

5

Resultados dos testes realizados

Tabela 4 - Resultados dos experimentos

| Exp Ro | Exp Fat | [N ₂ H ₄] _i (mg/L) | pH _i | [Cu] aq (mg/L) | [N ₂ H ₄] em mg/L ao longo do tempo de reação | | | | | | |
|--------|---------|---|-----------------|-------------------|--|-----|------|------|-------|------|-------|
| | | | | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| | (L) | 10 | 7 | 0 | | | | | | | |
| | a | 100 | 7 | 0 | | | | | | | |
| | b | 10 | 9,5 | 0 | 10 | | | | | | 12 |
| | ab | 100 | 9,5 | 0 | 100 | | | | | | 120 |
| 10 | c | 10 | 7 | 1 | 9,8 | 10 | | 9,8 | | | 9,8 |
| 8 | ac | 100 | 7 | 1 | 96 | 98 | | 97 | | | 98 |
| 3 | bc | 10 | 9,5 | 1 | 9,4 | 1,2 | 0,96 | 0,92 | 0,62 | 0,58 | 0,31 |
| 2 | abc | 100 | 9,5 | 1 | 94 | 2,8 | 1,4 | 0,45 | 0,015 | | 0,002 |
| | | | | | | | | | | | |
| Exp Ro | Exp Fat | [N ₂ H ₄] _i (mg/L) | pH _i | [Cu] aq (mg/L) | pH ao longo do tempo de reação | | | | | | |
| | | | | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| | (L) | 10 | 7 | 0 | | | | | | | |
| | a | 100 | 7 | 0 | | | | | | | |
| | b | 10 | 9,5 | 0 | | | | | | | |
| | ab | 100 | 9,5 | 0 | | | | | | | |
| 10 | c | 10 | 7 | 1 | 7,1 | 6,2 | | 5,8 | | | 5,2 |
| 8 | ac | 100 | 7 | 1 | 6,9 | 6,5 | | 5,4 | | | 5,1 |
| 3 | bc | 10 | 9,5 | 1 | 9,1 | 7,2 | 7 | 6,2 | 5,9 | 6 | 5,1 |
| 2 | abc | 100 | 9,5 | 1 | 9,4 | 6,2 | 5,8 | 5,7 | 5,8 | | 5,5 |

Com os resultados das experiências, foram medidas as velocidades iniciais de oxidação de cada uma das experiências, que gerou uma variável resposta, para ser utilizada na análise fatorial.

As velocidades iniciais apresentadas na coluna 5D da tabela 10 página 48, foram calculadas usando-se a redução da concentração de hidrazina em função do tempo nos instantes iniciais da reação de acordo com :

$$-(d [N_2H_4]/ dt)_{t=0} = ([N_2H_4]_0 - [N_2H_4]_t) / (t-0) \quad [eq.5.21]$$

onde

t= 5 minutos para reações rápidas

e

t=30 minutos pra reações muito lentas

5.1

Gráficos das experiências

5.1.1.

