

Revista

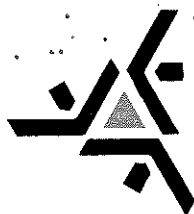
unimar

Ciências Exatas e da Terra

ÓRGÃO OFICIAL
DA UNIVERSIDADE
ESTADUAL
DE MARINGÁ

ISSN 0100-9354

MARINGÁ
PARANÁ



VOLUME 16
NÚMERO 3
DEZEMBRO/94

Revista
UNIMAR
Ciências Exatas e da Terra
Órgão Oficial da Universidade Estadual de Maringá

ISSN 0100-9354

Revista UNIMAR, Maringá 16(3)/94

SUMÁRIO

<i>Adriana Belini e Maria do Carmo Rollemberg. Avaliação dos níveis de mercúrio em cremes dentais.</i> Mercury levels toothpastes.	449-454
<i>Airton Delfino Andrade, Jesuí Vergílio Visentainer, Makoto Matsushita e Nilson Evelázio de Souza. Composição em ácidos graxos de óleos comestíveis e medicinais comercializados em Maringá (PR).</i> Fatty acid composition of edible and medicinal oils commercialized in Maringa (PR)	455-461
<i>Classius Ferreira da Silva e Nádia Regina Camargo Fernandes Machado. Estudo da troca-iônica em zeólita Y.</i> Ion exchange study in zeolite Y	463-479
<i>Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani e Alberto Luiz de Andrade. Cálculo de condensadores com dessuperaquecimento e sub-resfriamento.</i> Design of condensers with dessuperheating and subcooling	481-487
<i>Generoso De Angelis Neto. Análise elasto-plástica de túneis em solo através do método dos elementos finitos.</i> Elaste-plastic analysis of tunnelling in soil by finite element method	489-503
<i>Jonas T. Nery, Eraldo S. Silva e Maria de Lourdes O. F. Martins. Estudo da variabilidade pluviométrica do estado do Paraná.</i> Pluviometric variability in the state of Paraná	505-524

<i>Péricles Alves Medeiros. Pluviometria e chuvas intensas em Maringá.</i>	
Pluviometry and storm rain in Maringá	525-537
<i>Saúl Brynsztein e Jonas Teixeira Nery. Estudo da variabilidade da temperatura mínima de Maringá: máxima entropia.</i>	
Study of the variability of the Maringá minimum temperature: maximum entropy	539-553

Revista UNIMAR
Ciências Exatas e da Terra
Órgão Oficial da Universidade Estadual de Maringá
Volume 16 (3)/1994

FUNDADOR:

Reitor: José Carlos Cal Garcia

GESTÃO:

Reitor: Prof. Luiz Antônio de Souza

Vice-Reitora: Prof^a. Neusa Altoé

SUPERVISÃO:

Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

.Prof. Erivelto Goulart

SUPERVISÃO EDITORIAL:

.Prof^a Maria Suely Pagliarini

CONSELHO EDITORIAL:

.Prof. Angelo Antonio Agostinho

.Prof. Doherty Andrade

.Prof. Erivelto Goulart

.Prof^a Ivoneti Catarina Rigão Bastiani

.Prof. Marcelino Luiz Gimenes

.Prof^a Maria Suely Pagliarini

.Prof. Osvaldo Hidalgo da Silva

.Prof. Roberto Barbosa Bazotte

.Prof. Thomas Bonnici

DIVISÃO DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA-PPG:

.Maria José de Melo Vandresen

EDUEM

Editoração Eletrônica:

.Marcos Cipriano da Silva

.Juliano Rodrigues Lopes

.Marcos Kazuyoshi Sassaka

REVISÃO EM LÍNGUA PORTUGUESA E INGLESA:

.Prof. Silvestre Rudolfo Böing

.Prof^a. Márcia Lorca Ventura

.Prof^a Deonízia Zimovski Germani

.Prof^a Marilurdes Zanini

.Prof. Antonio Augusto de Assis

.Prof. Leonildo Carnevalli

.Prof. José Hiran Sallée

.Prof^a Edna Castilho Peres

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

.Ana Maria Marquezini Alvarenga.

IMPRESSÃO E ENCADERNAÇÃO:

.Imprensa Universitária - UEM

CORRESPONDÊNCIA:

.UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

.Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

.Divisão de Divulgação Científica

.Av. Colombo, 5790 - Campus Universitário - 87020-900

.Fone: (044)226-2727 - Ramal 253

.E-mail: PPG@BRFUEM.BITINET

.Maringá-Paraná-Brasil.

Revista UNIMAR, V. 1 - 1974 -

Maringá, Universidade Estadual de Maringá.

Quadrimestral

Mudança de periodicidade e numeração:

1(1), 1974; 1(2), 1976; 1(3), 1977; 2(1), 1978; 2(2), 1979;
2(3), 1980; 3(1), 1981; 4(1), 1982; 5(1), 1983; 6(1), 1984;
7(1), 1985; 8(1), 1986; 9(1), 1987; 10(1), 1988; 11(1),
1989; 12(1), 1990; 12(2), 1990; 13(1), 1991; 13(2), 1991;
14(1), 1992; 14(2), 1992; 14(Suplemento), 1992; 15(1),
1993; 15(2), 1993; 15(3), 1993; 15(Suplemento), 1993;
16(1), 1994; 16(2), 1994; 16(Suplemento 1), 1994;
16(Suplemento 2), 1994; 16(Suplemento 3), 1994;.

