

Estudo Experimental, Modelagem e Estimação de Parâmetros de Processos de Adsorção de Misturas de Corantes

DIEGO DEL FABRO KUNZLER

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elisa Barbosa Coutinho

Instituto de Química - UFRGS

INTRODUÇÃO

A adsorção consiste na transferência de um soluto sobre a superfície de um sólido. Seu uso é amplo na área industrial, mas nota-se que há poucos trabalhos considerando a influência de mais de um tipo de adsorvato em solução. Este projeto propõe verificar o uso de uma extensão da Lei de Beer de multicomponentes para a calibração de um espectrofotômetro UV-Vis e estimar e comparar os parâmetros de adsorção e suas respectivas regiões elípticas de confiança, utilizando as isotermas de Langmuir Estendido, Langmuir-Freundlich Estendido e Redlich-Peterson Estendido. Os adsorvatos utilizados foram os corantes tartrazina (1) e amaranço (2) e o adsorvente foi o óxido de magnésio.

METODOLOGIA

Foram medidos os espectros de absorvância da tartrazina e amaranço e determinados os comprimentos de onda onde a absorvância é máxima. Nestes pontos foram medidas as absorvâncias de soluções com diferentes concentrações de corante puro em triplicata. Estes dados foram usados para a calibração linear multicomponentes baseada na Lei de Beer. Foram realizados testes de validação, com soluções contendo mistura de corantes de concentração conhecida. Na próxima etapa, foram realizados estudos de equilíbrio de adsorção com óxido de magnésio na temperatura de 40 °C por 48 horas num agitador em banho-maria. Todos os pontos foram realizados em quadruplicata. Os dados obtidos foram utilizados para estimação de parâmetros de diversos modelos de equilíbrio de adsorção multicomponente, como os de Langmuir Estendido (Lang), Langmuir-Freundlich Estendido (Lang-Freund) e Redlich-Peterson Estendido (Red-Peter). Em cada modelo também foi utilizada uma versão na qual $q_{m,i}$ não depende do componente, de forma que o modelo chamado de "A" considera um único valor de q_m , enquanto o modelo chamado de "B" considera valores diferentes de $q_{m,i}$ para cada corante. Com estes parâmetros estimados, foram preditos os valores de concentração de equilíbrio, $C_{e,i}$, e quantidade adsorvida por componente, $q_{e,i}$, para cada isoterma. Para avaliar a precisão paramétrica, foram construídas as regiões de confiança das estimativas dos parâmetros.

MODELOS

Lei de Beer para Bicomponentes

$$\begin{bmatrix} Abs_1 \\ Abs_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix}$$

Langmuir Estendido (Lang)

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_j K_{L,j} C_{e,j}}$$

Langmuir-Freundlich Estendido (Lang-Freund)

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i}^{1/b_i}}{1 + \sum_j K_{L,j} C_{e,j}^{1/b_j}}$$

Redlich-Peterson Estendido (Red-Peter)

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_j K_{L,j} C_{e,j}^{b_j}}$$

RESULTADOS

Com os valores de absorvância nos comprimentos de 425 e 520 nm de cada corante foi realizada a calibração e, em seguida, com soluções de concentração conhecida esta calibração foi validada, com erros de no máximo 3%. Já na Figura 1 é mostrado a qualidade dos ajustes, com a comparação dos valores de C_e experimentais com os calculados de cada modelo. Na Figura 2 compararam-se as regiões de confiança do par $q_{m,1}$ e $q_{m,2}$ de cada modelo. Nota-se que o modelo Red-Peter teve grande incerteza nestes parâmetros, devido à maior área formada pela elipse. Além disso, eles possuem maior correlação, devido ao formato inclinado da elipse, a qual dificulta as suas estimativas. Estes fatores contribuíram para seu alto valor de função objetivo, apresentado na Tabela 1, onde compararam-se as funções objetivo de cada modelo ao valor máximo definido pelo teste χ^2 (chi-quadrado). Nota-se que apenas o modelo Lang-Freund com $q_{m,i}$ variável foi estatisticamente satisfatório. Também é importante destacar que apesar do modelo Red-Peter possuir 2 parâmetros a mais que o de Lang, suas funções objetivo deram resultados próximos, tornando o modelo Red-Peter uma má escolha para estes dados experimentais. A Figura 3 mostra, de forma simplificada, o ajuste dos modelos a um subconjunto de dados experimentais. Já Tabela 2 mostra os parâmetros estimados para os modelos Lang e Lang-Freund com $q_{m,i}$ variável. De forma geral, os parâmetros foram mais precisamente estimados no modelo de Lang, evidenciado pelos menores intervalos de confiança. Além disso, é importante destacar que os limites de confiança dos parâmetros b_1 e b_2 no modelo Lang-Freund contém o valor um, que o faz recair no modelo de Lang. Desta forma, não é possível estatisticamente diferenciar estes modelos entre si com o conjunto de dados experimentais analisados, apesar de apenas o modelo de Lang-Freund representar os dados experimentais com qualidade, do ponto de vista estatístico.