Experiências a pH 9,5, com e sem o uso de catalisador

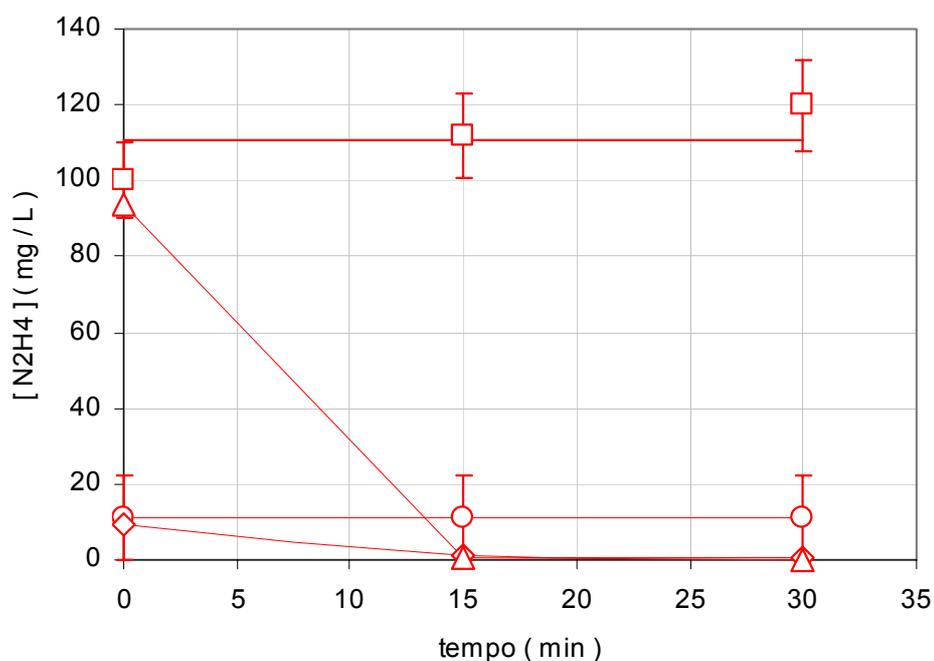


Figura 10 - Decomposição de hidrazina ao longo do tempo a pH 9,5

Legenda :

□ média da concentração de hidrazina inicial de 100 mg/L e final sem adição de catalisador Cu^{2+}

△ concentração de hidrazina inicial de 100 mg/L, com uso de catalisador Cu^{2+}

◇ concentração inicial de hidrazina de 10 mg/L, com uso de catalisador Cu^{2+}

○ Média da concentração inicial de 10 mg/L e final sem adição de catalisador Cu^{2+}

Gráfico gerado a partir da tabela 9 página 44, com todos resultados obtidos com pH 9,5.

5.1.2

Experiências a pH 7 com e sem o uso de catalisador.

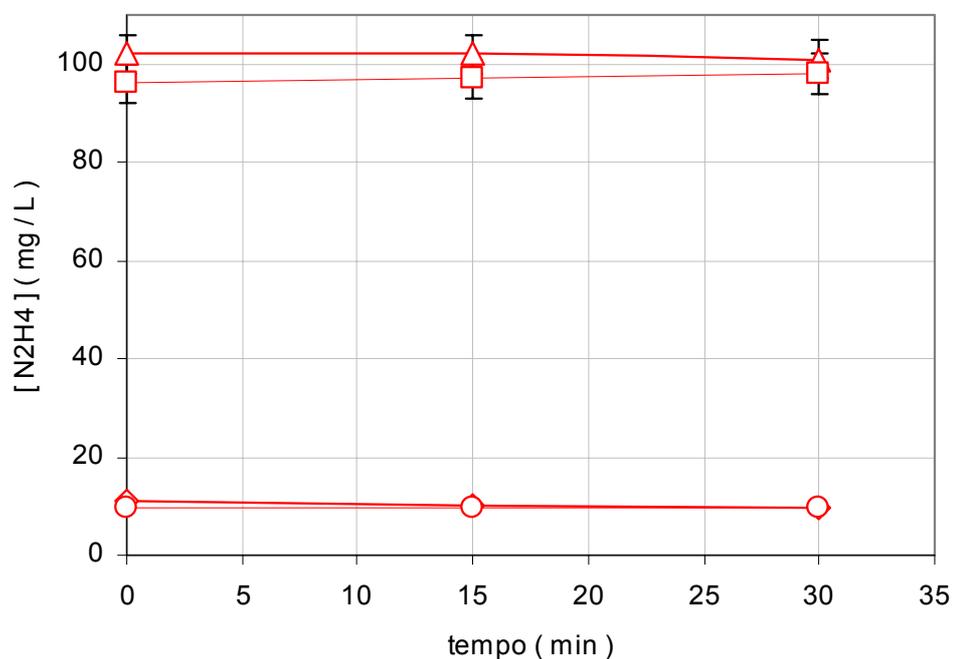


Figura 11 - Decomposição da hidrazina em pH 7 ao longo do tempo.

Legenda :

◇ Concentração inicial de hidrazina de 10 mg /L, com adição de catalisador

Cu^{2+}

○ Concentração inicial de hidrazina de 10 mg/L sem adição de catalisador

Cu^{2+} .

