

4

Execução e Metodologia Experimental

As experiências foram realizadas na seqüência da programação experimental, segundo um plano fatorial estatístico de 3 variáveis em 2 níveis, previamente definido. Os efluentes sintéticos foram preparados com adição de hidrazina, onde em amostras de água desmineralizadas de 1000 mL, era adicionado hidrazina concentrada e ativada, usada nos sistemas da usina, da ARCH chemistry com 64% em peso, para atingir concentrações de 10 e 100 ppm de hidrazina. Segundo cálculos, são necessários 19,8 e 198 µl de hidrazina à 64 % em peso para atingir as concentrações respectivas, porém na prática foram necessários cerca de 15,5 e 155 µl, para atingir 10 e 100 ppm, respectivamente. Após atingidas as concentrações desejadas, analisadas e confirmadas, as amostras eram colocadas em becker de 1500 ml e levado para o agitador magnético, onde se tirava amostra para medida de pH e temperatura. Após medidas dos parâmetros desejados, adiciona-se uma quantidade de peróxido de hidrogênio, pré calculado, estequiométricamente, são necessários 55 µl e 550 µl para destruir concentrações de hidrazina de 10 e 100 ppm respectivamente, no caso das experiências que se usou o peróxido da SUMATEX a 35% estabilizado, este também usado nos sistemas da usina, para experiências com catalizador de sulfato de cobre, pesava-se em balança eletrônica a quantidade de sulfato de cobre permitida, pela legislação CONAMA 20, que é 1g/m³. Para 0,001m³ de água pode-se usar no máximo 0,001g de cobre livre.

4.1

Programação experimental

4.1.1

Programa fatorial

Para o programa fatorial, escolheu-se como fatores principais, para análise:

1. A concentração inicial de hidrazina, a qual teve seus valores fixados em 10 ppm, como nível baixo e 100 ppm, como nível alto. Este fator considerou-se como (A).

2. O pH teve seu valor fixado em 7, como nível baixo e 9,5, como nível alto. Este fator considerou-se como (B).

3. Considerou-se utilização ou não de sulfato de cobre, onde o nível baixo admitiu-se a não utilização do sulfato de cobre e o nível alto a utilização do sulfato de cobre, em $[Cu^{2+}] = 1\text{ mg/L}$. Este fator considerou-se como (C).

Não se incluiu explicitamente como variável de controle a concentração de peróxido de hidrogênio ou excesso do mesmo na reação, por se saber a priori que a reação pode ocorrer adequadamente (com elevada conversão) sem necessidade de excesso desse oxidante.

Estas considerações dos fatores, são para base de cálculos do programa fatorial que analisa as contribuições de cada fator independente no processo e suas interações. Para analisar os resultados foi usado o programa fatorial 2^k do programa Statística. No caso específico deste trabalho foi utilizado o programa 2^3 fatorial. Este programa analisa 3 fatores simultaneamente, cada fator com 2 níveis no resultado. As combinações dos resultados são baseadas nos 8 resultados dos tratamentos executados nas experiências. Usa-se como notação os sinais de (+) para designar alto nível e (-) para baixo nível ou (1) para designar alto nível e (0) para baixo nível das variáveis. Codificou-se as experiências dos valores assumidos pelas variáveis em (L), (a), (b), (ab), (c), (ac), (bc) e (abc), de acordo com a matriz da tabela 7, a seguir.

Tabela 2 - Distribuição dos fatores

Experiências	A	B	C	Códigos	A	B	C
1	-	-	-	(l)	0	0	0
2	+	-	-	(a)	1	0	0
3	-	+	-	(b)	0	1	0
4	+	+	-	(ab)	1	1	0
5	-	-	+	(c)	0	0	1
6	+	-	+	(ac)	1	0	1
7	-	+	+	(bc)	0	1	1
8	+	+	+	(abc)	1	1	1

Diante das 8 combinações possíveis de tratamento no plano fatorial, existem 7 graus de liberdade, sendo 3 destes associados com os principais efeitos de A, B e C, os outros 4 graus associados com as interações de AB, AC e BC e com ABC. Considerando estimativas dos principais efeitos, primeiro considera-se estimado o principal efeito de A, quando B e C estão no nível baixo, $[a - (l)] / n$, simultaneamente o efeito de A, quando B está no nível alto e C no nível baixo, $[ab - b] / n$, o efeito de A, quando B está no nível baixo e C no nível alto, $[ac - c] / n$ e finalmente o efeito de A, quando ambos B e C estão no nível alto $[abc - bc] / n$. Deste modo a média dos efeitos de A é apenas a média das quatro, ou seja :

$$A = 1 / 4n [a - (l) + ab - b + ac - c + abc - bc], \quad [\text{eq.4.14}]$$

respectivamente usando o mesmo raciocínio para B tem-se :

$$B = 1 / 4n [b + ab + bc + abc - (l) - a - c - ac], \quad [\text{eq.4.15}]$$

Analogamente para C tem-se :

$$C = 1 / 4n [c + ac + bc + abc - (l) - a - b - ab], \quad [\text{eq.4.16}]$$

As interações dos efeitos de 2 fatores pode ser computado, pela média da interação de AB é a diferença entre a média dos efeitos de A para os dois níveis de B, por convenção, metade desta é chamada de interação AB simbolicamente, como na equação a seguir :

$$AB = [abc - bc + ab - b - ac + c - a + (l)] / 4n \quad [\text{eq.4.17}]$$

Analogamente para interação AC e BC, tem-se :

$$AC = [(l) - a + b - ab - c + ac - bc + abc] / 4n \quad [\text{eq.4.18}]$$

e

$$BC = [(l) + a - b - ab - c - ac + bc + abc] / 4n. \quad [\text{eq.4.19}]$$

A interação de ABC é definida como a média da diferença entre a interação de AB para os dois diferentes níveis de C :

$$ABC = [abc - bc - ac - + c - ab + b + a - (l)] / 4n. \quad [\text{eq.4.20}]$$

O programa Estatística analisa os fatores e suas interações, bem como, a participação e importância de cada fator, em termos estatísticos e gráficos.

4.1.2

Programa dos testes

Tabela 3 - Programas de testes

Exp	Concentração inicial hidrazina, N ₂ H ₄ (ppm)	Relação molar peróxido de hidrogênio e hidrazina H ₂ O ₂ /N ₂ H ₄	Concentração de Cobre
1	10	1/1	0
2	100	1/1	0
3	10	2/1	0
4	100	2/1	0
5	10	1/1	1g/m ³
6	100	1/1	1g/m ³
7	10	2/1	1g/m ³
8	100	2/1	1g/m ³

Esta programação foi elaborada a fim de se obter um número de experiências suficiente e de valores significativos, para serem utilizadas no programa fatorial em 2^k , que define o número de interações entre os fatores.