1. Pesquisa. 2. Ciência. 3. Cultura.

CDD - 001.43

Solicita-se permuta - Exchange requested

A Revista UNIMAR possui indexação seletiva no Index Medicus Latino-Americano, C.A.B. International, Biosis (U.K), MLA International Bibliography, Institut des Hautes Etudes de L'Amerique Latine, Centro de Información Científica y Humanística, Aquatic Sciences and Fisheries Abstracts e Periódica.

AValiação dos Níveis de Mercúrio em Cremes Dentais

Adriana Belini* e Maria do Carmo Rollemberg*

RESUMO. A determinação dos níveis de mercúrio total em marcas comercialmente disponíveis de creme e gel dental foi realizada por espectrometria de absorção atômica - técnica do vapor frio, usando cloreto estânico como redutor. Produtos disponíveis em embalagens plásticas e metálicas foram investigados. As amostras analisadas foram digeridas, a quente, em uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, mantendo a temperatura controlada. Os resultados indicaram níveis de mercúrio entre 50 e 400 ng de Hg/g, sendo os maiores valores encontrados em amostras recomendadas para uso infantil. A amplitude dos valores obtidos para as diferentes amostras de gel e de creme dental permite dizer que não há diferenças significativas entre estes dois tipos de pasta dental, em relação a presença de mercúrio. Quanto ao aspecto embalagem, também não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os teores de mercúrio nos produtos disponíveis em tubos plásticos e metálicos.

Palavras-chave: mercúrio, produtos dentifrícios, espectrometria de absorção atômica.

MERCURY LEVELS TOOTHPASTES

ABSTRACT. The mercury level in toothpastes was evaluated by cold vapor-atomic absorption spectrometry with stannous chloride as reductant and background correction. The samples were digested with nitric and sulphuric acids mixture, and filtered before the determination. Metallic and plastics packed samples were investigated. The results showed mercury levels between 50 and 400 nanograms per samples gram, and larger values were found in samples for infantile use.

Key words: atomic absorption spectrometry, mercury, toothpaste.

Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Campus Universitário, 87020-900, Maringá-Paraná, Brasil.

Data de recebimento: 01/09/94.

Data de aceite: 30/11/94.

INTRODUÇÃO

O mercúrio é um metal pesado encontrado no ar, na água e no solo, geralmente em quantidades-traços. No entanto, estes índices no ambiente podem tornar-se elevados nas proximidades de indústrias que utilizam este metal. Na natureza os efeitos biológicos do mercúrio dependem de sua forma química, a qual também influencia os processos de absorção, biotransformação, retenção, armazenamento e excreção pelos diferentes organismos.

A toxicidade dos sais de mercúrio é bem conhecida e, em especial, o caráter tóxico das formas organomercuriais é importante devido à facilidade da associação do metal a compostos orgânicos (Clarkson, 1984). Mas, só ao serem constatados níveis elevados de contaminação em regiões restritas é que autoridades e população mobilizam-se, numa tentativa de exercer um maior controle quanto ao uso do mercúrio. Entretanto, o mercúrio é um agente capaz de provocar danos ao metabolismo dos organismos se ingerido por períodos prolongados. Em relação aos sintomas de intoxicação mercurial, estes manifestam-se em fase já adiantada do processo e são semelhantes aos de outras enfermidades, o que contribui para dificultar sua identificação (Taylor, 1980).

O mercúrio elementar tem uma alta volatilidade podendo espalhar-se facilmente pelo ambiente, onde a transformação a íon mercúrico ou a espécies organomercuriais é possível. Uma das suas formas orgânicas mais frequentemente encontrada nos ecossistemas, o metil mercúrio, forma complexos altamente estáveis com proteínas (Bortoli, 1990).

O íon mercúrio ou o mercúrio elementar podem ser convertidos a formas orgânicas do metal nas hemácias ou pela ação de bactérias presentes na boca ou no intestino. Alguns estudos constataram a presença de mercúrio na saliva de pessoas portadoras de amálgamas (Heinz, 1983).

Devido ao seu uso contínuo, os produtos dentifrícios podem, então, contribuir para o aumento dos níveis mercuriais no organismo humano, e ênfase especial deve ser colocada nos produtos destinados ao uso infantil, por serem estes utilizados com uma maior frequência, podendo, inclusive, ser ingeridos devido ao sabor agradável que apresenta.

A determinação de mercúrio pela técnica de vapor frio - espectrometria de absorção atômica (Hatch, 1968) permite obter as quantidades de mercúrio total, mercúrio orgânico e inorgânico em amostras de tecidos biológicos, em águas, em solos e em muitos outros diferentes sistemas. A especificidade da técnica e sua grande

sensibilidade a tornam adequadas às análises na área da toxicologia humana, permitindo que sejam identificadas situações críticas ou que seja desenvolvido um controle mais eficiente, ou mesmo preventivo.

Dentro de um programa mais amplo de investigação dos níveis mercuriais em diferentes matrizes, visando o aspecto ecotoxicológico, em execução, neste trabalho procurou-se avaliar o teor de mercúrio presente em marcas comerciais de creme e de gel dental, disponíveis em tubos plásticos e metálicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais utilizados

As determinações de mercúrio foram feitas utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica CG-7000, equipado com lâmpada de catodo oco de mercúrio, e para a correção da radiação de fundo uma lâmpada de deutério foi usada. O vapor de mercúrio formado na redução era carregado por um fluxo de ar a uma célula de vidro colocada no caminho ótico. Os sinais analíticos medidos correspondiam aos picos de absorvância, para cada solução investigada, de referência ou das amostras.

Foram empregados reagentes de grau analítico e água destilada em todos os experimentos.

