

ISSN 1518-0352

Revista Ciências Exatas e Naturais

Volume 18 - Número 2

Julho/Dezembro 2016

Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO
Rua Simeão Camargo Varela de Sá,3
85040-080 - Guarapuava,Paraná
Brasil

Revista Ciências Exatas e Naturais

Publicação do
Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia - UNICENTRO Campus
CEDETEG

Rua Simeão Camargo Varela de Sá, 3
85040-080 - Guarapuava, Paraná
Brasil
Fone: (42)3629-8116
Fax: (42)3629-8100
E-mail: recen.unicentro@gmail.com

FICHA CATALOGRÁFICA (Catalogação na publicação - Biblioteca da UNICENTRO)

Revista Ciências Exatas e Naturais/Setor de
Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Estadual do Centro-Oeste
-PR.-v.1,n.1 (1999) - Guarapuava: UNICENTRO, 2016-

Semestral

Até o n.1: Revista de Ciências Exatas e Naturais.
ISSN 1518-0352
1. Universidade Estadual do Centro-Oeste.
Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia.

**Indexada no Latindex, Sumários.org e PKP Harvester
e-ISSN 2175-5620**

Nota: O conteúdo dos artigos desta revista é de exclusiva responsabilidade dos autores, não refletindo, necessariamente, a opinião dos editores.

Revista Ciências Exatas e Naturais

Reitor

Aldo Nelson Bona

Vice-Reitor

Osmar Ambrósio de Souza

Diretora da Editora UNICENTRO

Denise Gabriel Witzel

Diretora do Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia

Karina Worm Beckmann

Publicação aprovada pelo Conselho Editorial da UNICENTRO

Revista Ciências Exatas e Naturais

Editores

Eduardo Vicentini
Gisane Aparecida Michelin
Karina Czaikoski

Márcio André Martins
Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Sandro Rodrigues

Comissão Editorial

Adriane Beatriz de Souza Serapião
Adressa Galli
Antonio José da Costa Filho
Bogdan Demczuk Júnior
David Lira Ninez
Fábio Luiz Malquiádes
Giuliano Gadioli La Guardia
Inali Wisniewski Soares
Jesuí Vergílio Visentainer
Karine Feverzani Magnano
Lucimar Maria Fossatti
Luiz Fernando Cótica

Márcio André Martins
Marcio Augusto Villela Pinto
Marcos Eduardo Valle
Marcos Lúcio Corazza
Mauro de Paula Moreira
Mauro Henrique Mulati
Michele Cristiane Mesomo
Oleg Katchatourian
Ricardo Coêlho Silva
Romildo Martins Sampaio
Sílvia Amélia Bim
Valtencir Zucolotto

Edição

Editora UNICENTRO

Impressão

Gráfica da UNICENTRO

Revisão da Língua Portuguesa

Dalila Oliva de Lima Oliveira

Capa

Fernanda Pacheco de Moraes

Diagramação

Thiago Kfourir De Angelis

Editorial

O décimo oitavo volume – número 2 da Revista Ciências Exatas e Naturais (RECEN), último volume de 2016, traz 8 artigos que abordam temáticas contemporâneas em Ciências Exatas e Tecnologia, assim como são exploradas correlações com outras áreas do conhecimento. Estes trabalhos foram analisados por especialista, pareceristas *ad hoc*.

No artigo *Partial substitution of wheat flour with taro (Colocasia esculenta) flour on cookie quality* os autores Taize Anne Alflen, Ernesto Quast, Larissa Canhadas Bertan e Eduarda Molardi Bainy apresentam uma proposta de substituição parcial da farinha de trigo por farinha de taro visando benefícios nutricionais.

Os autores Larissa Oliveira Berbel, Edson Perez Guerra, Guilherme José Turcatel, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, Tiago Sawczen, Everson do Prado Banczek, no segundo artigo, *Estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de óleo de girassol de genótipos convencional e alto oleico*, parte da problemática – os óleos e seus produtos derivados são susceptíveis a oxidação. Neste encaixo, investigam a estabilidade oxidativa e caracterização do biodiesel obtido a partir de óleo de girassol com diferentes graus de insaturação.

No contexto socioambiental, sobre a utilização de biopolímeros, o terceiro trabalho intitulado *Estudo das propriedades mecânicas de filmes de proteína de soro de leite modificados com óleo de coco*, de autoria de Gabriel Augusto Ampessan e Danilo Giarola, avalia as propriedades mecânica e óptica de filme proteico para utilização como embalagens alimentícias.

Em *Modelos de regressão marginais copula gaussianos numa análise com pacientes submetidos a tratamento cirúrgico por fraturas na coluna toracolombar*, Ricardo Rasmussen Petterle, André Luis Sebben e Javier Soler Graells avaliam casos de pacientes submetidos a tratamento cirúrgico por fraturas da coluna na região toracolombar. Foram testados oito modelos matemáticos compostos pela combinação entre duas distribuições marginais com quatro estruturas da matriz de correlação. Os resultados apontam que a distribuição marginal gama com estrutura da matriz de correlação mostrou-se mais adequada aos dados analisados.

O estudo apresentado em *Aplicação do reagente de Fenton como técnica avançada para o tratamento de água*, quinto artigo, analisou a eficiência do reagente de Fenton no tratamento de solução aquosa. Os autores Mauro de Paula Moreira e Marcos Vinicius de Oliveira Moreira comprovam que o reagente de Fenton pode ser usado como coagulante e oxidante no tratamento de água, sendo necessário tratamento em ciclo completo para adequação dos parâmetros aos critérios exigidos pelo Ministério da Saúde.

No sexto texto deste volume, *Influência do controle de vibrações em um pórtico simples usando um amortecedor de massa ativa (AMD)*, os autores Danielli Duó e Jorge Luis Palacios Felix trazem um estudo, com simulação numérica, sobre a interação dinâmica entre a resposta de uma estrutura apórticada e um amortecedor de massa ativa (AMD).

Silvio José Prado, no sétimo artigo, *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas em pontos quânticos duplos*, desenvolve um estudo teórico sobre a estrutura eletrônica e as propriedades ópticas em pontos quânticos duplos de CdTe. Constatou que à medida que a distância entre os pontos quânticos aumenta, os níveis de energia das bandas de condução e de valência se degeneram.

E, por fim, *Análise Estatística da consequência de cenários hipotéticos de acidentes com vazamento do gás cloro obtidos por simulação utilizando o software ALOHA*, Toni Jefferson Lopes, Nara Lúcia dos Santos, Afonso Henrique da Siva Júnior e Adriano da Silva Correio realizaram um estudo sobre o comportamento do gás cloro, durante um vazamento acidental,

utilizando o *software* ALOHA, para a modelagem da dispersão atmosférica da nuvem durante o vazamento, o qual foi analisado estatisticamente a fim de se obter as variáveis de maior influência.

Que a leitura seja proveitosa e que incentive futuras pesquisas e submissões a este veículo!

Márcio André Martins
Editor da Revista

Sumário

| | |
|--|------------|
| Partial Substitution of Wheat Flour with Taro (<i>Colocasia esculenta</i>) Flour on Cookie Quality | 202 |
| <i>Taize Anne Alflen</i> | |
| <i>Ernesto Quast</i> | |
| <i>Larissa Canhadas Bertran</i> | |
| <i>Eduarda Molardi Bainy</i> | |
| Estabilidade Oxidativa do Biodiesel Metílico de Óleo de Girassol de Genótipos Convencional e Alto Oleico | 214 |
| <i>Larissa Oliveira Berbel</i> | |
| <i>Edson Perez Guerra</i> | |
| <i>Guilherme José Turcatel</i> | |
| <i>Paulo Rogério Pinto Rodrigues</i> | |
| Estudo das Propriedades Mecânicas de filmes de Proteína de Soro de Leite Modificados com Óleo de Coco | 232 |
| <i>Gabriel Augusto Ampessan</i> | |
| <i>Danilo Antonio Giarola</i> | |
| Modelos de Regressão Marginais Copula Gaussianos numa Análise com Pacientes Submetidos a Tratamento Cirúrgico por Fraturas na Coluna Toracolombar | 244 |
| <i>Ricardo Rasmussen Petterle</i> | |
| <i>André Luis Sebben</i> | |
| <i>Javier Soler Graells</i> | |
| Aplicação do Reagente Fenton como Técnica Avançada para o Tratamento de Água | 256 |
| <i>Marcos Vinicius de Oliveira Moreira</i> | |
| <i>Mauro de Paula Moreira</i> | |
| Influência do Controle de Vibrações em um Pórtico Simples Usando um Amortecedor de Massa Ativa | 270 |
| <i>Danielli Duó</i> | |
| <i>Jorge Luis Palacios Felix</i> | |
| Estudo das Propriedades Eletrônicas e Ópticas em Pontos Quânticos Duplos | 282 |
| <i>Silvio José Prado</i> | |
| Análise estatística de consequência de cenários hipotéticos de acidentes com vazamento do gás cloro obtidos por simulação utilizando o <i>software</i> ALOHA® | 296 |
| <i>Toni Jeffersn Lopes</i> | |
| <i>Nara Lúcia dos Santos</i> | |
| <i>Afonso Henrique da Silva Júnior</i> | |
| <i>Adriano da Silva Correio</i> | |

Partial substitution of wheat flour with taro (*Colocasia esculenta*) flour on cookie quality

Substituição parcial de farinha de trigo por farinha de taro (*Colocasia esculenta*) na qualidade de biscoito tipo cookie

Taize Anne Alflen

Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS, Laranjeiras do Sul, PR
taize_anne@hotmail.com

Ernesto Quast

Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS, Laranjeiras do Sul, PR
ernesto.quast@uffs.edu.br

Larissa Canhadas Bertan

Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS, Laranjeiras do Sul, PR
larissa.bertan@uffs.edu.br

Eduarda Molardi Bainy

Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS, Laranjeiras do Sul, PR
eduarda.bainy@uffs.edu.br

Abstract: The objective of the present study was to evaluate the effects of partial substitution of wheat flour (WF) with taro (*Colocasia esculenta*) flour (TF) on the physical, nutritional and sensorial properties of cookie. WF was substituted with TF at increasing levels (0% [control], 10%, 20% and 30%) in the cookie formulation. Thickness increase (%) was lower for cookies made with TF. Baking yield and spread ratio varied from 84.4 to 87.5% and 9.3 and 9.8% respectively. The substitution of WF with TF increased the dark color (lower L* value) of cookies. In addition, cookies made with 20% and 30% TF had the highest a* (red), b* (yellow), C* (color intensity) and oh* values. Sensory analysis indicated that there were no significant differences in the sensory attributes among the control and TF cookies, except for texture. In addition, cookies made with 30% TF had higher ash and fiber contents than the control. In conclusion, this study has shown that it was possible to replace up to 30% of WF with TF in cookie production.

Key words: taro flour; physical properties; proximate composition; sensory analysis.

Resumo: O objetivo do presente trabalho foi avaliar os efeitos da substituição parcial de farinha de trigo (WF) por farinha de taro (*Colocasia esculenta*) (TF) nas propriedades físicas, nutricionais e sensoriais de biscoito tipo cookie. WF foi substituída por TF nas concentrações de 0% (controle), 10%, 20% e 30% na formulação de biscoito. O aumento de espessura (%) foi menor para biscoitos com TF. O rendimento no assamento e o fator de expansão variaram de 84,4 a 87,5% e 9,3 e 9,8%, respectivamente. A substituição de

WF por TF aumentou a cor escura (valor de L^* mais baixo) dos biscoitos. Além disso, os biscoitos elaborados com 20% e 30% de TF tiveram os maiores valores de a^* (vermelho), b^* (amarelo), C^* (intensidade da cor) e oh^* . A análise sensorial indicou que não houveram diferenças significativas nos atributos sensoriais entre o controle e os biscoitos com TF, exceto para textura. Adicionalmente, os biscoitos feitos com 30% de TF tiveram maior teor de fibras e cinzas do que o controle. Em conclusão, o presente estudo mostrou que foi possível substituir em até 30% da WF por TF na produção de biscoito tipo cookie.

Palavras-chave: farinha de taro; propriedades físicas; composição centesimal; análise sensorial.

1 Introduction

Taro (*Colocasia esculenta*) is also popularly known as yam in Brazil [1]. Taro's rhizomes have high nutritional and energetic values (96 kcal/100 g), with high starch (18,2%) and low lipid contents (0.2%) [2]. It is rich in vitamin B-complex and minerals (1,1%), such as potassium, phosphorus and calcium [1, 2, 3].

According to the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), between 1993 and 2013, the leading producer of taro was Africa with 75.2% of world production, followed by Asia (20.8%), Oceania (3.8%) and the Americas (0.3%) [4]. Nigeria accounted for 40% of world production with 3.4 million t year⁻¹ and other top producers were China, Ghana and Cameroon [4]. In Brazil, taro is an uncommon crop, cultivated by small farmers and mainly used for subsistence [5]. Despite the low economic importance and relatively small-cultivated area, it can be found in several Brazilian states.

Taro played an important role in food security [6], because it is used as a subsistence crop in Brazil and other developing countries. In some cases, this species provides the main source of starch in meals; however, it is also prepared in the form of sweet and snack products in different countries [7, 8, 9]. Additionally, the rhizomes can be processed into flour, which has high carbohydrate content, especially starch [10, 11, 12].

It was previously reported that taro flour can be used as a partial substitute for wheat flour in bakery products decreasing the production costs and enhancing the nutritional value of food products [10, 12, 13, 14]. Besides this, the commercial utilization of taro could be an alternative to decrease the dependency of imported wheat by developing countries [14, 15].

Despite the taro cultivation potential, nutritional value and the diversity of products that can be prepared from taro, there is still little research [15, 16, 17, 18] available on the use of taro flour as an ingredient to substitute wheat flour in baked products, such as bread and biscuits. The objective of this work was to study the influence of partial substitution of wheat flour with taro (*Colocasia esculenta*) flour on the physical, nutritional and sensorial properties of cookies.

2 Material and Methods

2.1 Material

Taro (*Colocasia esculenta*) rhizomes and ingredients were purchased from a local market in Laranjeiras do Sul in the state of Paraná. Ingredients for cookie preparation were wheat

flour (WF) (Anaconda, Curitiba, Brazil), baking powder, vegetable shortening, sugar and salt. All the chemicals used were of analytical grade.

2.2 Taro flour production

The taro rhizomes were processed into flour, as described previously [13] with some modifications. The rhizomes were washed in tap water and sanitized with a 50 ppm sodium hypochlorite solution for 15 min. They were manually peeled and sliced into approximately 2 cm thick round pieces, which were cooked in boiling water for 5 min to promote starch gelatinization and rhizome's softening. Next, they were cooled to room temperature and cut into slices of 0.5 cm thick. The slices were dried in a forced-air drier (mod. 102-SL, Solab, Piracicaba-SP, Brazil) at 60°C for 21 h. The dried slices were milled using a knife mill (Wyllie mod. Start FT-50, Fortinox, Piracicaba-SP, Brazil) into flour with granules size that passed through a 30-mesh sieve to obtain flour of uniform size. The taro flour (TF) was stored in polypropylene bags and placed into an airtight container in a dry place until further use. The percent yield of TF was determined by dividing the final weight of flour with the initial weight of rhizomes [19].

2.3 Production of cookies

Cookies were produced according to formulation described by Fasolin et al. [20] with some modifications. Wheat flour (WF) was substituted with different levels of taro flour (TF): 0% – control, 10%, 20% and 30%. The control (0% TF) consisted of 58% WF, 1.44% baking powder, 0.58% salt, 17% sugar, 23% vegetable shortening, and 33 (± 2) mL distilled water.

Vegetable shortening, sugar, salt and baking powder were mixed manually for 3 min; afterward, part of the distilled water was added (quantitatively) and mixed for 2 min. The flours were then added and mixed for 2 min. The mixture was kneaded and the remaining water was added quantitatively until it became a dough. Lastly, the dough was divided into small portions and rolled using an automatic sheeter (mod. MF-05, G.Paniz, Caxias do Sul-RS, Brazil). The dough was rolled to a thickness of 5 mm and cut into cookies of 6 cm diameter, using a circular cutter. The cookies were baked in a preheated conventional oven (mod. 52Sx, Electrolux, Curitiba-PR, Brazil) at 205°C for 13 to 15 min. They were allowed to cool at room temperature. Each formulation was produced in triplicate and the presented results are the average of three trials. Sensory analysis was performed approximately 24 h after baking.

2.4 Physical properties of cookies

Baking yield was determined by dividing the baked cookie weight with the raw cookie weight. Diameter (D) and thickness (T) before and after baking were measured using a digital caliper. The diameter increase (%) was calculated using Equation 1

$$\text{Diameter increase (\%)} = (FinalD - InitialD) / (InitialD) \times 100 \quad (1)$$

Final D was the cookie diameter after baking and initial D was the raw cookie diameter before placing in the oven. Similarly, thickness increase (%) was determined using the thickness values before and after baking. Spread ratio was calculated from the ratio of spread (diameter) to thickness [21] for the baked cookies. Ten cookies of each formulation in triplicate were randomly chosen for the measurement of physical properties, totaling 30 cookies.

2.5 Color measurement

The color of the baked cookies was measured by L^* , a^* , b^* , C^* and h^* , using a colorimeter (Chroma Meter CR-400/410, Konica Minolta Optics Inc., Japan) calibrated with a white ceramic plate. The measurements were performed with C illuminant at observer angle 2° . In this color system, L^* represents lightness ($L^* = 0$ is black and $L^* = 100$ is white) and a^* and b^* are the color coordinates representing chromaticity: $+a^*$ is red and $-a^*$ is green; $+b^*$ is yellow and $-b^*$ is blue [22]. The parameters chroma ($C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$) and hue angle ($h^* = \arctan(b^*/a^*)$) were automatically calculated by the colorimeter. Chroma (C^*) is expressed as the intensity of the color. Hue angle (h^*) is the observable color and is expressed in degrees: 0° would be red, 90° would be yellow, 180° would be green and 270° would be blue. Color measurements were performed on the top surface of ten baked cookies per treatment randomly chosen from triplicate batches.

2.6 Sensory evaluation

The sensory test was approved by the Human Research Ethics Committee (CEPSH) / UFFS with the process number CAAE: 31897114.4.0000.5564. The panelists were recruited from the University students, staff, and faculty. Cookies formulated with 0%, 10%, 20% and 30% TF were evaluated with three-digit random numbers and were randomly presented to panelists. The samples were presented to 60 untrained panelists (32 women and 28 men), over 18 years old, who were instructed to evaluate each cookie sample, using the 9-point hedonic scale (1 = “dislike extremely”, 9 = “like extremely”) for the following attributes: appearance, aroma, flavor, texture, and overall liking. The panelists also recorded their purchase intention, using the 5-point scale (1 = “definitely would not buy”, 5 = “definitely would buy”).

2.7 Proximate composition

The proximate composition was carried out for the taro flour and the baked cookies with 0% TF (control) and 30% TF. Moisture (air oven method), ash (incineration method), lipids (Soxhlet) contents were determined by approved methods [23]. Crude fiber and protein were analyzed according to n. 044/IV [24] and Kjeldahl method (%N x 6.25) [25], respectively. Total carbohydrates were determined by difference. Results were expressed as g/100 g of sample in wet basis. All analyses were performed in triplicate.

2.8 Water activity

Water activity (a_w) was measured for the taro flour and the baked cookies with 0% TF (control) and 30% TF. Water activity was measured at 25°C using a water activity meter (mod. LabMaster, Novasina, Switzerland) with direct readings. All determinations were performed in triplicate.

2.9 Statistical analysis

Analysis of variance (ANOVA) was used to determine significant difference ($p < 0.05$) among formulations. Post hoc analysis was performed using Tukey's test. Differences were considered to be significant when $p < 0.05$. Data was expressed as mean \pm standard error of means. Data was analyzed using the Statistica for Windows (Statsoft Inc., Tulsa, USA).

3 Results and Discussion

3.1 Taro flour production

The percent yield of taro flour was $9.0 \pm 0.6\%$. A previous study [7] obtained a higher yield (17%) for taro flour production. The lower yield obtained in this study was probably due to the steps of selection and peeling, which had the greatest loss ($28.8 \pm 9.1\%$), due to the removal of undesirable parts and the manual peeling. The yield also depends on the flour moisture content. Taro flour obtained in the present study had low moisture content (7.45 ± 0.07 g/100 g of sample). Water activity (aw) was (0.41 ± 0.01) which is below the minimum aw (0.6) range at which microorganisms can grow.

The proximate composition (g/100 g) of taro flour, in wet basis, was 0.56 ± 0.11 (Lipids), 10.25 ± 0.04 (Crude protein), 4.32 ± 0.01 (Ash), 4.94 ± 0.03 (Crude fiber), and 72.48 ± 1.62 (Total carbohydrates). Moisture, lipids and ash contents were similar to previous reported studies [26, 27]. Other studies [7, 27, 28, 29] obtained lower protein contents, ranging from 3 % to 8 %. It is known that taro composition depends on the variety [11, 26, 30]. Crude fiber and total carbohydrates were similar to the ones found for a variety grown in Africa [11].

3.2 Physical properties

Baking yield, thickness increase, diameter increase and spread ratio of cookies with 0% (control), 10%, 20% and 30% taro flour, are shown in Table 1.

Table 1. Physical properties of cookies.

| % Substitution of WF with TF | Baking yield (%) | Thickness increase (%) | Diameter increase (%) | Spread ratio (D/T) |
|------------------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|--------------------|
| 0% (control) | 87.5 ± 0.9^a | 25.6 ± 1.2^a | 6.2 ± 0.3^a | 9.3 ± 0.1^c |
| 10% | 87.4 ± 0.6^a | 23.7 ± 1.0^{ab} | 6.4 ± 0.3^a | 9.6 ± 0.1^{ab} |
| 20% | 84.4 ± 0.5^b | 19.8 ± 1.4^{bc} | 6.5 ± 0.3^a | 9.5 ± 0.1^{bc} |
| 30% | 86.2 ± 0.5^{ab} | 16.7 ± 0.9^c | 6.9 ± 0.3^a | 9.8 ± 0.1^a |

Values are mean \pm standard error of means of three determinations (n = 3). Different letters in the same column indicate significant difference by Tukey's test ($p < 0.05$). TF (Taro flour); WF (Wheat flour).

Baking yield varied from 84.4% to 87.5%. 0% (control) and 30% TF cookies was not significantly different for this physical property. A previous study showed that cookies made with higher banana flour content had lower baking yield [20]. The authors [20] concluded that banana flour decreased the water retention capacity. Therefore, our results indicate that the taro flour did not affect the water retention capacity of the cookie dough. Taro flour is known for increasing water absorption for wheat-taro bread dough [10]. The thickness

increase (%) was lower for the 30% TF cookies. These results are in agreement with wheat-taro composite breads [17]. They found that the thickness decreased with increasing ratios of TF in the bread. Gluten content is responsible for the expansion (thickness increase) and dough formation. A previous work reported that a gluten matrix was not formed when gluten was replaced by soy protein isolate at certain levels [31]. Similarly, thickness increase was lower for cookies made with higher levels of green banana flour [20]. This thickness decrease was caused by the lack of gluten in the banana flour, which interfered with the formation of the gluten network. As taro flour has no gluten, the formation of the gluten network was impaired and consequently the final thickness was reduced significantly. On the other hand, the diameter increase (%) was not significantly different among formulations.

The spread ratio varied from 9.3 and 9.8. 30% TF cookie had a higher spread ratio than the control. This was due to its lower thickness increase. A similar value of spread ratio (9.1) for biscuit made with 30% roasted bran was found [21]. They reported that biscuits that had the lowest spread ratio were also thicker, which is in agreement with our results. Additionally, a previous research reported that spread ratio of cookies decreased with increasing levels of water chestnut flour [32].

3.3 Color measurements

Table 2 shows the color measurements for the baked cookies. The development of color during baking is due to the Maillard reaction in which a chemical reaction between reducing sugars and amino acids forms a brown color, called melanoidins [33]. This reaction is related to the amount of sugar used in the formulation, the amino acids, and the baking temperature [33, 34, 35]. Color is a very important parameter for the initial acceptability of the baked product by the consumer [18].

Table 2. Color measurements of cookies.

| % Subst. of WF with TF | L* | a* | b* | C* | oh* |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0% (control) | 76.0 ± 1.5 ^a | 0.1 ± 0.7 ^c | 26.0 ± 1.2 ^b | 26.1 ± 0.4 ^b | 90.0 ± 0.5 ^a |
| 10% | 73.2 ± 0.6 ^b | 1.2 ± 0.3 ^b | 26.0 ± 0.6 ^b | 26.1 ± 0.2 ^b | 87.4 ± 0.2 ^b |
| 20% | 69.8 ± 1.3 ^c | 2.1 ± 0.8 ^a | 28.7 ± 2.1 ^a | 28.8 ± 0.7 ^a | 85.8 ± 0.4 ^c |
| 30% | 67.2 ± 0.9 ^d | 12.6 ± 0.5 ^a | 28.0 ± 1.0 ^a | 28.1 ± 0.3 ^a | 84.7 ± 0.3 ^c |

Values are mean ± standard error of means of ten determinations (n = 10). Different letters in the same column indicate significant difference by Tukey's test (p < 0.05). TF (Taro flour); WF (Wheat flour).

The cookies made with 20% and 30% TF were darker (lower L*). They were also redder (higher a* values) and more yellow (higher b* values) than 0% and 10% TF cookies. Consequently, 20% and 30% TF cookies had more intense colors (higher C* values) and had hue angles (oh*) closer to the red axis. TF has a darker color than the WF which is white. In addition, the degree of browning increased with drying during taro flour production [36]. Browning is a non-enzymatic reaction due to starch hydrolysis during cooking and drying, and free amino acids form the off-colors [36].

3.4 Sensory evaluation

Sensory evaluation of the cookies is shown in Table 3. TF had no effect on appearance, aroma, flavor and overall liking of cookies, with values closer to 7 "liked moderately" on the scale.

Table 3. Measurement of sensory evaluation and purchase intention of cookies.

| | % Substitution of WF with TF | | | |
|--------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| | 0% (control) | 10% | 20% | 30% |
| Appearance | 7.0 ± 0.2 ^a | 7.2 ± 0.2 ^a | 7.0 ± 0.2 ^a | 7.1 ± 0.2 ^a |
| Aroma | 6.9 ± 0.2 ^a | 6.9 ± 0.2 ^a | 6.6 ± 0.2 ^a | 6.8 ± 0.2 ^a |
| Flavor | 7.2 ± 0.2 ^a | 7.4 ± 0.2 ^a | 6.8 ± 0.2 ^a | 7.1 ± 0.2 ^a |
| Texture | 7.5 ± 0.2 ^a | 7.4 ± 0.2 ^a | 6.6 ± 0.2 ^b | 97.0 ± 0.2 ^{ab} |
| Overall liking | 7.1 ± 0.2 ^a | 7.2 ± 0.2 ^a | 6.6 ± 0.2 ^a | 6.9 ± 0.2 ^a |
| Purchase intention | 3.7 ± 0.1 ^a | 4.0 ± 0.1 ^a | 3.5 ± 0.1 ^a | 3.8 ± 0.1 ^a |

Values are mean ± standard error of means of sixty determinations (n = 60). Different letters in the same line indicate significant difference by Tukey's test ($p < 0.05$). TF (Taro flour); WF (Wheat flour).

Cookies had significant difference only in the texture attribute. The cookie made with 20% TF had a lower texture score than the control and 10% TF cookie. Products with score values higher than 5 are considered good quality products [19]. Regarding the purchase intention, the cookies presented values between 'probably would buy' and 'maybe would buy' / 'maybe would not buy'. Consequently, it is possible to replace up to 30% WF with TF with no significant differences in the sensory attributes.

A previous study [37] also found that biscuits with TF were acceptable. However, control biscuit (0% TF) had better appearance and flavor than biscuits made with 75% TF. It was also possible to produce good quality cookies with up to 50% substitution of WF with unripe banana flour [19].

3.5 Proximate composition and water activity of cookies

The proximate composition and water activity (aw) were carried out for the 0% (control) and 30% TF cookies, as shown in Table 4.

Table 4. Proximate composition in wet basis (g/100g of sample) and water activity (aw) of cookies.

| | % Substitution of WF with TF | |
|--------------------|------------------------------|--------------------------|
| | 0% (control) | 30% |
| Moisture | 2.9 ± 0.1 ^b | 3.6 ± 0.1 ^a |
| Lipids | 22.6 ± 0.4 ^a | 22.8 ± 0.1 ^a |
| Crude protein | 7.2 ± 0.1 ^a | 6.9 ± 0.1 ^b |
| Ash | 1.5 ± 0.1 ^b | 2.3 ± 0.1 ^a |
| Crude fiber | 1.0 ± 0.1 ^b | 1.86 ± 0.1 ^a |
| Total carbohydrate | 64.7 ± 4.0 ^a | 62.6 ± 3.9 ^b |
| aw | 0.32 ± 0.01 ^a | 0.31 ± 0.01 ^b |

Values are mean ± standard error of means of three determinations (n = 3). Different letters in the same line indicate significant difference by Tukey's test ($p < 0.05$). TF (Taro flour); WF (Wheat flour).

Cookies made with 30% TF had higher moisture content. It is known that taro flour has fibers with high hygroscopicity which promotes high water retention [38, 39]. The protein content decreased with the replacement of WF by TF. Similarly, a previous study [40] reported similar results for cookies made with partial replacement of wheat flour by jatobá (*Hymenaea stigonocarpa*) flour. In addition, there was no significant difference in the lipid content. Cookies made with 30% TF had higher ash and crude fiber contents. This result is in agreement with a previous study [10] that reported that ash and fiber contents increased with the TF addition in bread. Taro flour is rich in minerals, such as K, P, Mg, Zn, Fe, Cu and Cd [3], which are incorporated in the final products improving their nutritional values [41]. Total carbohydrate content was lower for cookies made with 30% TF. Cookie produced with jatobá flour also had a lower carbohydrate content [40].

4 Conclusions

This study has shown that substitution of wheat flour with different levels of taro flour could be an alternative for cookie production. Cookies made with 20% and 30% TF had a darker and redder color. For nutritional content, the cookies made with 30% TF had higher mineral and crude fiber contents. However, the protein content was lower than the control. Cookies made with TF were acceptable by the panelists.

References

- [1] SANTOS E.S. dos; CEREDA M.P.; PEDRALLI G.; PUIATTI M. Denominações populares das espécies de Dioscorea e Colocasia no Brasil. *Revista Tecnologia e Ciência Agropecuária*, v.1, p. 37-41, 2007.
- [2] ABRAMO MA. Taioba, Cará e Inhame. São Paulo: Brasil Agrícola, 1-80 p., 1990.
- [3] MERGEDUS A.; KRISTL J.; IVANCIC A.; SOBER A.; SUSTAR V.; KRIZAN T, et al. Variation of mineral composition in different parts of taro (*Colocasia esculenta*) corms. *Food Chemistry*, v. 170, p. 37-46, 2015.
- [4] FAO. Taro (cocoyam) production. Production quantities by country (tonnes), (Average 2013). FAOSTAT - Statistics Division. Available from: <http://faostat3.fao.org/>. Accessed in: apr/2015.
- [5] BRASIL. Manual de Hortaliças Não-Convencionais. 1st ed. Brasília: MAPA/ACS, 1-92 p, 2010.
- [6] AKWEE P.E.; NETONDO G.; KATAKA J.A.; PALAPALA V.A. A critical review of the role of taro *Colocasia esculenta* L. (Schott) to food security: A comparative analysis of Kenya and Pacific Island taro germplasm. *Science Agricultural*, v.9, n.2, p.101-108, 2015.
- [7] ELISABETH D.A.A. Added Value Improvement of Taro and Sweet Potato Commodities by Doing Snack Processing Activity. *Procedia Food Science*, v.3, p. 262-273, 2015.
- [8] LEE W. Taro (*Colocasia esculenta*). Southern Illinois University Carbondale / Ethnobotanical Leaflets. 1999. Available from: <http://www.siu.edu/ebl/>. Accessed in: apr/2015.

- [9] WANG J-K. Taro. A review of *Colocasia esculenta* and its potentials. Honolulu: University of Hawaii Press, p.1-422, 1983.
- [10] AMMAR M.S.; HEGAZY A.E.; BEDEIR S.H. Using of taro flour as partial substitute of wheat flour in bread making. *World Journal of Dairy Food Science*, v.4, n.2, p. 94-99, 2009.
- [11] MBOFUNG C.M.F.; ABOUBAKAR Y.N.; NJINTANG A., ABDOU BOUBA A.; BALAAM F.. Physicochemical and Functional Properties of Six Varieties of Taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) Flour. *Journal of Food Technology*, v.4, n.2, p.135-42, 2006.
- [12] SANFUL R.E. Organoleptic and Nutritional Analysis of Taro and Wheat Flour Composite Bread. *World Journal of Dairy Food Science*, v.6, n.2, p. 175-179, 2011.
- [13] IKPEME EMMANUEL C.; OSUCHUKWU N.C.; OSHIELE L. Functional and sensory properties of wheat (*Aestium triticium*) and taro flour (*Colocasia esculenta*) composite bread. *African Journal of Food Science*, v.4, p. 248-253, 2010.
- [14] MONGI R.J.; NDABIKUNZE B.K.; CHOVE B.E.; MAMIRO P.; RUHEMBE C.C.; NTWENYA J.G. Proximate composition, bread characteristics and sensory evaluation of cocoyam-wheat composite breads. *African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development*, v.11, n.7, 2011.
- [15] NDABIKUNZE B.K.; TALWANA H. A. L.; MONGI R. J., ISSA-ZACHARIA A.; SEREM A. K.; PALAPALA V; NANDI J.O.M. Proximate and mineral composition of cocoyam (*Colocasia esculenta* L. and *Xanthosoma sagittifolium* L.) grown along the Lake Victoria Basin in Tanzania and Uganda. *African Journal of Food Science*, v.5, n.4, p. 248-254, 2011.
- [16] NWANEKEZI E. Composite Flours for Baked Products and Possible Challenges – A Review. *Niger Food Journal*, v.31, n.2, p. 8-17, 2013.
- [17] IDOWU M.A.; ONI A.; AMUSA B.M. Bread and biscuit making potentials of some Nigerian cocoyam cultivars. *Niger Food Journal*, v. 14, p.1-12, 1996.
- [18] NOORFARAHZILAH M.; LEE J.S.; SHARIFUDIN M.S.; MOHD FADZELLY A.B.; HASMADI M. MiniReview: Applications of composite flour in development of food products. *International Food Research Journal*, v.21, n.6, p. 2061-2074, 2014.
- [19] NORHIDAYAH M.; NOORLAILA A.; NUR FATIN IZZATI A. Textural and sensorial properties of cookies prepared by partial substitution of wheat flour with unripe banana (*Musa x paradisiaca* var. Tanduk and *Musa acuminata* var. Emas) flour. *International Food Research Journal*, v.21, n.6; p. 2133-2139, 2014.
- [20] FASOLIN L.H.; ALMEIDA G.C. DE; CASTANHO P.S.; NETTO-OLIVEIRA E.R. Biscoitos produzidos com farinha de banana: avaliações química, física e sensorial. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.27, n.3, p. 524-9, 2007.
- [21] NANDEESH K.; JYOTSNA R.; VENKATESWARA RAO G. Effect of differently treated wheat bran on rheology, microstructure and quality characteristics of soft dough biscuits. *Journal of Food Process Preserv*, v.35, n.2, p. 179-200, 2011.

- [22] HUNTERLAB. CIE L*a*b* color scale. *Applications Note*. v.8, n.7, p.1-4, 1996
- [23] AOAC. Official Methods of Analysis of Association of Analytical Chemists International. 17th ed. AOAC. Washington: Association of Analytical Chemists; 2000.
- [24] IAL. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. *Métodos químicos e físicos para análise de alimentos*. 1st ed. dig., São Paulo, 2008.
- [25] BRASIL. Instrução normativa no 20, de 21 de julho de 1999. *Métodos analíticos físico-químicos*. Brasília, 1999.
- [26] ABOUBAKAR Y.; NJINTANG Y.N.; SCHER J.; MBOFUNG C.M.F. Physicochemical, thermal properties and microstructure of six varieties of taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) flours and starches. *Journal of Food Engineering*, v.86, n.2, p. 294-305, 2008.
- [27] NJINTANG Y.N.; MBOFUNG C.M.F. Effect of precooking time and drying temperature on the physico-chemical characteristics and in-vitro carbohydrate digestibility of taro flour. *LWT - Food Science and Technology*, v.39, n.6, p. 684-691, 2006.
- [28] CHINNASARN S.; MANYASI R. Chemical and Physical Properties of Taro Flour and the Application of Restructured Taro Strip Product. *World Applied Science Journal*, v.9, n.6, p. 600-604, 2010.
- [29] DARKWA S.; DARKWA A.A. Taro “*Colocasia esculenta*”: It’s Utilization in Food Products in Ghana. *Journal of Food Processing and Technology*, v.4, n.5, p. 1-7, 2013.
- [30] FILHO M.M.R.; RAMOS M.I.L.; HIANE P.A. Avaliação química do inhame (*Colocasia esculenta* L. Schott) cultivado em solo alagadiço na região pantaneira de Mato Grosso do Sul. B CEPPA, v. 15(2), p. 175-86, 1997.
- [31] BAINY E.M.; CORREDIG M.; POYSA V.; WOODROW L.; TOSH S. Assessment of the effects of soy protein isolates with different protein compositions on gluten thermosetting gelation. *Food Research International*, v.43, n.6, p. 1684-1691, 2010.
- [32] SINGH G.D.; RIAR C.S.; SAINI C.; BAWA A.S.; SOGI D.S.; SAXENA D.C. Indian water chestnut flour- method optimization for preparation, its physicochemical, morphological, pasting properties and its potential in cookies preparation. *Food Science and Technology*, v.44, n.3, p. 665-672, 2011.
- [33] BELITZ H-D; GROSCH W.; SCHIEBERLE P. Food Chemistry. 4th rev. Belitz H-D, Grosch W, Schieberle P, editors. Berlin: Springer Verlag, 2009. 1070p.
- [34] ARAUJO J.M.A. Química de alimentos: teoria e prática. 5.ed. ed. Viçosa: UFV, 2011.
- [35] FENNEMA O.R. Food Chemistry. 3 ed. FENNEMA O.R, editor. New York: Marcel Dekke; 1996. 1069p.
- [36] NJINTANG Y.N.; MBOFUNG C.M.F. Development of taro (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) flour as an ingredient for food processing: Effect of gelatinisation and drying temperature on the dehydration kinetics and colour of flour. *Journal of Food Engineering*, v.58, n.3, p. 259-265, 2003.

- [37] IWE M.O.; EGWUEKWE E.I. Production and evaluation of cookies from Xanthosoma sagittolium and Colocasia esculenta blends. *Niger Food Journal*, v.23, n.1, p. 145-153, 2010.
- [38] SILVA M.R.; SILVA M.A.A.P. da; CHANG Y.K. Utilização da farinha de jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.) na elaboração de biscoitos tipo cookie e avaliação de aceitação por testes sensoriais afetivos univariados e multivariados. *Food Science Technology*, v.18, n.1, p. 25-34, 1998.
- [39] WANG S.H.; CABRAL L.C.; FERNANDES S.M. Características tecnológicas e sensoriais de biscoitos com alto teor de casca de soja cozidos em microondas. *Pesquisa Agropecuária no Brasil*, v.32, n.7, p. 739-745, 1997.
- [40] SILVA M.R.; SILVA M.A.A.P; CHANG Y.K. Uso de farinha de Jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.) em biscoitos tipo "cookie". *Alimento e Nutrição*, v.10, p. 7-22, 1999.
- [41] OLAYIWOLA I.O.; FOLARANMI F.; ADEBOWALE A.; ONABANJO O.O.; SANMI A.S.; AFOLABI W.A.O. Nutritional Composition and Sensory Qualities of Cocoyam-Based Recipes Enriched with Cowpea Flour. *Journal of Nutrition and Food Science*, v.2, n.10, 2012.

Estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de óleo de girassol de genótipos convencional e alto oleico

Oxidative stability of sunflower oil methyl biodiesel of the conventional and high oleic genotypes

Larissa Oliveira Berbel

Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, Guarapuava, PR
lari_berbel@yahoo.com.br

Edson Perez Guerra

Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, Guarapuava, PR
epguerra@unicentro.br

Guilherme José Turcatel

Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, Guarapuava, PR
guilhermeturcatel@gmail.com

Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, Guarapuava, PR
prprodriques@unicentro.br

Tiago Sawczen

Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, Guarapuava, PR
tiagosawczen@gmail.com

Everson do Prado Banczek

Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, Guarapuava, PR
edopradobanczek@yahoo.com.br

Resumo: Os óleos e seus produtos derivados são susceptíveis a oxidação, devido aos ácidos graxos insaturados presentes em sua composição. O óleo e o biodiesel obtidos de oleaginosas apresentam valores baixos de estabilidade oxidativa, variando com o percentual de ácidos graxos insaturados. O presente trabalho visa o estudo da estabilidade oxidativa e caracterização do biodiesel obtido a partir de óleo de girassol com diferentes graus de insaturação. Foram selecionados três genótipos para extração mecânica de óleo, sendo dois do tipo convencional e um do tipo alto oleico. Posteriormente, o óleo vegetal foi submetido à reação de transesterificação via rota metálica utilizando-se de católise homogênea. O biodiesel foi caracterizado para massa específica, teor de umidade, índice de acidez, índice de iodo, estabilidade oxidativa e teor de ésteres. Os biodieseis das variedades de óleos de girassol convencional apresentaram como características baixos valores de estabilidade oxidativa, porém o biodiesel derivado do óleo tipo alto oleico SYN 3950 apresentou maior estabilidade oxidativa e menores valores de índice de iodo indicando menor teor de insaturações. As

análises cromatográficas do biodiesel do óleo alto oleico comprovaram os resultados obtidos, sugerindo que este resistirá a um período mais longo à oxidação.

Palavras-chave: Óleo vegetal; transesterificação; católise homogênea.

Abstract: Oils and their derivatives products are susceptible to oxidation due to the unsaturated fatty acids present in their composition. The oil and biodiesel obtained from oilseeds have low values of oxidative stability, varying with percentage of unsaturated fatty acids. This work aims to study the oxidative stability and characterization of biodiesel obtained from sunflower oil with different degrees of unsaturation. Three genotypes were selected for mechanical extraction of oil, two of the conventional type and a one high oleic type. Then the vegetable oil was submitted to transesterification reaction via methyl route using homogeneous catalysis. Biodiesel has been characterized for specific weight, moisture content, acid value, iodine value, oxidative stability and ester content. The biodiesels variety of conventional sunflower oils showed the following characteristics, low levels of oxidative stability, but the biodiesel oil type high oleic SYN 3950 had greater oxidative stability and iodine index lower values indicating lower unsaturation content. The chromatographic analysis of high oleic oil biodiesel confirmed the results, suggesting that it will resist a longer oxidation period.

Key words: Vegetable oil; transesterification; homogeneous catalysis.

1 Introdução

É grande o interesse pela busca de energias renováveis, pois grande parte de toda a energia consumida no mundo é proveniente de combustíveis fósseis, tais como o petróleo, carvão e o gás natural [1, 2]. Dentre os vários tipos de energias renováveis pode-se citar o biodiesel, que é um biocombustível derivado de biomassa renovável, com aplicação alternativa em substituição aos combustíveis fósseis [3].

A caracterização de óleos vegetais é de grande importância para garantir a qualidade para a produção de biodiesel e para o consumo. Dentre estas características, a estabilidade oxidativa é uma das mais importantes a ser estudada, pois o óleo quando oxidado se torna impróprio para consumo e reduz o tempo de vida útil do biodiesel. A ocorrência da oxidação está diretamente relacionada à presença de ar, água, aquecimento e também, à presença de insaturações nos óleos vegetais [4]. Para avaliação da estabilidade oxidativa dos óleos vegetais e/ou biodiesel podem ser utilizados alguns procedimentos experimentais, tais como: a Calorimetria exploratória diferencial sob pressão (PDSC), PetroOXY e o Rancimat, como prevê a norma EN 14112 a 110°C. Neste último a amostra é submetida a uma condição de oxidação acelerada, sendo expressa pelo período de indução, que é o tempo em que a amostra estudada leva para resistir à degradação por oxidação, quanto mais insaturações apresentar os ésteres metálicos, maior sua propensão em oxidar-se, e mais baixo seu período de indução [5]. A norma EN 14112 determina que a estabilidade oxidativa do biodiesel atinja mínimo de seis horas até o início da desestabilização a uma temperatura de 110 °C, porém estas características dependem da matéria-prima utilizada na preparação do biodiesel [6].

A rancidez oxidativa depende também do perfil do ácido graxo presente em óleos e gorduras, principalmente, ácidos graxos insaturados, tais como ácido oleico (C18:1), linoleico

(C18:2) e linolênico (C18:3) [7]. Quanto maior for o grau de insaturação de um ácido graxo, mais propenso ele está à oxidação, pois o ácido linoleico e linolênico (com duas e três duplas ligações, respectivamente) podem ser oxidados a uma velocidade de 64 a 100 vezes maior que o ácido oleico (com uma dupla ligação)[8].

No Brasil há uma grande variedade de matérias-primas para a obtenção de biodiesel com condições de cultivo agronomicamente viáveis, sendo a soja a principal fonte de óleo processada [6, 9]. Dentre as demais oleaginosas utilizadas na produção de biocombustíveis, a cultura do girassol (*Helianthus annuus* L.) destaca-se por apresentar boa produtividade de grãos, resistência à seca, ciclo curto, fácil acessibilidade e alto rendimento de óleo, gerando um óleo de boa qualidade [10, 11].

O girassol é a quarta maior cultura em produção de óleo de sementes, após soja, colza e algodão. A produção mundial em abril de 2015 foi de 40,2 milhões de toneladas de grãos de girassol, em 25,5 milhões de hectares, porém no Brasil a produção de óleo de girassol em comparação com outros países ainda é muito baixa. O país tem grande potencial de produção de oleaginosas de sementes, sendo o segundo maior produtor com 97,7 milhões de toneladas de óleo, composta principalmente pela soja com 94,5 milhões de toneladas [12]. Cultivares de girassol apresentam alto teor de óleo e sua composição constitui, normalmente, de alto teor de ácido linoleico. A partir destes surgiram genótipos por mutações genéticas naturais com alto teor de ácido oleico, acima de 80% da constituição do óleo. Ferfui e Vannozzi [13] identificaram efeito materno no controle genético do alto oleico, além da variabilidade genética controlada por três genes ou mais, e obtiveram genótipo acima de 90% de ácido oleico na composição do óleo. A combinação de seus alelos, mais os efeitos ambientais, promovem interação genótipo versus ambiente. A razão entre ácido oleico e linoleico é controlada geneticamente e influenciada por variações de temperatura durante a formação dos aquênios. Na Bulgária, um dos principais países produtores de óleo de girassol, Zlatanov e Angelova [14] avaliando a composição do óleo, observaram a variação de 52,4% a 85,1% no teor de ácido oleico durante o crescimento dos aquênios. Grunvald et al. [15] citam que a maioria dos híbridos selecionados para rendimento de grãos e/ou de óleo, entre 2007 e 2009 no Brasil, são genótipos de girassol tipo convencional (55% a 65% de ácido linoleico). Concluem que os genótipos alto oleicos devem ser preferidos pelos produtores, nos casos em que a indústria pague um bônus pela cultivar com melhor qualidade de óleo. O óleo de girassol é um dos mais susceptíveis à oxidação, pois as cultivares convencionais, do tipo linoleico, apresentam composição de elevado teor de ácidos graxos insaturados (aproximadamente 83%), sendo que deste percentual, a maior parte é composta de ácido linoleico e um reduzido teor de ácido linolênico [16]. Os genótipos de girassol tipo alto oleico são obtidos a partir de programas de melhoramento genético. O óleo obtido apresenta menor teor de ácido linoleico e maior de ácido oleico em sua composição, o que eleva a estabilidade oxidativa do óleo. O biodiesel de soja também possui baixos valores de estabilidade oxidativa, porém em relação ao biodiesel de girassol, estes valores são maiores, como observado no trabalho de Vale [17], no qual a estabilidade do biodiesel metálico de soja antes de sofrer armazenagem foi de 3,88 h, enquanto que para o biodiesel de girassol foi de 1,17 h. Esta diferença se dá porque o óleo de soja apresenta maiores quantidades de tocoferóis os quais atuam como antioxidantes naturais, retardando o processo de oxidação [7]. Uma desvantagem que o biodiesel apresenta em relação ao diesel mineral é que apresenta baixos valores de estabilidade oxidativa. Este fator é de grande importância levando em consideração que pode levar meses desde a etapa de produção até o produto final chegar ao consumidor. Desta maneira, estudos são necessários para avaliar e investigar a viabilidade de produção de biodiesel com maiores tempos de estabilidade oxidativa [5]. O objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade oxidativa do

biodiesel de girassol do tipo convencional e tipo alto oleico.

2 Materiais e Métodos

Os trabalhos foram conduzidos no Campus CEDETEG da Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, localizada na cidade de Guarapuava - Paraná, com instalação de experimento de campo para avaliação de genótipos de girassol, a fim de se obter a matéria-prima para extração do óleo vegetal e processamento do biodiesel.

2.1 Matéria-prima

As sementes de girassol para o experimento foram cedidas pela Embrapa Soja, que coordena a Rede de Ensaio de Avaliação de Genótipos de Girassol. Foi instalado experimento de campo e realizadas avaliações de caracteres agronômicos. Dentre os materiais mais adaptados, de alto rendimento de grãos, foram selecionados genótipos para extração de óleo e realização das análises laboratoriais que apresentassem: a) diferentes ciclos de maturação, dos tipos precoce, médio e tardio, que podem influenciar na qualidade do óleo; b) diferenças no tipo de óleo, sendo convencional com alto teor de ácido linoleico ou do tipo com alto teor de ácido oleico; c) de diferentes tipos de obtenção, sendo variedade de polinização aberta, em que o produtor pode produzir as sementes para o próximo cultivo e também tipo híbrido, de alta produtividade.

Assim, foram selecionados os genótipos: Embrapa 122, uma variedade de ciclo precoce e óleo tipo convencional, de alto teor de ácido linoleico; SYN 3840, um híbrido de ciclo médio e óleo tipo convencional ou linoleico; e SYN 3950, híbrido de ciclo tardio e de óleo tipo alto oleico, com alto teor de ácido oleico.

2.2 Cultivo do girassol

Foi instalado experimento de campo na UNICENTRO, no campus CEDETEG, safra 2012/2013. O delineamento experimental foi realizado em blocos ao acaso com semeadura de dez genótipos em quatro repetições, em parcelas de quatro linhas de 6,0 m, com espaçamento de 0,80 m entre linhas e 0,30 m entre plantas. A adubação, baseada em análise do solo, foi realizada nos sulcos de semeadura, e 25 dias após a emergência, foi realizada adubação em cobertura com 45 kg ha^{-1} de nitrogênio e também de 2,0 kg ha^{-1} de Boro.

2.3 Caracteres avaliados

Foi avaliada a produtividade de grãos (kg ha^{-1}) por meio da colheita da área útil nas duas linhas centrais de cada parcela e obtida a média dos genótipos nos quatro blocos. Foi avaliado o teor de umidade dos aquênios de girassol e corrigido para 11 %. Também foram avaliados o número de dias para o florescimento (NDF), número de dias para maturação (NDM) e altura da planta (cm).

2.4 Extração do óleo bruto

Os genótipos selecionados para análise foram Embrapa 122 e SYN 3840 (tipo linoleico) e SYN 3950 (alto oleico). O óleo de girassol foi extraído dos aquênios por meio de uma prensa da marca Scott Tech[®]. A prensa é do tipo mecânica contínua (extratora radial

tubular ERT 75), com capacidade de extração a frio de 100 kg hora⁻¹, comandada por inversor de frequência. Após a prensagem, o óleo permaneceu em repouso para decantação em embalagens fechadas e em seguida foi filtrado a vácuo, com papel filtro de 28 μm , a fim de obter um óleo limpo e livre de sujidades. O teor de óleo dos aquênios foi avaliado na Embrapa Soja, como parte do ensaio oficial da Rede de Ensaio de Girassol.

2.5 Teor de ácido graxo dos óleos vegetais

A fim de investigar as insaturações presentes nos óleos dos genótipos convencionais e alto oleico foi realizado um ensaio de cromatografia utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu[®] a gás com um espectrômetro de massa acoplado. A coluna de polietileno possuía 30 metros de comprimento e 0,25 milímetros de diâmetro. A temperatura utilizada no ensaio foi de 180 °C e o volume da amostra injetado foi de 1 μL . O software utilizado para coletar os dados foi o Class-5000 Shimadzu. Os espectros obtidos foram comparados a espectros do banco de dados.

2.6 Síntese do Biodiesel

Para a síntese do biodiesel, o óleo bruto de cada amostra de óleo de girassol convencional e alto oleico sofreu o processo de transesterificação, onde foi utilizado o álcool metílico como agente de transesterificação e KOH como catalisador da reação. As condições para preparação do biodiesel foram utilizando-se de proporção 12:1 (álcool:óleo) m/m, tempo de reação de 1 h, temperatura de 60 °C e catalisador a 1,5 % (m/m) KOH [18].

Após a obtenção do biodiesel, as amostras permaneceram em repouso por 24 h para separação da glicerina. Para a purificação do biodiesel, foram realizadas três lavagens a fim de remover da amostra substâncias em excesso, tais como: catalisador ou álcool do biodiesel. As lavagens foram realizadas em um funil de decantação. Inicialmente foi feita uma lavagem com 50 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 0,5 % (v/v); em seguida, a amostra foi lavada com 50 mL de solução saturada de NaCl. Posteriormente, lavou-se com 50 mL de água destilada. Como não deve haver excesso de umidade no biodiesel, foi adicionado neste, sulfato de magnésio anidro para remover o excesso de umidade do biodiesel [19].

2.7 Massa específica

Uma amostra de biodiesel foi colocada em uma proveta. O densômetro (0,800 à 0,900 g cm⁻³) foi imerso na proveta e foi realizado um movimento giratório para evitar que o instrumento ficasse aderido à parede da proveta. Após a estabilização foi realizada a medida da massa específica, ao mesmo tempo em que foi executada a medida da temperatura da amostra, conforme a norma ABNT NBR 7148 [20].

2.8 Potencial hidrogeniônico

O potencial hidrogeniônico foi aferido através do uso de fitas indicadoras de pH, a qual foi imersa na amostra do biodiesel, e após, a coloração obtida foi comparada às cores específicas de cada faixa de pH impressas na embalagem. Os resultados do ensaio foram comparados com as especificações da norma EN 14112 [21].

2.9 Teor de umidade, índice de acidez, índice de iodo

O teor de umidade, o índice de acidez e o índice de iodo foram determinados pelo método citado por Moretto e Fett [22].

2.10 Estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de girassol

A estabilidade oxidativa foi realizada a 110 °C, com taxa de insuflação de 10 L h⁻¹ no aparelho Rancimat, da marca METROHM, modelo 873, como prevê a norma EN 14112 [23].

2.11 Análise cromatográfica do biodiesel

Os ésteres metílicos foram analisados em cromatógrafo gasoso modelo 431-GC da marca Varian, equipado com coluna capilar de sílica fundida VF-5ms (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme) e detector de massas modelo 210-MS da mesma marca. A temperatura inicial da coluna foi de 80 °C seguida de duas rampas de aquecimento: a primeira taxa de aquecimento foi de 10 °C.min⁻¹ até 100 °C e a segunda, de 15 °C.min⁻¹ até 250 °C permanecendo nessa temperatura por 5 minutos. As temperaturas do injetor e detector foram 200 °C e 250 °C, respectivamente. O fluxo do gás de arraste (He) foi de 1 mL.min⁻¹ e a razão de divisão da amostra (split) foi de 1:50. A detecção foi feita em um detector de massas, utilizando a técnica de ionização por impacto de elétrons, com energia de 70 eV, nas seguintes condições: corte do solvente em 2,0 minutos (tempo de não ionização); temperatura da linha de transferência: 280°C, temperatura de fonte de íons a 250°C, modo de aquisição scan. As injeções foram realizadas em duplicatas e o volume de injeção foi de 1µL. A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada por comparação com os espectros de massa da biblioteca do software do equipamento e por comparação do tempo de retenção dos constituintes da amostra com padrões Sigma (EUA), composta de 34 ésteres metílicos de ácidos graxos de C8:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9%.

3 Resultados e Discussões

3.1 Caracterização de genótipos de girassol

Tabela 1. Resumo da análise de variância de dez genótipos de girassol de ensaio conduzido na UNICENTRO em Guarapuava, PR, na safra 2012/2013.

| Fonte de variação | Quadrado médio | | | | |
|-------------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|-----------------|
| | GL | Rendimento | NDF | NDM | Altura |
| Bloco | 3 | 55040,56 <i>ns</i> | 0,09 <i>ns</i> | 0,23 <i>ns</i> | 53,82 <i>ns</i> |
| Genótipos | 9 | 304442,15 * | 82,29 ** | 81,19 ** | 214,22 ** |
| Resíduo | 27 | 129262,59 | 0,17 | 0,80 | 34,28 |
| Total | 39 | | | | |
| Média | | 2336,10 | 58,38 | 94,98 | 161,65 |
| C.V. (%) | | 15,39 | 0,70 | 0,94 | 3,62 |

*, ** – significativo pelo teste F a 5% e a 1% de probabilidade, respectivamente; ns - não significativo; C.V. - coeficiente de variação; Unidades das Médias: Rendimento (kg ha⁻¹); NDF- número de dias para o florescimento (dias); NDM- número de dias para a maturação(dias); Altura (cm).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos caracteres avaliados apenas dos três genótipos selecionados, Embrapa 122 e SYN 3840 (tipo linoleico) e SYN 3950 (alto oleico).

Tabela 2. Caracteres avaliados de genótipos de girassol selecionados para produção do biodiesel, Guarapuava - Paraná.

| Genótipo | Rendimento de grãos (kg ha ⁻¹) | Teor de óleo (%)* | Rendimento de óleo (kg ha ⁻¹) | NDF (dias) | NDM (dias) | Altura (cm) |
|-------------|--|-------------------|---|------------|------------|-------------|
| SYN 3840 | 2373,6 | 43,7 | 1038,0 | 65,8 | 101,0 | 165,1 |
| Embrapa 122 | 2048,2 | 43,2 | 883,0 | 52,3 | 88,0 | 160,8 |
| SYN 3950 | 2485,0 | 43,7 | 1087,0 | 73,0 | 116,0 | 178,0 |

* Determinados na Embrapa Soja; NDF = número de dias para o florescimento; NDM = número de dias para a maturação.

Observa-se na Tabela 2 que a floração inicial média (NDF) dos três genótipos foi de 64 dias e a maturação fisiológica média de 104 dias. O genótipo de florescimento mais precoce foi o Embrapa 122 com 52 dias e maturação fisiológica de 88 dias. O genótipo SYN 3840 foi o mais tardio para florescimento entre os genótipos de óleo convencional. A média do rendimento de aquênios dos três genótipos selecionados foi de 2295,5 kg ha⁻¹, superior à produtividade nacional de 1556 kg ha⁻¹ na safra 2014/2015 [17]. Ensaio oficiais em Guarapuava apresentaram rendimento médio de grãos de 2336,1 Kg ha⁻¹ na safra 2012/2013, indicando alto potencial produtivo da cultura na região [24]. O teor médio de óleo foi de 43,6 % e o rendimento médio de óleo foi de 1004,2 kg ha⁻¹. Estes valores são considerados de alto rendimento quando se observa a produtividade de óleo de soja de 600 kg ha⁻¹ em média no país. Porém a produção nacional de girassol ainda é baixa, de 184,5 mil toneladas de grãos, comparada com a da soja de 94.280 mil toneladas e com potencial de produção de 18.800 mil toneladas de óleo [25]. Este volume de produção, dentre outros motivos, tem direcionado a aplicação do óleo de soja para processamento de biodiesel no país. A cultura do girassol teve incremento de área acima de 100% nos últimos dois anos para produção de óleo para consumo e processamento de biodiesel, em função de suas qualidades agrônomicas, época de cultivo de segunda safra na região Centro-Oeste do país, alto rendimento de óleo e de alta qualidade.

3.2 Teor de ácidos graxos dos óleos vegetais

A partir dos cromatogramas das amostras de óleos de girassol foi possível determinar os percentuais dos ácidos graxos presentes. A identidade química dos ácidos graxos foi determinada por espectrometria de massas e os resultados são apresentados na Tabela 3. A partir da qual, é possível observar quantitativamente os teores de ácidos graxos saturados e insaturados nas amostras de óleos vegetais. Foi possível observar que o genótipo SYN 3840, apresenta 9,09 % de ácidos graxos saturados, entre eles estão o ácido mirístico, ácido palmítico, ácido heptadecanóico, ácido eicosanóico, ácido docosanóico e ácido tetracosanóico, 89,24 % de ácido linoleico (ácido octadecadienóico), e 1,17 % de ácido linolênico (ácido octadecatrienóico), sendo possível verificar que este genótipo apresenta uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, sendo classificado como genótipo tipo convencional.

Tabela 3. Análise de ácidos graxos de genótipos do óleo de girassol por espectrometria de massa.

| | Fórmula molecular | SYN 3840(%) | Embrapa 122 (%) | SYN 3950 (%) |
|-------------------------|--------------------------|--------------------|------------------------|---------------------|
| Ácido mirístico | $C_{15}H_{30}O_2$ | 0,075 | - | - |
| Ácido Palmítico | $C_{17}H_{34}O_2$ | 3,62 | 3,94 | - |
| Ácido heptadecenóico | $C_{18}H_{34}O_2$ | 0,027 | - | - |
| Ácido octadecadienóico | $C_{19}H_{34}O_2$ | 89,24 | 91,34 | - |
| Ácido heptadecanóico | $C_{19}H_{38}O_2$ | 3,88 | 3,47 | 4,47 |
| Ácido octadecatrienóico | $C_{19}H_{32}O_2$ | 1,17 | - | - |
| Ácido eicosanóico | $C_{21}H_{42}O_2$ | 0,36 | - | 0,275 |
| Ácido docosanóico | $C_{23}H_{46}O_2$ | 0,99 | 0,86 | 0,68 |
| Ácido tetracosanóico | $C_{25}H_{50}O_2$ | 0,17 | - | - |
| Ácido hexadecenóico | $C_{17}H_{32}O_2$ | - | 0,075 | - |
| Ácido eicosenóico | $C_{21}H_{40}O_2$ | - | 0,50 | 0,199 |
| Ácido hexadecanóico | $C_{17}H_{34}O_2$ | - | - | 2,44 |
| Ácido octadecenóico | $C_{19}H_{36}O_2$ | - | - | 92,11 |

O genótipo Embrapa 122 possui 91,34 % de ácido linoleico (ácido octadecadienóico), 0,575 % de ácidos graxos oleicos, tais como o ácido eicosenóico e o ácido hexadecenóico e 8,26 % de ácidos graxos saturados, dentre eles, o ácido palmítico, margárico e docosanóico, sendo classificado como genótipo tipo convencional. Enquanto o genótipo SYN 3950 apresentou 92,11 % de ácido oleico (ácido octadecenóico) e 7,87 % de outros ácidos saturados, tais como, palmítico, heptadecanóico, eicosanóico e o docosanóico, confirmando que o óleo SYN 3950 apresenta maior teor de ácido oleico em comparação com os óleos convencionais, sendo classificado como genótipo do tipo alto oleico.

3.3 Caracterização do biodiesel dos genótipos de girassol

Na Tabela 4 apresenta-se os resultados das análises físico-químicas do biodiesel para pH e massa específica.

Tabela 4. Medida potenciométrica, massa específica do biodiesel e índice de acidez de dois genótipos do tipo convencional (CO) e um genótipo do tipo alto oleico (AO) obtido em Guarapuava, PR.

| Genótipos | pH* | ME* | IA* |
|------------------|------------|------------|---------------|
| SYN 3840 (CO) | 7,0 | 0,893 | 0,083 ± 0,016 |
| Embrapa 122 (CO) | 7,0 | 0,889 | 0,114 ± 0,011 |
| SYN 3950 (AO) | 6,0 | 0,863 | 0,028 ± 0,018 |

* pH segundo a norma EN 14112; ME = Massa Específica ($g\ cm^{-3}$)(NBR 7148); IA = Índice de Acidez ($mL\ g^{-1}$) EN 14101.

O pH inicial de todas as amostras após a reação de transesterificação, antes da purificação, encontrava-se em torno de 10, sendo que este deve ficar em torno de pH 5 à 7 de acordo com as especificações da ANP (EN 14112) [21]. Após o biodiesel sofrer a etapa de lavagem, houve a retirada do excesso de reagentes existentes, que permaneceram após a transesterificação e o pH medido está de acordo com a norma EN 14112. Alguns trabalhos da literatura tais como, Borsato et. al [26] e Miyashiro et. al [27], relatam que o pH do biodiesel deve se manter neutro, entre 6,0-7,0 para que não aja desgastes da bomba injetora e corrosão do motor.

Os valores de massa específica estabelecidos pela norma NBR 7148 estão em torno de 0,800 a 0,900 (g cm^{-3}), indicando que os resultados obtidos neste trabalho estão dentro os padrões estabelecidos. Em seu trabalho Milli et. al [28], obteve resultados dentro do estabelecido de massa específica pela norma NBR 7148 para o biodiesel de sebo bovino com óleo de canola e para o biodiesel de sebo bovino com óleo de algodão. A massa específica obtida por Santos [29] em seu trabalho utilizando rota metílica e etílica para produção do biodiesel a partir do óleo de babaçu apresentou resultados dentro do limite especificado pela ANP, como observado pela norma.

A análise do índice de acidez de um biodiesel apresenta grande importância, pois uma elevada acidez prejudica os componentes metálicos do motor aumentando a taxa de corrosão dos mesmos. Na Tabela 4 é possível observar que os valores de acidez para todas as amostras foram baixos, o que sugere que estes biodieseis são pouco corrosivos aos componentes metálicos [30]. Os valores encontrados estão dentro os especificados pela ANP na qual o índice de acidez máximo deve ser de $0,5 \text{ mL g}^{-1}$ [21]. Segundo Völz [31], o índice de acidez apresentou valores menores do que $0,5 \text{ mL g}^{-1}$ quando houve a lavagem do biodiesel, isto ocorreu devido a retirada dos sabões formados e de catalisados retirados nesta etapa.

3.4 Cromatografia e ésteres presentes nos biodieseis

A CG-MS foi utilizada para determinar a composição química do biodiesel de óleo de girassol preparado. Os picos principais foram observados por CG, a partir da Figura 1, e estão destacados nas Tabelas 5, 6 e 7. Cada pico está relacionado a éster metílico de ácido graxo e a identidade química dos ésteres metílicos foi determinada por espectrometria de massas. A análise dos resultados apresentados nas referidas tabelas demonstra que todas as amostras apresentaram valores em percentuais de ésteres metílicos acima dos valores exigidos pela ANP EN 14112 [18]. A partir dos resultados de composição em ésteres metílicos das amostras de biodiesel, foi possível avaliar a quantidade de ácidos graxos insaturados presentes em cada genótipo. As variedades de girassol apresentaram diferenças em sua composição de ácidos graxos insaturados e pode ser observado que as variedades Embrapa 122 e SYN 3840 apresentaram maiores teores de ácido linoleico que é mais insaturado quando comparado ao ácido oleico. Para a variedade SYN 3950 foi determinado como principal constituinte ácido oleico. Estes resultados são importantes, pois o menor teor de ácidos graxos insaturados obtidos para a amostra SYN 3950 promove características interessantes ao biodiesel obtido a partir do óleo desta variedade, tais como, maior estabilidade oxidativa e menor índice de iodo. Os resultados de CG-MS estão de acordo com a literatura [32], porque os ésteres metílicos apresentaram tempos de retenção e identidade química semelhantes.

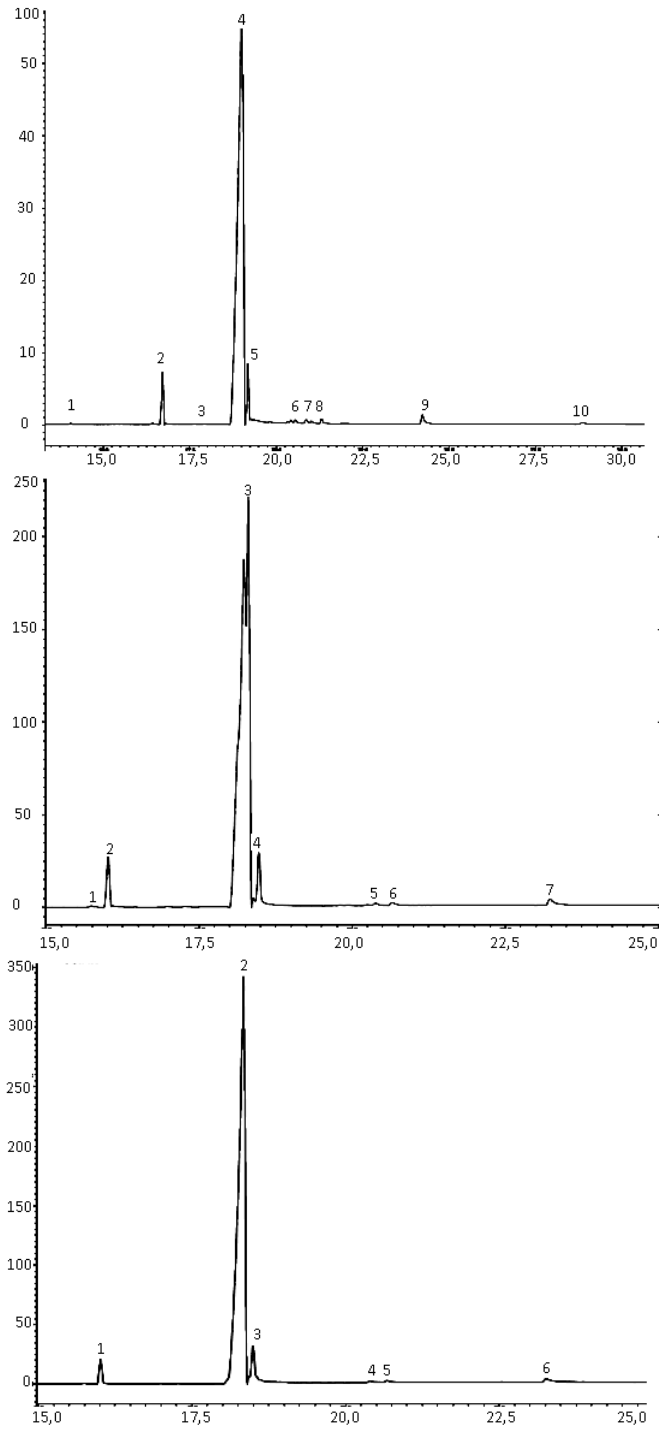


Figura 1. Cromatogramas das amostras de biodiesel de genótipos de girassol (a) SYN 3840, (b) Embrapa122 e (c) SYN 3950

Tabela 5. Percentuais de ésteres metílicos presentes no biodiesel do genótipo de girassol SYN 3840 obtido em Guarapuava, PR

| Amostra | PICO | Substância | Fórmula Molecular | Percentual (%) |
|----------|------|---|-------------------|----------------|
| SYN 3840 | 1 | Metil tetradecanóico (mirístico) | $C_{15}H_{30}O_2$ | 0,075 |
| | 2 | Metil pentadecanóico | $C_{17}H_{34}O_2$ | 3,624 |
| | 3 | Metil heptadecanóico (margárico) | $C_{18}H_{34}O_2$ | 0,027 |
| | 4 | Metil 9-cis 11-trans octadecadienóico (linoleico) | $C_{19}H_{34}O_2$ | 89,24 |
| | 5 | Metil 16 – metil heptadecanóico (margárico) | $C_{19}H_{38}O_2$ | 3,88 |
| | 6 | Metil-9-cis-11-trans, 13 trans-octadecatrienóico (linolênico) | $C_{19}H_{32}O_2$ | 0,64 |
| | 7 | Metil-9-cis-11-trans, 13 trans-octadecatrienóico (linolênico) | $C_{19}H_{32}O_2$ | 0,53 |
| | 8 | Ácido eicosanóico | $C_{21}H_{42}O_2$ | 0,36 |
| | 9 | Metil éster docosanóico (beênico) | $C_{23}H_{46}O_2$ | 0,99 |
| | 10 | Metil éster tetracosanóico | $C_{25}H_{50}O_2$ | 0,17 |
| TOTAL | | | | 99,54 |

Tabela 6. Percentuais de ésteres metílicos presentes no biodiesel do genótipo de girassol Embrapa 122 obtido em Guarapuava, PR

| Amostra | PICO | Substância | Fórmula Molecular | Percentual (%) |
|-------------|------|---|-------------------|----------------|
| Embrapa 122 | 1 | Metil éster hexadecanóico | $C_{17}H_{32}O_2$ | 0,07 |
| | 2 | Metil éster hexadecanóico (palmítico) | $C_{17}H_{34}O_2$ | 3,94 |
| | 3 | Metil éster 9,12 octadecadienóico (linoleico) | $C_{19}H_{34}O_2$ | 91,32 |
| | 4 | Metil éster heptadecanóico (margárico) | $C_{19}H_{38}O_2$ | 3,47 |
| | 5 | Metil éster 9 eicosenóico | $C_{21}H_{40}O_2$ | 0,16 |
| | 6 | Metil éster eicosenóico | $C_{21}H_{42}O_2$ | 0,33 |
| | 7 | Metil éster 20- metil heneicosanóico | $C_{23}H_{46}O_2$ | 0,85 |
| TOTAL | | | | 100,0 |

Tabela 7. Percentuais de ésteres metílicos presentes no biodiesel do genótipo de girassol Embrapa 122 obtido em Guarapuava, PR

| Amostra | PICO | Substância | Fórmula Molecular | Percentual (%) |
|----------|------|--|-------------------|----------------|
| SYN 3950 | 1 | Metil éster hexadecanóico (palmítico) | $C_{17}H_{34}O_2$ | 2,44 |
| | 2 | Metil éster octadecenóico (oleico) | $C_{19}H_{36}O_2$ | 92,10 |
| | 3 | Metil éster 14- metil heptadecanóico (margárico) | $C_{19}H_{38}O_2$ | 4,47 |
| | 4 | Metil-13-eicosenóico | $C_{21}H_{40}O_2$ | 0,19 |
| | 5 | Metil éster eicosanóico | $C_{21}H_{42}O_2$ | 0,27 |
| | 6 | Metil-20-Metil hexeicosanóico | $C_{23}H_{46}O_2$ | 0,68 |
| TOTAL | | | | 100,0 |

3.5 Índice de iodo para o biodiesel dos genótipos de girassol

A Tabela 8 mostra os valores do índice de iodo das amostras de biodiesel na condição (metanol:óleo) 12:1 e catalisador 1,5 %.

Tabela 8. Valores de índice de iodo para os biodieseis dos genótipos de girassol convencional e alto oleico obtidos em Guarapuava, PR

| Amostra | Índice de Iodo EN 14214 |
|------------|-------------------------|
| SYN 3840 | 100,3 ± 3,379 |
| Embrapa122 | 101,0 ± 7,212 |
| SYN 3950 | 71,78 ± 0,289 |

O índice de iodo mede o grau de insaturação presente nos ésteres em uma amostra de biodiesel. Esta medida é feita por meio da quantidade de iodo (gramas) absorvido por 100g de amostra. O iodo pode ser quantitativamente adicionado às duplas ou triplas ligações, de maneira que, quanto maior o grau de insaturação do ácido graxo, maior será sua capacidade de absorção de iodo, sendo possível o controle da degradação do biodiesel [5, 22]. Os resultados da Tabela 8 indicam que a amostra do tipo alto oleico SYN 3950 apresentou os menores valores de índice de iodo em relação às amostras do tipo convencional SYN 3840 e Embrapa 122. Isto indica que a amostra alto oleica SYN 3950 é menos insaturada em relação as outras amostras. Porém, os valores observados para todas as amostras estão de acordo com a norma EN 14214 que aceita como valor máximo 120 g I2/100 g [21]. Os resultados de índice de iodo estão de acordo com os resultados de cromatografia, confirmando que o genótipo SYN 3950 (alto oleico) possui menores insaturações e maior quantidade de metil éster oleico em relação aos genótipos convencionais. Na literatura são relatados valores de índice de iodo de 117,9 para o biodiesel do óleo de girassol, resultado este que se enquadram na norma EN 14214 e também se encontra próximos aos resultados obtidos para as amostras do tipo convencionais [7].

3.6 Estabilidade oxidativa do biodiesel dos genótipos de girassol

Na Figura 2 é apresentada a curva de estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol à temperatura de 110 °C, como previsto na norma EN 14112.

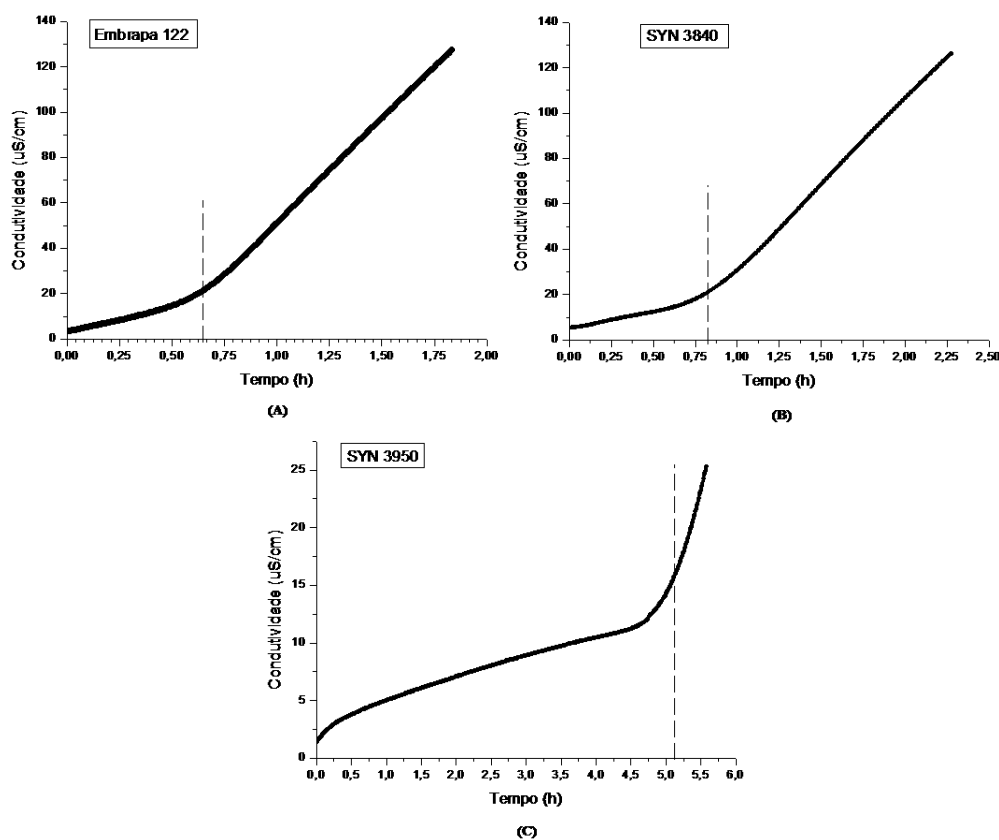


Figura 2. Curvas de Estabilidade Oxidativa (110 °C) do biodiesel para os genótipos de girassol do tipo convencional em A e B (Embrapa 122 e SYN 3840) e para o genótipo tipo alto oleico (SYN 3950) em C. A curva representa os dados experimentais e a reta mostra o ponto de inflexão do biodiesel

Tabela 9. Estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol convencional e alto oleico (SYN 3950) obtido pelo método Rancimat

| Amostra | Período de indução (horas) |
|------------|----------------------------|
| SYN 3840 | 0,81 |
| Embrapa122 | 0,64 |
| SYN 3950 | 5,11 |

Na Tabela 9 são apresentados os valores do período de indução para as amostras do biodiesel de girassol.