□ Media da concentração inicial e final de hidrazina de 100 mg/L, em função do tempo sem adição de catalisador Cu^{2+} .

△ Concentração de hidrazina inicial de 100 mg/L, com adição de catalisador

Cu^{2+}

Gráfico gerado a partir da tabela 9 página 44, com todos resultados obtidos com pH 7.

5.1.3

Observações sobre os gráficos de decomposição de hidrazina em função do tempo

Apesar de algumas curvas cinéticas terem reportado $[N_2H_4]_{final} > [N_2H_4]_t$, as mesmas foram representadas graficamente como retas horizontais no valor médio das medidas de $[N_2H_4]_t$. Certamente isso foi devido ao erro experimental de maneira geral, o que inclui análises e diluição das amostras, que em algumas vezes foram de até 100 vezes.

Reportados diante resultados obtidos nos gráficos das figuras 10 e 11, das páginas 45 e 46 respectivamente.

5.2

Análise estatística dos resultados

Após realização dos experimentos, seguindo o planejamento fatorial, os resultados obtidos devem ser interpretados seguindo critérios estatísticos. Para verificar se um fator ou interações são significativos, é necessário a realização da análise de variância de cada efeito e suas interações.

Na matriz da análise fatorial apresentada na Tabela 9 são apresentados: nas colunas A, B e C, os respectivos níveis das variáveis de controle $[N_2H_4]_i$; pH e; [Cu]. A coluna D apresenta os resultados em termos da velocidade inicial de oxidação.

As linhas representam os códigos para cálculos de interações entre os fatores. A linha 1, assume os valores mínimos de todos os fatores principais (a), (b) e (c). A linha 8 representa os fatores nos níveis mais alto, como sendo a interação de (abc), as demais linhas entre 2 e 7, são atribuídas aos fatores independentes (a), (b) e (c) e suas interações (ab), (ac) e (bc)

Tabela 5 – Arranjo dos dados para calculo do fatorial (estatística 2000)

| NUMERIC VALUES | Design: 2**(4-1) design (ronald.sta) | | | | |
|-------------------|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 REPLICAT | 2 A | 3 B | 4 C | 5 D |
| 1 | 1 | 10,0000 | 7,000000 | 0,000000 | ,07000 |
| 2 | 1 | 100,0000 | 7,000000 | 0,000000 | ,07000 |
| 3 | 1 | 10,0000 | 9,500000 | 0,000000 | 0,000000 |
| 4 | 1 | 100,0000 | 9,500000 | 0,000000 | 0,000000 |
| 5 | 1 | 10,0000 | 7,000000 | 1,000000 | 0,000000 |
| 6 | 1 | 100,0000 | 7,000000 | 1,000000 | 0,000000 |
| 7 | 1 | 10,0000 | 9,500000 | 1,000000 | 1,64000 |
| 8 | 1 | 100,0000 | 9,500000 | 1,000000 | 18,24000 |
| 9 | | | | | |
| 10 | | | | | |
| 11 | | | | | |
| 12 | | | | | |
| 13 | 2 | 10,0000 | 7,000000 | 1,000000 | ,30000 |
| 14 | 2 | 100,0000 | 7,000000 | 1,000000 | 0,000000 |
| 15 | 2 | 10,0000 | 9,500000 | 1,000000 | 1,38000 |
| 16 | | | | | |

A análise de variâncias (ANOVA), descreve o comportamento dos fatores, e permite avaliar a contribuição de cada fator e suas interações, considerando o erro avaliado pelas replicatas.

Uma maneira de verificar o valor significativo dos fatores, é analisando o valor da distribuição de F (tabela 10). O estudo da distribuição de F é feito na análise da variância dada pela tabela ANOVA. O valor de F é dado pela razão de duas variâncias amostrais ($F = S_{A2} / S_{B2}$). Quando comparado o valor de F calculado com o valor de F tabelado, da distribuição, pode-se dizer se o efeito dos fatores ou das interações são significativos. Se o valor do F calculado for maior que o valor do F tabelado, pode-se dizer que este fator ou interação é significativo. O F tabelado é obtido pela intersecção do número de graus de liberdade do fator com o número do grau de liberdade do erro.

