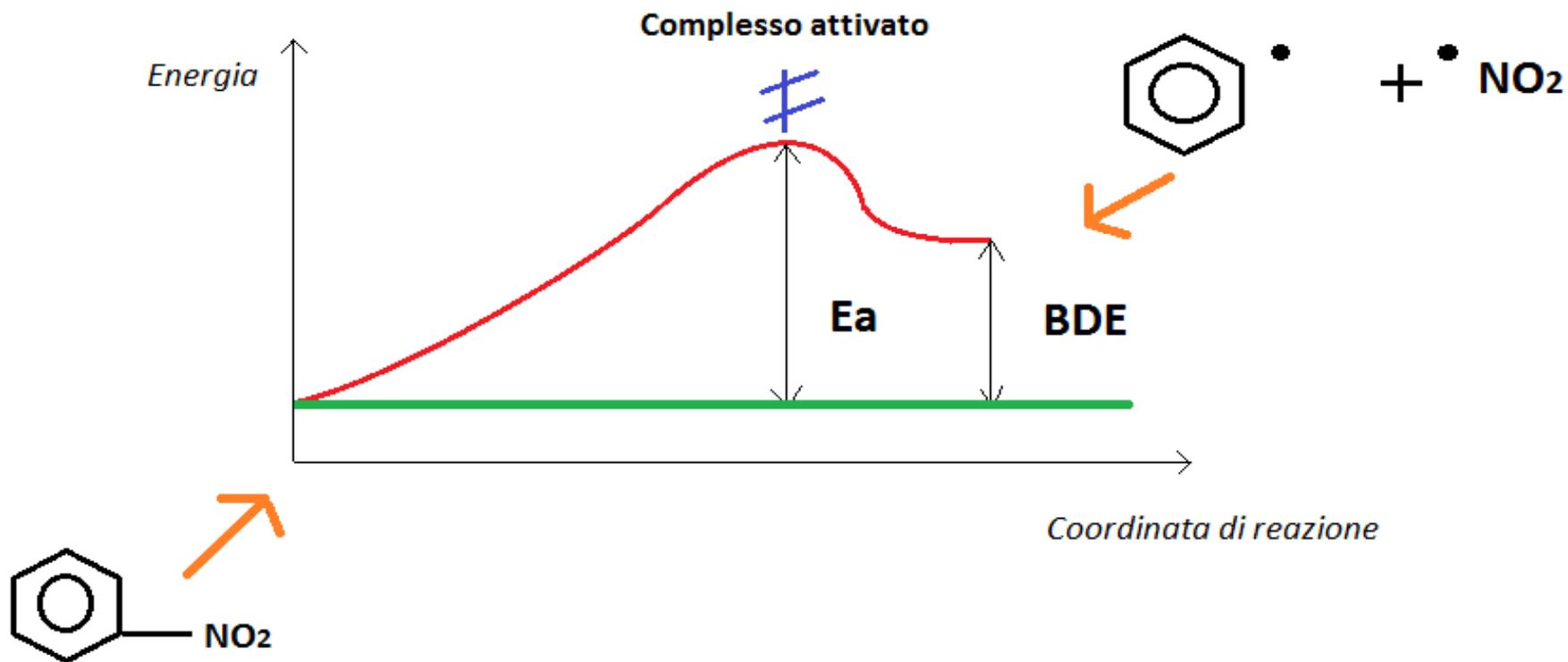
- Si considera l'istante di manifestazione del picco durante una prova DSC.
- Si valuta la soglia di potenza specifica (energia/tempo/massa) al di sopra della quale si vede il manifestarsi il picco nel termogramma.

Calcolo potenza specifica di soglia

Servendosi della seguente formula:

$$q^o = m_o * (-\Delta H) * C_o^{n-1} * K_o * e^{-E/RT_{onset}} * (1-x)^n \rightarrow$$
$$q^{o'} = q^o / m_o = (-\Delta H) * C_o^{n-1} * K_o * e^{-E/RT_{onset}} * (1-x)^n$$

- 1) Si impone un ordine di reazione pari ad **1**
- 2) Si considera una particolare sostanza
- 3) Si impone la Tonset sperimentale
- 4) Si Ricava la potenza di soglia
- 5) Si considerano 2 sostanze, una mono-nitroaromatica, e una di-nitroaromatica
- 6) Si valuta il valore medio di potenza di soglia
- 7) Si impone il valore trovato nell'equazione di sopra e si ricava l'incognita Tonset predetta



Durante una reazione endotermica, il livello energetico corrispondente al complesso attivato è molto simile a quello dei prodotti → Ovvero, se conosciamo il calore di reazione di uno stadio endotermico, possiamo ritenere che l'energia di attivazione sia molto simile.

Decomposizione sostanze nitro-aromatiche

Per la decomposizione di sostanze nitro-aromatiche, si ritiene che proceda attraverso una sequenza di stadi tra cui il più lento è proprio rappresentato dal primo, che consiste nella rottura omolitica del legame C-NO₂.