As amostras do biodiesel submetidas ao ensaio de estabilidade oxidativa não atenderam à especificação da ANP, em que o biodiesel deve resistir por pelo menos 6 horas, como pode ser observado na Tabela 9. A estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol é baixa, sendo estas características referentes a matéria-prima para obtenção do biodiesel. Os baixos valores de tempo de indução obtidos se devem ao grau de insaturação da amostra, pois o óleo de girassol possui uma grande quantidade de ácido linoleico, o que causa a diminuição da estabilidade oxidativa [33]. A ANP especifica que a estabilidade oxidativa deve apresentar o valor mínimo de 6 horas para o biodiesel com antioxidante. O biodiesel da variedade SYN 3950 apresentou um tempo de indução de 5,11 horas, que é muito próximo às 6 horas da especificação. Ressalta-se que a este biodiesel não foi adicionado antioxidantes, sugerindo que a variedade alto oleíca é adequada para a obtenção de biodiesel. Ferrari e Souza [7] em seu trabalho obtiveram valores de período de indução de 1,17h a 110 °C, confirmando que a estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol do tipo convencional é baixa em relação à variedade alto oleica. Pode-se utilizar a adição de antioxidantes, tais como, o TBHQ, BHT e BHA para se obter um maior período de indução dos biodieseis derivados de oleaginosas [34].

4 Conclusões

A estabilidade oxidativa do biodiesel do óleo de girassol alto oleico SYN 3950 foi maior quando comparada ao biodiesel do óleo do tipo convencional. Porém, o biodiesel de óleo de girassol não apresentou o mínimo exigido pela ANP, sendo necessário a adição de antioxidantes para se obter um maior período de indução.

O biodiesel derivado do óleo de girassol alto oleico SYN 3950 apresentou menores valores de índice de iodo, confirmando que este possui menor teor de insaturações com relação as outras amostras.

O índice de iodo e análises cromatográficas do biodiesel comprovam os resultados obtidos pela estabilidade oxidativa, nos quais o genótipo alto oleico resistiu a um período mais longo à oxidação.

5 Agradecimentos

O primeiro autor agradece à CAPES pela bolsa de estudos.

Referências

- [1] GALLINA, A. L.; FOLQUENIN, E. K. F.; BANCZEK, E. P.; CUNHA, M. T.; BORGES, C. P. F.; RODRIGUES, P. R. P. Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel B100 e de misturas Biodiesel/Diesel. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, v.13, n.2, p.211-226, 2011.
- [2] FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. *Scientia Agricola*, v.62, n.3, p.291-295, 2005.

- [3] OLIVEIRA, D. S.; FONSECA, X. D. S.; FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D.; MATIAS, L. G. O. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de Moringa Oleífera Lam. *Holos* v.1, p.49-61, 2012.
- [4] MELO, M. A. R.; MARIA, A. M. F.; SILVA, E. V; FILHO, J. R. C.; SOUZA, A. G. Study of the oxidative stability of oils vegetables for production of biodiesel. *Revista Verde*, v.9, n.1, p.84-88, 2014.
- [5] FILHO, A. O. B.; BARROS, A. K. D.; LABIDI, S.; VIEGAS, I. M. A.; MARQUES, D. B.; ROMARIZ, A. R.S.; SOUSA, R. M. de; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P. Application of artificial neural networks to predict viscosity, iodine value and induction period of biodiesel focused on the study of oxidative stability. *Fuel*, v.145, p. 127-135, 2015.
- [6] ANP. Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml. Acesso em: Mai/2015.
- [7] FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Química Nova*, v.32, n.1, p.106-111, 2009.
- [8] OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos. 5ª. ed., p.201-213, Manole: São Paulo, 2006.
- [9] PIMENTEL, W. R. O.; GOMES FILHO, J. C.; SOLETTI, J. I. Obtenção de dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de chichá + etanol + glicerina. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v.1, n.2, 2015.
- [10] ALVES, G. M. R.; MAGALHÃES, I. D.; COSTA, F. E.; SILVA, S. D.; ALMEIDA, A. E. S.; SOARES, C. S. Avaliação do crescimento de girassol no semiárido sob diferentes densidades de plantas. In: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. Inclusão Social e Energia. *Anais... Campina Grande: Embrapa Algodão*, p. 1181-1185, João Pessoa, 2010.
- [11] VIANA, M. M. Inventário do ciclo de vida do biodiesel etílico do óleo de girassol. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [12] USDA. Oilseeds: World Markets and Trade. Table 01 Major Oilseeds: World Supply and Distribution (Commodity View). In: Foreign Agricultural Service/USDA. Circular Series, April 2015. Disponível em <http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>. Acesso em: Abr/2015.
- [13] FERFUIA, C.; VANOZZI, G. P. Maternal effect on seed fatty acid composition in a reciprocal cross of high oleic sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Euphytica*, v.205, n.2, p. 325-336, 2015.
- [14] ZLATANOV, M.; ANGELOVA, M. The changes of lipid composition of high oleic sunflower oil during growing. *Scientia Agriculturae Bohemica*, v.35, p.99-103, 2004.

- [15] GRUNVALD, A. K.; CARVALHO, C. G. P.; AMÁBILE, R. F.; GODINHO, V. P. C.; OLIVEIRA, A. C. B.; RAMOS, N. P. Adaptability and stability of conventional and high oleic sunflower genotypes cultivated in Central Brazil. *Genomics and Quantitative Genetics*, v. 8, p.8-15, 2014.
- [16] ALBUQUERQUE, M. H. O.; GONDIM, A. D.; MARTINS, A. de F.; BRASIL, R. C. de O. D.; ARAÚJO, A. S.; JÚNIOR, V. J. F. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel metílico de girassol com adição de diferentes concentrações de BHT pelo método Rancimat e PDSC. In: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. Inclusão Social e Energia: *Anais... Campina Grande: Embrapa Algodão*, p.18-23, João Pessoa, 2010.
- [17] VALE, M. A. S. Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja sob condições de armazenamento. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- [18] CHAVES, A. Otimização do processo de produção de biodiesel etílico do óleo de girassol (*Hellianthus annuus*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008
- [19] GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de Soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, v.30, n.5, p.1369-1373, 2007.
- [20] NBR 7148: Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro. Rio de Janeiro, 2013.
- [21] LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v.32, n.6, p. 1596-1608, 2009.
- [22] MORETTO, E.; Fett, R.; óleos e Gorduras vegetais, 1a ed. Varela: Florianópolis, 1998.
- [23] NORMA EN 14112. Gorduras e Derivados de óleo - Ésteres Metílicos de ácidos Graxos - Determinação de Estabilidade à Oxidação. Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (Accelerated oxidation test).
- [24] GUERRA, E. P.; OLIVEIRA, T. M.; BERBEL, L. O.; BANCZEK, E. P. In: Resumos da Reunião Nacional de Pesquisa do Girassol e Simpósio Nacional sobre a Cultura do Girassol. Cuiabá, Brasil, 2013.
- [25] CONAB. Acompanhamento Safra Brasileira de Grãos, vol. 2, n. 7 – Safra 2014/15, – Sétimo Levantamento, abr. 2015. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_04_10_09_00_17_boletim_graos_abril.2015.pdf . Acesso em: Abr/2015.
- [26] BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; DIAS, G. H.; SPACINO, K. R. Otimização das condições de obtenção de óleo de soja utilizando o delineamento experimental de mistura. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 31, n.1, p.3-13, 2010.

- [27] MIYASHIRO, C. S.; OLIVEIRA, C. de; CAMPOS, E.; TELEKEN, J. G. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos residuais. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v.1, p.63-76, 2013.
- [28] MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G.; MARTINS, M. O. D. Produção de Biodiesel a partir da mistura de sebo bovino com óleo vegetal. *Enciclopédia Biosfera: Centro Científico Conhecer*, v.7, n.12, p.1-26, 2011.
- [29] SANTOS, J. R. J. Biodiesel de Babaçu: Avaliação Térmica, oxidativa e misturas binárias. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- [30] OLIVEIRA, D. M.; VENDRÚSCULO, V.; FONTOURA, L. A. M.; ONGARATTO, D. P.; NACIUK, F. F. Avaliação da estabilidade à oxidação e do ponto de entupimento de filtro a frio de biodieseis derivados de blendas de sebo bovino com óleo de soja. *Revista de iniciação científica da ULBRA*, n.10, p.51-56, 2012.
- [31] VÖLZ, M. D de A. Biodiesel a partir de óleos de alta acidez: Desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2009.
- [32] NAUREEN, R.; TARIQ, M.; YUSOFF, I.; CHOWDHURY, A. J. K.; ASHRAF, M. A. Synthesis, spectroscopic and chromatographic studies of sunflower oil biodiesel using optimized base catalyzes methanolysis. *Saudi Journal of Biological Sciences*, v.22, n.3, p.332-339, 2015.
- [33] MASUCHI, M. H.; CELEGHINI, R. M. dos S.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Quantificação de TBHQ (Terc Butil Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comerciais. *Química Nova* , v.31, n.5, p. 1053-1057, 2008.
- [34] ZHOU, J.; XIONG, Y.; LIU, X. Evaluation of the stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods. *Fuel*, v.188, p.61-68, 2017.

Estudo das propriedades mecânicas de filmes de proteína de soro de leite modificados com óleo de coco

Study of mechanical properties of whey protein films modified with coconut oil

Gabriel Augusto Ampessan

Universidade Norte do Paraná - UNOPAR, Arapongas, PR
gabrielcanudo@hotmail.com

Danilo Antonio Giarola

Universidade Estadual de Londrina - UEL, Londrina, PR
dgiarola@hotmail.com

Resumo: A utilização de embalagens sintéticas provoca problemas ambientais consideráveis, para tanto, acredita-se que os biopolímeros constituem uma forma alternativa para o desenvolvimento de embalagens por serem biodegradáveis, não causando impactos ao meio ambiente. Este trabalho teve por objetivo produzir filmes proteicos de soro de leite modificados com óleo de coco através do método de *Casting*, e ainda avaliar as propriedades mecânica e óptica, para aplicação como embalagens alimentícias. Os biofilmes mostraram-se homogêneos e quando se aumentou a concentração de óleo de coco, os biofilmes obtiveram coloração levemente amarelada e um aumento gradual da opacidade, além de aumento da espessura que afetou o módulo de Young, proporcionando filmes mais rígidos por não terem incorporado todos os lipídeos do óleo na matriz. Dentre os valores de elongação obtidos o filme com 2% de óleo de coco foi o único que não apresentou características de um filme fraco, sendo considerado um filme com elongação moderada. Sendo assim, como o desenvolvimento de novos alimentos enriquecidos com as proteínas do soro, são opções que possuem grande potencial de aplicação.

Palavras-Chave: beta-lactoglobulina, filme biodegradável, óleo de coco, propriedades mecânicas, proteína de soro de leite.

Abstract: The use of synthetic packaging causes considerable environmental problems, therefore, it is believed that the biopolymers are an alternative to the development of packaging, for being biodegradable, causing no impact on the environment. The objective of this work was to produce protein films of whey modified with coconut oil through the Casting method, and also assess the mechanical and optical properties, for its application as food packaging. The biofilm were homogeneous and when increasing the coconut oil concentration were obtained biofilms with slightly yellowish color and a gradual increase in opacity besides an increase in the thickness affecting the Young's modulus, providing more rigid films for not having incorporated all the lipids of the coconut oil in the matrix. Among the elongation values obtained the film with 2% oil was not the only one who did not show characteristics of a weak film, being considered a movie with moderate elongation. Thus, the developed biofilms didn't have sufficient mechanical properties for use as packaging, but despite the evidence, further studies, as well as the development of new foods enriched with whey proteins, are options that have great potential for application.

Keywords: beta-lactoglobulin, biodegradable film, coconut oil, mechanical properties, whey protein.

1 Introdução

De acordo com Wan *et al.* [1], polímeros sintéticos são macromoléculas, produzidas pela união de muitas moléculas semelhantes, que podem apresentar diferentes tipos de organização e, desta forma, apresentam propriedades especiais, que permitem o uso dos polímeros em objetos de uso pessoal, embalagens, vestimentas, entre outros. Geralmente estes compostos possuem boas propriedades físicas, entretanto a utilização destes e de produtos plásticos produz um número de resíduo muito grande no decorrer dos anos, gerando inúmeros problemas ambientais pelo seu acúmulo.

Os biopolímeros vêm aparecendo como alternativa para reduzir os danos ambientais causados pelos polímeros sintéticos, entretanto, a utilização de materiais biodegradáveis não tem recebido incentivos suficientes e os biopolímeros não têm conseguido alcançar maturidade comercial, por possuírem um elevado custo e não apresentam melhores propriedades que os sintéticos (Kumar *et al.* [2]).

Os biofilmes, termo dado aos filmes ou coberturas que são formados a partir de macromoléculas biodegradáveis [3], podem ser produzidos através de vários produtos, como polissacarídeos, proteínas, lipídeos e resinas, adicionando-se plastificantes e surfatantes [4].

A utilização de filmes proteicos pode servir como um complemento às embalagens sintéticas, assegurando maior qualidade ao produto, pois auxiliam no prolongamento da vida-de-prateleira, além de serem biodegradáveis [5]. Filmes e coberturas proteicas apresentam uma barreira moderada à umidade, conservando a integridade e as características estruturais, nutricionais e sanitárias dos alimentos durante a estocagem, transporte e comercialização [6].

Entre as matérias-primas que vêm se destacando no cenário dos recursos renováveis, encontra-se a proteína do soro de leite. O soro de leite é um subproduto da indústria do queijo e da caseína e é necessário ressaltar que mais da metade do total de leite utilizado para fabricação de queijo é na verdade soro, sendo sua utilização muito recomendada [7], isto considerando o alto custo do descarte e também pelo valor nutricional do soro, pois é uma excelente fonte de aminoácidos.

Segundo Smithers [8], o soro contém quase a metade dos nutrientes originais do leite sendo rico em componentes tais como: proteínas do soro, vitaminas, hidrossolúveis, sais minerais e lactose. O soro de leite contém, em média, 93% de água, 5% de lactose, 0,9 a 0,7% de proteínas, 0,3 a 0,5% de gordura, 0,2% ácido láctico e pequenas quantidades de vitamina. A fração proteica, também conhecida por *whey protein* [9, 10, 11], contém, aproximadamente, 50% de β -lactoglobulina, 25% de α -lactoalbumina e 25% de outras frações proteicas, incluindo imunoglobulinas [12].

Atualmente, com o auxílio das novas tecnologias desenvolvidas e devido a suas características nutricionais e tecnológicas, o soro de leite pode ter aplicações diversas, que vão desde o seu uso como ingrediente alimentício à produção de medicamentos e também coberturas comestíveis, conhecidas como biofilmes [13].

A utilização de filmes e coberturas em frutas e vegetais frescos diminui o amadurecimento, a mudança de cor, a perda de aroma, umidade e textura, pois origina uma barreira aos gases,

vapor d'água, diminuindo assim as taxas de metabolismo e oxidação [5]. Filmes obtidos a partir de proteínas de soro de leite caracterizam-se pela transparência, flexibilidade, ausência de odor e sabor, favorecendo sua aceitabilidade para consumo [14, 5].

Os biofilmes necessitam de ao menos um biopolímero que possua a capacidade de formar uma matriz contínua e homogênea, podendo ser utilizado também, solventes e aditivos, para assim se tornarem resistentes à tração, flexibilidade e ao contato com a água [15, 16, 17, 18]. Destaca-se ainda que os aditivos naturais incorporados contribuam para uma maior preservação do alimento, pois ajudam na manutenção das características sensoriais e microbiológicas dos alimentos [19, 20, 21, 22].

Como possibilidade de aditivo natural para incorporação nos filmes, aparece a utilização do óleo de coco por possuir propriedades antibacterianas, antivirais e antifúngicas, além de ser um excelente antioxidante e também por ser uma matéria-prima renovável e extensivamente utilizados para propósitos comestíveis e não comestíveis em todo o mundo [23, 24].

O óleo de coco é produzido pela trituração da copra, a polpa seca do coco, que contém cerca de 60 a 65% do óleo. Como ele tem uma longa vida-de-prateleira e um ponto de fusão de 30°C, é usado na indústria de alimentos e de produtos de higiene. Ele é insolúvel em água, em temperaturas acima do seu ponto de fusão é completamente miscível com a maioria dos solventes não hidroxílicos como éter de petróleo, benzeno, tetracloreto de carbono, etc. Em álcool, óleo de coco é mais solúvel que a maioria das gorduras e óleos comuns [25].

O objetivo deste trabalho foi produzir filmes proteicos de soro de leite modificados com óleo de coco através do método de *Casting* e ainda avaliar as propriedades mecânica e óptica, para aplicação como embalagens alimentícias.

2 Materiais e Métodos

2.1 Elaboração dos filmes

Os filmes foram produzidos a partir de isolado proteico de soro de leite (WPI Bipro 95%, Davisco, EUA), que foram elaborados pelo método de *Casting* segundo metodologia descrita por Yoshida e Antunes [5]. Onde o isolado proteico (3,5g) foi homogeneizado em 50 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se o óleo de coco, com concentrações de 1%, 2% e 3% respectivamente e 2 mL do plastificante (*glicerol-Synth*, Brasil).

As soluções filmogênicas foram submetidas a tratamento térmico à 80°C por 30 minutos. As soluções obtidas foram espalhadas em placas de Petri de vidro (9cm de diâmetro), com auxílio de uma seringa hipodérmica de 10 mL e foi acondicionado em estufa com circulação de ar a 40°C durante 18 horas, para secagem. Após a secagem, os filmes foram removidos das placas com o auxílio de uma espátula e armazenados em dessecadores com URE de 53% (solução saturada de nitrato de magnésio), separados por folhas e papel manteiga.

2.2 Caracterização dos filmes

2.2.1 Aspecto Visual

Ao retirar da estufa os filmes foram avaliados quanto ao aspecto visual e tátil com a finalidade de selecionar apenas os filmes homogêneos (sem a presença de partículas insolúveis, bolhas e coloração uniforme), contínuos, sem ruptura ou zonas quebradiças para realização das seguintes análises.

2.2.2 Opacidade do biofilme

A opacidade dos filmes foi determinada pela análise em espectrofotômetro UV-Vis *Ocean Optics*, num intervalo de comprimento de onda de 400 a 800 nm, no qual os filmes foram fixados no orifício de passagem da luz UV-Vis, para se obter a transmitância do filme na região do visível.

2.2.3 Espessura

Segundo metodologia de Oliveira [26], a espessura dos filmes d foi determinada utilizando-se um micrômetro, marca *Mitutoyo*[®] com escala de 0-25mm com precisão de 0,01 mm, e foi calculada como sendo a média aritmética de oito medidas sobre a área do filme.

2.3 Propriedades mecânicas

A determinação da tração na ruptura e porcentagem de alongação foi feita baseando-se no método padronizado ASTM D882 [27]. As amostras foram cortadas (25,4 x 100,0 mm) e então, acondicionadas em câmaras com temperaturas (25°C) e umidade relativa (75%) controladas, em um período de cerca de 48 horas. Posteriormente, mediu-se a tração na ruptura e a porcentagem de alongação utilizando-se um texturômetro TATX2. A tração na ruptura foi calculada dividindo-se a força pela área de secção transversal e a porcentagem de alongação, dividindo-se a distância obtida pela distância inicial do probe (50 mm) e multiplicando-se por 100 [5].

2.4 Análise estatística

A análise estatística dos resultados foi efetuada pelo teste de Turkey com diferença significativa de $p \leq 0,05$, utilizando o *software* Assistat [28, 29].

3 Resultados e Discussões

3.1 Aspecto Visual

Os filmes produzidos, a base de proteína de soro de leite, padrão e modificados com óleo de coco, apresentaram-se flexíveis, homogêneos, com superfícies lisas, sem poros ou fissuras, assim como observado por Azevedo *et al.* [29] e coloração levemente amarelada, como também foi observado no trabalho de Berbari *et al.* [30].

Uma pequena diferença entre os lados dos filmes, por um ser um pouco brilhante e o outro mais opaco é discutida por Ramos *et al.* [31], onde sugere-se que essa diferença na aparência é, provavelmente, decorrente de alguma separação de fases que ocorre na solução durante a secagem. O aspecto visual está relacionado com a cor e transparência final dos filmes proteicos [32].

3.2 Opacidade do biofilme

A opacidade é uma propriedade de grande importância na aplicação dos filmes biodegradáveis como embalagem alimentícia [33] e está associada à capacidade de um material demonstrar maior ou menor transparência. Segundo Cerqueira *et al.* [34] este pode ser um fator importante para a aceitação do consumidor do filme ou do produto revestido.

O grau de opacidade está associado à morfologia não homogênea da matriz filmogênica emulsionada, na qual partículas lipídicas provocam dispersão da luz visível através do filme, causando a opacidade [5]. Desta forma podemos afirmar que quanto maior o valor de opacidade, menor será a quantidade de luz atravessada pelo filme, podendo esta barreira ser importante para controlar a incidência de luz nos produtos alimentares, como já descrito no trabalho de Cerqueira *et al.* [34]. Abaixo podemos observar os resultados de opacidade obtidos no espectrofotômetro.

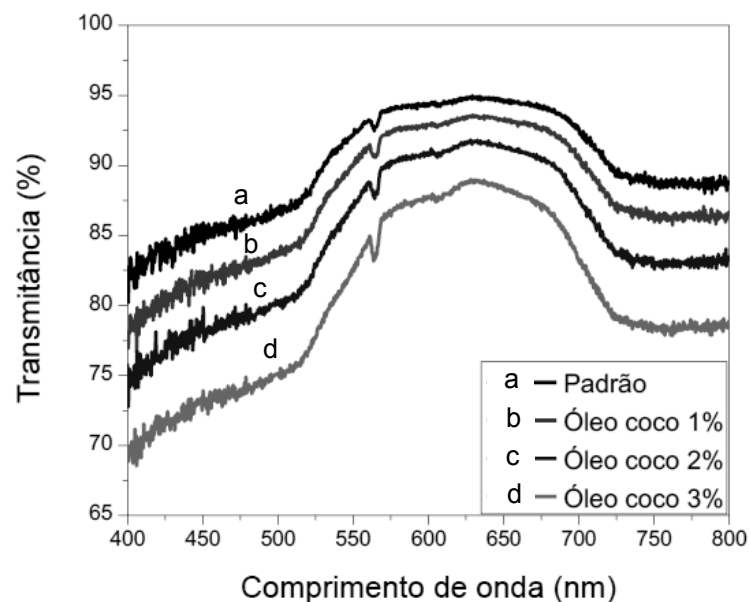


Figura 1. Espectros UV-Vis para determinação de opacidade dos filmes.

Analisando os perfis dos espectros UV-Vis dos filmes (Figura 1) notamos uma variação gradual da opacidade em relação a percentagem de óleo de coco, ou seja, a transmitância é menor quanto maior é a concentração do óleo de coco, todavia esta variação não é identificada a olho nu.

Visando a utilização como embalagens ou cobertura para alimentos, é melhor que os biofilmes possuam maior transparência para que as características do alimento sejam observadas pelo consumidor. Para Yang, Paulson e Matta Junior [35, 36], a transmissão de luz é necessária em embalagens deste tipo, porém devem ser controladas quando os alimentos forem suscetíveis à deterioração pela luz, como por exemplo, oxidação lipídica, destruição de riboflavina e pigmentos naturais. Os biofilmes que possuem maior concentração de óleo de coco obtiveram coloração levemente amarelada com um aumento gradual da opacidade, o que, desta forma, pode ser um empecilho para utilização como embalagens.

3.3 Espessura

Outro critério estudado, que influencia nas propriedades dos biofilmes é a espessura. De acordo com Oliveira [26], a espessura dos filmes está diretamente ligada ao volume de solução filmogênica colocado nas placas e seu controle é importante para repetibilidade das

medidas e validade das comparações entre as propriedades analisadas. Valores de espessura são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Espessura(mm) do filme padrão, e dos filmes modificados com óleo de coco - 1%, 2% e 3%.Onde ^a, ^b e ^{ab} - médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Turkey ($p < 0,05$).

| Filmes | Espessura(mm) |
|---------|--------------------------|
| Padrão | 1,03 ^b ± 0,06 |
| 1% coco | 1,2 ^{ab} ± 0,17 |
| 2% coco | 1,5 ^a ± 0,10 |
| 3% coco | 1,5 ^a ± 0,2 |

Observando os resultados referentes à espessura (Tabela 1), somente os filmes modificados com óleo de coco a 2% e 3%, apresentaram diferença significativa em relação ao filme padrão. O aumento da espessura é proporcional ao aumento da concentração de ácidos graxos óleo de coco, como verificamos nos trabalhos realizados por Fakhouri *et al.*; Oliveira *et al.*, [37, 38] e ainda em filmes de amido de mandioca modificados produzidos por Henrique *et al.* [39] e em filmes incorporados do óleo essencial de orégano produzidos por Oliveira *et al.* [26].

Por outro lado, [40, 41, 21] citados por Da Silva [42] atribuem essa variação nas espessuras dos filmes decorrentes do processo *Casting*, onde os biofilmes são secos em suportes, gerando filmes não homogêneos de espessuras diferentes dependendo da massa aplicada, sendo considerado difícil o controle da espessura dos filmes. Esta variação pode ser decorrente a uma pequena inclinação nas grades da estufa interferindo na espessura dos filmes, porém não é o caso neste trabalho, onde foi cuidadosamente observado e verificado o local onde os filmes foram secos, para não ocorrer esta variação, bem como o volume de solução filmogênica controlado com o auxílio de uma seringa hipodérmica.

O controle de espessura dos filmes é importante para avaliar a uniformidade dos materiais, segundo Lamas [43], conhecendo a espessura é possível corroborar com informações sobre resistência mecânica, permeabilidade ao vapor de água e liberação de agentes ativos.

3.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dependem fortemente de formulação (macromolécula, solvente, plastificante, ajuste de pH) e do processo de obtenção. De acordo com Mali *et al.*, Talens e De Campo [44, 45, 3], na formulação, o teor de plastificantes é capaz de alterar as propriedades mecânicas, apresentando-se quebradiços quando produzidos com baixo teor.

De acordo com Pérez-Gago e Krochta [46, 47], durante o aquecimento na elaboração dos filmes, as interações proteína-proteína determinam as características de um filme constituído por proteínas, pois a presença desses grupos estabelecem ligações de hidrogênio e pontes dissulfeto intramoleculares e intermoleculares, além de promoverem interações hidrofóbicas durante a secagem, contribuindo para a formação de filmes com propriedades mecânicas aceitáveis.

Segundo Wolf [48], as propriedades mecânicas estão entre as características mais estudadas dos biofilmes, pois elas afetam diretamente a utilização destes. As principais propriedades são o módulo de Young ou módulo de elasticidade (E, dado em MPa/ %) e a elongação máxima (ϵ , dada em %). Segundo Chiumarelli e Hubinger [49] a primeira indica o quanto

uma amostra estica sem deformação. A segunda diz respeito à rigidez do filme, sendo calculada pelo coeficiente angular da porção linear da curva de tensão-deformação [50]. A seguir, na Tabela 2, são apresentados os valores obtidos experimentalmente para as propriedades mecânicas.

Tabela 2. Módulo de Young (MPa) e alongação (%) do filme padrão e filmes modificados com óleo de coco -1%, 2% e 3%. Onde ^a, ^b e ^{ab} médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Turkey ($p < 0,05$).

| Filmes | Módulo de Young(MPa) | Elongação(%) |
|---------|--------------------------|---------------------------|
| Padrão | 6,81 ^a ± 0,44 | 9,08 ^a ± 3,91 |
| 1% coco | 4,06 ^b ± 0,90 | 9,45 ^a ± 1,70 |
| 2% coco | 3,98 ^b ± 0,28 | 11,20 ^a ± 7,71 |
| 3% coco | 7,09 ^a ± 0,46 | 9,43 ^a ± 5,94 |

Maiores valores de alongação indicam maior flexibilidade do filme antes de ser rompido [51] e o módulo de Young é um indicador da rigidez do filme, em que valores mais elevados indicam uma maior rigidez [52]. O filme padrão e o modificado com 3% de óleo de coco apresentaram-se mais rígidos que os modificados com 1% e 2% de óleo.

Os filmes à base de proteínas do soro de leite apresentam pouca tendência para alongar e isto foi observado através dos resultados na Tabela 2. Todos os filmes apresentaram características estatisticamente semelhantes. Segundo Krochta, Mulder-Johnson e Ferreira [47, 53], os filmes possuem propriedades mecânicas moderadas quando apresentam uma tensão no ponto da ruptura entre 10 e 100 MPa e uma deformação no ponto de ruptura entre 10 e 50% , sendo que somente o modificado com óleo a 2% obteve um valor estipulado para propriedade mecânica moderada, e os demais apresentaram características de um filme fraco

Yang, Paulson e Péroval *et al.* [35, 54] contataram que a porcentagem de alongação dos diminui quando os ácidos graxos não são incorporados a matriz proteica. De acordo com Laohakunjit e Santana [55, 56], a maciez e a alongação dos filmes podem ser melhoradas com o aumento das concentrações de glicerol, pois os plastificantes reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias dos polímeros. Nos biofilmes desenvolvidos, quando a concentração de óleo de coco foi aumentada, foram obtidos biofilmes com maior espessura, este aumento da porcentagem de óleo afetou o módulo de Young, por não apresentaram uma boa incorporação dos lipídeos na matriz, desta forma, a incorporação dos aditivos à matriz polimérica, altera significativamente as propriedades mecânicas, dependendo da concentração de aditivos nos biofilmes.

Os filmes à base de oligossacarídeos são hidrofílicos e possuem uma barreira eficiente aos óleos e lipídios. No trabalho realizado por Vicentini *et al.* [57] citado por Mota [58], foi observado que seus respectivos filmes apresentaram pequena resistência mecânica, fato este que inviabiliza seu uso e traz um desafio na substituição às embalagens convencionais. Segundo Luvielmo e Lamas [59, 43], os revestimentos comestíveis exigem boas propriedades mecânicas e, dessa maneira a porcentagem de alongação e o módulo de elasticidade dos filmes devem ser estudados.

4 Conclusão

Foi possível obter o biofilme de proteína de soro de leite modificado com óleo de coco, que se trata de uma matéria-prima procedente de fonte renovável e biodegradável, o que é de grande interesse para a indústria de alimentos. Entretanto, o biofilme com 2% de óleo de coco é o biofilme que seria considerado com as melhores características para um biofilme neste trabalho, apresentou propriedades mecânicas de um filme moderado e com maior opacidade comparando com os outros biofilmes elaborados. Portanto o filme biodegradável elaborado não atende as características de uma embalagem, porém, apesar dessas restrições, esse material possui grande potencial de aplicação, as quais precisam ser desenvolvidas e avaliadas, e estudos devem ser realizados visando a melhoria de suas propriedades mecânicas.

Referências

- [1] WAN, E.; GALEMBECK, E.; GALEMBECK, F. Polímeros Sintéticos. *Cadernos temáticos de Química Nova na Escola*, p. 5-8, maio, 2001.
- [2] KUMAR, M.; MOHANTY S.; NAYAK S. K.; PARVAIZ, M. R. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. *Bioresource Technology*, v.101, n.21, 2010.
- [3] DE CAMPO, C. Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de resíduos da fabricação de cápsulas nutraceuticas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Ciências e Tecnologia de Alimentos. 2014.
- [4] PINHEIRO, A. C.; CERQUEIRA, A. M.; SOUZA, B. W. S.; MARTINS, J. T.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares. *Boletim de biotecnologia*, v.85, p.18-28, 2010.
- [5] YOSHIDA, C. M. P.; ANTUNES, A. J. Aplicação de filmes proteicos à base de soro de leite. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.29, n.2, p.420-430, abr./jun. 2009.
- [6] THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*, v.14, n.3, p.71-78, 2003.
- [7] PAGNO, C. H.; BALDASSO, C.; TESSARO, I. C.; FLORES, S. H.; JONG, E. V. Obtenção de concentrados proteicos de soro de leite e caracterização de suas propriedades funcionais tecnológicas. *Alimentos e Nutrição*, v.20, n.2, p.231-239, 2009.
- [8] SMITHERS, G. W. Whey and whey proteins from "gutter" to "gold". *International Dairy Journal*, v.18, p.695-704, 2008.
- [9] MCINTOSH, G. H.; LELEU R. K. The influence of dietary proteins on colon cancer risk. *Nutrition Research*, v.21, p.1053-1066, 2001.
- [10] ROSANELI, C. F. Protective effect of bovine milk whey protein concentrate on the ulcerative lesions caused by subcutaneous administration of indomethacin. *Journal of Medical Food*, v.7, p.309-314, 2004.

- [11] HARAGUCHI, F. K.; ABREU W. C.; PAULA H. Protéínas do soro de leite: composição, propriedades nutricionais, aplicações no esporte e benefícios para a saúde humana. *Revista de Nutrição*, v.28, n.1, p.479-4888, 2006.
- [12] FITZSIMONS, S. M.; MULVIHILL D. M.; MORRIS E. R. Denaturation and aggregation processes in thermal gelation of whey proteins resolved by differential scanning calorimetry. *Food Hydrocolloids*, v.11, n.4, p.62-69, 2006.
- [13] ALVES, M. P.; MORREIRA, R. O.; RODRIGUES, JUNIOR, P. H.; SILVA G. M.; PERRONE, I. T.; CARVALHO, A. F. Soro de leite e sua processabilidade. In: IV SIMLEITE - Simpósio Nacional de Bovinocultura Leiteira, 2013, Viçosa. *Anais do IV Simpósio de Bovinocultura Leiteira*, p. 257-278.
- [14] PORTA, R.; MARINIELLO, L.; PIERRO, P. D.; SORRENTINO, A.; GIOSAFATTO, C. V.; Transglutaminase crosslinked pectin and chitosan based edible films: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.51, p.223-238, 2011.
- [15] SALGADO, P. R.; SCHMIDT, V. C.; ORTIZ, S. E. M.; MAURI, A. N.; LAURINDO, J. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. *Journal of Food Engineering*, v.85, p.435-443, 2008.
- [16] AHMAD, M.; BENJAKULA, S.; PRODPRANB, T.; AUGUSTINIC, T. W. Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils. *Food Technology*, v.28, p. 189-199, 2012.
- [17] ANDREUCETTI, C.; CARVALHO, A. R.; GARCÍA, T. G.; BUSTOS, F.M.; GROSSO, C. R. F. Effect of surfactants on the functional properties of gelatin-based edible films. *Journal of Food Engineering*, v.103, p. 129-136, 2011.
- [18] FAKHOURI, F. M.; FONTESSA, L. C.; INNOCENTINI-MEIB, L. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P. Effect of fatty acid addition on the properties of biopolymer films based on lipophilic maize starch and gelatin. *Food Technology*, v.6, p.528-536, 2009.
- [19] VEIGA, P. S.; DRUZIAN, J. I. Absorvedores de umidade/antiembaçantes biodegradáveis a base de amido/fécula para serem aplicados em produtos de higiene pessoal, alimentícios ou farmacêuticos. Patente protocolizada no INPI, 2007.
- [20] VEIGA, P. S.; SCAMPARINI, A. R. P. Indicador irreversível de temperatura utilizando carboidratos. Patente protocolizada no INPI, 2005.
- [21] MALI, S.; Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Goiás. Escola de Agronomia. 2002.
- [22] MACHADO, B. A. S.; NUNES I. L.; PERREIRA F. V.; DRUZIAN J. I. Processo para preparação de nanobiocompósitos tipo filmes flexíveis reforçados com nanopartículas de celulose tipo *nanowhiskers*. Patente protocolizada no INPI, 2010.
- [23] RAHMAN, H. I. H. A. The chemistry of coconut oil. *Department of Chemistry*, p.9-15, 2014.

- [24] MURTA, B. O. O óleo de coco e suas múltiplas funções. Disponível em <http://giro101.cadaminuto.com.br/noticia/483/2013/09/10/o-leo-de-coco-e-suas-mltiplas-funes>. 2014.
- [25] KRISHNA, G. A. G.; RAJ G.; BHATNAGAR A. S.; KUMAR P. P. K.; CHANDRASHEKAR, P. Coconut Oil: Chemistry, Production and Its Applications - A Review. *Indian Coconut Journal*, p.15-27, 2010.
- [26] OLIVEIRA, S. P. L. F. Avaliação da aplicação de óleo essencial de orégano em filme de proteína de soro de leite. Universidade Norte do Paraná. Centro de Ciências Biológicas e da Saúde. Dissertação de Mestrado, 2013.
- [27] Standard Test Methods for tensile properties of thin plastic sheeting. *ASTM Book of Standards*. Philadelphia, 2002.
- [28] SILVA, F. A. S.; AZEVEDO, C. A. V. Principal components analysis in the software assistat-statistical attendance. In: World Congress on Computers in Agriculture, 2009.
- [29] AZEVEDO, V. M.; COSTA, A. L. R.; FUKUSHIMA, K. L.; BORGES, S.V. Propriedades de barreira, mecânicas e ópticas de filmes de concentrado proteico de soro de leite. *Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes*, v.69, n.4, p.237-247, jul./ago. 2014.
- [30] BERBARI, S. A. G.; PRATI, P.; FREITAS, D. D. G. C.; VICENTE, E.; ORMENESE, R. C. S. C.; FAKHOURI, F. M. Utilização de coberturas comestíveis para redução de absorção de gordura em produtos estruturados pré-fritos congelados de mandioca. *Brazilian Journal of Food Technology*, Campinas, v.14, n.3, p.172-180, jul./set. 2011.
- [31] RAMOS, O. L.; FERNANDES, J. C.; SILVA, S. I.; PINTADO, M. E.; MALCATA, F. X. Edible films and coatings from whey proteins: a review on formulation , mechanical and bioactive porperties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.52, n.6, p.533-552, 2012.
- [32] SOARES, D. S. B.; SOUZA, A. R. M.; TAKEUCHI, K. P.; MOURA, C. J.; SILVA, M. R. Caracterização de biofilmes de proteína do soro de leite, 2011.
- [33] PELISSARI, F. M.; YAMASHITA, F.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E.; GROSSMANN, M. V. E. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch-chitosan blown films. *Journal of Food Engineering*, v.108, p.262-267, 2012.
- [34] CERQUEIRA, M. A.; SOUSA-GALLANGHER, M. A.; MACEDO, I.; RODRIGUEZ-AGUILERA, R.; SOUZA, B. W. S.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Use of galactomannan edible coating application and storage temperature for prolonging shelf-life of "regional" cheese. *Journal of Food Engineering*, v.97, n.1, p.87-94, 2010.
- [35] YANG, L.; PAULSON, A. T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gallan film. *Food Research International*, v.33, n.1, p.571-578, 2000.
- [36] MATTA JUNIOR, M. D. Caracterização de biofilmes obtidos a partir de amido de ervilha (*Pisum sativum*) associado à goma xantana e glicerol. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. 2009.