A solução padrão estoque de mercúrio foi preparada por dissolução do sal nitrato mercúrico (Merck) em solução de ácido nítrico a 1% v/v. Esta solução foi padronizada por titulação com cloreto e diluída, quando necessário, com água destilada.

Metodologia

As amostras de creme ou de gel dental, pesando cerca de cinco gramas, foram digeridas com uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico (2:1), mantendo-se a temperatura controlada de modo a evitar a ebulição. As soluções resultantes da digestão foram filtradas em papel Whatman 41 para balões volumétricos de 50,0 ml, sendo o volume completado com água destilada. Alíquotas de 4,0 ml foram usadas na determinação do teor de mercúrio total presente, por espectrometria de absorção atômica-técnica do vapor frio; a solução redutora usada foi cloreto estano 15% p/v, em ácido clorídrico 20% v/v.

Em cada uma das soluções da digestão das amostras foi, também, investigada a presença de chumbo. Nessas determinações, a espectrometria de absorção atômica com chama foi utilizada, sendo necessária a correção do fundo. O teor de chumbo em todas as amostras analisadas esteve abaixo do limite de detecção da técnica com chama, 20 ng Pb/ml (CG, 1988).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 encontram-se relacionados os resultados obtidos para as diferentes amostras investigadas, considerando a recomendação ou não para uso infantil, sendo que cada um dos valores apresentados corresponde, para uma mesma marca comercial, à média de três determinações.

Tabela 1: Teor de mercúrio em produtos dentifrícios.

	Hg, microgramas / grama	
	tubo plástico	tubo metálico
gel dental	390 > 10 (i)	56 > 2
	84 > 2 (i)	
	180 > 9 (i)	
creme dental	242 > 10	53 > 3*
	153 > 3	360 > 5*
		196 > 3

* Amostras de uma mesma marca, retiradas no início e ao final da utilização do tubo.

(i) Amostras de marcas destinadas ao uso infantil.

Uma comparação entre os valores obtidos para as diferentes amostras de gel e de creme dental permite dizer que não há diferenças significativas entre estes dois tipos de pasta dental, com um nível de confiança de 95%. Quanto à embalagem, também não foi encontrada uma diferença estatisticamente significativa entre o teor de mercúrio nas marcas disponíveis em tubos plásticos ou metálicos. Os valores médios encontrados que permitem estabelecer estas comparações são apresentados na Tabela 2; nos cálculos realizados para a obtenção destas médias foram considerados apenas os valores individuais determinados nas amostragens com tubos novos das diferentes marcas investigadas. A comparação entre embalagens plásticas e metálicas para amostras de gel

dental foi prejudicada porque apenas uma marca deste tipo de produto, em tubo metálico, foi encontrada no comércio.

Tabela 2: Teor médio de mercúrio considerando o tipo de produto e de embalagem.

Hg, microgramas / grama		
produto	gel dental	178 > 131
	creme dental	161 > 70
embalagem	tubo plástico	210 > 103
	tubo metálico	102 > 67

As amostras investigadas de marcas recomendadas para uso infantil apresentaram, na média, um teor de mercúrio maior em relação as demais amostras e mesmo em relação à média de todas as marcas avaliadas. Na Tabela 3 os teores médios de mercúrio são indicados, considerando a recomendação ou não para uso infantil.

Tabela 3: Teores médios de mercúrio nos produtos analisados.

Hg, microgramas / grama	
marcas com indicação para uso infantil	218 > 128
demais marcas	140 > 75
média entre todas as marcas avaliadas	169 > 105

Uma mesma marca, disponível em tubo metálico, teve amostras analisadas em momentos diferentes da utilização da embalagem, ou seja, com tubo novo e já ao final do seu uso. Da Tabela 1, o teor de mercúrio apontado para cada situação permite sugerir uma possível influência do fator tempo, pelo menos em relação aos produtos fornecidos em tubos metálicos.

Entre as diferentes marcas analisadas foi possível observar uma grande dispersão no nível de mercúrio total determinado. Por esta razão, nas tabelas 2 e 3 os altos valores apresentados para o desvio padrão de cada conjunto de dados considerado refletem esta variação existente no teor de mercúrio entre as marcas comerciais pesquisadas.

CONCLUSÃO

A grande variação observada para o teor de mercúrio nas diferentes amostras tornou não significativas as diferenças entre os valores médios para amostras de gel e de creme dental, bem como para as amostras em tubos plásticos ou metálicos. Entretanto, merece atenção o fato de serem os níveis encontrados relativamente elevados na maioria das amostras investigadas. Em especial, as amostras de marcas destinadas ao uso infantil contêm níveis de mercúrio maiores, inclusive acima da média admissível para a saúde humana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CG. *Manual de operação do espectrofotômetro de absorção atômica CG-7000*. São Paulo, 1988.
- CLARKSON, T.W. *et al.* Mercury. In: NRIAGU, J.O. (ed.). *Changing metal cycles and human health*. Berlin: Springer - Verlag, 1984.
- GARRITANO, R. *et al.* Uma contribuição na avaliação do teor de mercúrio na saliva de pacientes e profissionais e portadores de obturações de amálgamos. *Arq. Bras. Med. Naval*, 2: 265, 1988.
- HEINZ, V. *et al.* Methylation of mercury from dental amalgam and mercuric chloride by oral streptococci *in vitro*. *Scand. J. Dental Res.*, 91: 150, 1983.
- ROWLAND, I.R. *et al.* The methylation of mercuric chlorides by human intestinal bacteria. *Experientia*, Basel, 31: 1064, 1975.
- HATCH, W.R.; OTT, W.L. Determination of sub-microgram quantities of mercuric by atomic absorption spectrophotometry. *Analyt. Chem*, 40: 2085-2087, 1968.

COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE ÓLEOS COMESTÍVEIS E MEDICINAIS COMERCIALIZADOS EM MARINGÁ (PR)

Airton Delfino Andrade*, Jesuí Vergílio Visentainer*,
Makoto Matsushita* e Nilson Evelázio de Souza*

RESUMO. Análises de ácidos graxos foram realizadas em amostras de oito óleos vegetais comestíveis de diferentes oleaginosas e quatro medicamentos à base de óleo de peixe. Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram determinados por cromatografia gasosa utilizando detector de ionização de chama e coluna capilar. Entre os óleos vegetais comestíveis foi caracterizada a qualidade nutricional superior dos óleos de girassol, canola, milho e soja em relação aos demais, avaliando-se a relação AGPI/AGS. Quanto aos medicamentos, além da relação AGPI/AGS, avaliou-se a razão AGPI $\omega 3/\omega 6$.

Palavras-chave: ácidos graxos, óleos vegetais, óleos de peixe, cromatografia.

FATTY ACID COMPOSITION OF EDIBLE AND MEDICINALS OILS COMMERCIALIZED IN MARINGÁ (PR)

ABSTRACT. Fatty acids in eight different edible vegetable oils and four fish oils-based medicaments were analyzed. Methyl esters of fatty acids were analysed by gas chromatography, with flame ionization detector and capillary column. Among edible oils, sunflower, canola, corn and soybean oils exhibited the best nutritional quality, considering AGPI/AGS ratio. The fatty acids $\omega 3$ and the AGPI $\omega 3/\omega 6$ ratio for fish oil-based medicaments received special emphasis.

Key words: fatty acids, vegetable oils, fish oils, chromatography.

* Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Campus Universitário, 87020-900, Maringá-Paraná, Brasil.

Data de recebimento: 30/08/94.

Data de aceite: 11/11/94.

INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais comestíveis comumente utilizados na alimentação são os de soja, milho, girassol, arroz, canola, dendê, gergelim e oliva, os quais são consumidos em frituras, saladas e preparos de refeições em geral.

Medicamentos à base de óleo de peixe têm sido utilizados em seres humanos, para controle de colesterol, prevenção e tratamento de doenças cardiovasculares ou em dietas como suplemento alimentar (Dyeberg *et al.*, 1978; Sullivan *et al.*, 1986; Ackman *et al.*, 1989).

A composição em ácidos graxos de óleos vegetais comestíveis e óleos medicinais é importante sob o ponto de vista nutricional, onde alguns ácidos graxos constituintes dos óleos são considerados essenciais para o organismo humano, por não serem sintetizados pelo mesmo (Tahin, 1985) assim como os ácidos graxos polinsaturados das famílias ômega-3 ($\omega 3$) e ômega-6 ($\omega 6$), que são os principais responsáveis pela baixa incidência de doenças coronarianas, por reduzirem a capacidade de aglutinação das plaquetas do sangue, diminuindo o risco de infartos e derrames cerebrais (Dyerberg *et al.*, 1978; Durand *et al.*, 1979; Phillipson *et al.*, 1985; Sanders *et al.*, 1985).

As razões entre as famílias de ácidos graxos $\omega 3$ e $\omega 6$ (AGPI $\omega 3/\omega 6$) e entre ácidos graxos polinsaturados e ácidos graxos saturados (AGPI/AGS) são importantes na comparação, caracterização e avaliação da qualidade nutricional de óleos e gorduras (Budowski, 1981; Tahin, 1985).

O objetivo do presente trabalho foi estudar a composição em ácidos graxos e estabelecer as relações entre AGPI/AGS e AGPI $\omega 3/\omega 6$ para os óleos vegetais comestíveis e medicamentos à base de óleo de peixe comercializados em Maringá (PR).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisados os óleos vegetais comestíveis de soja, milho, girassol, arroz, canola, dendê, gergelim e oliva e, dentre os medicamentos, o óleo de peixe ômega-3 Viternat (produto A), extrato de ácidos graxos polinsaturados marinhos ômega-3 Lipcor (produto B), óleo de fígado de bacalhau Fontovit (produto C) e óleo de fígado de bacalhau Emulsão Scott (produto D).

Os reagentes e solventes utilizados foram de alto grau de pureza. Padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos da Sigma foram utilizados para identificação e quantificação dos ácidos graxos.

A metilação dos ácidos graxos das amostras foi realizada conforme técnica descrita por Jahm *et al.* (1982).

A análise cromatográfica foi efetuada em cromatógrafo a gás CGS-14A Shimadzu-CG, equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar

de sílica fundida com 25m x 0,25mm e 0,20µm de Carbowax 20M. A temperatura de operação da coluna foi programada, com temperatura inicial isotérmica de 190°C por 12 minutos, seguido de um aumento gradual de 12°C por minuto até a temperatura final de 240°C, com tempo total de análise de 30 minutos. As temperaturas do injetor e detector foram de 220 e 245°C, respectivamente. Os fluxos dos gases nitrogênio, hidrogênio e ar sintético foram de 30, 30 e 300ml/minuto, respectivamente. As análises qualitativa e quantitativa foram efetuadas através do Integrador-Processador CG-300.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta a composição em ácidos graxos, expressa em percentagem, dos óleos vegetais comestíveis analisados. As concentrações dos ácidos graxos saturados (AGS) C16:0 mostraram valores variando de 4,54% para o óleo de canola a 22,80% para o óleo de dendê; C18:0 de 0% para os óleos de milho e oliva a 5,92% para o óleo de gergelim; e C20:0 de 0% para a maioria dos óleos a 1,21% para o óleo de canola. A soma dos AGS apresentou valores mais altos para os óleos de dendê, 27,04% e, arroz 21,37%. Os menores valores foram apresentados para os óleos de canola, 7,63% e, girassol, 10,84%. Para o monoinssaturado C18:1 os teores variaram de 23,76 a 68,00%, destacando-se os óleos de oliva e canola com maiores valores. Os ácidos graxos polinsaturados (AGPI) apresentaram uma grande variação, desde 18,14% para o óleo de oliva a 62,44% para o óleo de girassol. Tendo os óleos de canola e soja apresentado altos teores de C18:3ω3 enquanto os óleos de girassol, soja e milho apresentaram teores de C18:2 acima de 50%.