Tabela 6 - Cálculos de contribuição dos fatores

| Continue... | | | | | |
|--|----------|----|----------|----------|---------|
| 3 factors at two levels; MS Residual=,0262667 DV: D | | | | | |
| Factor | SS | df | MS | F | p |
| (1)A | 42,2918 | 1 | 42,29175 | 1610,092 | ,000034 |
| (2)B | 58,2602 | 1 | 58,26025 | 2218,030 | ,000021 |
| (3)C | 60,0704 | 1 | 60,07040 | 2286,944 | ,000020 |
| 1 by 2 | 43,8361 | 1 | 43,83606 | 1668,886 | ,000032 |
| 1 by 3 | 42,2918 | 1 | 42,29175 | 1610,092 | ,000034 |
| 2 by 3 | 59,9489 | 1 | 59,94886 | 2282,317 | ,000020 |
| 1*2*3 | 43,8361 | 1 | 43,83606 | 1668,886 | ,000032 |
| Error | ,0788 | 3 | ,02627 | | |
| Total SS | 294,5832 | 10 | | | |

Pode-se observar que os três fatores e suas interações são bastante significativos. Para um erro estimado de 0,01, onde pela tabela de conversão de F, com grau de liberdade igual a 1 temos um F padrão de 4052.

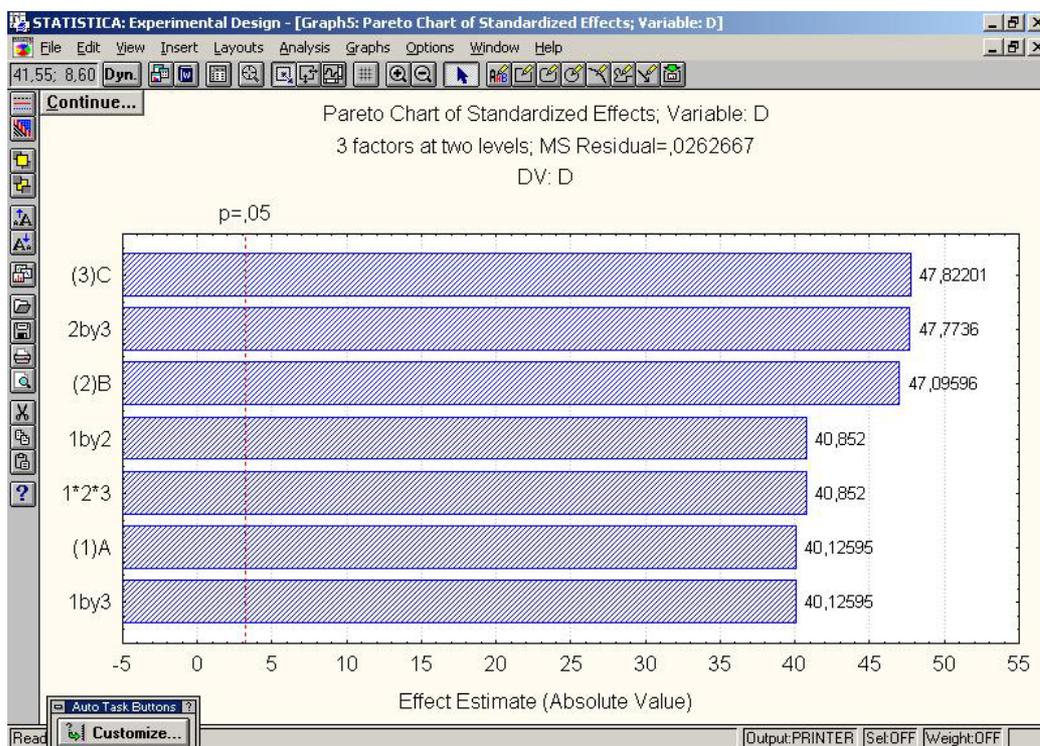


Figura 12 - Gráfico de Pareto

O gráfico de Pareto, mostra que todos os parâmetros são significativos, e de ordem positiva e que o erro avaliado é baixo, em relação às replicas das experiências. Observa-se no gráfico que o principal fator que afeta a reação é o (C), utilização ou não de sulfato de cobre. O fator (B), o pH afeta positivamente a reação, tendo sua interferência direta acontecendo só para valores de pH 9,5. O fator (A) concentração inicial da hidrazina, apresenta-se como significativo, o que no primeiro momento poderia contradizer as evidências propostas por Wellman e confirmadas por Lim e Zhong, de que a $[N_2H_4]$ não afeta diretamente a velocidade de reação. Para um erro estimado de 0,05, onde pela tabela de conversão de F, com grau de liberdade igual a 1 temos um F padrão de 161.4.