- [37] FAKHOURI, F. M.; BATISTA J. A.; GROSSO C. R. F. Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis de gelatina, triacetina e ácidos graxos. *Brazilian Journal of Food Technology*, v.6, n.2, p.301-308, jul./dez. 2003.
- [38] OLIVEIRA, T. A.; LEITE, R. H. L.; AROUCHA, E. M. M.; NOBRE, D. M.; SANTOS, F. K. G. D. Biofilmes de gelatina: efeito da adição de surfactante e ácidos graxos de óleos de coco na permeabilidade ao vapor de água. *Revista verde de agroecologia e desenvolvimento sustentável*, maio/nov 2012.
- [39] HENRIQUE, C. M.; CEREDA M. P.; SARMENTO S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.28, n.1, p.231-240, jan/mar 2008.
- [40] MONTERREY-QUINTERO, E. S. Caracterização físico-química de proteínas miofibrilares e elaboração de biofilmes. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. 1998.
- [41] SOBRAL, P. J. A. Proteínas de origem animal na tecnologia de biofilmes. Universidade Estadual de São Paulo. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Tese de Livre Docência. 2000.
- [42] DA SILVA, E.M. Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. 2011
- [43] LAMAS, M. L. Filme de proteína de soro de leite incorporado com argila montmorilonita e natamicina para conservação de queijo muçarela fatiado. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. 2015.
- [44] MALI, S.; KARAM L. B.; RAMOS L. P.; GROSSMANN, M. V. E. Relationship among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.52, n.25, p.7720-7725, 2004.
- [45] TALENS, P.; KROCHTA, J. M. Plasticizing effects of beeswax and carnauba wax on tensile and water vapor permeability properties of whey protein films. *Journal of Food Science*, v.70, p.239-243, 2005.
- [46] PÉREZ-GAGO, M. B.; KROCHTA, J. M. Denaturation time and temperature effects on solubility, tensile properties and oxygen permeability of whey protein edible films. *Journal of Food Engineering*, v.66, n.5, p.705-710, 2001.
- [47] KROCHTA, J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. D. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities . *Food Technology*, v.51, n.2, p.61-64, 1997.
- [48] WOLF, K. L. Propriedades físico-químicas e mecânicas de biofilmes elaborados a partir de fibra e pó de colágeno. Tese de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. 2007.
- [49] CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch - Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. *Food Hydrocolloids*, v.28, p.59-67, 2012.

- [50] MORAES, J. O. Produção e caracterização de filmes de amido-glicerol-fibras de celulose elaborados por *tape-casting*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico 2013.
- [51] LOREVICE, M. V.; MOURA M. R.; MATTOSO L. H. C. Nanocompósito de polpa de mamão e nanopartículas de quitosana para aplicação em embalagens. *Química Nova*, v.37, 2014.
- [52] BIDUSKI, B.; TAVARES, F. S.; MADRUGA, K.; HALAL, S. L. M.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. efeito da oxidação em amido de sorgo nas propriedades de filmes biodegradáveis. In: Simpósio de Segurança Alimentar/Alimentação e Saúde. Bento Gonçalves, RS, 2015.
- [53] FERREIRA, C. O. Desenvolvimento e caracterização de filmes à base de proteínas do soro de leite - potencial funcionalização com quitosanos. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro. 2008.
- [54] PÉROVAL, C.; DEBEAUFORT, F.; DESPRÉ, D.; VOILLEY, A. Edible arabinoxylan based films. Effects of lipid type on water vapor permeability, film structure and other physical characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.50, n.2-5, p.3977-3983, 2002.
- [55] LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. *Starch/Stärke*, v.56, p.348-356, 2004.
- [56] SANTANA, R. F. Desenvolvimento e caracterização de biopolímeros a base de amido da semente de jaca plastificados com glicerol ou sorbitol. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. 2013.
- [57] VICENTINI, N. M.; CEREDA, M. P.; HENRIQUE, C. M.; OLIVEIRA, M. Á.; FERREIRA, M. V. Characterization of edible films of cassava starch by electron microscopy. *Brazilian Journal of Food Technology*, v.3, p.91-95, 2000.
- [58] MOTA, R. D. P. Produção e caracterização de filmes biodegradáveis através de blenda polimérica de amido de lírio do brejo (*Hedychium coronarium*) e de amido de fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* st.). Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Goiás. 2009.
- [59] LUVIELMO, M. M.; LAMAS S. V. Revestimentos comestíveis em frutas. *Estudos Tecnológicos em Engenharia*, v.8, n.1, p.8-15, jan/jun 2012.

Modelos de Regressão Marginais Copula Gaussianos numa Análise com Pacientes Submetidos a Tratamento Cirúrgico por Fraturas na Coluna Toracolombar

Gaussian Copula Marginal Regression Models in an Analysis of Patients Undergoing Surgical Treatment for Fractures in the Thoracolumbar Column

Ricardo Rasmussen Petterle

Setor de Ciências da Saúde - Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba, PR
estatisticoufpr@gmail.com

André Luis Sebben

Serviço de Ortopedia e Traumatologia - HC UFPR - Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba, PR
andresebben@gmail.com

Javier Soler Graells

Serviço de Ortopedia e Traumatologia - HC UFPR - Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba, PR
xaviersoler@uol.com.br

Resumo: É cada vez mais frequente o número de pacientes que chegam para atendimento nos serviços de emergência vítimas de traumatismo na coluna vertebral. Neste artigo, avaliou-se pacientes submetidos a tratamento cirúrgico por fraturas da coluna na região toracolombar. Foram analisados 32 pacientes, operados e acompanhados no Hospital do Trabalhador da cidade de Curitiba-PR. O banco de dados é composto por três variáveis respostas e duas covariáveis. A primeira avaliação dos pacientes foi realizada após um ano da cirurgia, enquanto que a última avaliação após dois anos da cirurgia inicial. A análise dos dados foi conduzida, separadamente para cada resposta, via modelos de regressão marginal copula gaussianos. Foram testados oito modelos compostos pela combinação entre duas distribuições marginais com quatro estruturas da matriz de correlação. A comparação entre os modelos foi feita por meio do critério de informação de Akaike. Os resultados mostraram que a distribuição marginal gama com estrutura da matriz de correlação AR(1) foi mais adequada para análise dos dados. Além disso, os resultados dos modelos assinalaram a dependência presente nos dados e mostraram que a retirada do material de implante e a região operada não explicaram as variações nas respostas.

Palavras-chave: Dados longitudinais; modelos marginais; degeneração do disco intervertebral; ângulo de cobb; translação vertebral.

Abstract: It is increasingly often, the number of patients arriving for care in emergency services victims of trauma to the spine. In this article, we evaluated patients submitted to surgical treatment for spinal fractures in the thoracolumbar region. Thirty-two patients, operated and monitored at the Hospital do Trabalhador in the city of Curitiba-PR, were

analyzed. The database consists of three response variables and two covariates. The first evaluation of the patients was performed after 1 year of surgery, while the last evaluation after 2 years of the initial surgery. Data analysis was conducted, separately for each response, using gaussian copula marginal regression models. Eight models composed of the combination of two marginal distributions with four structures of the correlation matrix were tested. The comparison between the models was made using Akaike's information criterion. The results showed that the marginal range distribution with AR(1) correlation matrix structure was more adequate for data analysis. In addition, the results of the models pointed out the dependence present in the data and showed that the removal of the implant material and the operated region did not explain the variations in the responses.

Key words: Longitudinal data; marginal models; degeneration of the intervertebral disc; Cobb angle; vertebral translation.

1 Introdução

A coluna vertebral é composta por vértebras e tecido conjuntivo. Ela é responsável por 40% do peso corporal total. São 33 vértebras divididas em 5 segmentos: cervical, torácico, lombar, sacral e coccígeo [1].

O número de pacientes que chegam nos serviços de emergência, vítimas de traumatismo na coluna vertebral, tem aumentado cada vez mais [2]. As fraturas da coluna vertebral são lesões devastadoras, aproximadamente 90% das lesões ocorrem na região toracolombar [3]. Além da perda de função, muitas complicações crônicas se desenvolvem nesses pacientes, destacando-se a deformidade pós-traumática e a degeneração do disco adjacente (DDA). Dentre as deformidades, a cifose é a mais comum e pode causar alterações funcionais como dor e déficits neurológico. A DDA é definida como um processo incomum que se desenvolve no nível acima e/ou abaixo do segmento onde foi realizada a fusão vertebral (artrodese) [4].

Neste artigo, avaliou-se pacientes submetidos a tratamento cirúrgico por fraturas da coluna toracolombar. Os pacientes foram avaliados em dois momentos após a cirurgia, quanto a degeneração do nível adjacente e a deformidade pós-traumática. Devido a presença de medidas repetidas nos indivíduos, buscou-se um método estatístico adequado para análise dos dados.

A análise de dados longitudinais caracteriza-se por medidas repetidas de uma mesma variável resposta coletadas na mesma unidade amostral, ao longo do tempo [5]. Unidades amostrais geralmente se referem a indivíduos, plantas ou animais [6]. Neste estudo, as unidades amostrais são os pacientes que foram acompanhados e avaliados em dois momentos. No contexto de dados longitudinais, Liang e Zeger [7] apresentaram as equações de estimação generalizadas (*generalized estimation equation* - GEE) comumente usadas nos modelos de regressão marginais para respostas correlacionadas não normais. Esse método é semelhante aos modelos lineares generalizados apresentados por Nelder e Wedderburn [8], porém além de estimar os parâmetros de regressão o método inclui uma estrutura de correlação nas estimativas dos parâmetros do modelo [9]. Apesar de algumas vantagens teóricas e práticas, essa metodologia possui limitações como, por exemplo, a dificuldade na identificação de distribuições multivariadas para variáveis respostas discretas ou contínuas [10, 11]. Diante disso, para analisar os dados, optou-se pelos modelos de regressão marginais copula gaussiano (*Gaussian copula marginal regression*- GCMR), método proposto por Masarotto e Varin [10].

Cópias gaussianas combinam a versatilidade na descrição da estrutura de dependência com a facilidade de interpretação na modelagem marginal, além de fornecer um panorama geral e flexível para modelar respostas dependentes de qualquer tipo [12].

A modelagem via GCMR é ampla, abrangendo diversas situações e abordagens, como na análise de dados longitudinais [13, 14, 15, 16], estatística espacial [17, 18, 19, 20] e em análise de séries temporais [21].

O principal objetivo deste trabalho é avaliar mudanças no ângulo de Cobb, translação vertebral e espaço adjacente superior (EAS) de pacientes submetidos a tratamento cirúrgico por fraturas da coluna toracolombar. Ainda, acredita-se que a retirada do material de implante diminui a degeneração do disco adjacente e não causa cifose. Desta forma, será possível identificar possíveis mudanças nessas medidas ao longo do tempo. Tais informações poderão auxiliar médicos e outros profissionais da saúde a cuidarem melhor de seus pacientes, fornecendo um acompanhamento mais eficiente, com menos dor e mais qualidade de vida.

2 Material e métodos

2.1 Conjunto de dados

O banco de dados é composto por uma amostra com 32 pacientes, que foram operados e acompanhados no Hospital do Trabalhador da cidade de Curitiba-PR. O presente estudo avaliou três variáveis respostas contínuas, descritas a seguir: Y_1 : espaço adjacente superior (EAS), Y_2 : ângulo de Cobb e Y_3 : translação vertebral. Já as covariáveis são categóricas, sendo: X_1 : a região onde foi realizada a cirurgia (lombar ou torácica) e X_2 : o grupo no qual os pacientes pertencem, um que retirou o material de implante e outro que não retirou. A avaliação dos pacientes foi realizada em dois momentos. A primeira avaliação foi feita 1 ano após a cirurgia, enquanto que a última avaliação após 2 anos da cirurgia inicial. Dessa forma, o banco de dados é composto por 64 linhas e 6 colunas.

2.2 Métodos

Nesta Seção são apresentados os modelos de regressão marginais copula gaussianos, definições da matriz de correlação de trabalho, métodos de estimação dos parâmetros e descrição da modelagem dos dados.

2.2.1 Modelos de regressão marginais copula gaussianos

Sejam $\mathbf{Y} = (\mathbf{Y}_1, \mathbf{Y}_2, \dots, \mathbf{Y}_n)^\top$ um vetor de variáveis aleatórias dependentes (contínuas, discretas ou categóricas) e seja $\mathbf{y} = (y_1, y_2, \dots, y_n)^\top$ suas respectivas realizações. Considere o seguinte modelo de regressão:

$$Y_i = g(\mathbf{x}_i, \epsilon_i; \boldsymbol{\lambda}), \quad i = 1, \dots, n,$$

em que $g(\cdot)$ é uma função usada para ligar cada variável aleatória Y_i ao vetor de covariáveis \mathbf{x}_i , erro aleatório ϵ_i e vetor de parâmetros (desconhecidos) $\boldsymbol{\lambda}$. Nesse contexto, considere que $p_i(y_i; \boldsymbol{\lambda}) = p(y_i | \mathbf{x}_i; \boldsymbol{\lambda})$ denota a função (densidade) de probabilidade de Y_i dado \mathbf{x}_i , de modo que as covariáveis podem afetar não apenas a média de Y_i , mas toda a distribuição marginal. Entre diversas especificações possíveis para função $g(\cdot)$ e para o erro ϵ_i , o modelo de regressão copula gaussiano assume que a Equação 1 e o vetor de erros $\boldsymbol{\epsilon} = (\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n)^\top$

têm distribuição normal multivariada padrão com matriz de correlação denotada por $\mathbf{\Omega}$. Assim, uma possível especificação para $g(\cdot)$ é dada por:

$$Y_i = F_i^{-1}\{\Phi(\epsilon_i); \boldsymbol{\lambda}\}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (1)$$

em que $F_i(\cdot; \boldsymbol{\lambda}) = F(\cdot | \mathbf{x}_i; \boldsymbol{\lambda})$ denota a função de distribuição acumulada de Y_i dado \mathbf{x}_i e os termos ϵ_i e $\Phi(\cdot)$ são variáveis com distribuição normal padrão. Devido ao teorema da transformação da integral, a especificação (1) assegura a distribuição marginal desejada para Y_i e caracteriza o erro aleatório ϵ_i em termos da normalidade [10]. Dessa forma, a especificação (1) inclui todos os possíveis modelos de regressão paramétricos para variáveis respostas contínuas ou discretas. Um exemplo é o clássico modelo de regressão linear,

$$Y_i = \mathbf{x}_i^\top \boldsymbol{\beta} + \sigma \epsilon_i, \quad i = 1, \dots, n,$$

com sua correspondente função $F_i(Y_i; \boldsymbol{\lambda}) = \Phi\{(Y_i - \mathbf{x}_i^\top \boldsymbol{\beta})/\sigma\}$ e vetor de parâmetros $\boldsymbol{\lambda} = (\boldsymbol{\beta}^\top, \sigma)^\top$. De maneira semelhante, outros modelos de regressão para respostas discretas ou contínuas podem ser obtidos. No *software* R [22] os modelos GCMR estão implementados no pacote `gcmr` [10] com as seguintes distribuições marginais disponíveis: Beta, Binomial, Gama, Gaussiana, Binomial negativa, Poisson e Weibull.

2.2.2 Matriz de correlação de trabalho

Nos modelos GCMR, a matriz de correlação de trabalho é usada, sob certas condições, na modelagem de dados longitudinais, dados com dependência espacial e até mesmo na análise de séries temporais [10].

Semelhantemente ao método de equações de estimação generalizadas (EEG), os modelos GCMR consideram a matriz de correlação de trabalho da seguinte forma:

$$\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} \mathbf{\Omega}_1 & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{\Omega}_2 & \dots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{\Omega}_m \end{pmatrix},$$

onde $\mathbf{\Omega}_i$ é uma matriz de correlação de ordem $n_i \times n_i$. Dependendo da estrutura de correlação assumida na análise de dados longitudinais, cada bloco $\mathbf{\Omega}_i$ pode ser especificado conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Estruturas, definição e exemplos da matriz de correlação de trabalho.

| Estrutura | Definição | Exemplo |
|-----------------|--|---|
| Independente | $\text{corr}(\epsilon_i, \epsilon_j) = 0$ | $\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| Permutável | $\text{corr}(\epsilon_i, \epsilon_j) = \alpha$ | $\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} 1 & \alpha & \alpha \\ \alpha & 1 & \alpha \\ \alpha & \alpha & 1 \end{pmatrix}$ |
| AR(1) | $\text{corr}(\epsilon_i, \epsilon_j) = \alpha^{ i-j }$ | $\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} 1 & \alpha & \alpha^2 \\ \alpha & 1 & \alpha \\ \alpha^2 & \alpha & 1 \end{pmatrix}$ |
| Não estruturada | não há restrição | $\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} 1 & \alpha_1 & \alpha_2 \\ \alpha_1 & 1 & \alpha_3 \\ \alpha_2 & \alpha_3 & 1 \end{pmatrix}$ |

Alguns autores, orientam que a escolha da estrutura da matriz de correlação de trabalho depende da natureza dos dados [23, 24, 25]. Eles fazem as seguintes recomendações: geralmente, quando o número de grupos é pequeno usa-se a estrutura de correlação independente. A estrutura permutável é indicada quando há observações agrupadas. Já para observações coletadas ao longo do tempo, considera-se a estrutura AR(1). Por fim, a matriz não estruturada é recomendável quando há grupos pequenos com o mesmo número de indivíduos. Segundo Menarin [26], a escolha de distintas estruturas da matriz de correlação de trabalho não prejudicam os coeficientes de regressão, porém os respectivos erros padrões são os mais afetados. Uma forma prática para selecionar a estrutura da matriz de correlação é fazer uso do critério de informação de *Akaike* (AIC), já que este baseia-se na teoria de máxima verossimilhança.

2.2.3 Métodos de estimação dos parâmetros

Nos modelos GCMR a estimação dos parâmetros é feita via método de máxima verossimilhança [10]. O objetivo do método é maximizar o vetor de parâmetros $\theta = (\lambda^T, \alpha^T)^T$, composto por dois conjuntos de parâmetros λ e α que mensuram os efeitos marginais e modelam a estrutura de dependência da matriz de correlação de trabalho, respectivamente.

Para variáveis respostas contínuas a função de verossimilhança assume forma fechada. Sua expressão é dada por:

$$L(\theta; \mathbf{y}) = \prod_{i=1}^n p_i(y_i; \lambda) q(\epsilon; \theta),$$

em que $p_i(y_i; \lambda)$ denota a densidade marginal que identifica o modelo de regressão. Sob a hipótese de independência,

$$q(\epsilon; \theta) = \frac{p(\epsilon_1, \dots, \epsilon_n; \theta)}{p(\epsilon_1; \lambda) \times \dots \times p(\epsilon_n; \lambda)}$$

denota a razão de verossimilhança entre o modelo normal multivariado e as densidades marginais $p(\epsilon_i; \lambda)$.

Por outro lado, para variáveis respostas discretas ou categóricas, a função de verossimilhança precisa ser calculada através da aproximação de integrais de elevada dimensão, obtidas por:

$$L(\theta; \mathbf{y}) = \int_{D_1(y_1; \lambda)} \dots \int_{D_n(y_n; \lambda)} p(\epsilon_1, \dots, \epsilon_n; \theta) d\epsilon_1 \dots \epsilon_n,$$

em que o domínio da integral $D_i(y_i; \lambda)$ é dado pelo produto cartesiano dos intervalos,

$$D_i(y_i; \lambda) = [\Phi^{-1}\{F_i(y_i^-; \lambda)\}, \Phi^{-1}\{F_i(y_i; \lambda)\}], \quad i = 1, \dots, n,$$

em que $F_i(y_i^-; \lambda)$ é o limite inferior de $F_i(\cdot; \lambda)$ em y_i [10].

2.2.4 Descrição da modelagem dos dados

A análise dos dados foi conduzida separadamente para cada variável resposta. Foram combinadas duas distribuições marginais (gaussiana e gama) com quatro estruturas de dependência para a matriz de correlação de trabalho, resultando num total de oito modelos. Em todos os modelos foi considerada a função de ligação identidade:

$$\eta_i = g(\mu_i) = \mu_i,$$

em que η_i é o preditor linear definido por:

$$Y_i = X_1 + X_2 + \text{tempo}, \quad i = 1, 2, 3;$$

que leva em conta o efeito da região operada (X_1 : lombar ou torácica), do grupo (X_2 : retirou ou não o material de implante) e do tempo (1 ano ou 2 anos após a cirurgia).

Para análise dos dados fez-se uso do *software* R [22] com auxílio do pacote *gcmr* [10]. O nível de significância adotado foi de 5%. A seleção dos modelos foi feita por meio do critério de informação de *Akaike* (AIC), no qual o modelo mais parcimonioso é aquele que apresenta o menor valor de AIC [27].

3 Resultados

3.1 Análise descritiva

A Tabela 2 apresenta a análise descritiva expressa em média±desvio padrão para cada variável resposta combinada com as covariáveis presentes no estudo e suas respectivas categorias. Quando o efeito do tempo é considerado, percebe-se pequenas mudanças nas respostas médias após 2 anos da cirurgia. Desta tabela, observa-se que o espaço adjacente superior (EAS) diminuiu, enquanto que o ângulo de Cobb e altura vertebral aumentaram, apresentando pequenas diferenças de variabilidade. Ressalta-se que possíveis diferenças somente serão confirmadas após a modelagem via GCMR.

Tabela 2. EAS, ângulo de Cobb e translação vertebral, respectivamente.

| Covariável | Variável resposta | | |
|------------------------|-------------------|----------------|----------------------|
| | EAS | Ângulo de Cobb | Translação vertebral |
| Tempo-1ano | 6,84 ± 2,39 | 19,10 ± 11,8 | 2,05 ± 1,13 |
| Tempo-2anos | 6,40 ± 2,38 | 20,20 ± 12,1 | 2,20 ± 1,21 |
| Região lombar | 8,00 ± 2,10 | 16,50 ± 9,63 | 2,30 ± 1,21 |
| Região torácica | 5,55 ± 2,02 | 22,10 ± 12,95 | 2,00 ± 1,12 |
| Retirou o material | 6,33 ± 2,26 | 19,40 ± 9,59 | 2,26 ± 1,30 |
| Não retirou o material | 6,91 ± 2,49 | 19,90 ± 13,91 | 2,00 ± 1,00 |

A Figura 1 mostra a combinação entre as três variáveis respostas e as duas covariáveis presentes no estudo. No geral não observa-se diferenças substanciais, porém pelo gráfico B nota-se que o EAS do grupo que fez cirurgia na região lombar é superior a daqueles pacientes operados na região do tórax. Alguns gráficos (A, D, E e F) mostram pontos discrepantes (*outliers*), com maior frequência observada no ângulo de Cobb.

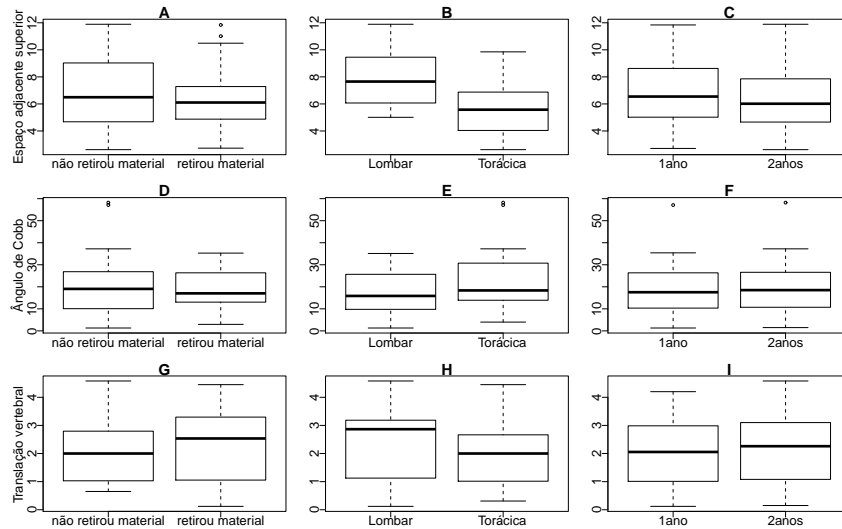


Figura 1. Gráficos box-plots para os grupos (A, D e G), região operada (B, E e H) e tempo após a cirurgia (C, F e I) para o espaço adjacente superior, ângulo de Cobb e translação vertebral, respectivamente.

3.2 Resultados dos modelos GCMR

Primeiramente, ajustou-se um modelo GCMR, assumindo distribuição marginal gaussiana com estrutura de correlação AR(1), para cada resposta. A partir disso, para o ângulo de Cobb e translação vertebral, verificou-se que nenhuma covariável se mostrou significativa, sendo que somente o tempo foi importante. Na avaliação do EAS, o tempo e a região operada mostraram-se importantes. Dessa maneira, fez-se a seleção do preditor linear para cada resposta. Logo então, ajustou-se oito estruturas de modelos conforme descrito na subseção 2.2.4. Os resultados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados do critério de informação de *Akaike* para os modelos de regressão marginais copula gaussianos.

| Distribuição assumida para a variável resposta | Estruturas de correlação | AIC | | |
|--|--------------------------|-------|----------------|----------------------|
| | | EAS | Ângulo de Cobb | Translação vertebral |
| Gaussiana | Independente | 278,7 | 503,0 | 205,5 |
| Gaussiana | AR1 | 232,7 | 368,7 | 104,4 |
| Gaussiana | Permutável | 232,7 | 368,7 | 104,4 |
| Gaussiana | Não-estruturada | 232,7 | 368,7 | 104,4 |
| Gama | Independente | 277,7 | 494,2 | 207,0 |
| Gama | AR1 | 219,0 | 361,2 | 78,2 |
| Gama | Permutável | 219,0 | 361,2 | 78,2 |
| Gama | Não-estruturada | 219,0 | 361,2 | 78,2 |

AIC = critério de informação de *Akaike*.

Nota-se a partir desta tabela que, tanto para a distribuição gaussiana como para a distribuição gama, a estrutura de dependência foi importante na modelagem dos dados, obtendo-se resultados semelhantes para as estruturas da matriz de correlação AR(1), permutável e não-estruturada. De acordo com as orientações apresentadas na subseção 2.2.2, optou-se pela estrutura AR(1). Assim, os modelos selecionados têm distribuição marginal gama com estrutura da matriz de correlação de trabalho AR(1) (autoregressiva de ordem 1).

Após a seleção do preditor linear, da distribuição marginal e da matriz de correlação de trabalho de cada variável resposta, foram estimados os parâmetros dos modelos GCMR. Dessa forma, os resultados encontram-se na Tabela 4, que apresenta as estimativas dos parâmetros, erros-padrão e p -valores referente ao espaço adjacente superior (EAS), ângulo de Cobb e translação vertebral, respectivamente.

Logo, o modelo final para o EAS conta com o efeito do tempo e da região operada cujas categorias de referência são: o tempo de 1 ano e a região lombar, respectivamente. Já os modelos finais para o ângulo de Cobb e para a translação vertebral contam apenas com o efeito do tempo, cuja categoria de referência é o tempo de 1 ano.

Tabela 4. Estimativas dos parâmetros, erros-padrão e p -valores dos modelos de regressão marginais copula gaussianos ajustados para o EAS, ângulo de Cobb e translação vertebral, respectivamente.

| Covariável | Coefficiente | Erro-Padrão | p -valor |
|-------------------------------|--------------|-------------|------------|
| EAS | | | |
| β_0 : constante | 8,315 | 0,672 | 0,0000 |
| β_1 : tempo-2anos | -0,467 | 0,142 | 0,0009 |
| β_2 : região-torácica, | -2,570 | 0,764 | 0,0007 |
| γ : parâmetro de forma | 9,978 | 2,358 | 0,0000 |
| AR(1) | 0,922 | 0,026 | 0,0000 |
| Ângulo de Cobb | | | |
| β_0 : constante | 18,701 | 2,127 | 0,0000 |
| β_1 : tempo-2 anos | 1,175 | 0,307 | 0,0001 |
| γ : parâmetro de forma | 2,358 | 0,532 | 0,0000 |
| AR(1): | 0,992 | 0,002 | 0,0000 |
| Translação vertebral | | | |
| β_0 : constante | 2,066 | 0,232 | 0,0000 |
| β_1 : tempo-2 anos | 0,152 | 0,035 | 0,0000 |
| γ : parâmetro de forma | 2,490 | 0,584 | 0,0000 |
| AR(1): | 0,991 | 0,003 | 0,0000 |

A Figura 2 mostra o gráfico probabilístico normal referente aos ajustes finais para o EAS, ângulo de Cobb e translação vertebral, respectivamente. Desta figura, observa-se que os modelos selecionados ajustam-se bem aos dados, visto que os resíduos permanecem dentro das bandas de confiança, indicando que não há evidências de afastamento da suposição de que os modelos selecionados fornecem uma boa representação para os dados.

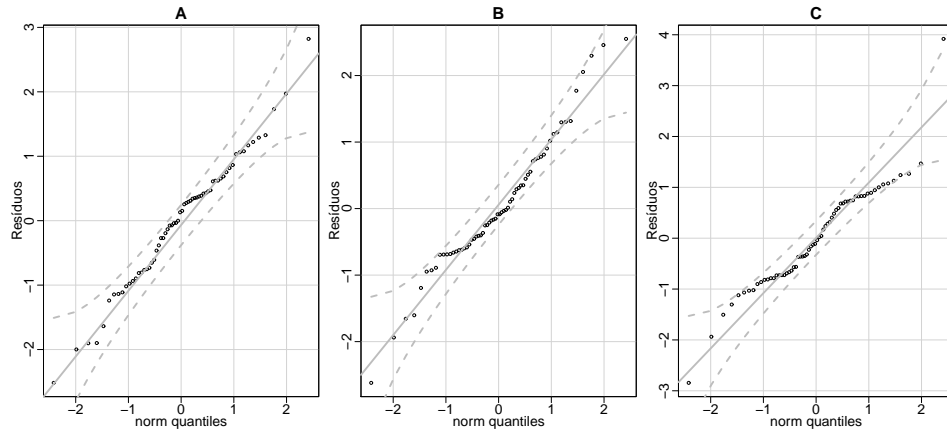


Figura 2. Gráfico probabilístico normal (A até C) para o EAS, ângulo de Cobb e translação vertebral, respectivamente.

A partir da Tabela 4 e da Figura 3, verificou-se que após 2 anos da cirurgia o EAS diminuiu em média 0,467. Além do mais, o EAS dos pacientes se mostrou diferente em relação a região operada. Assim, o EAS dos pacientes que operaram na região torácica é em média menor a daqueles pacientes operados na região lombar, sendo esta diferença estimada em 2,57.

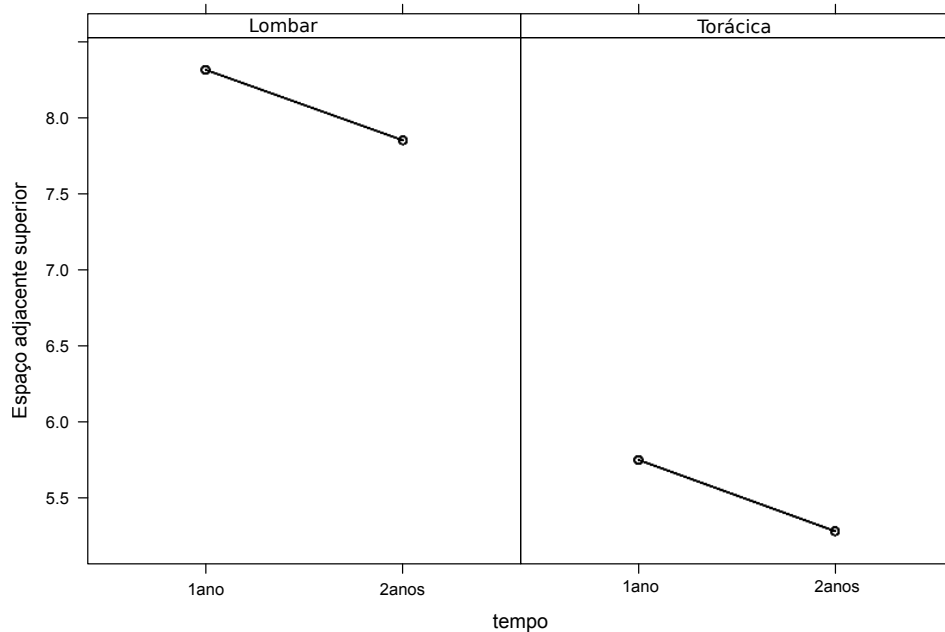


Figura 3. Gráfico de perfil médio estimado para o espaço adjacente superior conforme a região operada e o tempo.

O ângulo de Cobb aumentou em média 1,175 (Tabela 4). Essa mudança também pode ser vista pela da Figura 4, onde é apresentado um gráfico de perfil médio estimado pelo modelo final.

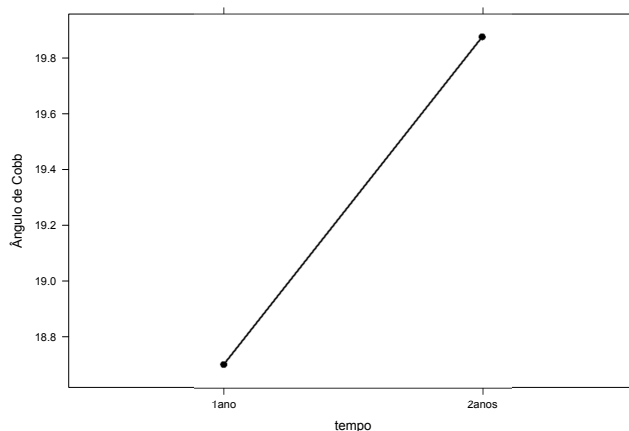


Figura 4. Gráfico de perfil médio estimado para o ângulo de Cobb conforme o tempo.

Por fim, a translação vertebral apresentou um aumento médio de 0,152 (Tabela 4). Por meio do gráfico de perfil médio estimado (Figura 5) também observa-se esse aumento.

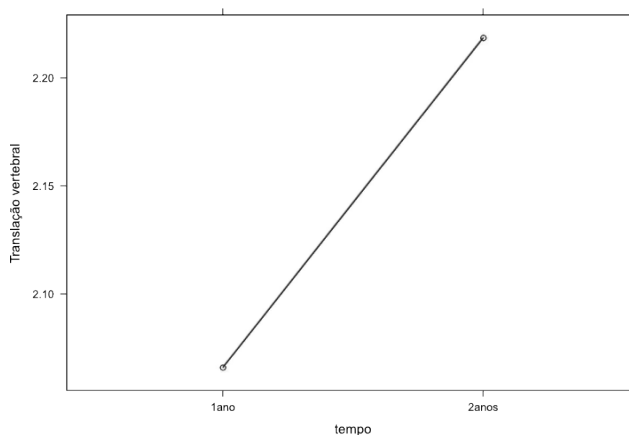


Figura 5. Gráfico de perfil médio estimado para translação vertebral conforme o tempo.

De forma geral, os modelos GCMR ajustaram-se satisfatoriamente aos dados. Além da análise descritiva, a modelagem via GCMR confirmou que a retirada do material de implante não teve influência nas respostas e mostrou que o tempo foi significativo na análise.

4 Conclusões

O presente artigo avaliou, por meio dos modelos GCMR, mudanças no ângulo de Cobb, translação vertebral e espaço adjacente superior em pacientes submetidos a tratamento cirúrgico por fraturas na coluna toracolombar. Para cada variável resposta, foram testados oito modelos de regressão compostos pela combinação entre duas distribuições marginais com quatro estruturas da matriz de correlação de trabalho. Segundo o critério de informação de *Akaike*, a distribuição marginal gama com estrutura da matriz de correlação AR(1) se mostrou mais adequada para análise dos dados.

Desse modo, os resultados da análise indicaram que não faz diferença a retirada ou não do material de implante, de tal maneira que as três medidas não sofreram alterações. Por outro lado, após dois anos da cirurgia, as três medidas apresentaram mudanças de modo que o EAS sofreu um decréscimo enquanto que as outras duas medidas sofreram acréscimos. Com relação a região operada, somente o EAS apresentou mudanças. Dessa forma, os pacientes que realizaram cirurgia na região torácica apresentaram um decréscimo no EAS quando comparados aos pacientes que realizaram a cirurgia na região lombar.

Sugere-se que futuros trabalhos confirmem nossos resultados, uma vez que nossa amostra é pequena, podendo levar a um viés de interpretação. Além disso, investigar se outras variáveis, como o gênero e a idade, impactam nas medidas estudadas.

Referências

- [1] NATUR, J. *Coluna vertebral. Conhecimentos básicos*. 2ª ed. São Paulo: Etcetera, 2004.
- [2] FERNANDES, R.B; *et al.* Estudo clínico epidemiológico das fraturas da coluna vertebral. *Coluna/Columna*, v.11, n.3, p.230-233, 2012.
- [3] HERBERT, S.; XAVIER, R., PARDINI Jr, A.G., BARROS, T.E. *Ortopedia e traumatologia, princípios e prática*. 3ª ed. São Paulo: Artmed; 2003.
- [4] PARK, P.; GARTON, H.J.; GALA, V.C.; HOFF, J.T.; MCGILLICUDDY, J.E. Adjacent segment disease after lumbar or lumbosacral fusion: review of the literature. *Spine*, v.29, n.17, p.1938-1944, 2004.
- [5] DIGGLE, P.J.; HEAGERTY, P.; LIANG, K.Y.; ZEGER, S.L. *Analysis of longitudinal data*. 2nd ed: Oxford, UK: Oxford University Press 2002.
- [6] FITZMAURICE, G.M.; LAIRD, N.M.; WARE, J.H. *Applied Longitudinal Analysis*. 2nd ed. John Wiley e Sons, Inc, 2011.
- [7] LIANG, K. L.; ZEGER, S. L. Longitudinal data analysis using generalized linear models. *Biometrika*, v.73, n.1, p.13-22, 1986.
- [8] NELDER, J. A. ; WEDDERBURN, W. M. Generalized linear models. *Journal of the Royal Statistical Society. Series A*, v.135, n.3, p.370-384, 1972.
- [9] AGRANONIK, M. *Equações de Estimção Generalizadas (GEE): Aplicação em estudo sobre mortalidade neonatal em gemelares de Porto Alegre, RS (1995-2007)*. 2009. 110 p. Dissertação (Mestrado em Epidemiologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- [10] MASAROTTO, G.; VARIN, C. Gaussian copula marginal regression. *Electronic Journal of Statistics*, v.6, p.1517-1549, 2012.
- [11] TRINDADE, D. B. *Modelagem para dados longitudinais de contagem*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2014.
- [12] SONG, P.X.K. Multivariate dispersion models generated from Gaussian copula. *Scandinavian Journal of Statistics*, v.27, n.2, p.305-320, 2000.