Tabela 1: Composição em ácidos graxos de óleos vegetais comestíveis, comercializados em Maringá (PR).

AG	Óleos Comestíveis							
	Arroz	Canola	Dendê	Girassol	Gergelim	Milho	Oliva	Soja
16:0	19,70±0,57	4,54±0,06	22,80±0,97	7,48±0,76	9,52±0,10	12,44±0,02	12,74±0,24	12,21±0,04
16:1ω7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,12±0,02	ND
18:0	1,67±0,05	1,88±0,04	4,24±0,05	3,36±0,15	5,92±0,54	ND	ND	3,46±0,11
18:1ω9	40,79±0,25	61,15±0,57	31,69±0,30	26,93±0,22	40,07±0,50	36,19±0,01	68,00±0,27	23,76±0,52
18:2ω6	35,99±0,22	22,54±0,08	37,52±0,52	61,82±0,41	44,49±0,05	50,57±0,01	17,45±0,05	54,58±0,37
18:3ω6	ND	0,76±0,01	ND	ND	ND	0,78±0,01	ND	ND
18:3ω3	ND	7,41±0,32	ND	0,62±0,01	ND	ND	0,69±0,01	5,99±0,08
18:4ω3	1,85±0,01	0,82±0,01	3,74±0,09	ND	ND	ND	ND	ND
20:0	ND	1,21±0,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AGPI	37,84±0,11	31,53±0,08	41,26±0,26	62,44±0,21	44,49±0,05	51,35±0,01	18,14±0,03	60,57±0,19
AGS	21,37±0,29	7,63±0,02	27,04±0,49	10,84±0,39	15,44±0,27	12,44±0,02	12,74±0,24	15,67±0,06
AGPI/AGS	1,77±0,02	4,13±0,02	1,53±0,03	5,76±0,21	2,88±0,05	4,13±0,01	1,42±0,03	3,87±0,02

Os resultados são apresentados em percentagem; cada valor é a média de três repetições com seu desvio padrão; ND = não detectado; AG = ácidos graxos; AGS = ácidos graxos saturados; AGPI = ácidos graxos polinsaturados.

A razão de ácidos graxos polinsaturados para saturados (AGPI/AGS) foi calculada como a soma das percentagens de todos os ácidos com duas ou mais duplas ligações dividido pela soma de todos os ácidos saturados.

Os óleos de girassol, canola, milho e soja apresentaram valores mais altos para AGPI/AGS, sendo 5,76, 4,13, 4,13 e 3,87, respectivamente. Consequentemente, seriam os óleos recomendados nas dietas para o controle de hiperlipidemia, colesterol e enfermidades coronarianas, com destaque para os óleos de girassol e canola. Enquanto os óleos de oliva, dendê e arroz não seriam recomendados para este tipo de dieta. Apesar de os óleos de canola e milho possuírem o mesmo valor de AGPI/AGS, podemos considerar o óleo de canola de qualidade nutricional superior, por apresentar menor teor de ácidos graxos saturados e maior de ácidos graxos insaturados. Há que se considerar que o óleo de soja é um óleo com boa aceitabilidade, disponibilidade no mercado e economicamente acessível à população.

Os óleos analisados apresentaram composições em ácidos graxos dentro das faixas médias descritas na literatura (Moretto e Fett, 1989).

Comparando-se os resultados experimentais obtidos para os óleos vegetais comestíveis, com os dados apresentados nos rótulos pelos respectivos fabricantes, observou-se que os resultados experimentais encontrados para o óleo de girassol estão dentro de uma faixa aceitável, ou seja, para os AGPI, 62,44%; AGS, 10,84% e AGMI (ácido graxo monoinsaturado), 26,93%; comparando-se com as especificações do fabricante, que indicavam 57,9% em AGPI, 11,5% em AGS e 22,6% em AGMI, observou-se um erro percentual de +7,2% em AGPI, e -6,1% em AGS, respectivamente. Isto quer dizer que pela análise, o óleo de girassol apresentou qualidade superior em relação à especificação. Para o óleo de arroz, os resultados experimentais em AGS foram de 21,37%, e de 37,84% em AGPI; estes encontram-se acima dos valores especificados pelo fabricante, que são de 15,3% de AGS e 32,2% de AGPI, com erro percentual de -28,49% em AGS e -14,9% em AGPI. O óleo de canola apresenta, segundo especificações de rotulagem, 94,0% em AGI e 6,0% em AGS, o resultado experimental apresentou 92,68% de AGI; 7,63% de AGS e 31,53% de AGPI, tendo apresentado um erro percentual de +27,2% para os AGS. Quanto à especificação de rotulagem de 94,0% de AGI, neste percentual, estão somados os valores de AGMI e AGPI. O óleo de gergelim apresentou resultado experimental compatível com as especificações do fabricante, 15 e 45% para AGS e AGPI,

respectivamente. Os óleos de oliva, soja e milho apresentaram resultados experimentais compatíveis com as especificações dos fabricantes.