PREDIZIONE Tonset

Disponendo di stime dell'energia di decomposizione del legame

C-NO₂ Bond Decomposition

Energy, si può conoscere l'energia di attivazione della reazione di decomposizione .

Fattore pre-esponenziale K_0

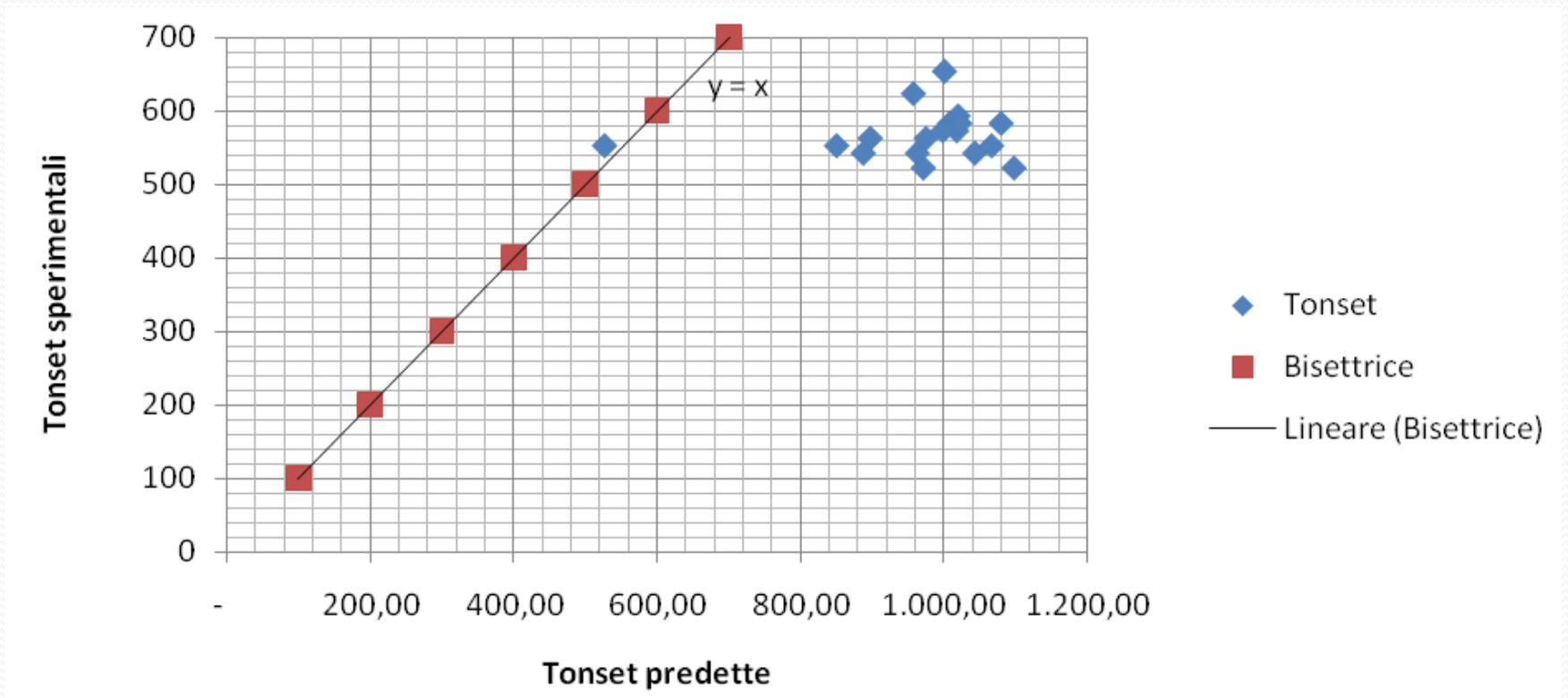
PRIMA FASE → considerato come una costante indipendente dalla temperatura e dalla specie considerata.

I valori attribuiti sono quelli comunemente ritrovati durante lo studio della decomposizione termica di sostanze nitro-aromatiche.

Con questa ipotesi sono state predette le T_{onset} e riportate in diagramma

Fattore pre-esponenziale K_0

$$K_0 = 10^{14} \text{ (/s)}$$



SECONDA FASE → Per migliorare la correlazione, si è fatto ricorso alla teoria dello stato di transizione che prevede una dipendenze del K_o dalla temperatura:

$$K = (K_B * T_{onset} * q_{ST} / h * q_A) \rightarrow$$

$$K_o = K_o' * T_{onset} \rightarrow$$

$$K_o = 2,08 * 10^{10} T_{onset} (/s) \rightarrow$$

Dove:

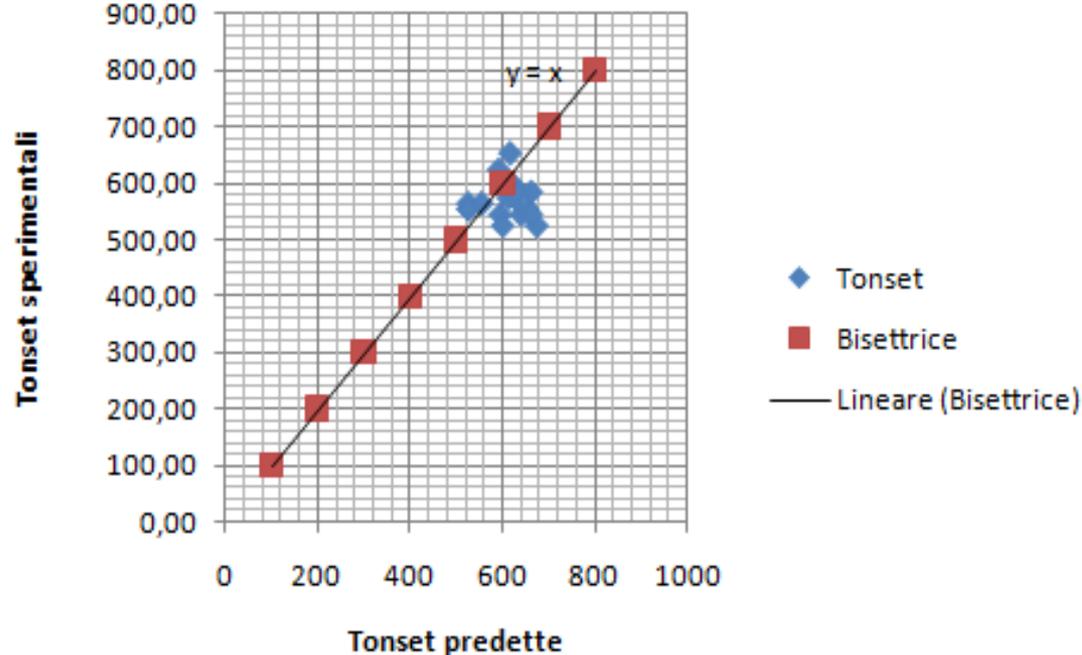
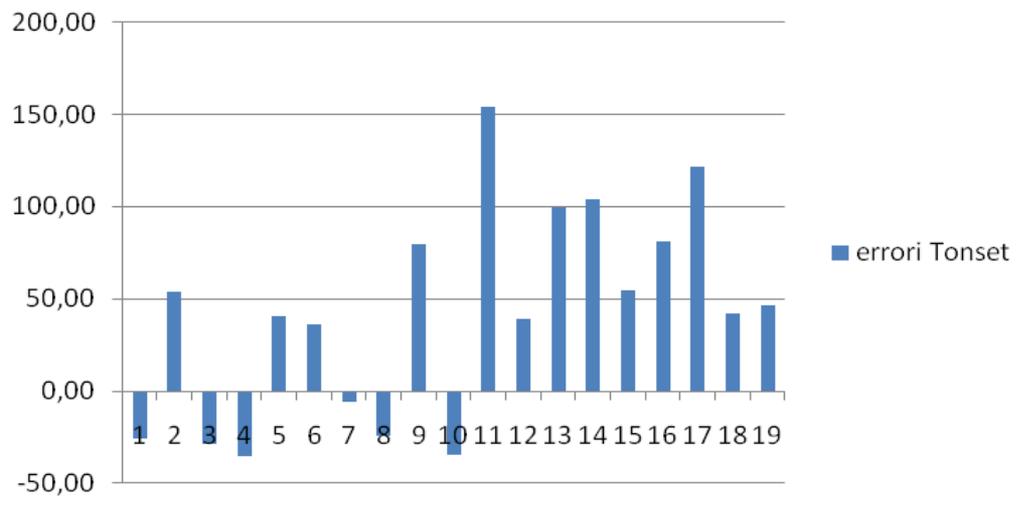
K_B = costante di Boltzmann

h = costante di Planck

PREDIZIONE

Previsto un Ko funz

Sono state calcolate
Errori Tonset predette



Nonostante molte sostanze si discostino dalla diagonale, per circa 11 delle 19 sostanze gli errori sono contenuti entro i 50 K, per T_{onset} di almeno 600 K

PREDIZIONE Tonset

Possibili cause discrepanza:

- Valori di BDE più grandi dell' E_a sperimentalmente misurate → la rottura del legame C-NO₂ potrebbe non essere lo stadio lento della decomposizione.
- Applicazione “teoria dello stato di transizione” a sistemi condensati.

Conclusioni

- Difficoltà di ottenere, con il metodo scelto, una stima apprezzabile della Tonset, sebbene per circa 11 delle 19 sostanze gli errori siano contenuti entro i 50 K per Tonset superiori ai 600 K.

Causa principale → applicazione

“teoria dello stato di transizione” a sistemi condensati.

- E_a misurate più piccole dei valori di BDE.

Causa principale → rottura legame C-NO₂

Potrebbe non essere lo stadio lento della decomposizione.



GRAZIE
PER
L'ATTENZIONE