- [13] FREES, E.W.; VALDEZ, E.A. “Hierarchical Insurance Claims Modeling.” *Journal of the American Statistical Association*, v.103, n.484, p.1457-1469, 2008.
- [14] SUN, J.; FREES, E.W.; ROSENBERG, M.J. “Heavy-tailed Longitudinal Data Modeling using Copulas.” *Insurance: Mathematics and Economics*, v.42, n.2, p.817-830, 2008.
- [15] SHI, P.; FREES, E.W. “Dependent Loss Reserving using Copulas.” *ASTIN Bulletin: Journal of the International Actuarial Association*, v.41, n.2, p.449-486, 2011.
- [16] SONG, P.X.K.; LI, M.; ZHANG, P. “Vector Generalized Linear Models: A Gaussian Copula Approach.” In P Jaworski, F Durante, W Hardle (eds.), *Copulae in Mathematical and Quantitative Finance*, p.251–276. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013.
- [17] KAZIANKA, H.; PILZ, J. “Copula-based Geostatistical Modeling of Continuous and Discrete Data Including Covariates.” *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, v.24, n.5, p.661-673, 2010.
- [18] BAI, Y., KANG, J., SONG, P.X.K. “Efficient Pairwise Composite Likelihood Estimation for Spatial-Clustered Data.” *Biometrics*, v.70, n.3, p.661–670, 2014.
- [19] HUGHES, J. “copCAR: A Flexible Regression Model for Areal Data.” *Journal of Computational and Graphical Statistics*, v.24, n.3, p.733-755, 2015.
- [20] NIKOLOULOPOULOS, A.K. “Efficient Estimation of High-dimensional Multivariate Normal Copula Models with Discrete Spatial Responses.” *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, v.30, n.2, p.493-505, 2016.
- [21] GUOLO, A.; VARIN, C. “Beta Regression for Time Series Analysis of Bounded Data, with Application to Canada Google Flu Trends.” *The Annals of Applied Statistics*, v.8, n.1, p.74-88, 2014.
- [22] R DEVELOPMENT CORE TEAM. 2015. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- [23] HORTON, N.J.; LIPSITZ, S.R. Review of software to fit Generalized Estimating Equation regression models. *The American Statistician*, v.53, n.2, p.160-169, 1999.
- [24] HARDIN, J.W.; HILBE, J.M. *Generalized estimating equations*. Chapman and Hall / CRC Press 2003.
- [25] BALLINGER, G.A. Using Generalized Estimating Equations for Longitudinal Data Analysis. *Organizational Research Methods*. v.7, n.2, p.127-150, 2004.
- [26] MENARIN, V. *Modelos estatísticos para dados politômicos nominais em estudos longitudinais com uma aplicação à área agrônômica*. 2016. 107 p. Dissertação (Mestrado em Estatística e Experimentação Agrônômica) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, da Universidade de São Paulo (ESALQ/USP), 2016.
- [27] AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. *IEEE Transactions on Automatic Control*. Notre Dame, v.19, n.6, p.716-723, 1974.

Aplicação do Reagente de Fenton como Técnica Avançada para o Tratamento de Água

Application of Fenton's Reagent as Advanced Technique For Water Treatment

Marcos Vinicius de Oliveira Moreira

Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC, Ilhéus, BA
mvomoreira@gmail.com

Mauro de Paula Moreira

Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC, Ilhéus, BA
mpmoreira@uesc.br

Resumo: Neste trabalho verificou-se a eficiência do reagente de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) no tratamento de solução aquosa preparada com cor aparente na ordem de 115 uH e turbidez de 28,90 uT. Observou-se a influência da dosagem de H_2O_2 , de sulfato ferroso e da ordem de adição dos produtos químicos. Foi observado que a concentração de Fe^{2+} é bastante significante na remoção da cor, observando-se que menores dosagens de Fe^{2+} tendem a apresentar melhores resultados. A dosagem de 15 mg/L de Ferro (II) (Fe^{2+}) e 45 mg/L de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), utilizando ordem normal de adição dos reagentes, conduziu aos melhores resultados obtendo ao fim do tratamento remoção de 75% da cor aparente e 90% da turbidez. Tais resultados comprovam que o reagente de Fenton pode ser usado como agente coagulante e oxidante no tratamento de água, sendo necessário tratamento em ciclo completo para adequação dos parâmetros aos critérios exigidos pela Portaria N° 2914/2011 do Ministério da Saúde [1].

Palavras-chave: tratamento de água; reagente de Fenton; processos oxidativos avançados.

Abstract: This paper verified the efficiency of the reagent Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) in treatment of aqueous solution prepared with apparent color on the order of 115 uH and turbidity of 28,90 uT. It was observed the influence of the dosage of H_2O_2 , ferrous sulfate and the order of addition of chemical products. It was noticed that the concentration of Fe^{2+} is quite significant on the removal of the color, observing that smaller dosages of Fe^{2+} showed better results. The dosage of 15 mg/L of Iron (II) Fe^{2+} and 45 mg/L of H_2O_2 , using normal order of addition of the reagents, led to the best results obtaining at the end of the treatment 75% removal of the apparent color and 90% of the turbidity. Such results prove that the reagent of Fenton can be used as coagulant and oxidizing agent in the water treatment, being necessary treatment in full cycle to adequacy of the parameters to the criteria required by the Ordinance n. 2914/2011 of the Ministry of Health [1].

Key words: water treatment; Fenton's reagent; advanced oxidation processes.

1 Introdução

Devido à crescente contaminação do meio ambiente e à degradação de grande parte dos seus recursos naturais, muito tem se discutido sobre a relação entre qualidade da água a ser tratada nas Estações de Tratamento de Água (ETA's) e a potabilidade da água disponível para a população, o que abre espaço para o estudo de tratamentos alternativos de água.

Várias formas de poluição afetam os mananciais de água para abastecimento da população, sobretudo as provenientes do esgoto doméstico e efluentes industriais sem tratamento prévio, os quais possuem altas concentrações de compostos orgânicos tóxicos de difícil degradação. Enquanto isso, nos centros urbanos, as ETA's são projetadas para fornecer continuamente água para o consumo humano, atendendo padrões de potabilidade [2].

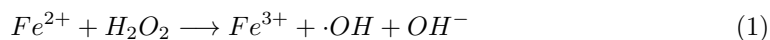
Os limites impostos pela legislação, por meio da Portaria N° 2914/2011, do Ministério da Saúde [1], no que diz respeito à potabilidade da água têm sido cada vez mais exigentes. Sendo assim, considerando que a água captada nos mananciais torna-se potável ao passar por processos que eliminam microrganismos, potenciais causadores de doenças, retiram sedimentos em suspensão e controlam as características organolépticas, torna-se necessária a realização de uma etapa oxidativa eficaz para degradação de matéria orgânica e outras substâncias poluentes indesejadas.

A etapa oxidativa pelos métodos convencionais pode deixar a desejar caso o nível de toxicidade da água tratada seja elevado. Nesse caso, a oxidação química pode ser utilizada como um pré ou pós-tratamento, a fim de diminuir a toxicidade de um tratamento biológico convencional e/ou para oxidar resíduos não biodegradados pelos processos convencionais. A oxidação química é o método que demonstra maior potencial no tratamento de efluentes contendo compostos tóxicos não biodegradáveis. Através dela, pode-se degradar componentes tóxicos, diminuir a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a intensidade da cor dos efluentes. Os processos oxidativos convencionais utilizam agentes oxidantes como oxigênio, ozônio, cloro, hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio. Porém, muitos compostos presentes nos efluentes apresentam resistência a esses agentes oxidantes, sendo necessária a utilização de processos de oxidação avançados [3].

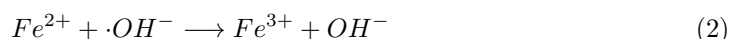
Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) baseiam-se na formação de radicais hidroxila ($\cdot OH$), os quais possuem potencial de oxidação elevados ($E^0 = 2,8 V$) e são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos devido à sua baixa seletividade [4]. Esses processos são de dois tipos: homogêneos, que ocorrem em uma única fase e utilizam, por exemplo, peróxido de hidrogênio ou reagente de Fenton como geradores de radical hidroxila ($\cdot OH$); e heterogêneos, que utilizam catalisadores (como dióxido de titânio ou óxido de zinco) ativados por radiação UV, o que favorece a formação dos radicais hidroxila e conseqüente oxidação do efluente [3, 5].

A grande vantagem destes processos consiste no fato de que eles são processos destrutivos, onde os poluentes são destruídos quimicamente ao invés de sofrerem apenas uma mudança de fase, como acontece em processos de adsorção e filtração. Se a extensão da oxidação for suficiente, pode-se atingir a total mineralização dos compostos orgânicos e obter CO_2 , H_2O e íons inorgânicos [3, 4].

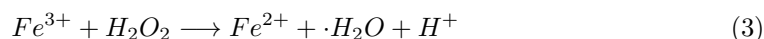
Dentre os POA's, o Processo Fenton tem despertado grande interesse da comunidade científica. Nele, a geração do radical $\cdot OH$ ocorre devido à reação entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o íon ferro II (Fe^{2+}) em meio ácido, e pode ser descrita conforme a Equação 1:



A taxa de oxidação dos poluentes é função do radical $\cdot OH$, encontrando-se assim intimamente relacionada com a concentração de peróxido de hidrogênio. Porém, o teor de contaminante orgânico (substrato) atua como limitante no processo. Nessa condição, o radical $\cdot OH$ reage com os íons ferrosos formando ferro III (Fe^{3+}) e íons hidroxila (OH^-), conforme descrito na Equação 2:



A faixa de pH ótimo para a oxidação de Fenton se situa em meio ácido, com predominância de íons H^+ . No entanto, podem ocorrer efeitos adversos se o pH encontra-se muito ácido. Pode-se citar a alteração do padrão de atuação do catalisador, afetando o seu rendimento, a principal fonte de dificuldades relacionada à não regeneração do ferro II (Fe^{2+}). Ou seja, a reação do ferro III (Fe^{3+}) com peróxido de hidrogênio é inibida, como é mostrado na Equação 3, implicando em baixas concentrações do catalisador [6]:



Em pH alcalino inicia-se a precipitação do hidróxido de ferro III ($Fe(OH)_3$), oportunizando a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio com formação de água e oxigênio gasoso (Equação 4):



O excesso de peróxido de hidrogênio também é interferente, atuando como receptor de radicais hidroxila ($\cdot OH$) reduzindo a capacidade oxidante do meio reacional. O Fenton homogêneo apresenta eficácia comprovada no tratamento de diversos poluentes persistentes. Porém, tem como desvantagem a necessidade de separar os sais de ferro. Os coeficientes de solubilidade muito baixos dos compostos contendo o ferro conduzem a precipitação na forma de flocos, que possuem diferenças granulométricas significativas [7].

O reagente de Fenton também pode ser empregado como agente coagulante no tratamento de água com cor verdadeira elevada, visto que a cor presente em águas naturais é devida, principalmente, à decomposição da matéria orgânica tanto de origem vegetal quanto animal. Essa decomposição origina Substâncias Húmicas (SH's), que consistem em uma mistura heterogênea de substâncias de natureza química diversa. Para valores de pH comumente encontrados em águas naturais, as SH's apresentam carga superficial negativa, e sua cor depende do pH do meio, verificando-se uma diminuição da cor com o aumento do pH. A importância na remoção das SH's deve-se ao fato delas conferirem características indesejáveis à água distribuída, destacando-se: a possibilidade de formação de subprodutos da pré-oxidação e/ou desinfecção; complexar-se com metais pesados e micropoluentes; e causar cor [6, 8].

A vantagem na utilização do reagente de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) decorre da possibilidade de se realizar a pré-oxidação das SH's, bem como a coagulação das mesmas. A pré-oxidação ocorre devido à geração de radicais hidroxila ($\cdot OH$) altamente reativos, enquanto a coagulação deve-se aos íons (Fe^{2+}) e (Fe^{3+}). Também é observado que, com o uso do reagente de Fenton, não há a possibilidade de formação dos indesejáveis compostos halogenados durante o processo de pré-oxidação, os quais geralmente se encontram presentes ao se utilizar cloro como agente oxidante, produto este frequentemente empregado quando a qualidade da água afluente à Estação de Tratamento requer esta etapa adicional de tratamento [8].

O reagente de Fenton mostra-se uma alternativa potencialmente eficiente no tratamento de água, não só podendo ser aplicado na degradação de vários compostos orgânicos que

são resistentes a agentes oxidantes convencionais, à temperatura e pressão ambiente, mas também sendo utilizado como agente coagulante na etapa de clarificação da água.

As argilas, em especial as do tipo Bentonita, segundo Pavanelli [9], são formadas basicamente por argilas minerais, matéria orgânica e minerais residuais. A presença de argila na água é responsável pelo aumento de turbidez e cor, devido a presença de sólidos suspensos e dissolvidos. Desse modo, um tratamento com coagulação e floculação torna-se necessário para diminuição desses parâmetros.

Esse sentido, os valores encontrados para o potencial zeta são de grande importância para entender o desempenho do reagente de Fenton na clarificação da água. Segundo Betancur *et al.* [10], existe uma relação entre o potencial zeta e um ótimo desempenho da coagulação e floculação, de modo que os melhores resultados são encontrados nas proximidades do ponto isoelétrico, onde o potencial zeta é nulo.

Portanto, esse trabalho teve como objetivo analisar a eficiência e o comportamento do reagente de Fenton no tratamento de água com cor e turbidez elevadas artificialmente. Para isso, foi investigada a concentração ótima do reagente utilizado de acordo com a análise de parâmetros físicos como cor, turbidez, pH e potencial Zeta.

2 Desenvolvimento

2.1 Materiais e métodos

2.1.1 Materiais

2.1.1.1 Equipamentos

Durante a realização dos ensaios foram utilizados os seguintes equipamentos: Jar Test modelo 218/3LDB da marca Nova Ética, com 3 jarros com graduação e saída para coletor, 9 tubos de vidro com fundo abaulado para adição dos reagentes, 6 tubos de vidro de fundo chato para coleta e gradiente de velocidade entre 10 e 1200 s^{-1} ; Fotômetro de leitura digital HI83099 COD and Multiparameter Photometer da marca Hanna, com 2 cubetas para calibração, 2 cubetas para leitura das amostras e adaptador elétrico; Turbidímetro de leitura digital HI 98703 da marca Hanna, com 6 cubetas para calibração, 2 cubetas para leitura das amostras e adaptador elétrico; pHmetro digital modelo PG1800 da marca Gehaka; Balança analítica modelo FA2104 da marca Bioscale.

2.1.1.2 Reagentes

Foram estudadas como coagulantes soluções de sulfato ferroso heptahidratado, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, (granular, P.A., fabricante VETEC Química Fina) e de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , (29%, P.A., fabricante Labsynth), com diferentes concentrações. Para ajuste dos valores de pH, foram utilizadas soluções padronizadas de hidróxido de sódio, NaOH, e ácido clorídrico, HCl, (36,5 – 38%, P.A., fabricante Synth), ambas com concentração 0,1M. Para fornecer cor e turbidez à água foi utilizada argila do tipo Bentonita. Além desses, foram utilizadas: soluções padrão com pH 4,0, 7,0 e 10,0 para calibração do pHmetro digital; água destilada e água de rede de distribuição.

2.1.2 Métodos

Todos os ensaios realizados levaram em consideração os métodos descritos na 20^a edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* - APHA-AWWA (1998) e na norma NBR12216 (1992): "Projeto de Estação de Tratamento de Água para Abastecimento Público" da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT.

2.1.2.1 Medição da cor aparente

As medidas de cor aparente foram realizadas utilizando fotômetro digital, usando água destilada como parâmetro das medidas. A unidade usada é a unidade Hazen (uH), ou mg Pt-Co/L, cuja metodologia encontra-se na norma D1209 (2008): "*Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum-Cobalt Scale)*" da *American Society for Testing and Materials* - ASTM.

2.1.2.2 Medição da turbidez

As medidas de turbidez foram realizadas utilizando-se o turbidímetro digital. O equipamento foi devidamente calibrado utilizando-se água destilada como parâmetro das medidas, que foram realizadas imediatamente após a colocação das cubetas com as amostras de água no equipamento.

2.1.2.3 Medição do pH e do potencial zeta

As medidas de pH e Potencial Zeta foram realizadas em pHmetro digital, devidamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 10,0.

2.1.2.4 Preparo da água de estudo

A água utilizada nos ensaios foi preparada por meio de uma mistura entre a água proveniente do rio Almada e solução de água e argila preparada em laboratório. A água bruta foi coletada na ETA do Serviço Autônomo de Água e Esgoto - SAAE localizada em Itajuípe/BA, onde foram realizados os experimentos, apresentando cor aparente elevada e baixa turbidez. A fim de atribuir turbidez à água coletada, preparou-se em laboratório a solução de água e argila segundo metodologia utilizada por Pavanelli [9]) e Oliveira *et al.* [14], a partir de água da rede de distribuição com adição de argila do tipo Bentonita.

Segundo Campos [15], com a finalidade de reduzir os erros na preparação das amostras e remover partículas de argila de maior tamanho, é necessária a preparação de uma "suspensão-mãe" de Bentonita. Essa suspensão mãe foi preparada mediante a adição de Bentonita em água da rede de distribuição, utilizando um recipiente plástico com capacidade útil de 20L, e para este volume foram utilizados 200g de Bentonita, sendo o restante completado com água. Após 1h de agitação, seguidas de 20h de repouso, coletou-se o sobrenadante dessa suspensão, que foi estocado por cinco dias para estabilização da suspensão, sendo então medidos os parâmetros necessários da água de estudo, não sendo observadas alterações. A mistura referente à água de estudo foi feita na proporção 1:3, ou seja, 1 parte de solução aquosa para cada duas partes de água bruta do Rio Almada, de modo que em 2L de água de estudo utilizada tem-se 667 mL de água sintética e 1333mL de água captada. As propriedades da água bruta captada, da solução aquosa e da água de estudo utilizada encontram-se dispostas na Tabela 1.

Tabela 1. Características da água bruta captada, da solução aquosa preparada e da água de estudo

| Tipo de Água | Parâmetros | | | |
|--------------------------|-------------------|---------------|------|---------------------|
| | Cor Aparente (uH) | Turbidez (uT) | pH | Potencial Zeta (mV) |
| Água Bruta do Rio Almada | 83 | 2,41 | 6,37 | -2,84 |
| Solução Aquosa | 398 | 76,60 | 4,87 | -63,61 |
| Água de estudo | 115 | 28,90 | 6,24 | -23,42 |

2.1.3 Procedimento Experimental

Os ensaios foram realizados no equipamento jar test, que consiste numa unidade de clarificação constituída pelas etapas de coagulação/floculação/decantação com agitação em escala de laboratório, trabalhando em batelada, cuja metodologia encontra-se descrita detalhadamente em Di Bernardo *et al.* [16].

Os parâmetros da mistura rápida e floculação utilizados seguiram a metodologia utilizada por De Julio *et al.* [8]. Na mistura rápida, a água deve ser agitada intensamente a fim de promover a dispersão do coagulante na água de forma homogênea e o mais rapidamente possível. Desse modo, utilizou-se um gradiente de mistura rápida igual a $G_{mr} = 1000s^{-1}$ durante o tempo de $T_{mr} = 10s$. Na floculação, no entanto, é necessária agitação relativamente lenta com o objetivo de proporcionar o encontro de partículas menores em suspensão para a formação de flocos. Nessa etapa utilizou-se o gradiente de floculação igual a $G_f = 20^{-1}$ durante o tempo de $T_f = 20min$.

Foram estudadas as dosagens de 15, 30, 45, 60 e 75 mg/L de Fe^{2+} , onde primeiramente foi verificada a influência do aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio de acordo com a estequiometria da reação para uma das dosagens, sendo adicionada quantidade de peróxido de hidrogênio 1 vez a estequiometria da reação do reagente de Fenton, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15 e 20 vezes, sendo que a reação do reagente de Fenton é dada pela Equação 1.

Também foi estudada a sequência mais apropriada de adição dos produtos químicos (primeiramente a ordem normal, ou seja, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido do H_2O_2 , ou invertendo-se esta ordem, ou ainda simultaneamente), sendo fixado tempo de oxidação igual a 1 min e 30 s. Além disso, foi estudado o comportamento do reagente de Fenton para dosagens maiores, correspondentes a 100, 200, 300, 400 e 500mg/L de Fe^{2+} .

Primeiramente, avaliou-se a influência da dosagem de H_2O_2 em relação a uma das dosagens de sulfato ferroso estudadas, de 15 mg/L, sendo adotada a ordem normal de adição dos produtos químicos, ou seja, o $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido do H_2O_2 e tempo de oxidação igual a 1 min e 30 s. O tempo de oxidação foi contado a partir da dosagem de sulfato ferroso (na ordem normal, sendo que o peróxido de hidrogênio é dosado na sequência) até imediatamente antes do ajuste do pH com o agente alcalinizante ou acidificante. O pH de estudo foi ajustado para , sendo que a faixa ótima de pH para o reagente de Fenton encontra-se entre 3 e 5 [17].

Dispondo da dosagem de peróxido de hidrogênio, em relação à dosagem de sulfato ferroso definida anteriormente, passou-se para a etapa de verificação da sequência mais apropriada de adição dos produtos químicos. Nesta etapa também foram utilizados o tempo de oxidação igual a 1 min e 30 s e os gradientes de velocidade fixados para os ensaios. Por fim, de posse da dosagem de peróxido de hidrogênio e da sequência de adição dos produtos químicos definidas anteriormente, passou-se para a verificação do comportamento do reagente de Fenton para dosagens maiores.

3 Resultados e discussão

3.1 Efeitos da variação da dosagem de H_2O_2

Os ensaios envolvendo a variação da estequiometria de peróxido de hidrogênio na reação de Fenton foram realizados primeiramente, a fim de se determinar qual seria a estequiometria mais adequada para ser utilizada nos ensaios posteriores. A Tabela 2 apresenta os valores médios de cor, turbidez, pH e potencial Zeta obtidos utilizando-se a dosagem 15 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, enquanto o comportamento do percentual de remoção de cor e turbidez é mostrado na Figura 1.

Conforme os valores apresentados na Tabela 2 e o comportamento das curvas no gráfico da Figura 1, não foram observadas variações significativas na remoção dos parâmetros analisados. Para as dosagens de peróxido de hidrogênio estudadas, percebe-se uma tendência ao aumento nos valores de cor e turbidez, e conseqüentemente menor percentual de remoção desses parâmetros, à medida que a concentração de H_2O_2 é muito aumentada.

Tabela 2. Valores médios dos parâmetros estudados obtidos com a variação da quantidade de H_2O_2 da estequiometria de reação Fenton

| Parâmetros | Estequiometria da Reação | | | | | | | | | | | |
|---------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1:1 | 1:2 | 1:3 | 1:4 | 1:5 | 1:6 | 1:7 | 1:8 | 1:9 | 1:10 | 1:15 | 1:20 |
| Cor Aparente (uH) | 27,86 | 28,16 | 27,80 | 28,43 | 28,20 | 29,47 | 29,77 | 29,46 | 30,34 | 30,03 | 31,96 | 31,86 |
| Turbidez (uT) | 3,07 | 3,10 | 3,11 | 3,18 | 3,31 | 3,50 | 3,49 | 3,38 | 4,10 | 3,46 | 3,66 | 3,60 |
| pH | 4,26 | 4,37 | 4,19 | 4,31 | 4,42 | 4,41 | 4,41 | 4,58 | 4,64 | 4,53 | 4,68 | 4,69 |
| Potencial Zeta (mV) | -1,19 | -1,48 | -1,98 | -1,03 | -2,63 | -2,65 | 1,94 | -3,64 | -3,73 | -1,61 | 1,24 | -6,47 |

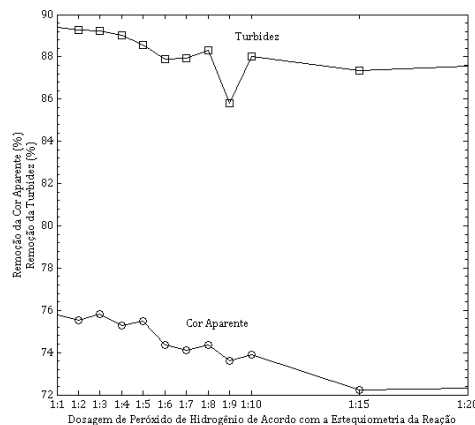
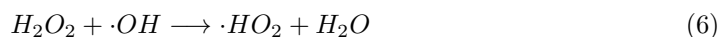


Figura 1. Efeitos da variação de dosagem de peróxido de hidrogênio na remoção dos parâmetros cor e turbidez

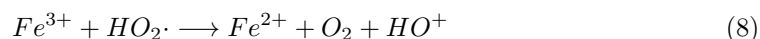
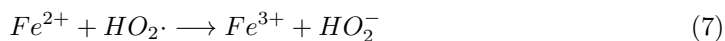
Segundo Nogueira *et al.* [18], a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 1) é muito mais rápida que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 5).



Desse modo, na presença de excesso de H_2O_2 a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação à de Fe^{3+} , a concentração excedente de H_2O_2 atua como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($\cdot HO_2$) por meio de uma reação radical-radical (Equação 6).



O radical hidroperoxila também pode reagir com o Fe^{2+} e Fe^{3+} (Equações 7 e 8), no entanto apresenta um menor potencial de redução ($E^0 = 1,42V$) que o $\cdot OH$ ($E^0 = 2,73V$), prejudicando, portanto, o processo de degradação da matéria orgânica, provocando maiores valores de cor e turbidez no fim do processo.



Julio *et al.* [8] sugeriram adotar a dosagem estequiométrica de 1:3 da reação Fenton, pois assim possíveis erros na dosagem do produto não acarretarão em quedas de eficiência. O autor também ressalta que o uso dessa estequiometria não acarretaria em prejuízos à qualidade do efluente tratado caso houvesse uma pequena decomposição do peróxido de hidrogênio, visto que ele é um reagente que se decompõe com o tempo, sobretudo se submetido a altas temperaturas, presença de luz e más condições de armazenamento. Desse modo, optou-se por seguir a metodologia proposta utilizando nos ensaios posteriores a dosagem de peróxido de hidrogênio 3 vezes maior em relação à estequiometria de reação do reagente de Fenton.

3.2 Efeitos da variação na sequência de adição dos produtos químicos

Novos ensaios foram realizados utilizando a estequiometria de reação do reagente de Fenton 1:3, sendo variada desta vez a ordem de adição dos produtos químicos. Utilizou-se a dosagem de 15mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, para qual foi analisada a ordem normal de adição dos produtos, a ordem inversa e a simultânea, conforme mostrado na Tabela 3.

Analisando-se os dados da Tabela 3, observa-se que a ordem inversa de adição dos produtos apresentou valores discretamente maiores em relação à cor e a turbidez do que as ordens normal e simultânea. O potencial zeta, no entanto, é menor, porém ainda se encontra na faixa de excelente aglomeração e precipitação, segundo proposto por [19].

Novos ensaios foram realizados utilizando a estequiometria de reação do reagente de Fenton 1:3, sendo variada desta vez a ordem de adição dos produtos químicos. Utilizou-se a dosagem de 15mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, para qual foi analisada a ordem normal de adição dos produtos, a ordem inversa e a simultânea, conforme mostrado na Tabela 3.

Analisando-se os dados da Tabela 3, observa-se que a ordem inversa de adição dos produtos apresentou valores discretamente maiores em relação à cor e a turbidez do que as ordens normal e simultânea. O potencial zeta, no entanto, é menor, porém ainda se encontra na faixa de excelente aglomeração e precipitação, segundo proposto por [19].

Tabela 3. *Efeito da ordem de adição dos reagentes químicos nos parâmetros estudados*

| Ordem de adição dos produtos químicos | Parâmetros | | | |
|---------------------------------------|-------------------|---------------|------|---------------------|
| | Cor Aparente (uH) | Turbidez (uT) | pH | Potencial Zeta (mV) |
| Normal | 27,63 | 3,11 | 4,19 | -1,03 |
| Inversa | 28,35 | 3,43 | 4,32 | -2,34 |
| Simultânea | 27,92 | 3,34 | 4,41 | -1,97 |

A ordem normal de reação, referente à adição de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido de H_2O_2 , conduziu a melhores resultados, apesar das ordens inversa e simultânea não apresentarem diferenças significativas nos valores dos parâmetros estudados. Dessa forma, convencionou-se utilizar nos ensaios a ordem normal de adição dos reagentes.

3.3 Efeitos Da Variação Na Dosagem Do Reagente De Fenton

Fundamentando-se nos experimentos já realizados, foram realizados novos ensaios a fim de se avaliar o comportamento dos parâmetros estudados de acordo com a variação na dosagem de reagente de Fenton, cujos dados obtidos encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. *Comportamento dos parâmetros estudados com a variação da dosagem do reagente de Fenton (estequiometria 1:3)*

| Parâmetros | Dosagem de $Fe^{2+} : H_2O_2$ (mg/L) | | | | | | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|-------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|----------|----------|
| | 15:45 | 30:90 | 45:135 | 60:180 | 75:225 | 100:300 | 200:600 | 300:900 | 400:1200 | 500:1500 |
| Cor Aparente (uH) | 28,84 | 33,50 | 35,43 | 37,22 | 46,70 | 49,43 | 55,30 | 61,34 | 73,50 | 74,63 |
| Turbidez (uT) | 2,92 | 3,18 | 3,15 | 3,79 | 4,84 | 4,91 | 6,49 | 7,03 | 8,15 | 7,75 |
| pH | 3,72 | 3,24 | 4,04 | 4,22 | 4,47 | 4,41 | 5,75 | 4,98 | 5,86 | 5,83 |
| Potencial Zeta (mV) | -1,69 | -1,48 | -2,33 | -3,48 | -4,63 | -5,65 | 6,94 | -5,74 | -9,73 | -11,61 |

Em relação à cor, observa-se claramente que para as dosagens estudadas ocorre um aumento da cor aparente de acordo com o aumento da dosagem do reagente utilizado, sobretudo para as variações a partir de 75 mg/L, o que representa uma tendência de obtenção de melhores resultados para dosagens mais baixas. A Figura 2 mostra os valores percentuais da remoção da cor e turbidez para as dosagens utilizadas, é observado que o melhor valor percentual de redução é encontrado ao se utilizar as dosagens de 15 mg/L, que se refere a 75% da remoção da cor aparente.

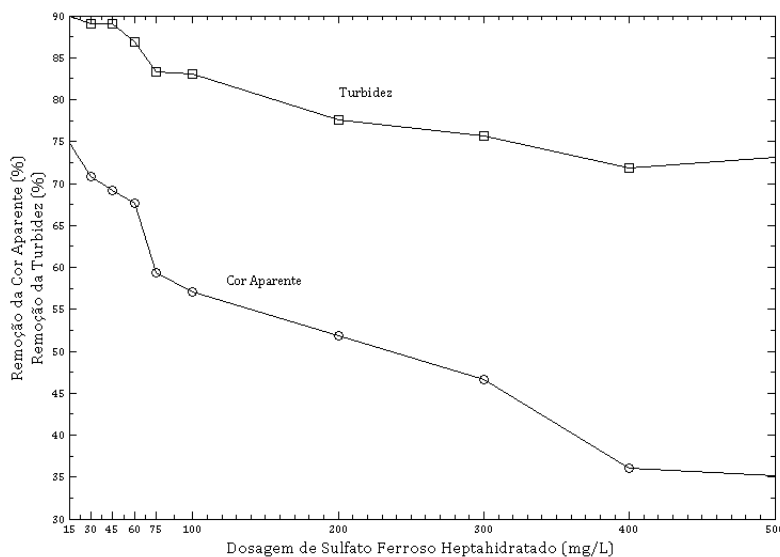


Figura 2. Efeitos das variações na dosagem do Reagente de Fenton nos parâmetros cor aparente e turbidez

A Portaria N° 2914/2011 do Ministério da Saúde [1] estabelece que, para atender ao padrão de potabilidade, o valor máximo permitido da cor aparente em águas tratadas é 15 uH. Desse modo, os valores obtidos nos ensaios encontram-se fora desse padrão. No entanto, De Julio *et al.* [8] realizaram experimentos com o reagente de Fenton no tratamento de água com cor aparente elevada ($100 \pm uH$) devido a adição de substâncias húmicas, em equipamento floteste, obtendo para a dosagem de 15 mg/L valores de cor aparente entre 30 e 49 uH após flotação. Os autores, no intuito de simular tratamento em ciclo completo, realizaram a filtração em areia após flotação, obtendo valores de cor aparente menores que após filtração. Destarte, pode-se inferir que a água tratada nesses ensaios apresentaria o mesmo comportamento ao ser simulado tratamento em ciclo completo, obtendo valores dentro do padrão de potabilidade da Portaria após o processo de filtração. Quanto à turbidez, observa-se uma tendência ao aumento desse parâmetro de acordo com a elevação na dosagem do coagulante. As dosagens de 20 a 500 mg/L apresentaram valores fora da faixa permitida pela Portaria N° 2914/2011 [1], que estipula o valor máximo permitido para a turbidez de 5,00 uT, sendo recomendado o índice menor que 0,50 T para águas filtradas. Durante a realização dos ensaios foi observado visualmente uma diminuição no tamanho dos flocos de acordo com o aumento da dosagem de coagulante, o que não foi constatado nas dosagens de 15, 30 e 45 mg/L, onde a aparência dos flocos mostrou-se consistente, com tamanho considerável durante toda a mistura lenta para o gradiente de floculação utilizado ($G_f = 20s^{-1}$).

O pH da água tratada, tornou-se mais alcalino com o aumento da dosagem do reagente coagulante. No entanto, de acordo com a Portaria N° 2914 do Ministério da Saúde [1] o pH não esteve em conformidade com o padrão organoléptico de potabilidade, que indica que a água deve ser mantida na faixa entre 6,0 e 9,5. Desse modo, torna-se necessário o tratamento posterior para adequação do pH à faixa estipulada pela legislação. Silva [19] apresenta uma correlação entre o potencial zeta e a estabilidade dos colóides, de modo que

os valores encontrados para as dosagens de 15 a 75 mg/L apresentam excelente aglomeração e precipitação das partículas em suspensão, enquanto para as dosagens entre 100 e 500 mg/L a aglomeração e precipitação são fracas, o que é evidenciado pela cor e turbidez apresentada pelas amostras após a decantação.

4 Conclusões

Os experimentos realizados confirmam a eficácia do reagente de Fenton como agente coagulante e oxidante no tratamento de água, com altos valores de cor aparente e turbidez, considerando que a simplicidade de aplicação do processo Fenton e sua alta eficiência na remoção dos parâmetros estudados são seus principais atrativos. Com base nos resultados obtidos nessa pesquisa, conclui-se que a utilização de 15 mg/L de sulfato ferroso e 45 mg/L de peróxido de hidrogênio corresponde à dosagem que conduz aos melhores resultados na remoção da cor e turbidez para a água de estudo, utilizando como parâmetros: $G_{mr} = 1000s^{-1}$ durante $T_{mr} = 10s$ e $G_f = 20s^{-1}$ por $T_f = 20min$. A água tratada apresentou cor aparente igual a 28,84 uH, correspondente a 75% de remoção da cor; turbidez de 2,92 uT, que corresponde a 90% de remoção da turbidez; pH igual a 3,72 e potencial zeta -1,69, que indica excelente aglomeração e precipitação das partículas em suspensão. Os valores obtidos para a cor e turbidez não atendem aos critérios exigidos pela Portaria N° 2914/2011 do Ministério da Saúde [1], mas deve-se considerar que a cor aparente pode ser adequada simulando-se tratamento em ciclo completo, através da filtração, e o pH deve ser corrigido para apresentar valores próximos do neutro. Constatou-se também que o aumento da dosagem de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ na faixa estudada exerceu influencia na remoção da cor e da turbidez, que apresentaram ligeiro aumento de acordo com o aumento da dosagem de reagente utilizada. Quanto a dosagem de peróxido de hidrogênio em relação à estequiometria da reação do reagente de Fenton, foi comprovado que não precisa ser elevada, de modo que 3x o requerido pela estequiometria apresenta bons resultados. Além disso, a ordem de adição dos reagentes não exerceu influencia significativa nos valores obtidos, porém os melhores resultados foram obtidos utilizando a ordem normal de adição dos reagentes, dosando primeiramente o sulfato ferroso e, sem seguida, o peróxido de hidrogênio.

Referências

- [1] BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n° 2914, de 12/2011. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 dez. 2011. Seção 1, p. 39-46.
- [2] MAIA, A. S., OLIVEIRA, W. O., OSÓRIO, V. K. L. Da Água Turva à Água Clara: O Papel do Coagulante. *Química Nova na Escola*, n. 18, p 49-51, 2003.
- [3] CASTRO, J. P.; FARIA, P. Oxidação Química com Reagente de Fenton. Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2001.
- [4] MENEZES, J. C. S. dos S. Tratamento e Reciclagem do Efluente de Uma Lavanderia Industrial. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2005.
- [5] GUIMARÃES, J. R. Processos Oxidativos Avançados. *Revista TAE, São Paulo*, p. 32-36, 2013. Disponível em: <http://www.revistatae.com.br/revistapaginada/issue11/>; Acesso em: 12/09/2014.

- [6] QUEIROZ, M. T. A.; FERNANDES, C. de M.; ALVIM, L. B.; COSTA, T. C.; AMORIM, C. C. de. Produção Mais Limpa: Fenton Homogêneo no Tratamento de Efluentes Têxteis. Centro Universitário do Leste de Minas. 2011.
- [7] BAUTISTA, P. MOHEDANO, A. F. CASAS, J. A. ZAZO, J. A. RODRIGUES, J. J. Review - An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Society of Chemical Industry. 2008.
- [8] DE JULIO, M.; NEVES, E. F. A.; TROFINO, J. C.; DI BERNARDO, L. Emprego do Reagente de Fenton como Agente Coagulante na Remoção de Substâncias Húmicas de Água por meio da Flotação por Ar Dissolvido e Filtração. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.11, n.3, p. 260-268, 2006.
- [9] PAVANELLI, G. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. Dissertação de Mestrado, EESC/USP. 2001.
- [10] BETANCUR C.; BIBIANA, J. G.; DAVID M.; LINARES, BALMES G. Potencial Zeta (Z) Como Criterio De Optimización De Dosificación De Coagulante En Planta De Tratamiento De Agua Potable. 2012. Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49624958021>; Acesso em: 31/julho/2014. ISSN 0012-7353.
- [11] APHA - AWWA - WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association. New York. 20th, 1998.
- [12] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 12216: Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público. Rio de Janeiro, Brasil. 1992.
- [13] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard D1209, 2003, Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum-Cobalt Scale). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/D1209-05R11, www.astm.org.
- [14] OLIVEIRA, F. S.; LEITE, I. R. C.; MOREIRA, M.P. Utilização da Moringa Oleífera como Biopolímero na Unidade de Mistura Rápida do Tratamento de Água para Abastecimento. *Revista de Ciência e Tecnologia do Vale do Mucuri*, n.4, 2012. ISSN: 21774021.
- [15] CAMPOS, J.R. Emprego do Amido de Batata como Auxiliar de Floculação de Águas para Abastecimento. São Carlos. 179p. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade do Estado de São Paulo. 1980.
- [16] DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; FILHO, P. L. C. Ensaios de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água. Editora Rima, 2002.
- [17] ARIS, A. SHARRATT, P. N. Decolourisation of reactive dyestuff using Fenton's reagent. *Journal Kejuruteraan Awam*, v.17, n.2, p.1-17, 2005. ISSN 0128-0147

- [18] NOGUEIRA, R. F. P; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A; VILLA, R. D., OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, São Paulo , v. 30, n. 2, abr. 2007 .
- [19] SILVA, T. S. S. Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto. Dissertação de Mestrado, Fundação Oswaldo Cruz/RJ. 87p. 1999.

Influência do controle de vibrações em um pórtico simples usando um amortecedor de massa ativa (AMD)

Influence of the vibration control in a portal frame using active mass damper (AMD)

Danielli Duó

Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA, Alegrete, RS
danielli_duo@hotmail.com

Jorge Luis Palacios Felix

Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS, Cerro Largo, RS
jorge.felix@unipampa.edu.br

Resumo: Neste trabalho, apresentamos a interação dinâmica entre a resposta de uma estrutura apórticada e um amortecedor de massa ativa (AMD). A estrutura foi excitada na base por uma força harmônica e uma força sísmica. O método numérico da dinâmica não linear e caos foi utilizado para a análise da influência do AMD sobre a estrutura. Para o desenvolvimento das equações, foi utilizada a Lei de Lagrange, que analisa as energias atuantes no sistema principal. Os resultados numéricos foram obtidos através da implementação das equações diferenciais no ambiente computacional do MATLAB®. Tais resultados foram comparados com resultados disponíveis em literaturas e possuem excelentes resultados, confirmando as expectativas.