A Tabela 2 apresenta a composição em ácidos graxos, expressa em percentagem, de medicamentos à base de óleo de peixe. Os produtos A e B são medicamentos comercializados como sendo ricos em ácidos graxos polinsaturados ômega-3 (AGPI- ω 3), contendo segundo especificações dos fabricantes, 18% de ácido eicosapentaenóico (EPA) e 12% de ácido docosaexaenóico (DHA), sendo indicado para controle do colesterol e doenças coronarianas. O produto A apresentou 18,39 e 13,43% em EPA e DHA, respectivamente. Esses valores são compatíveis com as especificações do rótulo para o produto A. Quanto ao produto B, que apresentou 17,69% de EPA, portanto, em concordância com a especificação do fabricante, enquanto o DHA, com 17,73%, apresenta-se com valor muito acima do especificado (cerca de 48%). Para os AGPI- ω 3, ambos apresentaram quantidades semelhantes, 35,73 e 35,42%, respectivamente. Quanto aos teores de AGPI- ω 6, o produto A apresentou 9,89% e o produto B 15,43%, portanto, diferindo significativamente, o mesmo acontecendo para as relações AGPI ω 3/ ω 6 onde o produto A apresentou 3,61 e o B, 2,30. Pelas análises realizadas conclui-se que o produto A é de melhor qualidade e se encontra dentro das especificações do fabricante. Com relação aos produtos C e D, os quais são medicamentos à base de óleo de fígado de bacalhau, portanto, indicados como fontes de vitaminas A e D, apresentaram quantidades significativas de AGPI, 49,90 e 79,33%, respectivamente. O produto D, que é uma emulsão, apresentou nível considerável de AGPI- ω 3, 56,84%; além de boas relações de AGPI/AGS e AGPI ω 3/ ω 6, 5,66 e 2,53, respectivamente. Apresentou ainda grande variedade de AGPI na sua composição, porém, não apresentou quantidades significativas de EPA e DHA. O produto C apresentou baixa relação de AGPI ω 3/ ω 6, 0,66; embora tenha apresentado quantidades consideráveis de EPA e DHA, 11,09 e 8,69%, respectivamente. Nos produtos C e D foi encontrado o ácido graxo C22:a (não identificado), que apresentava tempo de retenção entre C20:5 e C22:5. O produto D apesar de ser indicado como fonte de vitaminas, poderia ser recomendado em dietas visando diminuir o colesterol no sangue e outras enfermidades relacionadas, por apresentar alta relação AGPI/AGS e ω 3/ ω 6, 5,66 e 2,53, respectivamente.

Tabela 2: Composição em ácidos graxos de medicamentos a base de óleo de peixe.

Medicamentos				
AG	A	B	C	D
14:0	9,86±0,34	9,61±0,86	8,62±0,76	ND
16:0	23,75±0,27	21,96±0,85	18,10±1,21	11,90±0,15
16:1ω7	11,96±0,17	9,33±0,37	12,52±0,75	2,00±0,01
18:0	2,60±0,06	ND	ND	ND
18:1ω9	3,45±0,02	4,40±0,05	ND	2,87±0,06
18:2ω6(cis)	9,89±0,07	11,27±0,01	24,99±1,19	20,32±0,17
18:2ω6(trans)	ND	4,16±0,01	5,13±0,30	2,17±0,01
18:3ω3	ND	ND	ND	46,20±0,25
18:4ω3	3,91±0,03	ND	ND	5,76±0,05
20:0	ND	ND	6,47±0,09	2,11±0,03
20:5ω3	18,39±0,12	17,69±0,54	11,09±0,24	2,18±0,08
22:a	ND	ND	3,78±0,01	1,76±0,14
22:5ω3	1,96±0,01	3,85±0,22	ND	ND
22:6ω3	3,43±0,63	17,73±1,27	8,69±0,18	2,70±0,25
AGPI	45,62±0,16	50,85±0,35	49,90±0,32	79,33±0,07
AGS	36,21±0,15	31,57±0,60	26,72±0,71	14,01±0,08
AGPI/AGS	1,27±0,01	1,61±0,03	1,87±0,05	5,66±0,03
ω3	35,73±0,21	35,42±0,69	19,78±0,15	56,84±0,09
ω6	9,89±0,07	15,43±0,01	30,12±0,61	22,49±0,09
ω3/ω6	3,61±0,03	2,30±0,04	0,66±0,01	2,53±0,01

Os resultados são apresentados em percentagem; cada valor é a média de três repetições com seu desvio padrão; ND = não detectado; AG = ácidos graxos; AGS = ácidos graxos saturados; AGPI = ácidos graxos polinsaturados; ω3 = ácidos graxos ômega-3; ω6 = ácidos graxos ômega-6; a = ácido graxo não identificado.

CONCLUSÕES

Dentre os óleos vegetais comestíveis, levando-se em consideração a composição em ácidos graxos aliada à qualidade nutricional, citamos em ordem de importância os óleos de girassol, canola, milho e soja.