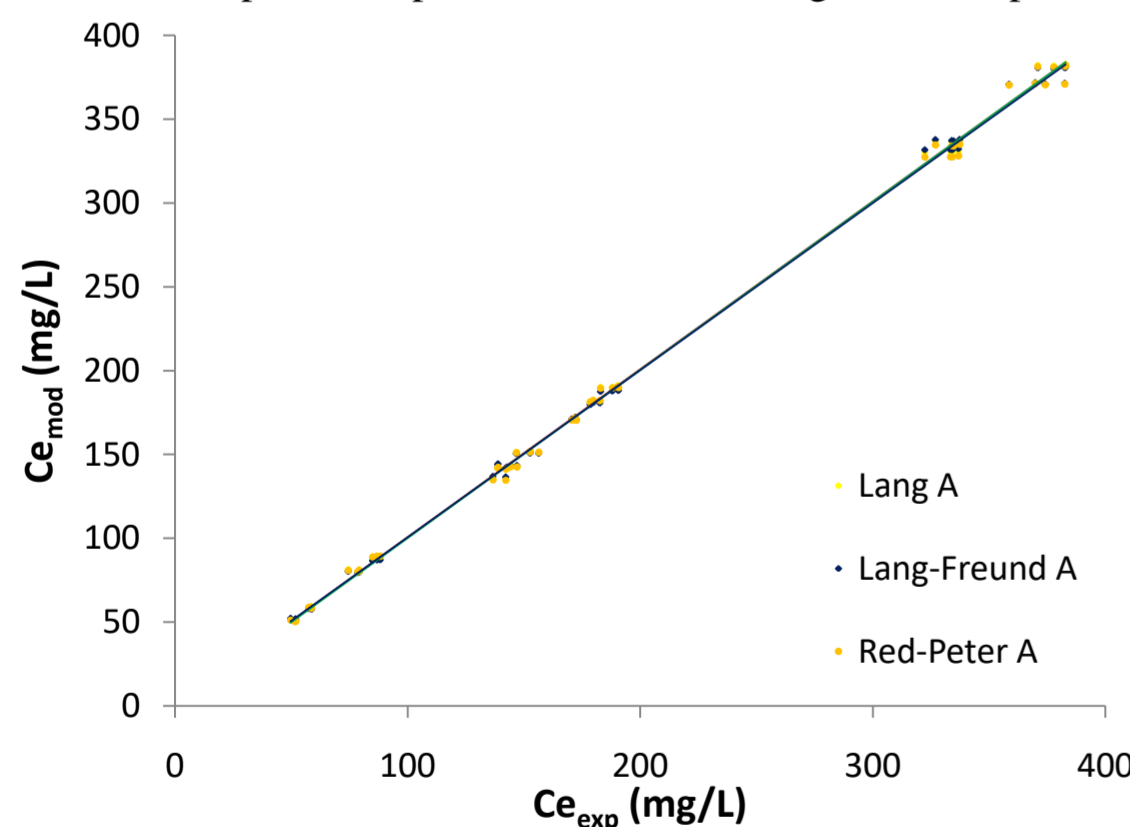


Figura 1 – Comparação dos valores experimentais com os preditos pelos modelos

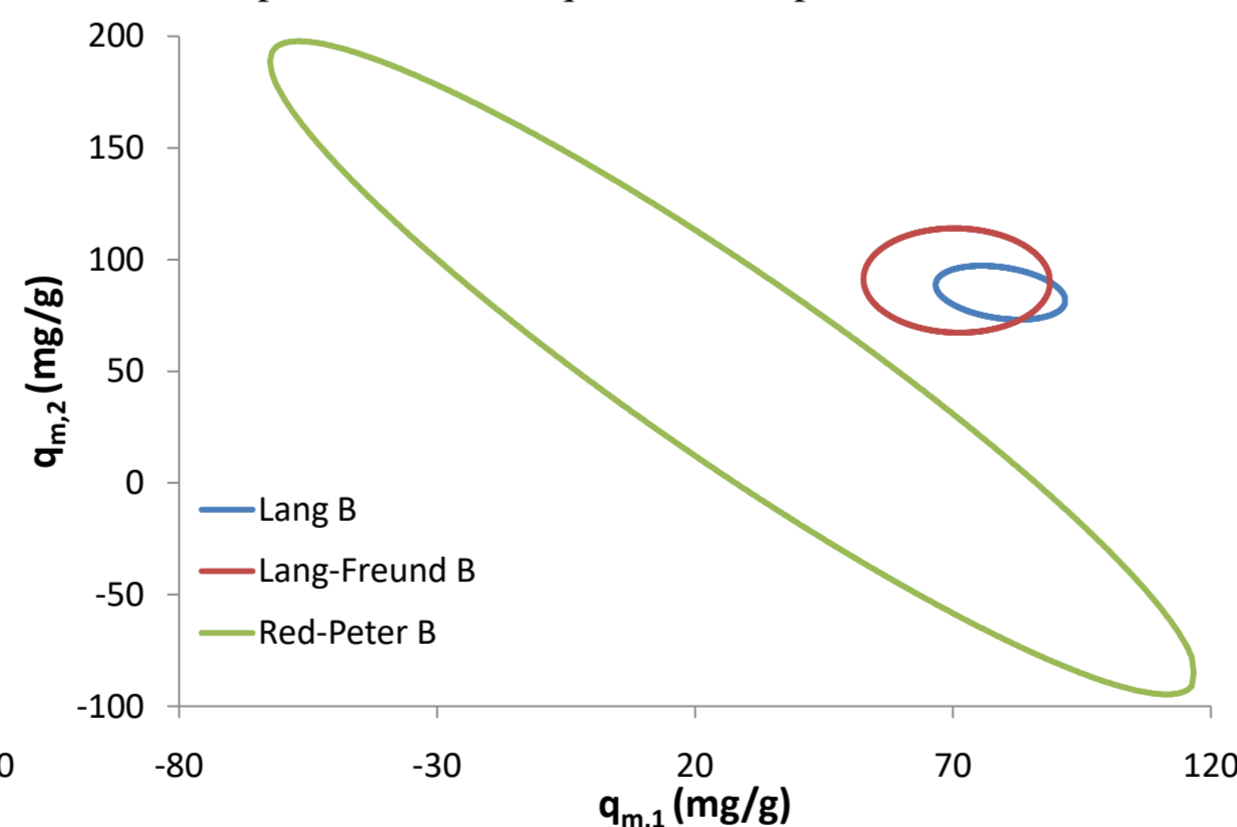


Figura 2 – Regiões de confiança para par $q_{m,1}$ e $q_{m,2}$

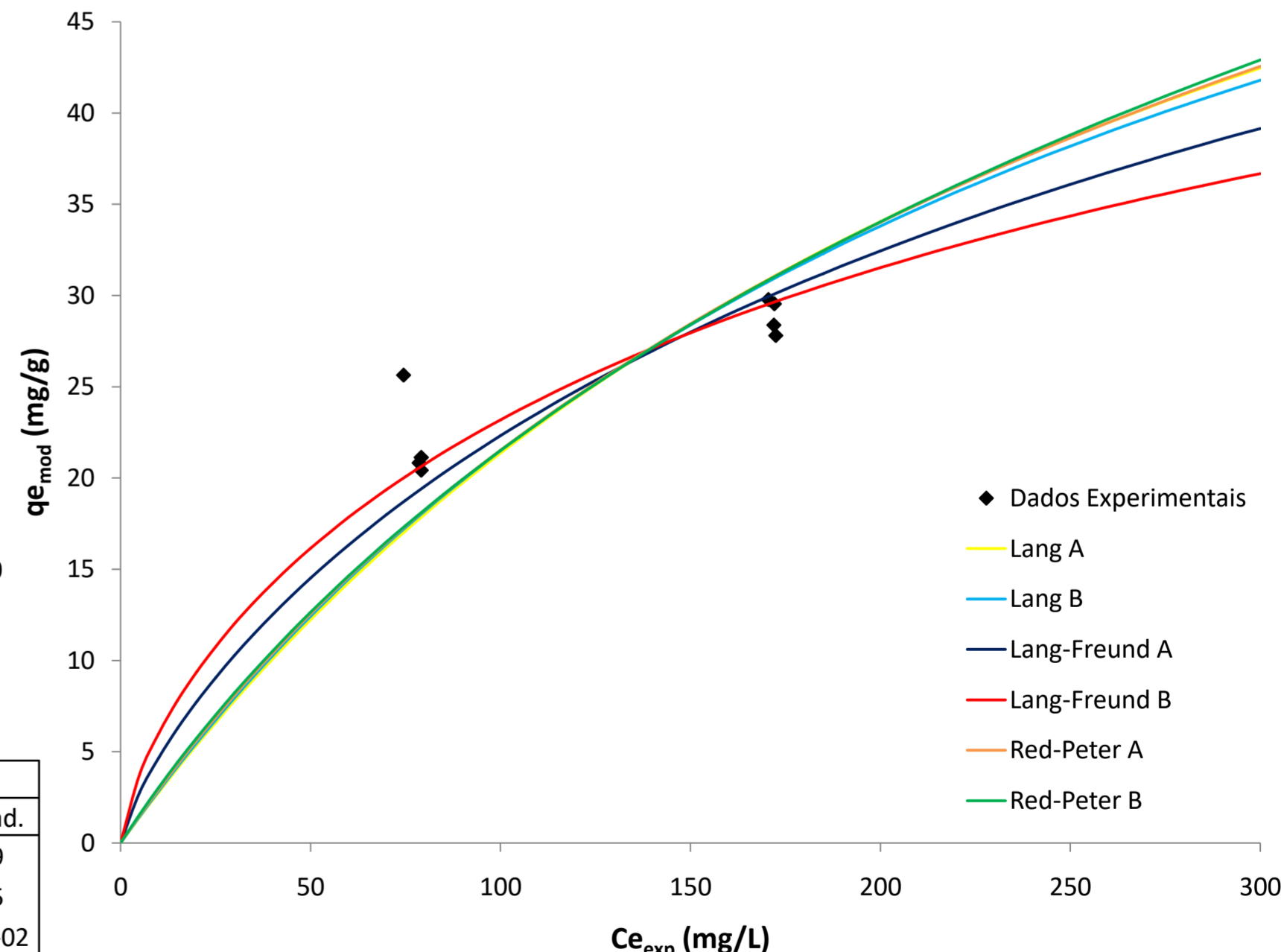


Figura 3 – Isotermas dos modelos simplificada

Tabela 1 – Avaliação dos modelos

| Modelo | Fobj | χ^2_{max} | Avaliação |
|---------------|-------|----------------|-----------|
| Lang A | 99,98 | 70,99 | Reprovado |
| Lang B | 98,87 | 69,83 | Reprovado |
| Lang-Freund A | 70,68 | 68,67 | Reprovado |
| Lang-Freund B | 63,59 | 67,50 | Aprovado |
| Red-Peter A | 96,20 | 68,67 | Reprovado |