Palavras-chave: Controle de vibrações; Amortecedor de massa ativa; Excitação harmônica; Excitação aleatória sísmica.

Abstract: In this work, we present the dynamic interaction between the responses of a simple portal frame and an active mass damper (AMD). The structure was excited in the base by a harmonic force and a seismic force. The chaos and nonlinear dynamic numerical method was utilized for analysis of the AMD's influence in the structure. For the development of equations, it used the Law of Lagrange, which analyzes the energies working in the main system. The numerical results were obtained by implementing the differential equations in MATLAB® computational environment. These results were compared with results found in the literature, with excellent results, confirming expectations.

Key words: Vibration control; Active mass dampes; Harmonic excitation; Seismic random excitation.

1 Introdução

Investigações experimentais em escala reduzida para obter uma compreensão fundamental de muitos fenômenos em escala real. No entanto, poucos pesquisadores têm instalações experimentais prontamente disponíveis a eles que são capazes de realizar, mesmo em pequena

escala estrutural, experiências de amortecedores de massa ativa (AMD). Recentemente, para melhorar o desempenho do AMD na estrutura de dois andares sujeita a excitações harmônicas e sísmicas com a utilização da plataforma vibratória SHAKE TABLE II da empresa canadense QUANSER Consulting Inc. pelos pesquisadores [1, 2, 3, 4, 5].

O desenvolvimento de absorvedores dinâmicos para reduzir as amplitudes de vibrações de um pórtico simples sujeita a uma excitação no topo por um motor desbalanceado de tensão limitada (sistema não ideal) utilizando amortecedor líquido de tipo U, amortecedor de massa móvel com molas essencialmente não lineares e controle linear baseado no fenômeno de saturação foi estudado por [6, 7, 8].

Neste trabalho, o AMD foi aplicado para uma estrutura apórticada simples com excitação na base por uma força harmônica de frequência constante e por uma força harmônica de frequência variável (força sísmica). As equações de movimento foram deduzidas através do método de Lagrange [9] considerando os termos lineares. Os resultados numéricos foram analisados pela ferramenta da dinâmica não linear e caos [10] entre eles foram considerados a série temporal, FFT e retrato de fase. A formulação do modelo matemático do pórtico plano foi baseada no trabalho de [7, 8] enquanto do AMD foi similar do [2]. Utiliza-se um programa matemático do MATLAB[®] para a integração numérica para um sistema de equações diferenciais ordinárias.

2 Material e métodos

2.1 Descrição do problema

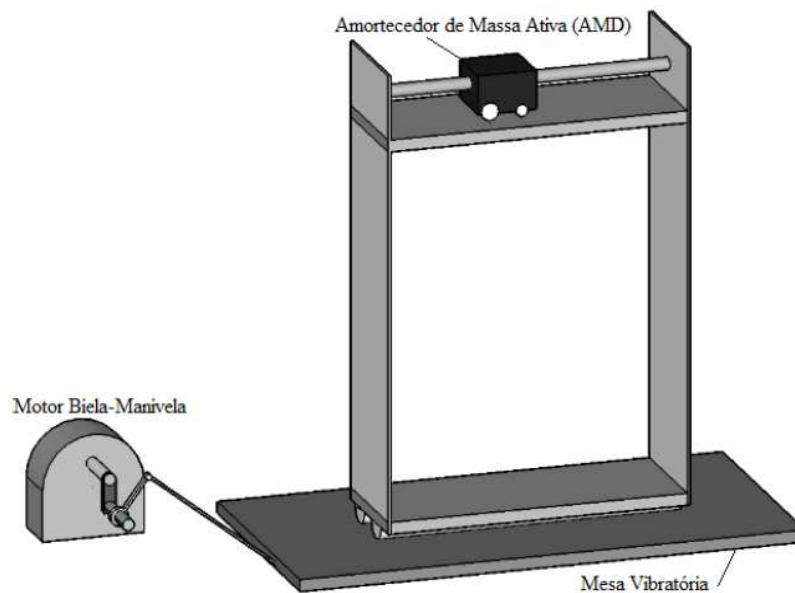


Figura 1. Estrutura original do problema.

Considera-se, para o presente estudo, uma estrutura de um andar composta por um amortecedor de massa ativa posicionada no topo da estrutura, ver Figura 1, guiada pela

força de um motor elétrico de tamanho pequeno e interno. Em sua base tem-se uma mesa vibratória impulsionada por um motor elétrico através do mecanismo biela-manivela. O andar é completamente rígido e as paredes são vigas flexíveis.

A Figura 2 mostra o campo de deslocamento do pórtico simples q_1 com massa m_1 e com material flexível de rigidez k_1 . Enquanto o carrinho AMD se desloca com q_2 e massa m_2 através de um eixo fixo e guiado por um motor elétrico pequeno. Ressalta-se que $m_2 < m_1$. A mesa agitadora posicionada na base que suporta o pórtico movimenta-se na direção q_0 devido a ação de um motor elétrico através do mecanismo biela-manivela com excentricidade r e com ângulo rotacional Φ .

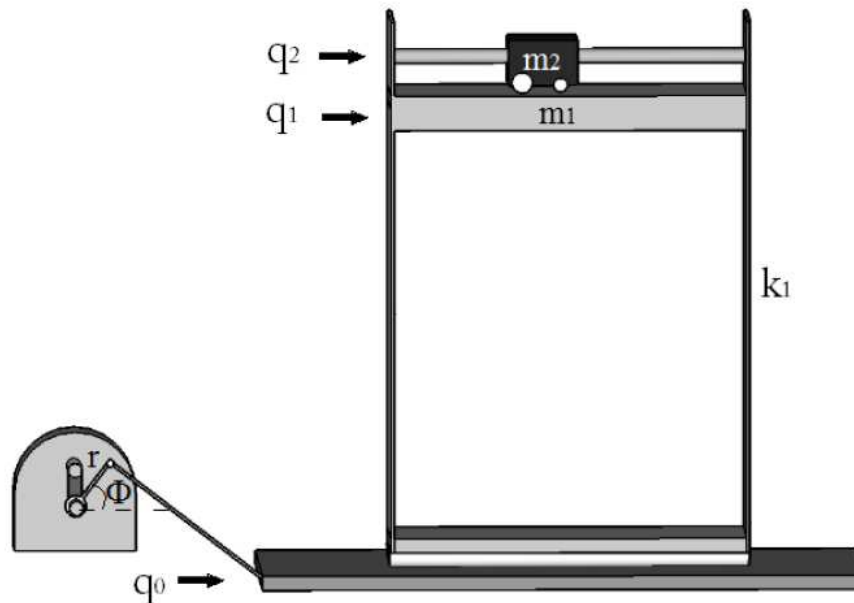


Figura 2. Parâmetros do sistema principal.

2.2 Modelagem do sistema físico

A equação de Lagrange é empregada na obtenção das equações diferenciais do movimento, as quais são expressas em termos de duas variáveis generalizadas relativas a base, a partir das expressões das energias cinética T e potencial V e das forças externas é a seguinte:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \right) = Q_i \quad (1)$$

Onde q_i são as variáveis generalizadas, Q_i são as forças generalizadas e $L = T - V$.

Considera-se uma força de excitação na base com frequência angular $\omega(t)$ e com deslocamento:

$$\begin{aligned}
 q_0 &= r_1 \cos \omega(t) \\
 \dot{q}_0 &= -\omega r_1 \sin \omega(t) \\
 \ddot{q}_0 &= -\omega^2 r_1 \cos \omega(t)
 \end{aligned} \tag{2}$$

Determinam-se a energia total da cinética e potencial:

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{1}{2} m_2 [\dot{q}_2(t) + \dot{q}_1(t) - \omega r_1 \sin \omega(t)]^2 + \frac{1}{2} m_1 [\dot{q}_1(t) - \omega r_1 \sin \omega(t)]^2 + \frac{JK_2^2 \dot{q}_2^2(t)}{r_2^2} \\
 V &= \frac{1}{2} K_1 [q_1(t)]^2
 \end{aligned} \tag{3}$$

A formulação de Lagrange:

$$L = \frac{1}{2} m_2 [\dot{q}_2(t) + \dot{q}_1(t) - \omega r_1 \sin \omega(t)]^2 + \frac{1}{2} m_1 [\dot{q}_1(t) - \omega r_1 \sin \omega(t)]^2 + \frac{JK_2^2 \dot{q}_2^2(t)}{2r_2^2} - \frac{1}{2} K_1 [q_1(t)]^2 \tag{4}$$

Considera-se o coeficiente de amortecimento da estrutura :

$$Q_1 = -d\dot{q}_1(t) \tag{5}$$

Considera-se o coeficiente de amortecimento do AMD e leva-se em conta o circuito interno do AMD, o qual interliga fatores como a rigidez interna do AMD, o raio interno de giro do mesmo bem como a voltagem do circuito.

$$Q_2 = -\dot{q}_2 \frac{k_2^2 k_t k_m}{R_m r_2^2} + V_m(t) \frac{k_2 k_t}{R_m r_2} - \beta \dot{q}_2(t) \tag{6}$$

A equação do movimento da estrutura:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q_1} \right) &= Q_1 \\
 \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1} &= m_2 [\dot{q}_2(t) + \dot{q}_1(t) - \omega r_1 \sin \omega(t)] + m_1 [\dot{q}_1(t) - \omega r_1 \sin \omega(t)] \\
 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1} \right) &= m_2 [\ddot{q}_2(t) + \ddot{q}_1(t) - \omega^2 r_1 \cos \omega(t)] + m_1 [\ddot{q}_1(t) - \omega^2 r_1 \cos \omega(t)] \\
 \frac{\partial L}{\partial q_1} &= -k_1 q_1(t)
 \end{aligned} \tag{7}$$

Assim a partir de simplificações obtém-se a equação do movimento:

$$(m_2 + m_1) \ddot{q}_1(t) + m_2 \ddot{q}_2(t) = (-k_1 q_1(t) - d\dot{q}_1(t) + (m_2 + m_1) \omega^2 r_1 \cos \omega(t)) \tag{8}$$

A equação do movimento do AMD:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_2} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q_2} \right) &= Q_2 \\
 \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_2} &= m_2[\dot{q}_2(t) + \dot{q}_1(t) - \omega r_1 \sin \omega(t)] + \frac{JK_2^2}{r_2^2} \dot{q}_2(t) \\
 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_2} \right) &= m_2[\ddot{q}_2(t) + \ddot{q}_1(t) - \omega^2 r_1 \cos \omega(t)] + \frac{JK_2^2}{r_2^2} \ddot{q}_2(t) \\
 \frac{\partial V}{\partial q_2} &= 0
 \end{aligned} \tag{9}$$

Assim, com as simplificações, obtém-se a equação do movimento:

$$m_2 \ddot{q}_1(t) + \frac{m_2 r_2^2 + JK_2^2}{r_2^2} \ddot{q}_2(t) = -\frac{k_2^2 k_t k_m}{R_m r_2^2} \dot{q}_2 + \frac{k_2 k_t}{R_m r_2} V_m(t) - \beta \dot{q}_2(t) + m_2 \omega^2 r_1 \cos \omega(t) \tag{10}$$

Associando as Equações (8) e (10) na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} m_2 + m_1 & m_2 \\ m_2 & m_2 + \frac{JK_2^2}{r_2^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ddot{q}_1 \\ \ddot{q}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(k_1 q_1(t) - d\dot{q}_1(t) + (m_2 + m_1)\omega^2 r_1 \cos \omega(t)) \\ -\frac{k_2^2 k_t k_m}{R_m r_2^2} \dot{q}_2 + \frac{k_2 k_t}{R_m r_2} V_m(t) - \beta \dot{q}_2(t) + m_2 \omega^2 r_1 \cos \omega(t) \end{pmatrix} \tag{11}$$

Considerando que a matriz dos coeficientes da segunda derivada seja não nula na Equação (11) e multiplicando por sua inversa tem-se:

$$\begin{aligned}
 \ddot{q}_1 &= \left[\frac{\left[-r_2^2 \left(m_2 + \frac{JK_2^2}{r_2^2} \right) \right] (d\dot{q}_1(t) + k_1 q_1(t) - r_1 \omega^2 \cos \omega(t)(m_1 + m_2))}{m_1 m_2 r_2^2 + Jk_2^2 m_1 + Jk_2^2 m_2} \right] \\
 &+ \left[\frac{-m_2 r_2^2 \left[m_2 r_1 \omega^2 \cos \omega(t) - \dot{q}_2(t) \left(\beta + \frac{k_2^2 k_t k_m}{R_m r_2^2} \right) + \frac{k_2 k_t}{R_m r_2} V_m(t) \right]}{m_1 m_2 r_2^2 + Jk_2^2 m_1 + Jk_2^2 m_2} \right]
 \end{aligned} \tag{12}$$

$$\begin{aligned}
 \ddot{q}_2 &= \left[\frac{-m_2 r_2^2 (d\dot{q}_1(t) + k_1 q_1(t) - r_1 \omega^2 \cos \omega(t)(m_1 + m_2))}{m_1 m_2 r_2^2 + Jk_2^2 m_1 + Jk_2^2 m_2} \right] \\
 &+ \left[\frac{-r_2^2 (m_1 + m_2) \left[m_2 r_1 \omega^2 \cos \omega(t) - \dot{q}_2(t) \left(\beta + \frac{k_2^2 k_t k_m}{R_m r_2^2} \right) + \frac{k_2 k_t}{R_m r_2} V_m(t) \right]}{m_1 m_2 r_2^2 + Jk_2^2 m_1 + Jk_2^2 m_2} \right]
 \end{aligned} \tag{13}$$

Para a integração numérica das Equações (12) e (13) é necessário transformá-las em sistema de primeira ordem para aplicar o método de Runge-Kutta de passo variável.

Considere as seguintes mudanças de variáveis:

$$\begin{cases} y_1 = q_1 \\ y_2 = \dot{q}_1 \\ y_3 = q_2 \\ y_4 = \dot{q}_2 \end{cases}$$

Com:

$$\begin{cases} \dot{y}_1 = x_2 \\ \dot{y}_2 = \ddot{q}_1 \\ \dot{y}_3 = x_4 \\ \dot{y}_4 = \ddot{q}_2 \end{cases}$$

Tem-se o sistema de equações:

$$\begin{aligned} \dot{y}_2 = & \left[\frac{\left[-r_2^2 \left(m_2 + \frac{Jk_2^2}{r_2^2} \right) \right] (dy_2(t) + k_1 y_1(t) - r_1 \omega^2 \cos \omega(t)(m_1 + m_2))}{m_1 m_2 r_2^2 + Jk_2^2 m_1 + Jk_2^2 m_2} \right] \\ & + \left[\frac{-m_2 r_2^2 \left[m_2 r_1 \omega^2 \cos \omega(t) - y_4(t) \left(\beta + \frac{k_2^2 k_t k_m}{R_m r_2^2} \right) + \frac{k_2 k_t}{R_m r_2} V_m(t) \right]}{m_1 m_2 r_2^2 + Jk_2^2 m_1 + Jk_2^2 m_2} \right] \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \dot{y}_4 = & \left[\frac{-m_2 r_2^2 (dy_2(t) + k_1 y_1(t) - r_1 \omega^2 \cos \omega(t)(m_1 + m_2))}{m_1 m_2 r_2^2 + Jk_2^2 m_1 + Jk_2^2 m_2} \right] \\ & + \left[\frac{-r_2^2 (m_1 + m_2) \left[m_2 r_1 \omega^2 \cos \omega(t) - y_4(t) \left(\beta + \frac{k_2^2 k_t k_m}{R_m r_2^2} \right) + \frac{k_2 k_t}{R_m r_2} V_m(t) \right]}{m_1 m_2 r_2^2 + Jk_2^2 m_1 + Jk_2^2 m_2} \right] \end{aligned} \quad (15)$$

3 Resultados e discussão

Para a obtenção dos resultados numéricos usou-se o método de integração ODE23 do MATLAB[®] nas Equações (14) e (15).

Os valores dos parâmetros utilizados estão disponibilizados na Tabela 1, a qual apresenta os dados de cada componente do sistema descrito através das equações diferenciais da estrutura. Nesta tabela também estão contidas as respectivas unidades referentes a cada um dos componentes.

Os valores dos parâmetros são similares nos trabalhos [1, 2], os quais foram usados nos ensaios experimentais pelos autores, desta forma pode-se validar a modelagem matemática do problema proposto através da análise numérica e assim chegar a resultados mais realísticos.

Tabela 1. Valores e unidades dos parâmetros do sistema

| Parâmetro | Valor para Simulação | Unidade (S.I.) |
|-----------|-----------------------|----------------|
| m_1 | 0,68 | kg |
| m_2 | 0,35 | kg |
| r_1 | 0,01 | m |
| r_2 | $6,35 \times 10^{-3}$ | m |
| B | 3 | $N.s.m^{-1}$ |
| J | $3,90 \times 10^{-7}$ | $Kg.m^2$ |
| k_1 | 500 | $N.m^{-1}$ |
| k_2 | 3,71 | $N.m^{-1}$ |
| D | 0,45 | $N.s.m^{-1}$ |
| ω | 27,116 | $Rad.s^{-1}$ |
| k_t | $7,67 \times 10^{-3}$ | $N.m.A^{-1}$ |
| k_m | $7,67 \times 10^{-3}$ | $V.s.rad^{-1}$ |
| R_m | 2,6 | Ω |
| V_m | $2 \times \cos(2)$ | Volts |

3.1 Resultados para a força harmônica

Nesta seção, considera-se a excitação harmônica na base da forma $r_1\omega^2 \cos\omega t$ com ω dada na Tabela 1.

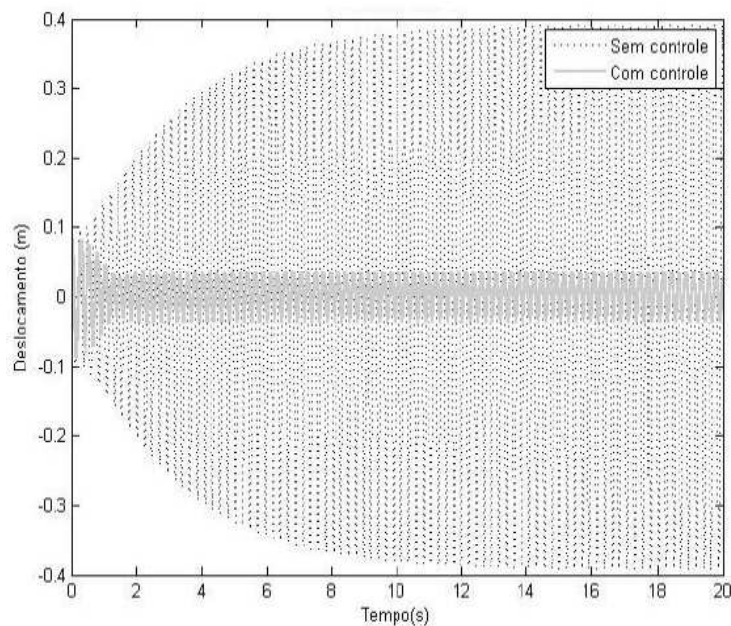


Figura 3. Deslocamento estrutural, durante uma excitação harmônica

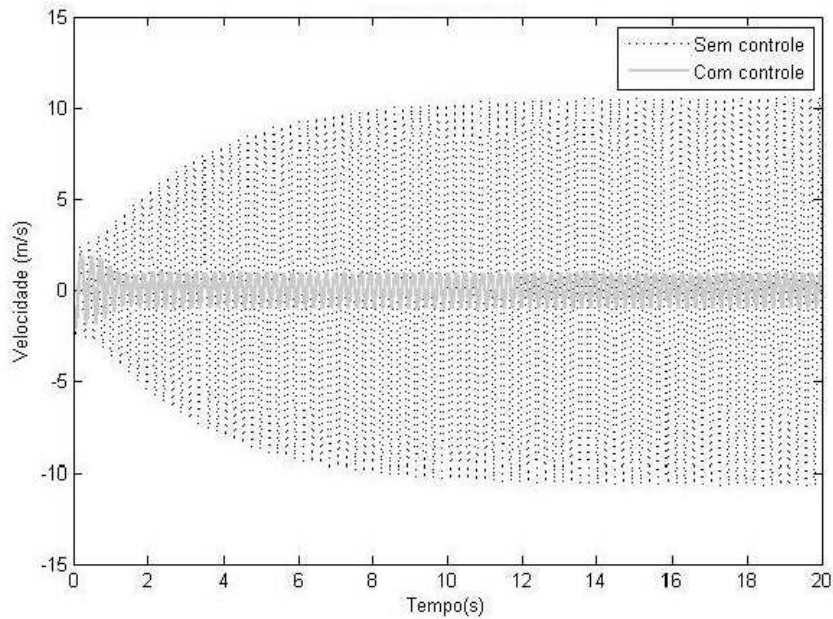


Figura 4. Velocidade estrutural, durante uma excitação harmônica/ideal

As Figuras 3 e 4 mostram as séries temporais do deslocamento e velocidade provenientes da estrutura de um andar. Quando o AMD está inativo mostra-se a instabilidade na resposta do pórtico simples, tendo uma similaridade do efeito de ressonância com crescimento exponencial nos 10 primeiros segundos. Quando foi aplicado o AMD consegue-se a estabilidade e a redução das amplitudes do pórtico simples.

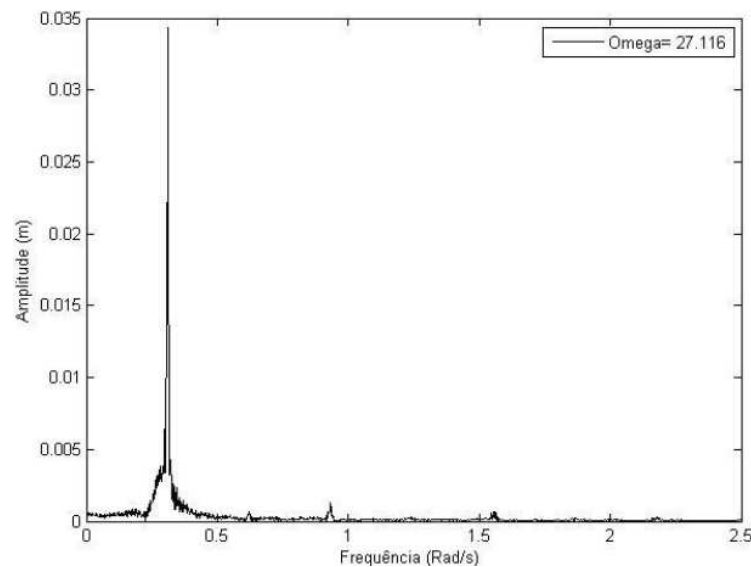


Figura 5. FFT(Fast Fourier Transform) para o caso ideal em relação à frequência natural

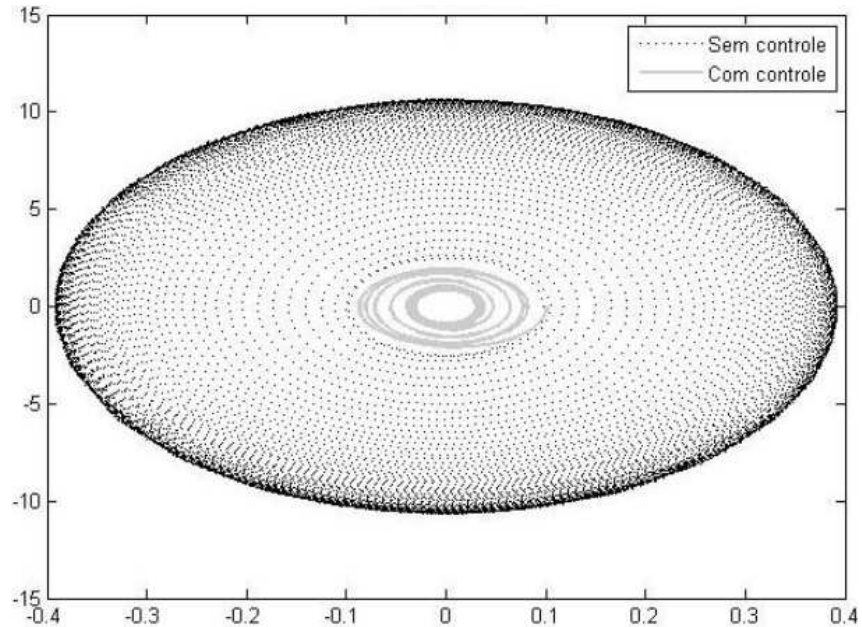


Figura 6. Retrato de fase, referente à frequência natural da estrutura

As Figuras 5 e 6 mostram os gráficos referentes ao retrato de fase e análise de frequência pela ferramenta FFT. Pode-se constatar que o comportamento dinâmico do sistema de controle tem características de resposta periódicas.

3.2 Resultados para a força sísmica

No caso de aplicação de vibrações aleatórias na base ou forças sísmicas, foi definida a variação da frequência angular ω na excitação harmônica:

$$1 \leq \omega \leq 75 \quad (16)$$

Levando em consideração o intervalo descrito pela Equação (16), foram selecionados duzentos valores de ω ao longo do tempo e aplicadas de forma sistemáticas na estrutura, analisando assim a resposta estrutural em casos de diferentes faixas de frequência angular.

Os resultados numéricos descritos pelas Figuras 7 e 16, demonstram as respostas estruturais adquiridas durante a aplicação da força sísmica. quando foi aplicado o AMD, observa-se que nos primeiros 8 segundos foi reduzido drasticamente as amplitudes de vibração da estrutura.

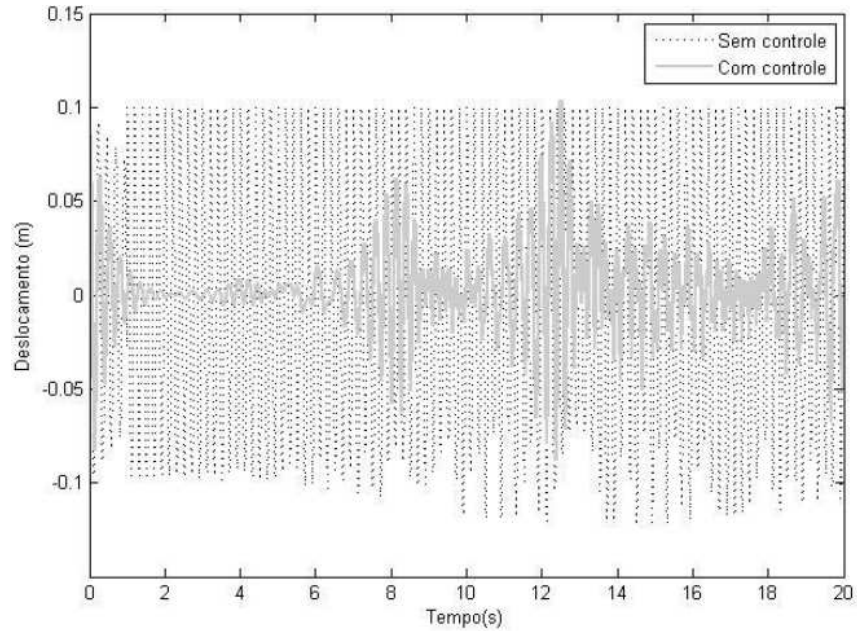


Figura 7. Deslocamento estrutural, durante uma excitação aleatória sísmica

Após os 8 segundos, ainda mantendo levemente a redução das amplitudes de vibração da estrutura, teve-se a existência de interação de movimento entre o AMD e o pórtico. Pode-se comentar que não foi suficiente escolher uma voltagem adequada para guiar o carrinho do AMD.

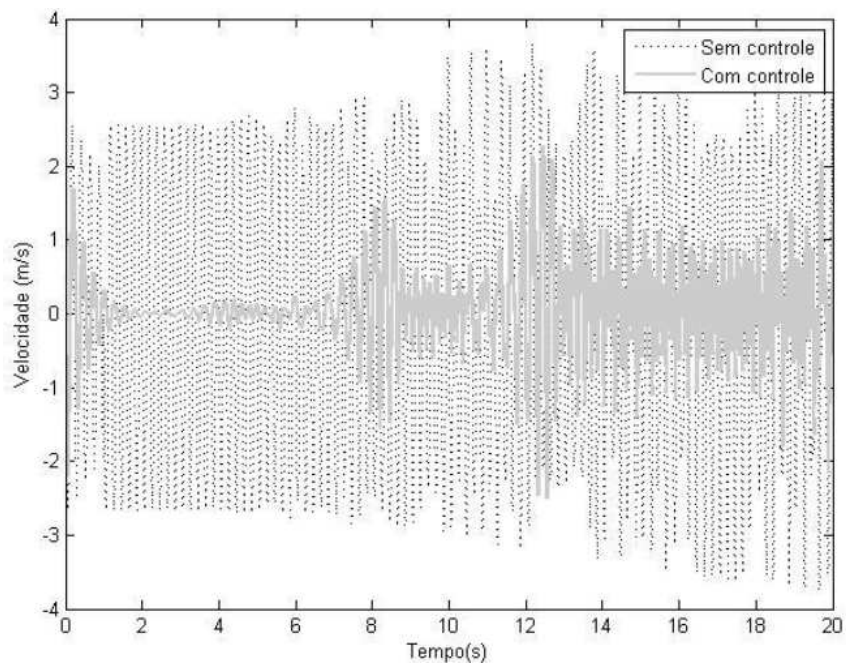


Figura 8. Velocidade estrutural, durante uma excitação aleatória sísmica

Para manter a estabilidade e redução de amplitude de vibração da estrutura é necessário aplicar um controle ótimo conhecido como LQR, pelo qual no futuro trabalho será investigado.

4 Conclusões

Para análise do desempenho do AMD sobre a estrutura apórticada utilizou-se a ferramenta da dinâmica não linear e caos. No caso, usando a série temporal mostrou-se os resultados com e sem AMD, sendo que ativando o AMD houve uma redução drástica nas amplitudes de vibrações da estrutura no longo do tempo para o caso da força harmônica. Enquanto para o caso da força sísmica, pode-se observar que nos primeiros 8 segundos as amplitudes de vibração da estrutura com AMD ativada foram reduzidas drasticamente, ao longo do tempo a redução é leve devido a existência de interação dinâmica entre o AMD e o pórtico simples.

Para melhorar o desempenho do sistema AMD - Pórtico simples pretende-se investigar para um trabalho futuro, a implementação de um controle ótimo, por exemplo, o sistema LQR, entre outros, para comparação.

5 Agradecimentos

O primeiro autor agradece pelo apoio financeiro a FAPERGS (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul) através da bolsa PROBIC. O segundo autor agradece a PROPESQ-UNIPAMPA pelo apoio financeiro na aquisição do equipamento da plataforma vibratória AMD-SHAKE-TABLE II.

Referências

- [1] TU, J.; LIN, X.; TU, B.; XU J.; TAN, D. Simulation and experimental tests on active mass damper control system based on Model Reference Adaptive Control algorithm. *Journal of Sound and Vibration*, 2014.
- [2] BATTAINI, M.; YANG, G.; SPENCER Jr. B. F. Bench-Scale Experiment for Structural Control. 1998.
- [3] SALIM, M. A.; NOORDIN, A.; KARJANTO. J.; RODY M. Z. M. The New Generation of Building Control Concept to Suppress the Horizontal Vibration During the Earthquake. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, v.5, n.4, p.16-25, 2011.
- [4] QUINTINO, F. V. Controlo Activo de Vibrações em Edifícios. Dissertação de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa. Faculdade de Ciências e Tecnologia. 2012.
- [5] RODRIGUES, L. F. G. Estudo de estratégia de controlo activo de vibrações para um edifício de dois andares. Dissertação de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa. Faculdade de Ciências e Tecnologia. 2011.
- [6] FELIX, J. L. P.; BALTHAZAR, J. M.; BRASIL. R. M. L. R. F.; PAULA A. S. D. On an energy exchange process and appearance of chaos in a non-ideal portal frame dynamical system. *Differential Equation and Dynamic System*, v.21, n.4, p.373-385, 2013.

- [7] FELIX, J. L. P.; BALTHAZAR, J. M.; BRASIL, R. M. L. R. F. On saturation control of a non-ideal vibrating portal frame foundation type shear-building. *Journal of Vibration and Control*, v.11, p.121-136, 2005.
- [8] FELIX, J. L. P.; BALTHAZAR, J. M.; BRASIL, R. M. L. R. F. On tuned liquid column dampers mounted on a structural frame under a non-ideal excitation. *Journal of Sound and Vibration*, v.282, p.1285-1292, 2005.
- [9] RAO, S. S. *Vibrações Mecânicas*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, ed.4, 2008.
- [10] NAYFEH, A. H.; BALACHANDRAN, B. *Applied Nonlinear Dynamics: Analytical, Computational and Experimental Methods*. Wiley, 1995.

Estudo das Propriedades Eletrônicas e Ópticas em Pontos Quânticos Duplos

Study of Electronic and Optical Properties in Double Quantum Dots

Silvio José Prado

Faculdade de Ciências Integradas do Pontal - Facip - UFU, Ituiutaba, MG
sprado@pontal.ufu.br

Resumo: Neste trabalho desenvolve-se um estudo teórico sobre a estrutura eletrônica e as propriedades ópticas em pontos quânticos duplos de $CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe$. Uma análise detalhada dos seguintes parâmetros, a distância, entre os pontos quânticos de CdTe, a fração molar de manganês no $Cd_{1-x}Mn_xTe$ e o raio do sistema, foi realizada usando o Hamiltoniano k.p 8×8 de Kane-Weiler mantendo fixo a altura dos pontos quânticos. Observa-se que à medida que a distância entre os pontos quânticos aumenta os níveis de energia das bandas de condução e de valência se degeneram, o que foi verificado simulando o espectro da absorção óptica interbanda.

Palavras-chave: pontos quânticos duplos, caroço/casca, distância entre os pontos quânticos, fração molar, absorção óptica.

Abstract: This paper develops a theoretical study of the electronic structure and optical properties in double quantum dots $CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe$. A detailed analysis of these parameters, the distance between the quantum dots CdTe (core), the molar fraction of manganese on CdMnTe (shell) and the system distance while keeping fixed the height of the quantum dots, was performed using the Hamiltonian k.p 8×8 de Kane-Weiler. It is observed that as the distance between the quantum dots increases, the energy levels of the conduction and valence bands degenerate, which may verified studying the interband optical absorption spectrum as shown in the simulations presented here.

Key words: double quantum dots, core/shell, distance between the quantum dots, molar fraction, optic absorption.

1 Introdução

Pontos quânticos (PQs) de materiais semicondutores são considerados a base para uma nova geração de dispositivos tecnológicos tais como lasers, memórias de alta densidade, células solares, computadores quânticos, biomarcadores em medicina, masers, entre outras aplicações [1, 2, 3, 4]. Um interesse especial em pontos quânticos duplos (PQDs) tem surgido devido à possibilidade de se controlar o espaçamento entre os PQs, com o intuito de manipular o grau de liberdade do spin destes sistemas, que pode se usado como bit de informação em computadores quânticos [5]. Neste trabalho foi desenvolvido um estudo teórico

de caracterização eletrônica e óptica de um sistema formado por dois PQs cilíndricos de CdTe crescidos dentro de um cilindro maior de Cd_{1-x}Mn_xTe. Neste sistema pode-se controlar o raio, a distância entre os PQs e a concentração de manganês na barreira (Cd_{1-x}Mn_xTe) que modifica os *band-offsets* das bandas de energia, mantendo fixa a altura do sistema na direção z.

2 Teoria

A figura 1 mostra uma representação do sistema de PQDs a ser estudado e das bandas de energia. ΔE_c e ΔE_v são os respectivos *band-offsets* das bandas de condução e de valência que servem para descrever o alinhamento relativo das bandas de energia entre os dois materiais.

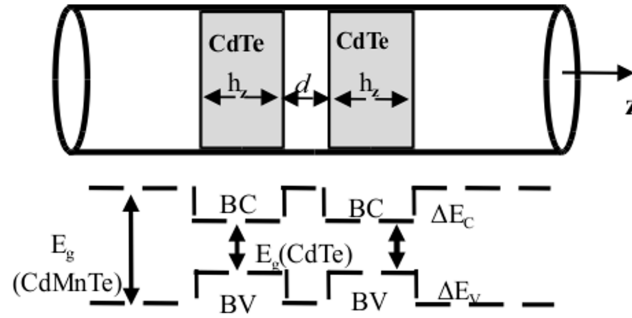


Figura 1. Representação esquemática do sistema de Pontos Quânticos Duplos de CdTe/CdMnTe e das bandas de energia.

Para calcular os níveis de energia dos elétrons e buracos na presença de um potencial V , uso o modelo k.p 8×8 de Kane-Weiler [6], o qual leva em consideração as interações entre as bandas de buraco pesado (hh), leve (lh) e de spin-órbita (so). O Hamiltoniano k.p está descrito em detalhes em [6]. Em geral, cada componente do espinor tem a forma $F_{n,L,m}^{\pm}(\rho, \phi, z) = A_{n,L} J_L(K_n^L \rho) \frac{e^{\pm i L \phi}}{\sqrt{2\pi}} f_m^{\pm}(z)$, onde $A_{n,L}$ de normalização, $J_L(\mu_n^L \rho/R)$ é a função de Bessel e $f_m^{\pm}(z) = \frac{1}{\sqrt{H_z}} \sin\left[m\pi \left(\frac{1}{2} - \frac{z}{H_z}\right)\right]$ [7]. O sinal mais em $f_m^{\pm}(z)$ corresponde ao número quântico m par e o sinal de menos a m ímpar. A altura e o raio do cilindro maior onde estão os PQs são dados por $2H_z$ e R , respectivamente.

Como consequência da simetria axial, a componente-z do momento angular total pode ser introduzida como um bom número quântico, $F_z = f_z \hbar$. A projeção do momento angular na direção z pode ser escrita como $F_z = J_z + L_z$, onde J_z é a componente-z do momento angular das funções de Bloch e L_z é a componente-z do momento angular da função envelope [8]. Como os pontos quânticos são simétricos com respeito ao plano $z = 0$, a paridade da função de onda é um bom número quântico permitindo escrever os subespaços como uma combinação especial de funções pares, $F_{2L}^n(\rho, \phi)$ e $f^+(z)$, e ímpares, $F_{2L+1}^n(\rho, \phi)$ e $f^-(z)$. As funções de onda $\psi_{I(II)}$ e $\psi_{III(IV)}$ para os subespaços I (II) e III (IV) de paridades diferentes podem ser escritas como uma combinação linear das funções envelope, $F_{n,L,m}^{\pm}(\rho, \phi, z)$, das oito funções de Bloch no ponto de simetria Γ como,

$$|\psi_{I(II)}\rangle = \sum_{n,L,m} \begin{pmatrix} C_{2L(2L+1)}^{n,m} F_{2L(2L+1)}^n f^- |e^+\rangle \\ C_{2L+1(2L)}^{n,m} F_{2L+1(2L)}^n f^- |hh^+\rangle \\ C_{2L(2L+1)}^{n,m} F_{2L(2L+1)}^n f^+ |lh^+\rangle \\ C_{2L(2L+1)}^{n,m} F_{2L(2L+1)}^n f^+ |so^+\rangle \\ C_{2L+1(2L)}^{n,m} F_{2L+1(2L)}^n f^+ |e^-\rangle \\ C_{2L(2L+1)}^{n,m} F_{2L(2L+1)}^n f^+ |hh^-\rangle \\ C_{2L+1(2L)}^{n,m} F_{2L+1(2L)}^n f^- |lh^-\rangle \\ C_{2L+1(2L)}^{n,m} F_{2L+1(2L)}^n f^- |so^-\rangle \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$|\psi_{III(IV)}\rangle = \sum_{n,L,m} \begin{pmatrix} C_{2L(2L+1)}^{n,m} F_{2L(2L+1)}^n f^+ |e^+\rangle \\ C_{2L+1(2L)}^{n,m} F_{2L+1(2L)}^n f^+ |hh^+\rangle \\ C_{2L(2L+1)}^{n,m} F_{2L(2L+1)}^n f^- |lh^+\rangle \\ C_{2L(2L+1)}^{n,m} F_{2L(2L+1)}^n f^- |so^+\rangle \\ C_{2L+1(2L)}^{n,m} F_{2L+1(2L)}^n f^- |e^-\rangle \\ C_{2L(2L+1)}^{n,m} F_{2L(2L+1)}^n f^- |hh^-\rangle \\ C_{2L+1(2L)}^{n,m} F_{2L+1(2L)}^n f^+ |lh^-\rangle \\ C_{2L+1(2L)}^{n,m} F_{2L+1(2L)}^n f^+ |so^-\rangle \end{pmatrix} \quad (2)$$

onde $C_{n,L}^m$ são constantes a serem determinadas. Os subespaços I e IV assim como II e III na ausência de campo magnético são degenerados.