Para os medicamentos à base de óleo de peixe, os produtos A e B, que são indicados para controle do colesterol e prevenção das doenças coronarianas, encontram-se de acordo com as respectivas especificações. O produto D, indicado como fonte de vitaminas A e D, mostrou-se também como uma importante fonte de ácidos graxos polinsaturados e inclusive de ômega-3 (ω3), podendo ser indicado para aquela finalidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKMAN, R.G., RATNAYAKE, W.M.N., MACPHERSON, E. J. EPA and DHA contents of encapsulated fish oil products. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 66(8): 1162-1164, 1989.
- BUDOWSKI, P. Review: Nutritional effects of ω -3-polyunsaturated fatty acids. *Israel J. Med. Sci.*, 17: 223-231, 1981.
- BUDOWSKI, P.; HAWKEY, C. M.; CRAWFORD, M.A. L'effet protecteur de l'acid alpha-linolénique sur l'encephalomalacie chez le poulet. *Ann. Nutr. Aliment.*, 34: 389-400, 1980.
- DURAND, G.; PASCAL, G.; GOUNELLE de PONTANEL, H. Traitement de l'hypercholestérolémie chez le rat male par introduction dans la ration d'huile de soja supplémentée ou non par l'huile de sardine. *Ann. Nutr. Aliment.*, 33, 687-706, 1979.
- DYERBERG, J.; BANG, H.O.; MONCADA, S.; VANE, J.R. Eicosapentaenoic acid and prevention of thrombosis. *Lancet*, 2: 117-119, 1978.
- JHAM, G.N.; TELES, F.F.F.; CAMPOS, L.G. Use of aqueous HCl/MeOH as esterification reagent for analysis of fatty acids derivated from soybean lipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59: 132-133, 1982.
- PHILLIPSON, B.E.; ROTHROCK, D.W.; CONNOR, W.E.; HARRIS, W.S.; ILLINGWORTH, D.R. Reduction of plasma lipids, lipoproteins and apoproteins by dietary fish oils in patients with hypertriglyceridemia. *N. Eng. J. Med.*, 312: 1210-1216, 1985.
- SANDERS, T.A.B.; SULLIVAN, D.R.; REEVE, J.; THOMPSON, G.R. Triglyceride-lowering effect of marine polyunsaturates in patients with hypertriglyceridemia. *Arteriosclerosis*, 5: 459-465, 1985.
- SULLIVAN, D.R.; SANDERS, T. A.B.; TRAYNER, I. M., THOMPSON, G. R. Paradoxal elevation of LDL apoprotein B levels in hypertriglyceridemic patients and normal subjects ingesting fish oil. *Atherosclerosis*, 61: 129-134, 1986
- TAHIN, Q.S. Importância fisiológica e patológica dos ácidos graxos. *Arq. Biol. Tecnol.*, 28(3): 335-361, 1985.

ESTUDO DA TROCA-IÔNICA EM ZEÓLITA Y

Classius Ferreira da Silva^{*} e Nádía Regina
Camargo Fernandes Machado⁺

RESUMO. Foram realizadas trocas iônicas em zeólitas NaY fornecidas pelo CENPES-FCC, foram variados parâmetros relevantes à troca como: pH de troca, sal utilizado na troca, temperatura de secagem, temperatura de troca e forma de troca. Foi trocado diretamente o íon Sódio pelo íon Cálcio, e indiretamente via íon Amônio. As zeólitas obtidas foram caracterizadas por espectrofotometria de emissão de chama, espectroscopia ao infravermelho e adsorção de Nitrogênio. A acidez foi estudada por reação modelo. As zeólitas cálcicas obtidas apresentaram sempre boa porcentagem de troca, tendo-se atingido com a troca via amônio e pré-calcinação o máximo possível, 75%. As operações de troca não provocaram alteração na estrutura básica da zeólita.

Palavras-chave: modificação em zeólita Y, troca-iônica Na-Ca em zeólita Y, zeólita Y.

ION EXCHANGE STUDY IN ZEOLITE Y

ABSTRACT. Ion exchange was carried out in zeolite NaY provided by CENPES-FCC. The most important parameters were studied: pH and exchange temperature, drying temperature and type of salt. Two exchange methods were also studied: batch reactor and Büchner Funnel. Sodium ions were exchanged by Calcium directly or undirectly (through Ammonium ions). The obtained zeolites were characterized by infrared spectroscopy, flame emission spectroscopy and nitrogen adsorption. Acidity was studied by model reaction.

Key words: ion exchange in zeolite Y, modification in zeolite Y, zeolite Y.

^{*} Bolsista de Iniciação Científica - CNPq, curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Campus Universitário, 87020-900, Maringá-Paraná, Brasil.

⁺ Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Campus Universitário, 87020-900, Maringá-Paraná, Brasil.

Data de recebimento: 01/09/94.

Data de aceite: 30/11/94.

INTRODUÇÃO

Um dos principais tratamentos para modificação de zeólitas é a troca-iônica. A troca-iônica proporciona diversas mudanças em propriedades físico-químicas tais como adsorção, seletividade, atividade catalítica etc.

A troca-iônica do sódio na zeólita Y é governada por diversos fatores tais como o efeito peneira devido ao sistema de canais e cavidades, pela incapacidade dos cátions introduzidos de ocupar precisamente o mesmo lugar ocupado pelo sódio trocado e capacidade de coordenação do íon metálico com os oxigênios da rede cristalina. As diferentes condições em que se realiza a troca é de grande importância pois elas influem diretamente na eficiência da troca.

Fazendo-se a troca do íon Sódio pelo Cálcio obtém-se a zeólita cálcica, esta pode ser utilizada na separação da mistura glicose-frutose, (produto da hidrólise da sacarose) por adsorção diferencial, que já foi testada em nosso laboratório apresentando boa eficiência. O grande interesse de algumas indústrias alimentícias neste processo de separação é a frutose pois esta possui aplicações específicas e diferentes propriedades em relação à glicose, além de seu maior valor de mercado.