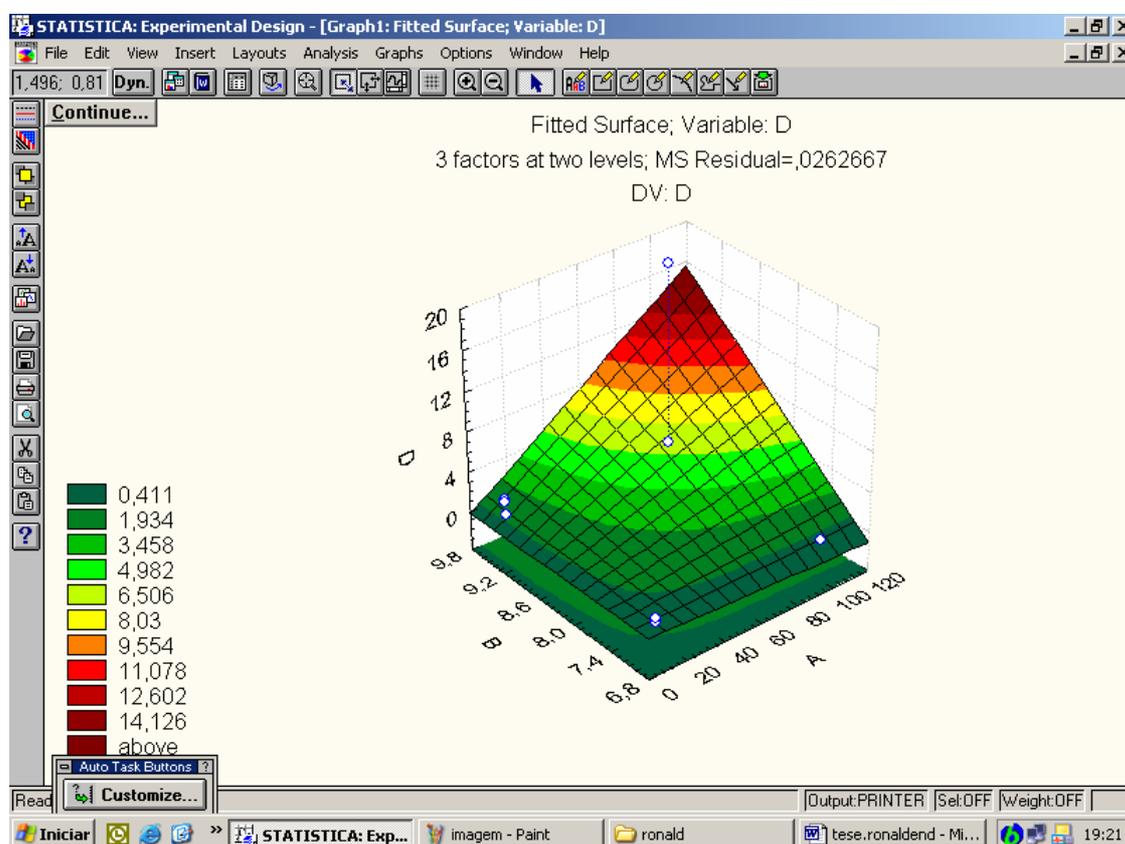


Figura 13 - Gráfico 3D

O gráfico da Figura 14, ilustra a dependência da velocidade inicial de oxidação (eixo D) com a $[N_2H_4]_i$ (eixo A) e o pH (eixo B) em duas superfícies correspondentes a $[Cu]$. Observa-se que a melhor condição para efetuar a reação, ocorre em presença de catalisador e pH 9,5.