A probabilidade de que ocorram transições ópticas interbanda é proporcional ao elemento de matriz da interação radiação-cristal $\langle \psi_{e,j} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{P}} | \psi_{h,j'} \rangle$, onde $j, j' = \text{I (IV), II (III)}$, com $\hat{\mathbf{e}}$ representando o vetor de polarização da luz incidente e $\hat{\mathbf{P}}$ o operador momentum. Usando as Equações (1) e (2) o elemento de matriz acima pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \langle \psi_{e,j}^{m_e} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{P}} | \psi_{e,j'}^{m_h} \rangle &= \sum_{\alpha, \alpha'} \langle F_{e,\alpha}^{m_e} | F_{h,\alpha'}^{m_h} \rangle \langle \mu_\alpha | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{P}} | \mu_{\alpha'} \rangle \\ &+ \langle \mu_\alpha | \mu_{\alpha'} \rangle \langle F_{e,\alpha}^{m_e} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{P}} | F_{h,\alpha'}^{m_h} \rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

Aqui, os estados da banda de condução (valência) são indexados como $F_{e,\alpha}^{m_e} (F_{h,\alpha}^{m_h})$, com α enumerando os números quânticos n, L e a função de Bloch no ponto Γ da zona de Brillouin, $|\mu_\alpha\rangle = |J, J_z\rangle$, na sequência seguida pelos portadores dado pelas Equações (1) e (2).

Para transições interbanda, somente o primeiro termo na Equação (3) contribui para a integral de *overlap*, a qual pode ser separada em uma integração envolvendo o termo de Bloch, de oscilação rápida, que vai determinar a regra de seleção das transições interbanda, e uma integração sobre o termo envelope que determina as intensidades das transições, sendo proporcional a força do oscilador. A integração das funções de Bloch irá resultar nos elementos de matriz dipolar dependentes do tamanho, representados por $\prod_{\alpha, \alpha'} = \langle \mu_\alpha | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{P}} | \mu_{\alpha'} \rangle$. conjunto completo das regras de seleção vem dos produtos não nulos dos elementos de matriz $I_{e,h} \delta_{L_e, L_h} \Pi_{\alpha, \alpha'}$, onde $I_{e,h} = \langle F_{e,\alpha}^{m_e} | F_{h,\alpha'}^{m_h} \rangle$ são as integrais de *overlap* das funções envelope.

As transições permitidas são aquelas cujos estados iniciais e finais pertencem a subespaços

diferentes, de I (III) para II (IV), ou vice-versa, devido às simetrias diferentes dos momentos angulares dos elétrons e buracos. Pelas regras de seleção de dipolo elétrico, as transições permitidas com luz polarizada circularmente à direita (σ^+) e a esquerda (σ^-), satisfazem a condição $\Delta m = \pm 1$ e para a luz com polarização linear (π^z), $\Delta m = 0$. Os elementos de matriz dipolar acima podem ser escritos como,

$$\left\langle \psi_{e,I}^{m_e} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{P}} | \psi_{h,II}^{m_h} \right\rangle = i P F_{N_e, m_e}^{N_h, m_h}(I, II) \delta_{m_e, m_h \pm 1} \quad (4)$$

$$F_{N_e, m_e}^{N_h, m_h}(I, II) = \sum_{n, L, m} \{ C_{n, \beta}^{e-} C_{n, \beta}^{hh-} - C_{n, \beta}^{e+} [C_{n, \beta}^{lh-} + \frac{1}{\sqrt{2}} C_{n, \beta}^{so-}] \}, \quad (5)$$

é a força do oscilador óptico para as transições permitidas, com $\beta = 2L + 1/2 \mp 1/2$. Da mesma forma as transições I \rightarrow II podem ser obtidas trocando $\beta = 2L + 1/2 \mp 1/2$ por $\beta = 2L + 1/2 \pm 1/2$. Para a polarização linear da luz π^z , os elementos da matriz óptica são escritos como,

$$\left\langle \psi_{e,I}^{m_e} | \hat{\mathbf{e}}^z \cdot \hat{\mathbf{P}} | \psi_{h,II}^{m_h} \right\rangle = i P F_{N_e, m_e}^{N_h, m_h}(I, II) \delta_{m_e, m_h} \quad (6)$$

onde

$$F_{N_e, m_e}^{N_h, m_h}(I, II) = \sum_{n, L, m} \{ C_{n, \beta}^{e+} [C_{n, \beta}^{lh+} + C_{n, \beta}^{so+}] + C_{n, \beta}^{e-} [C_{n, \beta}^{lh-} + C_{n, \beta}^{so-}] \} \quad (7)$$

O espectro de absorção é calculado considerando uma constante de espalhamento homogêneo, Γ , que pode ser atribuído a não-homogeneidade estrutural no processo de crescimento e nos mecanismos de espalhamento envolvendo fônons, impurezas ou estados de superfície. O coeficiente de absorção para transições ópticas interbanda para a luz incidente nas polarizações σ e π^z são escritos como

$$\alpha(\hat{\mathbf{e}}^+, \omega = \frac{\alpha_0 \Gamma}{\pi} \sum_{N_e, L_h, m} \frac{| F_{N_e, m_e}^{N_h, m_h}(I, II) |^2}{[(E_{N_e, m_e}(I) - E_{N_h, m_h-1}(II) - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2]} + \frac{| F_{N_e, m_e}^{N_h, m_h}(II, I) |^2}{[(E_{N_e, m_e}(II) - E_{N_h, m_h+1}(I) - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2]'} \quad (8)$$

e

$$\alpha(\hat{\mathbf{e}}^z, \omega = \frac{\alpha_0 \Gamma}{\pi} \sum_{N_e, N_h, m} \frac{| F_{N_e, m_e}^{N_h, m_h}(I, II) |^2}{[(E_{N_e, m_e}(I) - E_{N_h, m_h}(II) - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2]} + \frac{| F_{N_e, m_e}^{N_h, m_h}(II, I) |^2}{[(E_{N_e, m_e}(II) - E_{N_h, m_h}(I) - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2]'} \quad (9)$$

onde α_0 é a constante de normalização e ω é a frequência da luz incidente [8].

3 Resultados

Os parâmetros do CdTe usados são o gap de energia, $E_g = 1,474\text{eV}$ a $T = 300\text{K}$, a energia da interação spin-órbita, $\Delta^0 = 0,880\text{ eV}$, os parâmetros de Luttinger modificados $\gamma_1 = 1,27$, $\gamma_2 = -0,311$ e $\gamma_3 = -0,09$, a massa efetiva do elétron $m^e = 0,091m^0$ e o parâmetro de Kane de acoplamento das bandas de condução-valência, $E_p = 17,9\text{eV}$ [3]. Para o $Cd_{1-x}Mn_xTe$ o gap foi obtido fazendo um ajuste linear entre $x=0$ e $x=1$, e tem o seguinte valor, $E_g(\text{eV}) = 1,474 + 1,4347 \cdot x$. Os valores dos *offsets* das bandas de condução (δEc) e de valência (δEv), são calculados através das seguintes expressões $\delta Ec = 75\%(E_{g,CdMnTe} - E_{g,CdTe})\text{eV}$ e $\delta Ev = 25\%(E_{g,CdMnTe} - E_{g,CdTe})\text{eV}\%$. Os pontos quânticos têm alturas de $h_z = 70\text{\AA}$ e o cilindro maior no qual eles estão embutidos tem uma altura de $2H_z = 400\text{\AA}$. O raio R e a distância d entre os PQs podem ser variados. Os valores dos raios do sistema $CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe$ usados neste trabalho são escolhidos de forma a garantir a existência de no mínimo quatro níveis de energia na banda de condução, por exemplo, na Figura 2 o menor raio para que esta condição fosse satisfeita foi de $166,7\text{\AA}$, para 200\AA a condição foi satisfeita com mais do que os quatro níveis de interesse.

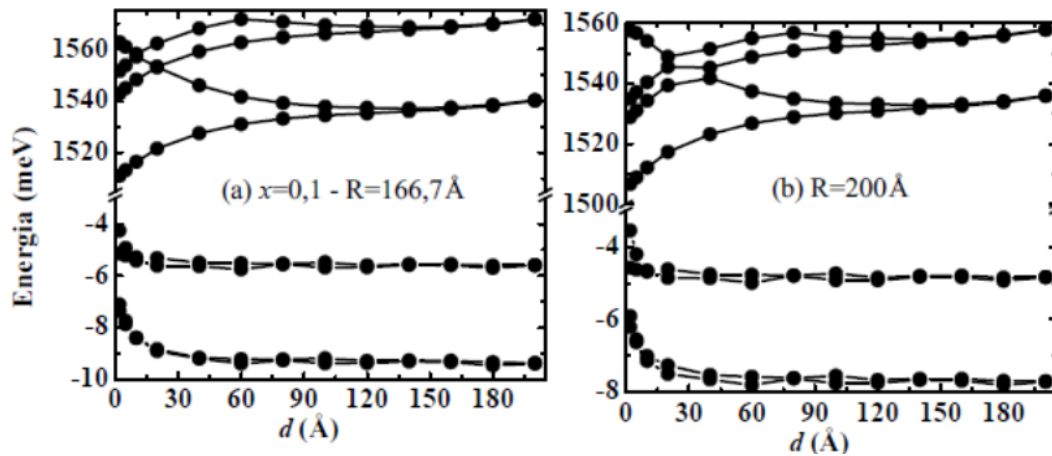


Figura 2. Níveis de energia das bandas de condução e de valência em função da distância entre os PQs, para $x=0,1$ e raios do sistema $CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe$ de (a) $166,7\text{\AA}$ e (b) 200\AA . As linhas servem de guias para os olhos.

Os níveis de energia dos elétrons e buracos para $x=0,1$ estão na Figura 2, para os raios de $166,7\text{\AA}$ (a) e 200\AA (b). Na Tabela 1, tem-se a identificação dos quatro primeiros níveis da banda de condução e dos dois primeiros níveis da banda de valência. Esta identificação foi feita com base nos maiores valores das constantes, $C_{n,L}^m$ das Equações (1) e (2) e identifica os níveis com respeito aos subespaços que eles pertencem se I ou II, lembrando que o subespaço I é degenerado no spin com o subespaço IV assim como o II com o III, por isso não aparece o spin na tabela. Observa-se que à medida que d aumenta os níveis de energia da banda de condução se cruzam, enquanto que para a banda de valência não há cruzamento.

Tabela 1. Identificação dos níveis de energia para $x=0,1$ e $R=166,7\text{\AA}$ e 200\AA . A primeira coluna mostra o espaçamento entre os PQs, Nas demais colunas mostra-se a identificação dos quatro primeiros níveis de energia da banda de condução e dos dois primeiros níveis da banda de valência, com respeito ao subespaço que estes níveis pertencem de acordo com as funções de onda (1) e (2).

| $d(\text{\AA})$ | 1 ^o (e) | 2 ^o (e) | 3 ^o (e) | 4 ^o (e) | 1 ^o (hh) | 2 ^o (hh) |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| 2 | I | II | I | II | I | II |
| 10 | I | II | I | II | I | II |
| 40 | I | II | II | I | I | II |
| 80 | I | II | II | I | I | II |
| 120 | I | II | II | I | I | II |
| 160 | I | II | II | I | I | II |
| 200 | II | I | I | II | I | II |

Como esperado aumentar o raio, Figura 2 (b), diminui o confinamento dos portadores diminuindo a energia dos elétrons e dos buracos. Observa-se também que quando o espaçamento é pequeno o acoplamento entre os PQs é grande, e eles se comportam como um poço de potencial duplo, de forma que as funções envelope simétrica, na Figuras 2 (a) e (b) associadas ao primeiro nível da banda de condução e de valência, e anti-simétrica, associadas aos segundos níveis, são semelhantes as do estado fundamental e primeiro excitado de um único PQ. Por outro lado, com o aumento da distância d , a interação entre os PQs diminui e estes se tornam desacoplados, neste caso os PQs se comportam como PQs únicos, quanto mais distantes eles estão um do outro mais os níveis de energia dos estados fundamental e do primeiro excitado tendem a coincidir com o estado fundamental de um único PQ.

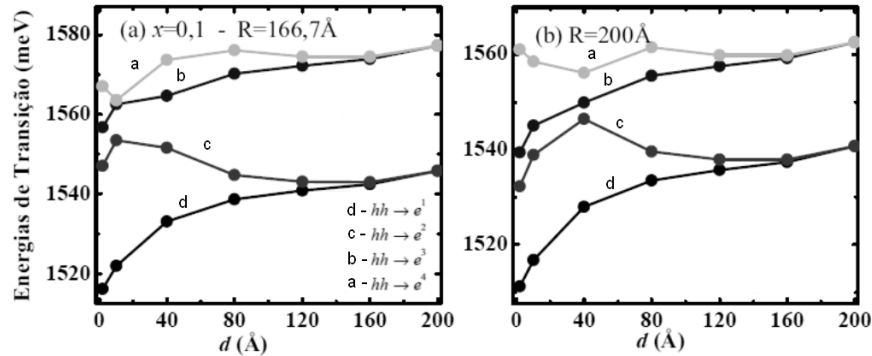


Figura 3. Energias de transição entre o primeiro e segundo níveis de energia da banda de valência para os quatro primeiros níveis da banda de condução, como função da distância entre os PQs. Figura (a) para $R=166,7\text{\AA}$ (b) para $R=200\text{\AA}$. As linhas servem de guias para os olhos.

As energias de transição óptica entre os dois primeiros níveis da banda de valência e os quatro primeiros níveis da banda de condução, como função da distância entre os PQs, para

os casos em que $x=0,1$ estão na Figura 3, onde $R = 166,7\text{Å}$ e 200Å , respectivamente. De acordo com a Tabela 1, o primeiro nível da banda de valência tem caráter hh (I) [degenerado com hh (III)], o mesmo acontece com o segundo nível, hh (II)[hh (IV)]. Pode-se observar o cruzamento entre os níveis da banda de condução nestas figuras, à medida que d vai aumentando, como por exemplo, o primeiro nível que era do subespaço I entre $d=2$ e 160Å passa a ser do subespaço II em $d = 200\text{Å}$, portanto as energias de transição acompanham estes cruzamentos assim como se torna degenerada à medida que d aumenta, pois os níveis de energia também se degeneram.

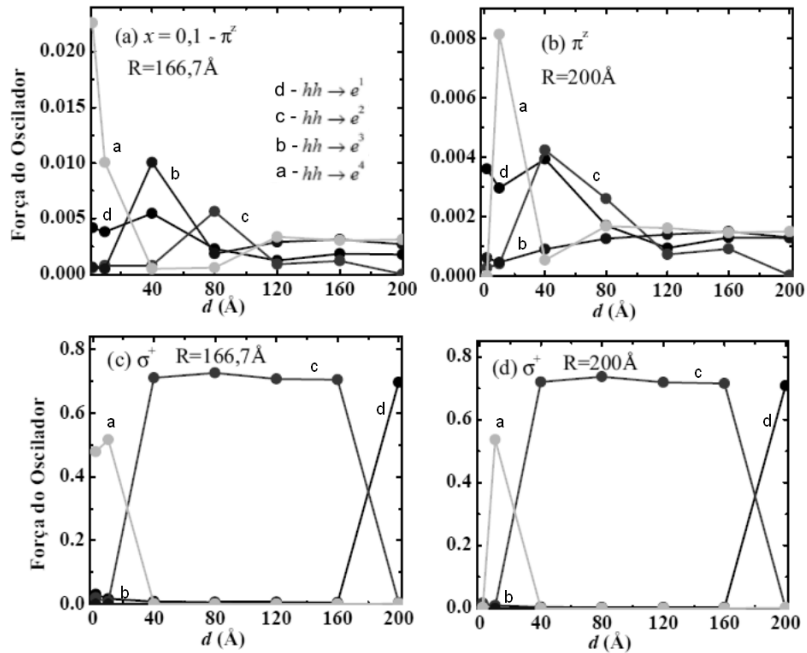


Figura 4. Força do oscilador para as transições interbanda, (a) e (b) para a luz incidente com polarização linear π^z , $R=166,7\text{Å}$ e 200Å , respectivamente. Figuras (c) e (d) para luz com polarização incidente circular $s+$ e os mesmos valores dos raios das Figuras (a) e (b), como função de d . As linhas servem de guias para os olhos.

As forças dos osciladores para as transições da Figura 3 estão na Figura 4 (a) e (b) para luz com polarização incidente linear π^z e $R = 166,7\text{Å}$ e 200Å , respectivamente. Observamos que os valores da força do oscilador são pequenos, pois de acordo com a Equação (7) as transições envolvidas devem ser entre buracos-leves, spin-órbita e os elétrons na banda de condução, entretanto da Tabela 1, temos que os dois primeiros níveis da banda de valência apresentam caráter dominante de buraco-pesado, por isso estes valores são pequenos. Os resultados para luz com polarização circular (σ^+), Figura 4 (c) e (d), podem ser compreendidos observando as regras de seleção da Equação (5), da Tabela 1 e dos subespaços das Equações (1) e (2), como explicados a seguir. Para $d = 2$ e 10Å na Figura 3 (a), a transição $hh^{2\uparrow}(II) \rightarrow e^{1\uparrow}(I)$, envolve um buraco-pesado com spin para cima (\uparrow) que é o mesmo spin do elétron, portanto na Figura 4 (c) a força do oscilador é praticamente zero de acordo com a regra de seleção e

está representada pela linha preta. A transição para o segundo nível da banda de condução é representada por, $hh^{1\downarrow}(I) \rightarrow e^{2\uparrow}(II)$, portanto a força do oscilador é muito fraca e está representada em linha vermelha, seguindo, a linha azul representa a transição $hh^{2\uparrow}(II) \rightarrow e^{3\uparrow}(I)$, que não satisfaz a regra de seleção e também tem um valor quase zero para a força do oscilador e por último a transição com o maior valor, $hh^{1\downarrow}(I) \rightarrow e^{4\downarrow}(II)$, representada em linha verde. Para d entre 40 e 160Å a transição com maior valor da força do oscilador é a que envolve o segundo nível da banda de condução, $hh^{1\downarrow}(I) \rightarrow e^{2\downarrow}(II)$, ou seja, o segundo nível da banda de condução que tinha spin-para cima entre $d = 2$ e 10Å passa a ter spin-para baixo entre neste intervalo de separação entre os PQs. Para $d = 200$ Å é a transição que envolve o primeiro nível da banda de condução que tem a maior força do oscilador, pois ela satisfazer as regras de seleção. Esta análise pode ser aplicada a Figura 4 (d).

Os espectros de absorção óptica interbanda estão mostrados na Figura 5, para $x = 0, 1$ e raios 166,7Å e 200Å (a) e (b) são para a polarização da luz incidente, (c) e (d) para a polarização circular. Estes espectros acompanham as energias de transição da Figura 3 e as forças do oscilador da Figura 4, e os tamanhos dos quatro picos se tornam ou não definidos de acordo com a separação em energia entre eles e os valores das forças do oscilador de cada transição. A Figura 6 mostra a composição dos picos em termos das transições das Figuras 3 e 4, para $R = 166,7$ Å em dois valores de d , 2Å e 200Å, para as polarizações usadas neste trabalho. Os picos de absorção mais intensos são aqueles, envolvem níveis com caráter dominante que satisfazem as regras de seleção das Equações (5) e (7).

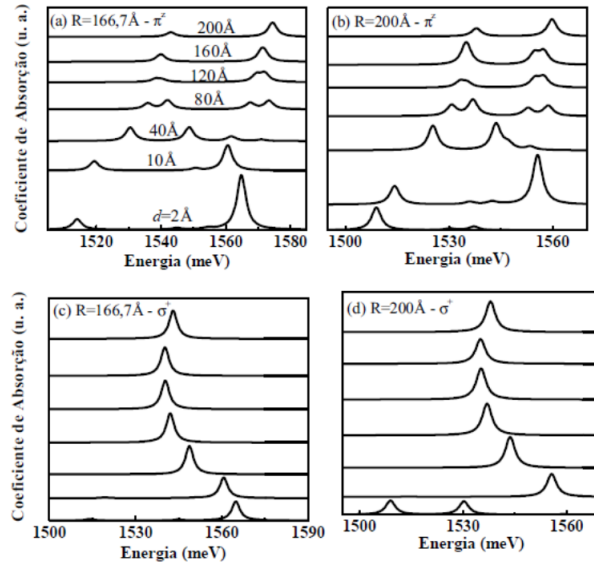


Figura 5. Espectro de absorção interbanda para alguns valores da distância d entre os PQs com $x = 0, 1$. Figuras (a) e (b) com raios de 166,7Å e 200Å, respectivamente, com polarização π^z . Figuras (c) e (d) com raios de 166,7Å e 200Å, respectivamente, com polarização σ^+ .

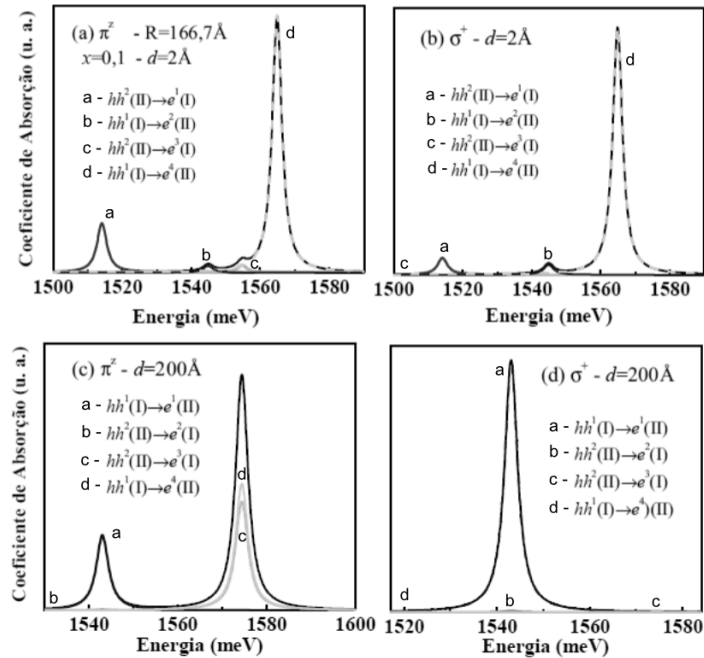


Figura 6. Detalhe da composição dos picos de absorção óptica da Figura 5.

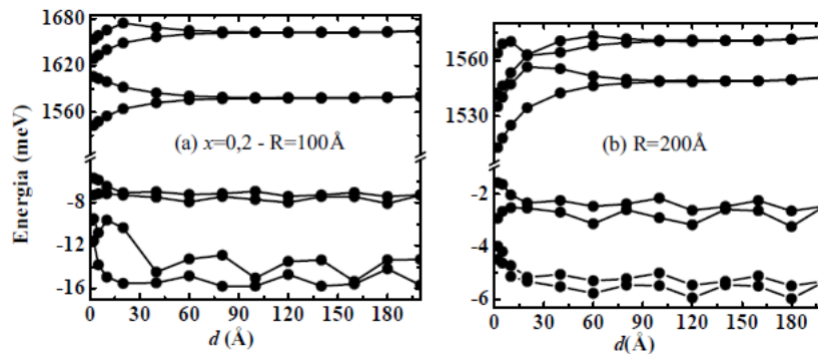


Figura 7. Níveis de energia das bandas de condução e de valência em função da distância entre os PQs, para $x=0,2$ e raios de (a) 100\AA e (b) 200\AA .

A Figura 7 é semelhante à Figura 2, agora com $x = 0,2$ e a Tabela ?? é semelhante a Tabela 1, onde os colchetes servem para indicar que a mudança no raio de 100\AA , sem colchete, para 200\AA , com colchete, levou a um cruzamento entre o terceiro e o quarto nível da banda de condução, ou seja, para $R=100\text{\AA}$ o terceiro nível pertence ao subespaço II e para $R = 200\text{\AA}$ ao subespaço I. Observa-se também que aumentar o valor da concentração de manganês na barreira aumenta o valor dos offsets aumentando o confinamento dos portadores dentro dos PQs, que pode ser visto na Figura 7 (a) para d pequeno, em comparação com a

Figura 2 (a). Aumentar o raio, Figura 7 (a) e (b), diminui o confinamento no plano-xy e fazendo o primeiro nível excitado se aproximar do nível fundamental.

Tabela 2. Semelhante a Tabela 1, agora para $x=0,2$ e raios 100Å e 200Å. Os colchetes servem para indicar o cruzamento do terceiro e quarto níveis da banda de condução quando o raio aumenta.

| $d(\text{Å})$ | 1 ^o (e) | 2 ^o (e) | 3 ^o (e) | 4 ^o (e) | 1 ^o (hh) | 2 ^o (hh) |
|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| 2 | I | II | II[I] | II[II] | I | II |
| 10 | I | II | II[I] | II[II] | I | II |
| 40 | I | II | II[II] | II[I] | I | II |
| 80 | I | II | II[I] | II[II] | II | I |
| 120 | I | II | II[II] | II[I] | I | II |
| 160 | II | I | II[I] | II[II] | I | II |
| 200 | II | I | II[I] | II[II] | II | I |

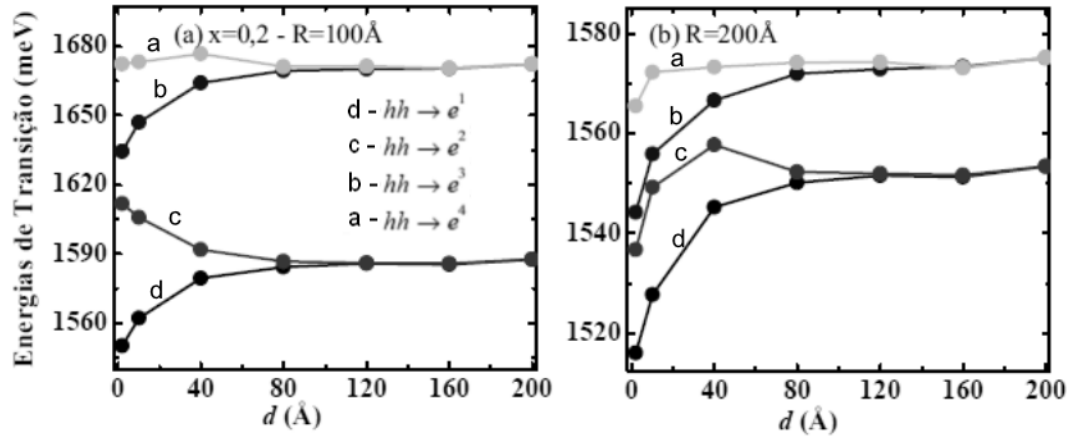


Figura 8. Energias de transição entre o primeiro e segundo níveis de energia da banda de valência para os quatro primeiros níveis da banda de condução, como função da distância entre os PQs. Figuras (a) e (b) para $R=100\text{Å}$ e 200Å , respectivamente e $x=0,2$.

As energias de transição para $x = 0,2$ e raios (a) 100Å e (b) 200Å, são apresentadas na Figura 8. Uma comparação com a Figura 3 (b), pois as duas tem o mesmo raio observa-se um comportamento qualitativo semelhante, à medida que d aumenta ocorre a degenerescência das energias de transição, o mesmo acontece nas Figuras 3 (a) e 8 (b). Entretanto na segunda a degenerescência acontece em um valor de d menor, 120Å enquanto na Figura 3 (b) em $d = 160\text{Å}$, ou seja, aumentar a concentração de Mn aumenta o confinamento modificando a posição relativa dos níveis de energia. Comparando a Figura 8 (a) com raio de 100Å com a Figura 8 (b) com raio de 200Å, para um raio menor e d entre 2Å e 80Å, as energias de

transição se "repelem" principalmente entre a primeira e a segunda transição, linhas preta e vermelha, respectivamente, devido ao maior confinamento no palno-xy e da grande interação entre os PQs. Comportamento semelhante ao já discutido nas Figuras 1 e 2 e Tabelas 1 e ?? aparecem nos resultados da Figura 9 e Tabela ??, para $x = 0,4$.

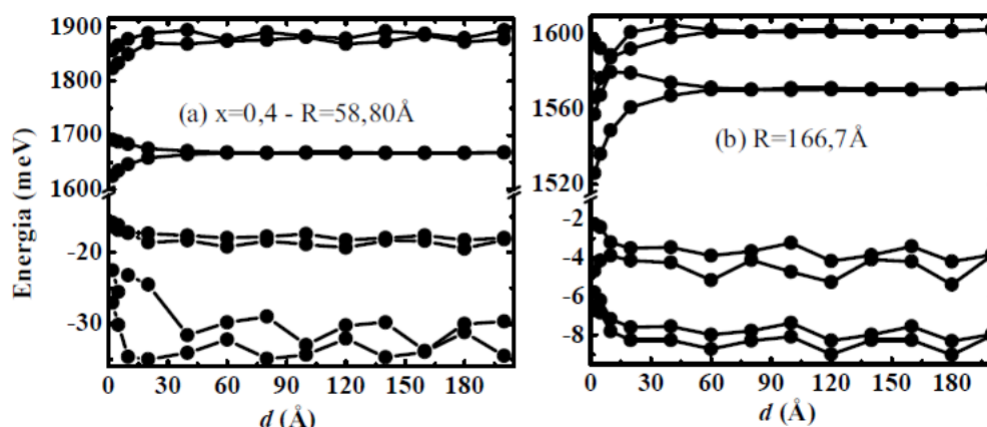


Figura 9. Níveis de energia das bandas de condução e de valência em função da distância entre os PQs, para $x=0,4$ e raios de (a) $58,8\text{Å}$ e (b) $166,7\text{Å}$.

Tabela 3. Semelhante às Tabelas 1 e ??, agora para $x=0,4$ e raios $58,8\text{Å}$ e $166,7\text{Å}$. Os colchetes servem para indicar as mudanças dos subespaços referentes ao terceiro e quarto níveis para o raio de $166,7\text{Å}$.

| $d(\text{Å})$ | 1° (e) | 2° (e) | 3° (e) | 4° (e) | 1° (hh) | 2° (hh) |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 2 | I | II | I[II] | II[I] | I | II |
| 10 | I | II | I[II] | II[I] | II | I |
| 40 | I | II | I[II] | II[I] | I | II |
| 80 | I | II | II[II] | I[I] | II | I |
| 120 | I | II | II[II] | I[I] | I | II |
| 160 | II | I | II[II] | I[I] | I | II |
| 200 | II | I | II[II] | I[I] | II | I |

Como as energias de transição das Figuras 3 e 8 são aproximadamente iguais e estão na região do infravermelho próximo, calculei os níveis e as energias de transição para $x = 0,4$ com o objetivo de verificar se o espectro de absorção óptica poderia se deslocar para outra região do espectro. Como já foi mencionado aumentar a concentração de Mn aumenta os *offsets* e conseqüentemente o confinamento dos portadores, como pode ser visto nas Figuras 9 (a) e (b) e nas energias de transição das Figuras 10 (a) e (b). Para $x = 0,4$ foi possível encontrar valores do raio menor e maior do que a altura do PQ que é de $h_z = 70\text{Å}$ e assim observar os efeitos da razão altura/raio e da distância entre os PQs sobre os níveis de energia.

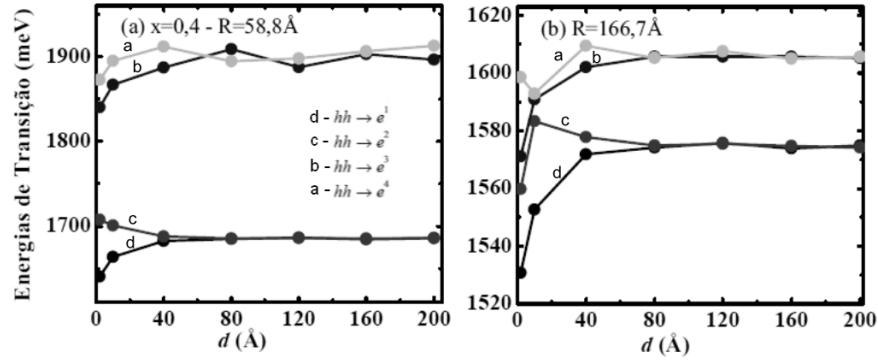


Figura 10. Energias de transição entre o primeiro e segundo níveis de energia da banda de valência para os quatro primeiros níveis da banda de condução, como função da distância entre os PQs. Figuras (a) e (b) para $R=58,8\text{Å}$ e $166,7\text{Å}$, respectivamente e $x=0,4$.

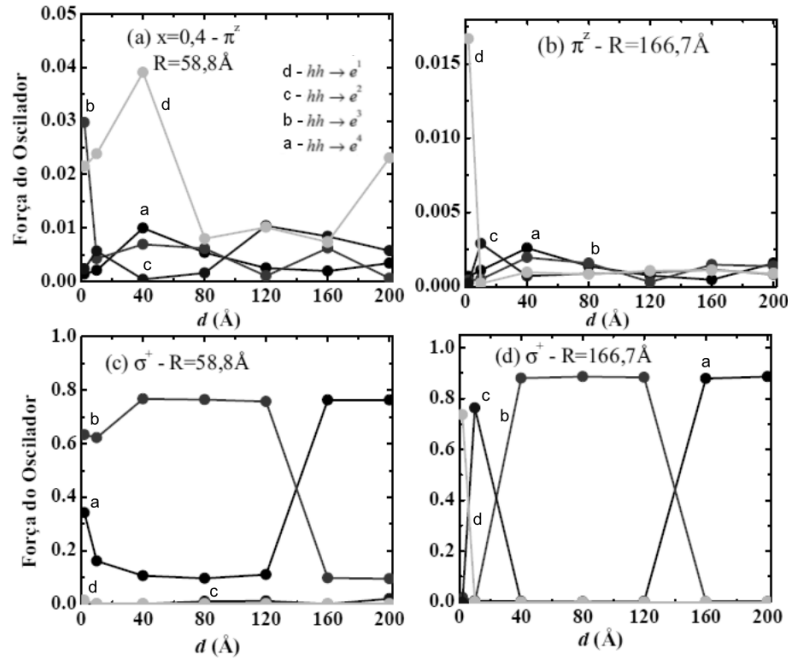


Figura 11. Força do oscilador para as transições interbanda, (a) e (b) para a luz incidente com polarização linear π^z , $R = 58,8\text{Å}$ e $166,7\text{Å}$, respectivamente. Figuras (c) e (d) para luz com polarização incidente circular σ^+ e os mesmos valores dos raios das Figuras (a) e (b), como função de d .

Em comparação com as energias de transição para $x = 0, 1$ e $0, 2$ em $x = 0, 4$ e raio menor que 1nm , Figura 10 (a), houve um deslocamento do espectro óptico do infravermelho próximo para o espectro visível, no caso para o vermelho. Na Figura 10 (b) aumentar o raio relaxa o

confinamento no plano, diminuindo as energias de transição e aumentando os comprimentos de onda e o espectro volta a estar no infravermelho próximo. As outras características observadas nas figuras anteriores como a degenerescência e a separação ou aproximação das energias de transição em função do raio e da distância entre os PQs, também aparecem aqui.

A força do oscilador para as transições da Figura 10 estão na Figura 11, ela pode ser compreendida novamente usando as Equações (5) e (7) para as regras de seleção e a Tabela ??.

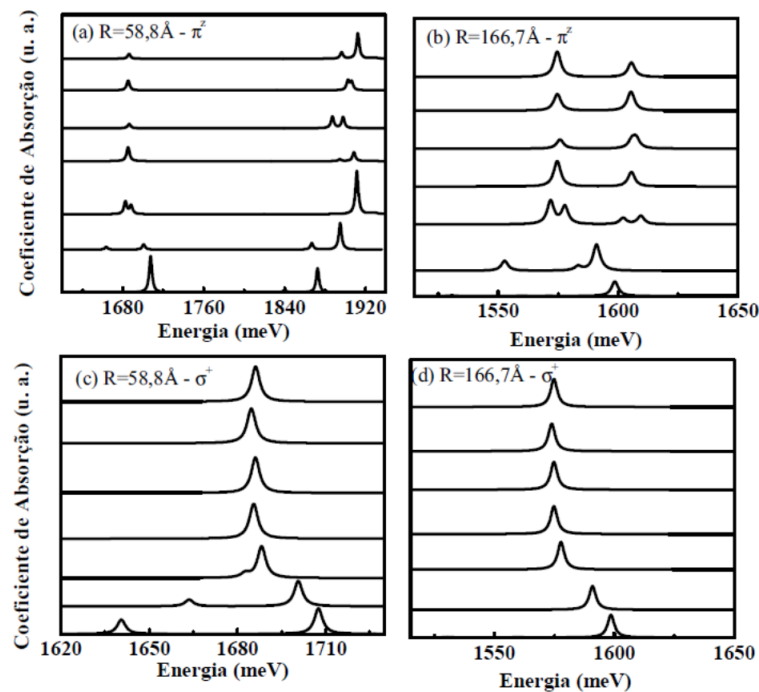


Figura 12. Espectro de absorção interbanda para alguns valores da distância d entre os PQs com $x=0,4$. Figuras (a) e (b) com raios de $58,8\text{Å}$ e $166,7\text{Å}$, respectivamente, com polarização π^z . Figuras (c) e (d) com raios de $58,8\text{Å}$ e $166,7\text{Å}$, respectivamente, com polarização σ^+ .

O espectro de absorção óptica da Figura 12 é para $x = 0,4$, onde o tamanho e as posições dos picos estão de acordo com os resultados mostrados nas Figuras 10 e 11, para as energias de transição e as forças do oscilador correspondentes.

4 Conclusão

O estudo teórico dos parâmetros distância entre os PQs, a concentração de manganês na barreira e o raio do sistema $CdTe/Cd1 - xZnxTe$ permitiu uma compreensão sobre como os níveis de energia e as propriedades ópticas são afetados ao se variar esses parâmetros. Pode-se observar dos resultados um competição entres os confinamentos devido ao raio dos PQs, confinando os portadores no plano-xy, ao confinamento devido a concentração de Mn

no *CdMnTe* que afeta ao altura das barreiras de energia e da separação entre os PQs que afeta a interação entre os portadores sendo maior quando a separação é menor e diminuindo com o aumento da separação, isso permite controlar o espectro de absorção e emissão óptica, podendo a princípio sintonizá-los na faixa do infravermelho próximo ou do visível de acordo com o interesse em aplicações tecnológicas.