| Red-Peter B | 96,19 | 67,50 | Reprovado |

Tabela 2 – Parâmetros estimados para tartrazina e amaranço

| Parâmetro | Lang B | | | | Lang-Freund B | | | |
|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|---------------|------------|-----------|-----------|
| | Valor | Lim.Inf. | Lim.Sup. | Des. Pad. | Valor | Lim.Inf. | Lim.Sup. | Des. Pad. |
| $q_{m,1}$ | 79,22 | 71,03 | 87,41 | 4,081 | 72,14 | 61,68 | 82,60 | 5,209 |
| $q_{m,2}$ | 85,16 | 77,31 | 93,00 | 3,910 | 90,83 | 77,52 | 104,13 | 6,625 |
| $K_{L,1}$ | 1,598E-02 | 3,630E-04 | 3,159E-02 | 7,781E-03 | 6,738E-02 | -1,316E-01 | 2,664E-01 | 9,907E-02 |
| $K_{L,2}$ | 6,022E-02 | -2,916E-03 | 1,234E-01 | 3,146E-02 | 1,278E-01 | -7,439E-02 | 3,301E-01 | 1,007E-01 |
| b_1 | ----- | ----- | ----- | ----- | 1,37 | 0,412 | 2,32 | 0,475 |
| b_2 | ----- | ----- | ----- | ----- | 1,24 | 0,464 | 2,02 | 0,388 |

CONCLUSÃO

Conclui-se que para a mistura de tartrazina e amaranço pode-se utilizar uma calibração linear baseada na extensão de Lei de Beer. Dos modelos avaliados conclui-se que o que melhor se ajustou aos dados experimentais utilizados é o de Langmuir-Freundlich Estendido com $q_{m,i}$ variável. Desta forma, é seguro do ponto de vista estatístico, dizer que, para o par tartrazina e amaranço, o equilíbrio de adsorção se comporta como um modelo de Langmuir-Freundlich.

AGRADECIMENTOS