Referências

- [1] ZAITSEV, S. V.; WELSCH, M. K.; FORCHEL, A. e BACHER, G., Exciton states in strongly coupled asymmetric semimagnetic double quantum dots, *JETP Letters*, v. 84, p. 436-440, 2006.
- [2] MAKHANETS, O.; GRYSCHYK, A. e DOVGANIUK, M. Electron and hole spectra in quantum wire with two quantum dots in the electric field, *Condensed Matter Physics*, v. 10, p. 69-74, 2007.
- [3] LIU, Y.-Y.; STEHLIK, J.; EICHLER, C., GULLANS, M. J.; TAYLOR, J. M. e PETTA, J. M.. Semiconductor double quantum dot micromaser, *Science*, v. 347, p. 285-287, 2015.
- [4] KARLEWSKI, C.; HEIMES, A. e SHON, G. Lasing and transport in a multi-level double quantum dot system coupled to a microwave oscillator. *Physical Review B*, v. 93, 045314, 2016.
- [5] BRUNNER, R.; SHIN, Y.-S.; OBATA, T.; PIORO-LADRIÈRE, M.; KUBO, T.; YOSHIDA, K.; TANIYAMA, T; TOKURA, Y. e TARUCHA, Y.. Two-Qubit Gate of Combined Single-Spin Rotation and Interdot Spin Exchange in a Double Quantum Dot, *Physical Review Letter*, v. 107, 146801, 2011.
- [6] PRADO, S. J.; TRALLERO-GINER, C.; ALCALDE, A. M.; LÓPEZ-RICHARD, V.; MARQUES, G. E. Optical transitions in a single CdTe spherical quantum dots, *Physical Review B*, v. 68, 235327, 2003.
- [7] SOUZA, P. L.; LOPES, A. J.; UNTERRAINER, K.; GEBHARD, T.; PIRES, P. M., VILLAS-BOAS, J. M., VIEIRA, G. S., GUIMARÃES, P. S. S. e STUDART, N.. Quantum dot structure grown on Al containing quaternary material for infrared photodetection beyond 10 μm . *Applied Physics Letter*, v. 90, 173510, 2007.
- [8] MLINAR, V.; TADIC, M. e PEETERS, F. M.. Hole exciton energy levels in InP/InGaP quantum dot molecules: Influence of geometry and magnetic field dependence. *Physical Review B*, v. 73, 235336, 2006.

Análise estatística de consequência de cenários hipotéticos de acidentes com vazamento do gás cloro obtidos por simulação utilizando o *software* ALOHA[®]

Statistical analysis of the result of hypothetical accident scenarios with leakage of chlorine gas obtained by simulation using the software ALOHA[®]

Toni Jefferson Lopes

Universidade Federal do Rio Grande – FURG – Santo Antônio da Patrulha – RS
tjlopes@furg.br

Nara Lúcia dos Santos

Universidade Federal do Rio Grande – FURG – Santo Antônio da Patrulha – RS
n.santos@furg.br

Afonso Henrique da Silva Júnior

Universidade Federal do Rio Grande – FURG – Santo Antônio da Patrulha – RS
afonsojunior@furg.br

Adriano da Silva Correio

Universidade Federal do Rio Grande – FURG – Santo Antônio da Patrulha – RS
adrianosilva@furg.br

Resumo: Os acidentes envolvendo indústrias químicas podem apresentar um grande risco para os trabalhadores e para a comunidade, uma vez que estes são expostos ao contato direto com produtos tóxicos, podendo causar desde intoxicações leves até a morte. A análise do comportamento destes compostos durante um vazamento pode auxiliar na prevenção de possíveis acidentes, através da elaboração de planos de ação emergencial. Neste trabalho foi realizado um estudo do comportamento do gás cloro, durante um vazamento acidental, utilizando o *software* ALOHA 5.4.4[®] para a modelagem da dispersão atmosférica da nuvem durante o vazamento, o qual foi analisado estatisticamente a fim de se obter as variáveis de maior influência. Para tanto, oito fatores foram considerados, (A) Velocidade do vento, (B) Umidade relativa do ar, (C) Temperatura, (D) Dimensões do tanque, (E) Percentual do agente químico no tanque, (F) Diâmetro do orifício de vazamento, (G) Altura do orifício no tanque e (H) Condições climáticas. Com base na análise estatística foi possível verificar que as variáveis E, F e G contribuíram com o aumento no volume de substância liberada e no aumento da área de alcance da substância. Portanto, os resultados obtidos podem auxiliar na identificação de possíveis riscos e na execução de planos de ação emergencial, estimando os cenários mais críticos durante um possível vazamento acidental de substâncias tóxicas.

Palavras-chave: segurança do trabalho; impacto ambiental; segurança ocupacional; ferramentas para planos de contingência.

Abstract: Accidents involving chemical industries may present a great risk to workers and the community, since they are exposed to direct contact with toxic products, may cause from mild poisoning to death. Behavior analysis of these compounds during a leak can help prevent possible accidents, through the development of emergency action plans. In this paper a study was conducted of chlorine gas behavior during an accidental leak, using the ALOHA[®] software version 5.4.4 for modeling atmospheric dispersion cloud during casting, which was statistically analyzed to obtain the most influential variables. Therefore, eight factors were considered, (A) Wind speed, (B) Relative humidity, (C) Temperature, (D) Tank dimensions, (E) Percentage of chemical agent in the tank, (F) Diameter of the pouring orifice, (G) Height of the orifice in the tank and (H) Climate conditions. Based on the statistical analysis it was observed that the variables E, F and G contributed to the increase in the volume of substance released and the increase in the substance range. Therefore, the results may assist in identifying possible risks and the implementation of emergency action plans, estimating the most critical scenarios for a possible accidental leak of toxic substances.

Key words: safety; environmental impact; occupational safety; tools for contingency plans.

1 Introdução

O crescimento das atividades de produção, armazenamento e transporte de substâncias químicas a nível global provocou um aumento no número de indivíduos expostos a acidentes químicos. Paralelamente, também é possível observar aumento na frequência e na gravidade desses acidentes [1]. Em dezembro de 2014, relembrou-se em todo o mundo, os trinta anos daquele que se tornou o pior acidente industrial envolvendo substâncias químicas. Na madrugada entre dois e três de dezembro de 1984, 40 toneladas de gases letais vazaram da fábrica de pesticidas da *Union Carbide Corporation*, em Bhopal, Índia. Foi o maior desastre químico da história. Gases tóxicos como o isocianato de metila e o hidrocianeto vazaram de um tanque durante operações de rotina. Os dispositivos de segurança que deveriam evitar desastres como esse apresentavam problemas ou estavam desligados. O acidente provocou a morte de 8 mil pessoas nos três dias subsequentes ao acidente e estima-se que aproximadamente 20 mil pessoas já tenham morrido com problemas decorrentes do acidente [2]. Desde então pouco tem sido feito para evitar desastres como o que ocorreu na Índia, recentemente, no Brasil, um acidente envolvendo a indústria petroquímica Braskem em Maceió (Alagoas), também provocou a intoxicação de trabalhadores e de centenas de pessoas residentes na vizinhança da indústria. O vazamento ocorreu devido a um aumento da pressão no equipamento de pré-resfriamento, provocando o rompimento e vazamento de gás cloro. Muitas pessoas em toda a área começaram a sentir os efeitos do gás, sendo que cerca de 130 pessoas deram entrada no hospital com sintomas de intoxicação respiratória, das quais muitas eram crianças e idosos [3].

Os dois acidentes descritos acima se assemelham por ocorrerem em regiões com extensa população nos arredores da indústria, resultando numa grande vulnerabilidade social e, conseqüentemente, na intoxicação e morte num único evento, como no caso de Bhopal na Índia. A gravidade dos efeitos causados descreve os riscos associados ao armazenamento de substâncias tóxicas, que muitas vezes passa a ser potencializado pela falta de manutenção e acompanhamento dos riscos.

No caso relatado em Maceió, a população foi exposta ao gás cloro, o qual apresenta

alta toxicidade podendo ocasionar sérios danos irreversíveis ao ser humano e ao ambiente atingido. Mesmo em baixa concentração a presença de cloro no ar é imediatamente sentida devido ao odor irritante e penetrante, causando irritação no nariz e garganta, tosse e dificuldades respiratórias [4].

Assim, para orientar indústrias que utilizam o gás cloro nas operações unitárias de seus processos, a Norma Regulamentadora 15 (NR 15), anexo 11, estabelece um limite máximo de exposição para pessoas envolvidas no manuseio de 0,8 ppm para até 48 horas de exposição semanais, considerando ainda o grau máximo de insalubridade [5]. A exposição ao ar contaminado com cerca de 40 a 60 ppm de cloro, durante cerca de 30 a 60 minutos também pode ter graves consequências, e a inalação de ar contaminado com cerca de 1000 ppm de cloro é fatal [6].

Portanto, estudos de análise de consequência da dispersão de gás cloro na forma de nuvens são de grande importância, pois permite a modelagem do comportamento da dispersão identificando áreas de maior risco [7]. Em geral, o tamanho da zona de dissipação depende da quantidade de material liberado, da densidade, da volatilidade e das condições atmosféricas. Desta maneira além da influência da taxa de liberação, devem-se considerar as condições e parâmetros atmosféricos relevantes para a dissipação das nuvens de vapor tóxico, como direção do vento, umidade do ar, entre outros [8].

Algumas ferramentas computacionais podem auxiliar no estudo do comportamento da dispersão atmosférica de gases de contaminantes químicos e na determinação dos cenários mais críticos. O *software* ALOHA[®] (*Areal Locations of Hazardous Atmospheres*), desenvolvido pela NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*), auxilia no planejamento e treinamento em situações de emergência, com capacidade para estimar a distância a que uma dada concentração de interesse pode atingir em função do cenário acidental, além de estimar a radiação térmica nos casos de incêndio e explosões [9]. Porém, entre as diferentes situações nas quais pode ocorrer um vazamento é difícil de concluir quais fatores terão maior importância nas dispersões, com isso é necessário o uso de outra ferramenta que determine estatisticamente quais situações serão mais severas.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que utilizam o *software* ALOHA[®], por exemplo: Shao e Duan [10] simularam possíveis cenários de acidentes com vazamento de gás natural e o impacto sobre moradores do entorno. Tseng e Kuo [11] estudaram a liberação de substâncias tóxicas no estado líquido e gasoso de cloro, epiclorohídria, e foscênio em um complexo químico. Lopes et al. [12] analisaram os riscos envolvendo cenários hipotéticos de vazamento de amônia nas instalações de refrigeração de um frigorífico.

Para tanto, este trabalho objetiva o estudo de diferentes cenários de vazamento do gás cloro utilizando um *software* de simulação, e a determinação estatística dos fatores que podem potencializar cenários mais críticos.

2 Metodologia

2.1 Metodologia usada pelo *software* ALOHA[®] para modelagem das nuvens de dispersão atmosférica

A análise dos possíveis cenários de vazamento foi realizada com o auxílio do *software* ALOHA[®], desenvolvido pela Agência Americana de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency - EPA*). O ALOHA é uma ferramenta de mensuração das propriedades de dispersão, explosão ou inflamabilidade de um produto químico, o qual

analisa o impacto de substâncias químicas durante vazamentos para a atmosfera, possibilitando a modelagem matemática de nuvens a partir do modelo de dispersão Gaussiana para prever como os gases, que são mais dinâmicos do que ar, se dispersam na atmosfera. Este modelo é descrito na Equação 1.

$$C(x, y, z, t) = \begin{cases} \frac{\chi}{2} \left[erf \left(\frac{x}{\sigma_x \sqrt{2}} \right) - erf \left(\frac{x-Ut}{\sigma_x \sqrt{2}} \right) \right] & (t \leq t_r) \\ \frac{\chi}{2} \left[erf \left(\frac{x-U(t-t_r)}{\sigma_x \sqrt{2}} \right) - erf \left(\frac{x-Ut}{\sigma_x \sqrt{2}} \right) \right] & (t_r < t < \infty) \end{cases} \quad (1)$$

Onde: x, y e z são parâmetros de dispersão; t_r é o tempo de duração do vazamento; U variável relacionada com o vento.

O termo χ representa uma distribuição de Gauss a partir de uma fonte pontual bem conhecida e em estado estacionário, visto na Equação 2 [13].

$$\chi(x, y, z, t) = \left(\frac{Q(t)}{U} \right) g_y(x, y) g_z(x, z) \quad (2)$$

Sendo g_y calculado pela Equação 3.

$$g_y(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_y(x)} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y}{\sigma_y(x)} \right)^2 \right] \quad (3)$$

Sendo g_z é calculado pela Equação 4.

$$g_z(x, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_z(x)} \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{z-h_s}{\sigma_z(x)} \right)^2 \right] + \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{z+h_s}{\sigma_z(x)} \right)^2 \right] \right\} \quad (4)$$

Onde h_s é a altura do lançamento.

Segundo este modelo, o vento e as turbulências atmosféricas são as forças que movem as moléculas de um gás liberado no ar, assim quando uma nuvem de escape encontra o ar em movimento ocorre uma "mistura turbulenta", que a faz se espalhar para cima e na direção do vento.

2.2 Caracterização das instalações de cloro

A região metropolitana de Porto Alegre (RS) foi escolhida para tal estudo, localizada a aproximadamente 187 m acima do nível do mar. Foram consideradas as condições atmosféricas médias para o mês de Abril de 2015, como velocidade do vento e umidade do ar, além da temperatura e intensidade da radiação térmica. Os dados foram coletados através de endereço eletrônico na internet, no site do INMET (Instituto Nacional de Meteorologia) [14]. A classe de estabilidade atmosférica, parâmetro fundamental de medida da capacidade dispersiva da atmosfera foi considerada neutra (D), situação estimada baseado no método de Pasquill que utiliza dados de radiação solar e velocidade do vento. No instante do possível vazamento, um tanque de aço carbono armazena cloro liquefeito sobre o efeito de 6 atm de pressão, o qual está localizado junto ao solo da indústria ao ar livre cercada por habitações e pouca vegetação.

2.3 Planejamento experimental para os cenários de vazamento

Técnicas de planejamento experimental foram utilizadas para estudar um conjunto de possíveis cenários de vazamento, com o objetivo de determinar quais variáveis apresentam maior influência na dispersão do poluente, atribuindo valores a estas de modo a minimizar a variabilidade. A utilização das técnicas de planejamento experimental apesar de reduzir significativamente o número de ensaios não afetava qualidade das informações, analisando simultaneamente as variáveis envolvidas considerando seus efeitos e representando o processo estudado através de expressões matemáticas [15]. Com a finalidade de analisar a influência de alguns parâmetros no estudo de vazamento do gás cloro foi adotado o uso do planejamento experimental fatorial com o auxílio do *software* Statistica 8.0[®], no qual foram consideradas as seguintes variáveis: (A) Velocidade do vento, (B) Umidade relativa do ar, (C) Temperatura, (D) Dimensões do tanque, (E) Percentual do agente químico no tanque, (F) Diâmetro do orifício de vazamento, (G) Altura do orifício no tanque e (H) Condições climáticas, os quais são listados na Tabela 1 juntamente com seus respectivos níveis de variação.

Tabela 1. Fatores e níveis adotados para o planejamento experimental

| FATORES | -1 | +1 |
|---|-----------|----------------------|
| (A) Velocidade do vento (m/s) | 15 | 25 |
| (B) Umidade relativa do ar (%) | 40 | 70 |
| (C) Temperatura (°C) | 15 | 30 |
| (D) Razão dimensões do tanque de armazenamento (Diâmetro/Comprimento) (m/m) | 2/5 | 6/15 |
| (E) Percentual do agente químico no tanque (%) | 30 | 70 |
| (F) Diâmetro do orifício de vazamento (m) | 0,001 | 0,005 |
| (G) Altura do orifício de vazamento no tanque (m) | 0,5 | 1,5 |
| (H) Condições climáticas | Limpo | Parcialmente nublado |

*(-1) e (+1) são os níveis de variação dos fatores

3 Resultados e discussão

Os resultados obtidos para a modelagem das nuvens de dispersão atmosférica, durante vazamento de gás cloro, são apresentados graficamente pelo *software* ALOHA[®], os quais são classificados em áreas na forma de linhas referenciais de concentração (ppm) de acordo com o nível de exposição aguda e a distância referente, como segue na Figura 1.

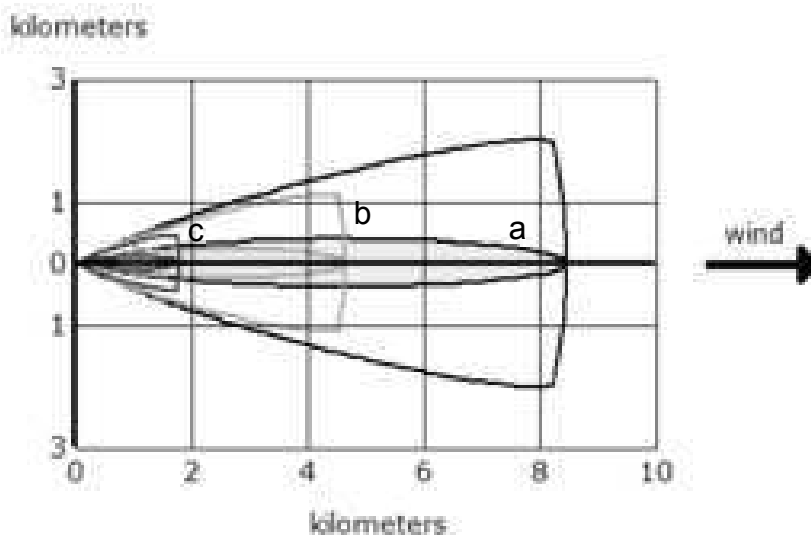


Figura 1. Linhas referenciais de concentração

Os níveis de exposição aguda – *Acute Exposure Guideline Levels* (AEGl) são indicadores de níveis tóxicos de preocupação desenvolvidos pela agência Americana EPA, para prever a área onde a concentração de gases tóxicos pode ser alta o suficiente para provocar danos à saúde humana. Os indicadores recebem a seguinte classificação:

a:AEGl-1, corresponde ao tempo de exposição de 60 minutos a uma concentração de 0.5 ppm. Acima desta concentração se prevê que a população em geral, incluindo indivíduos susceptíveis, pode experimentar irritação, sem que haja efeitos mais severos ou irreversíveis em longo prazo.

b:AEGl-2, corresponde ao tempo de exposição de 60 minutos para uma concentração de 2ppm. Acima desta concentração se prevê que a população em geral, incluindo indivíduos susceptíveis, pode experimentar efeitos sérios em longo prazo ou irreversíveis com o impedimento da sua capacidade de fuga.

c:AEGl-3, corresponde ao tempo de exposição de 60 minutos para uma concentração de 20 ppm. Acima desta concentração se prevê que a população em geral, incluindo indivíduos susceptíveis pode experimentar efeitos ameaçadores para a vida.

3.1 Análise estatística dos resultados

Os resultados obtidos para os cenários de vazamento através do *software* ALOHA[®], foram tratados estatisticamente considerando apenas o nível de exposição AEGl 3 por apresentar maior concentração quando comparado com os outros níveis, e conseqüentemente apontar maior risco para a saúde. O Quadro 1 apresenta a matriz experimental usada para obtenção dos cenários de vazamento do gás cloro, juntamente com as respectivas respostas para o comprimento e a largura máxima atingida pela pluma de substância, no qual são destacados os cenários 21 e 29 por atingirem maior área e conseqüentemente apresentar maior risco.

Quadro 1. Matriz do Planejamento Experimental.

| Cenários | Fatores | | | | | | | | Resposta | |
|----------|---------|----|----|----|----|----|----|----|----------------------|------------------|
| | A | B | C | D | E | F | G | H | AEGL 3 (comprimento) | AEGL 3 (largura) |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 181 | 12 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 102 | 4,94 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 88 | 7,41 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 93 | 7,41 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 425 | 37 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 28 | 1,85 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 36 | 2,47 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 326 | 25 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 29 | 1,23 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 285 | 12 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 371 | 25 |
| 12 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 22 | 1,85 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 110 | 7,41 |
| 14 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 107 | 7,41 |
| 15 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 139 | 9,09 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 85 | 4,94 |
| 17 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 121 | 9,09 |
| 18 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 284 | 15 |
| 19 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 370 | 25 |
| 20 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 94 | 7,41 |
| 21 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 912 | 49 |
| 22 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 107 | 7,41 |
| 23 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 288 | 12 |
| 24 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 701 | 49 |
| 25 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 250 | 12 |
| 26 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 613 | 25 |
| 27 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 799 | 49 |
| 28 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 94 | 4,94 |
| 29 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 912 | 49 |
| 30 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 108 | 7,41 |
| 31 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 290 | 12 |
| 32 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 701 | 25 |

Os cenários 21 e 29 (Quadro 1) apresentavam no momento do vazamento 70% de produto no tanque, o orifício por onde ocorreu o vazamento foi o menor analisado 0,005 m e a velocidade do vento de 15 m/s para os dois casos. De acordo com Zhao e Liu [16], a menor velocidade do vento tende a formar uma maior concentração da substância inicialmente até atingir a mesma velocidade do vento com aumento gradual durante o tempo.

3.1.1 Análise estatística dos resultados obtidos para o comprimento da nuvem de dispersão do gás cloro

A Tabela 2 apresenta os resultados para a análise estatística do comprimento da nuvem de dispersão atmosférica, com base no modelo sem interações, considerando o nível de exposição máxima com concentração de 20 ppm (AEGL 3). Utilizando um nível de confiança de 95%, as variáveis E, F e G são estatisticamente significativas para a dispersão do gás cloro, por apresentarem valores de p, menores que 5%, valor adotado na análise. Em relação à análise do sinal algébrico dos efeitos, a variável E apresenta sinal positivo indicando que quanto maior volume de cloro no tanque maior será o alcance da nuvem de gás tóxico. A variável F também apresenta sinal positivo indicando que quanto maior o orifício de vazamento

maior o comprimento da nuvem tóxica. No que diz respeito à variável G, esta apresenta comportamento inversamente proporcional à resposta, indicando que o vazamento localizado na parte inferior do tanque contribui para maior alcance da nuvem de dispersão atmosférica.

Tabela 2. Efeitos e índices estatísticos em relação à resposta AEGL 3

| | Efeito | Desvio Padrão | Teste t de Student | Nível p | Limite de confiança | |
|--|----------|---------------|--------------------|---------|---------------------|----------|
| | | | | | -95% | 95% |
| Média/Interações | 283,469 | 27,245 | 10,404 | 0,000 | 227,108 | 339,829 |
| (A) Velocidade do vento | -98,188 | 54,490 | -1,802 | 0,085 | -210,909 | 14,534 |
| (B) Umidade relativa do ar | -4,813 | 54,490 | -0,088 | 0,930 | -117,534 | 107,909 |
| (C) Temperatura | 92,438 | 54,490 | 1,696 | 0,103 | -20,284 | 205,159 |
| (D) Dimensões do tanque | 47,438 | 54,490 | 0,870 | 0,393 | -65,284 | 160,159 |
| (E) Percentual de agente químico no tanque | 263,563 | 54,490 | 4,837 | 0,000 | 150,841 | 376,284 |
| (F) Diâmetro do orifício de vazamento | 318,563 | 54,490 | 5,846 | 0,000 | 205,841 | 431,284 |
| (G) Altura do orifício | -128,686 | 54,490 | -236,165 | 0,027 | -241,409 | -159,656 |
| (H) Condições climáticas | 7,062 | 54,490 | 0,130 | 0,898 | -105,659 | 119,784 |

O gráfico de Pareto, Figura 2, apresenta os fatores mais significativos ao nível de confiança adotado, sobre a resposta comprimento da nuvem de dispersão atmosférica, indicando que as variáveis: (E) Percentual de agente químico no tanque, (F) Diâmetro do orifício de vazamento e (G) Altura do orifício no tanque apresentam maior significância em relação às outras variáveis.

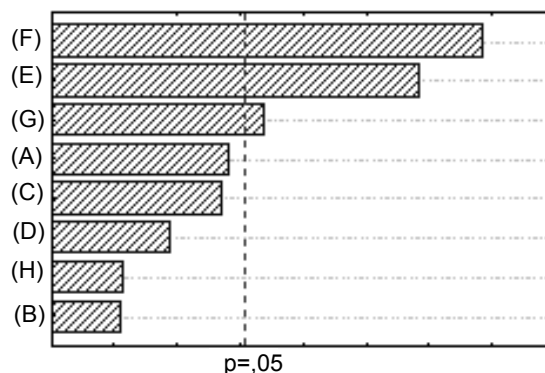


Figura 2. Gráfico de Pareto das variáveis

A Figura 3 mostra as curvas de nível para o modelo considerando o nível máximo de exposição 3 (AEGL 3), para as variáveis E e F indicando que o Percentual do agente químico (E) no tanque contribui para o comprimento da nuvem tóxica, quando o volume da substância ocupa entre 58 e 74% (níveis 0,4 a 1,2), da capacidade do tanque.

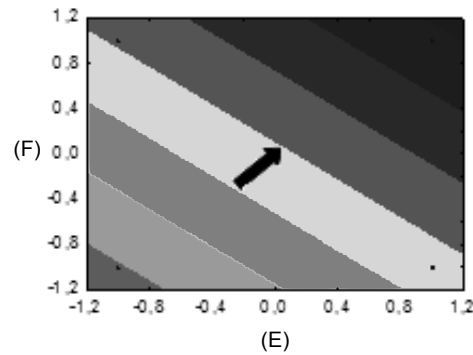


Figura 3. Curva de nível das variáveis F vs E

A Figura 4 mostra o gráfico de curva de nível para as variáveis E e G, o qual atribui a Altura do vazamento (G) ao maior alcance da nuvem quando esta se encontra entre 0,4 a 0,8 m (-1,2 a -0,4).

A Figura 5 apresenta as curvas de níveis para as variáveis F e G indicando que a região com Diâmetro do orifício de vazamento (F) entre 0,0038 a 0,0054 m (níveis 0,4 a 1,2), favorece o alcance máximo para o comprimento da nuvem de dispersão atmosférica.

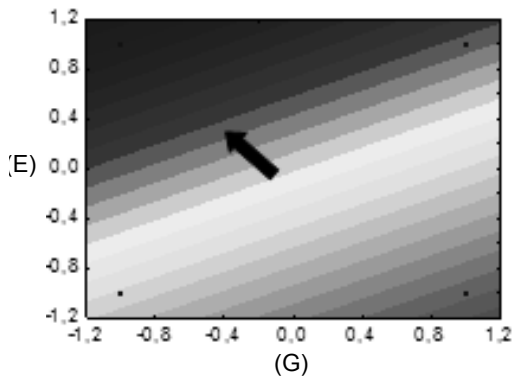


Figura 4. Curva de nível das variáveis E vs G

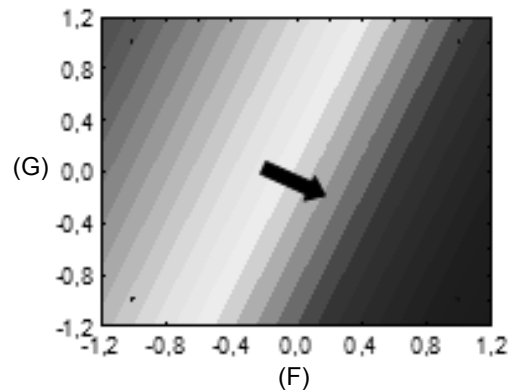


Figura 5. Curva de nível das variáveis G vs F

3.1.2 Análise estatística dos resultados obtidos para a largura da nuvem de dispersão do gás cloro

A Tabela 3 apresenta o resultado para a análise da largura da nuvem de dispersão atmosférica, com base no modelo sem interação, considerando o nível de exposição máxima com concentração de 20 ppm (AEGL 3). Utilizando um nível de confiança de 95%, as variáveis A, E, F e G são estatisticamente significativas para a dispersão do gás cloro, por apresentarem valores de p, menores que 5%, valor adotado na análise. Em relação à análise do sinal algébrico dos efeitos, a variável E apresenta sinal positivo indicando que quanto

maior volume de cloro no tanque maior será a largura da nuvem de gás tóxico. A variável F também apresenta sinal positivo indicando que quanto maior o orifício de vazamento maior largura da nuvem tóxica. No que diz respeito as variáveis A e G estas apresentam comportamento inversamente proporcional à resposta, indicando que o vazamento localizado na parte inferior do tanque e uma menor velocidade do vento contribui para maior largura da nuvem de dispersão atmosférica.

Tabela 3. Efeitos e índices estatísticos em relação à resposta AEGL 3

| | Efeito | Desvio Padrão | Teste t de Student | Nível p | Limite de confiança | |
|--|---------|---------------|--------------------|---------|---------------------|--------|
| | | | | | -95% | 95% |
| Média/Interações | 16,414 | 1,538 | 10,667 | 0,000 | 13,231 | 19,597 |
| (A) Velocidade do vento | -7,008 | 3,077 | -2,277 | 0,032 | -13,374 | -0,642 |
| (B) Umidade relativa do ar | 0,610 | 3,077 | 0,198 | 0,844 | -5,755 | 6,976 |
| (C) Temperatura | 5,419 | 3,077 | 1,761 | 0,091 | -0,946 | 11,785 |
| (D) Dimensões do tanque | -1,169 | 3,077 | -0,379 | 0,707 | -7,535 | 5,196 |
| (E) Percentual de agente químico no tanque | 11,953 | 3,077 | 3,884 | 0,001 | 5,587 | 18,319 |
| (F) Diâmetro do orifício de vazamento | 18,383 | 3,077 | 5,973 | 0,000 | 12,017 | 24,749 |
| (G) Altura do orifício | -10,023 | 3,077 | -3,257 | 0,003 | -16,389 | -3,657 |
| (H) Condições climáticas | -1,716 | 3,077 | -0,557 | 0,582 | -8,082 | 4,649 |

O gráfico de Pareto, Figura 6, apresenta os fatores mais significativos ao nível de confiança adotado, sobre a resposta largura da nuvem de dispersão atmosférica, indicando que as variáveis: (A) velocidade do vento, (E) Percentual de agente químico no tanque, (F) Diâmetro do orifício de vazamento e (G) Altura do orifício no tanque apresentam maior significância em relação às outras variáveis. Como o fator velocidade do vento se mostrou significativo apenas na dispersão no sentido transversal e também apresenta o menor valor de efeito frente aos outros fatores significativos, este não será considerado nas próximas etapas da análise do estudo realizado.

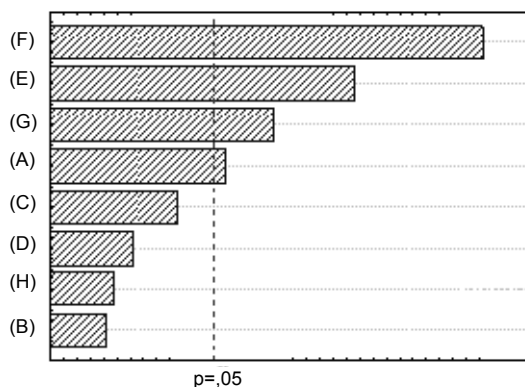


Figura 6. Gráfico de Pareto

A Figura 7 mostra as curvas de nível para os perfis de concentração do gás cloro para o nível máximo de exposição (AEGL 3), para as variáveis E e F indicando que o Percentual do agente químico (E) no tanque contribui para largura da nuvem tóxica quando o volume da substância ocupa entre 58 e 74% (níveis 0,4 a 1,2), da capacidade do tanque.

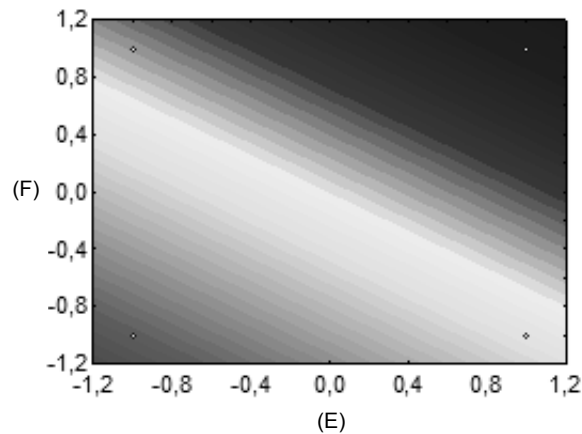


Figura 7. Curva de nível das variáveis F vs E

A Figura 8 apresenta as curvas de nível para o modelo considerando o nível máximo de exposição (AEGL 3), para as variáveis E e G, a qual indica que a Altura do vazamento (G) favorece a largura da nuvem quando está entre 0,4 a 0,8 m (-1,2 a -0,4).

A Figura 9 apresenta as curvas de níveis para as variáveis F e G, indicando que a região com Diâmetro do orifício de vazamento (F) entre 0,0038 a 0,0054 m (níveis 0,4 a 1,2), favorece o alcance máximo da largura da nuvem de dispersão atmosférica.

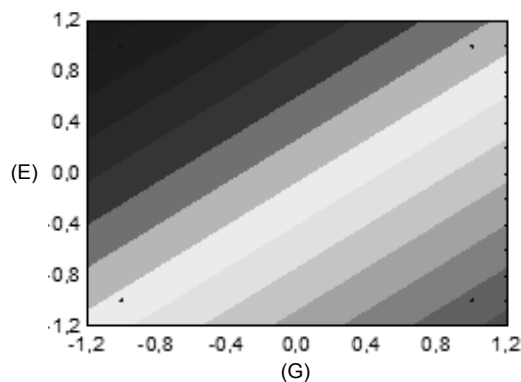


Figura 8. Curva de nível das variáveis E vs G

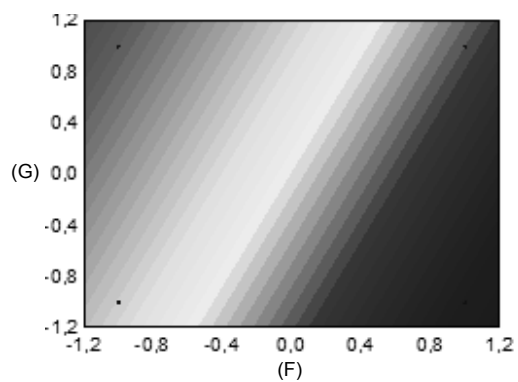


Figura 9. Curva de nível das variáveis G vs F

Através da análise realizada foi possível verificar que existem riscos significativos associados às instalações com recipientes de armazenamento de gás cloro nas indústrias que

fazem uso deste composto, pois são instalações que podem estar inseridas próximas a áreas vulneráveis. A partir dos resultados obtidos pelo ALOHA[®], verificou-se nos cenários que alguns fatores contribuem para o alcance das nuvens tóxicas. A análise estatística apontou que as variáveis (E) Percentual de agente químico no tanque, (F) Diâmetro do orifício de vazamento e (G) Altura do orifício no tanque apresentam maior significância em relação aos outros fatores, as quais contribuem para um aumento tanto no comprimento quanto na largura da nuvem de dispersão fornada durante o vazamento. Kramer e Montão [8] ao analisar cenários hipotéticos de vazamento de cloro também concluíram que quanto maior o volume de substância no tanque maior o alcance da nuvem de dispersão, circunstância que pode ser explicada pela pressão elevada no interior no recipiente. Além disso, a relação entre o diâmetro de vazamento e a dispersão de gás cloro pode ser justificada pela equação da Continuidade, a qual relaciona a vazão diretamente com a área de seção de escoamento, ou seja, quanto maior a área do furo no tanque maior a vazão de saída da substância e consequentemente maior o alcance da nuvem de dispersão.

4 Considerações finais

Ao analisar os riscos associados ao vazamento de gás cloro através do *software* ALOHA[®], com o auxílio do planejamento experimento, foi possível verificar que as variáveis (E) Percentual de agente químico no tanque, (F) Diâmetro do orifício de vazamento e (G) Altura do orifício no tanque estão diretamente relacionadas com maior concentração da substância na nuvem de dispersão atmosférica durante o vazamento. Portanto, a análise estatística para os cenários apresentados pelo *software* ALOHA[®] apresentaram resultados satisfatórios podendo ser considerada a possibilidade de uso dessa ferramenta como reforço na gestão da segurança já implantada numa indústria, contribuindo para a previsão e planejamento de ações emergenciais durante eventos acidentais envolvendo substâncias tóxicas estimando a magnitude das possíveis consequências.

5 Agradecimentos

Ao Programa Institucional de Desenvolvimento do Estudante - PDE/FURG e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq 2014, pelo auxílio financeiro através da bolsa EPEM e PIBITI.

Referências

- [1] FREITAS, C. M.; PORTE, M. F. S.; GOMEZ, C. M. Acidentes químicos ampliados: um desafio para a saúde pública. Centro de Estudo da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana. Escola Nacional de Saúde Pública (FIOCRUZ) - Rio de Janeiro, RJ - Brasil 1995.
- [2] GREENPEACE. BHOPAL: O desastre continua (1984-2002). Disponível em: <http://www.greenpeace.org.br>. Acesso em: mar/2016.
- [3] RODRIGUES, R. Vazamento em fábrica da Braskem intoxica moradores em Maceió. Brasil. Estadão. Disponível em: <http://brasil.estadao.com.br>. Acesso em nov/2014.

- [4] MASSA, C. B.; SCOTT, P.; ABRAMOVA, E.; GARDNER, C.; LASKIN, D.L.; GOWW, A. J.; Acute chlorine gas exposure produces transient inflammation and a progressive alteration in surfactant composition with accompanying mechanical dysfunction. *Toxicology and Applied Pharmacology*, vol. 278, p. 53-64, Jul. 2014.
- [5] BRASIL. Ministério do Trabalho. Limite de tolerância. Portaria 3214 de 08 de junho de 1978 – NR 15 – anexo 11.
- [6] WITHERS, R. M. J.; LEES, F. P.; The assessment of major hazards: The lethal toxicity of chlorine: Part 2, modelo f toxicity to man. *Journal of Hazardous Materials*, p. 283-302, Dez. 1985.
- [7] PANDYA, N.; GABAS, N.; MASRDEN, E. Sensitivity analysis of Phast's atmospheric dispersion model for three toxic materials (nitric oxide, ammonia, chlorine). *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 25, p. 20-32, Jan. 2012.
- [8] KRAMER, C.R.; MONTAÑO, M.; Estudo de avaliação de riscos aplicados a estação de tratamento de esgotos de São José do Rio Preto. São Paulo-SP. 2010.
- [9] CARDOSO JUNIOR, M. M.; SCARPEL, R. A.; Estimativa do risco individual e social para o transporte de produtos perigosos pelo modal rodoviário utilizando um modelo simplificado. 2012.
- [10] SHAO, H., DUAN G. Risk quantitative calculation and ALOHA simulation on the leakage accident of natural gas power plant. International Symposium on Safety Science and Technology, vol. 45, p. 352-359, 2012.
- [11] TSENG, J. M., SU, T. S., KUO, C. Y. Consequence evaluation of toxic chemical releases by ALOHA. International Symposium on Safety Science and Technology, vol. 45, p. 384-389, 2012.
- [12] LOPES, T. J., BARROS, R., SANTOS, N.L., COSTELLI, M. C., SILVA, A., CANCELIER, A. Análise de risco aplicada a instalação industriais de refrigeração que utilizam amônia. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, vol. 19, p.160-166, 2015.
- [13] HANNA, S. R., GARY, A. B., RAYFORD. P. H., United States. Department of Energy Office of Energy Research, and United States. Department of Energy. Office of Health and Environmental Research. 1982. Handbook on atmospheric diffusion: prepared for the Office of Health and Environmental Research, Office of Energy Research, U.S. Department of Energy. [OakRidge, TN]: Technical Information Center, U.S. Dept. of Energy.
- [14] INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. Disponível em: <http://www.inmet.org.br>. Acesso em: mar/2016.
- [15] BUTTON, S. T. Metodologia para Planejamento Experimental e Análise de Resultados. Programa de Pós Graduação (Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- [16] ZHAO, P., LIU, Z. Impacts of wind speed and leakage height on chlorine leakage diffusion. International Symposium on Safety Science and Technology, vol. 84, p. 672-681, 2014.