Para zeólitas X ou Y o número de tetraedros por célula unitária é igual a 192. Para a zeólita Y o número de Alumínio por célula unitária está relacionado com a razão silício-alumínio (R), segundo a equação:

$$N_{Al} = \frac{192}{1 + R} \quad \text{onde} \quad R = \frac{N_{Si}}{N_{Al}}$$

Sendo que R é maior ou igual a 1,5 para zeólitas Y.

O processo de troca-iônica pode ser representado pela seguinte equação:



Onde za e zb são as cargas dos cátions A e B envolvidos na troca e os subscritos Z e S referem-se à zeólita e solução respectivamente.

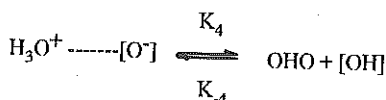
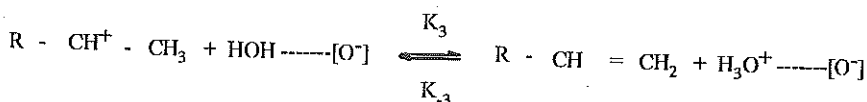
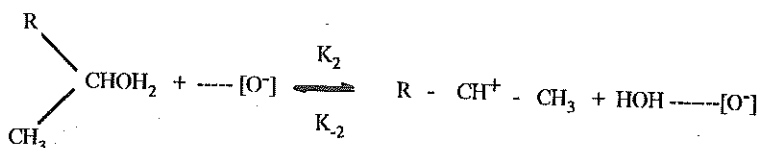
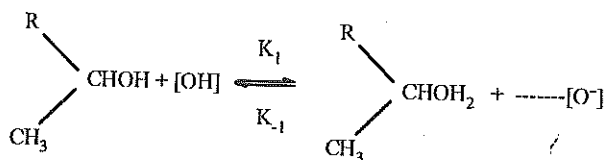
Este equilíbrio que se estabelece entre os cátions de troca é proposto por Breck (1974). Em sua teoria sobre a troca-iônica, assume-se que a troca não é completa. Tal fato pode ser confirmado através das análises de isotermas de troca do sódio pelo cálcio em zeólita Y, apresentadas por Sherry (1968), que atingem um patamar a mais ou menos 70% dos cátions trocados.

Os centros ativos das zeólitas Y são centros ácidos da superfície da zeólita. Segundo esta teoria, cátions di ou trivalentes não conseguem aparentemente, satisfazer as necessidades de neutralização de cargas de zeólitas, na ausência de água. A água associada a fons multivalentes é introduzida no processo de troca-iônica. Nos processos de desidratação e calcinação, estes cátions perdem a mobilidade e tornam-se localizados, e o campo eletrostático pode induzir à dissociação de moléculas de água coordenadas, produzindo íons MOH^+ e prótons. O próton reagiria com o oxigênio da rede cristalina em outro ponto de troca dando origem à hidroxila do tipo presente em zeólitas de hidrogênio.

Muitas zeólitas são utilizadas em reações de catálise ácida devido à força dos sítios ácidos e à seletividade geométrica. A troca-iônica é um tratamento que altera a acidez das zeólitas.

Para a medida de acidez foi escolhida a reação de decomposição do isopropanol. Esta reação possui a característica de em presença de sítios ácidos sofrer a desidratação, com a formação de propeno e água e em presença de sítios ácidos e básicos ocorre a desidrogenação com a formação de propanona e H_2 .

Jacobs et al.(1977) propuseram um mecanismo para a formação de propeno, descrito a seguir:



Onde R = grupo metil ou etil.

O presente trabalho tem por objetivo estudar os parâmetros relevantes à troca do íon Sódio pelo Cálcio em Zeólita Y, tanto de forma direta como de forma indireta via íon Amônio. Os parâmetros estudados foram: pH de troca, temperatura de troca, temperatura de secagem e forma de troca. As zeólitas trocadas foram caracterizadas por espectrofotometria de emissão pela chama, espectroscopia ao infravermelho, medida de área superficial, medida de acidez por reação modelo (decomposição do isopropanol) e isoterma de adsorção de Nitrogênio.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material de partida para estudo foi uma Zeólita NaY, série SD2001, fornecida pelo CENPES/PETROBRÁS, fabricada na FCC (Fábrica Carioca de Catalisadores), com as seguintes características: composição química - $\text{Al}_2\text{O}_3 = 16,9\%$ por peso, $\text{SiO}_2 = 55,0\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 9,6\%$, $\text{H}_2\text{O} = 18,5\%$. Área superficial específica (BET): $680 \text{ m}^2/\text{g}$.

Parâmetro da célula unitária = $27,67 \text{ \AA}$. Razão Si/Al = 3,19 (pelo infravermelho) e porcentagem de cristalinidade = 105 % (pelo infravermelho).

A troca-iônica do sódio pelo cálcio foi procedida de duas maneiras, direta e indireta. Nesta última, troca-se primeiramente o sódio pelo amônio e em seguida por cálcio.

Troca-iônica do Sódio pelo Amônio: Foram estabelecidas condições padrões, caracterizando assim uma troca padrão. As condições padrões pré-estabelecidas foram: pH de troca: entre 5 e 6, temperatura de troca: 348 K, temperatura de secagem: 393 K, sal utilizado na troca: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

O procedimento para esta troca foi a seguinte:

A troca foi realizada em um reator tipo batelada, o íon NH_4^+ foi fornecido pelo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A quantidade de íon NH_4^+ utilizada na troca, foi baseada no número de equivalentes grama em Na_2O presente na zeólita, tomando-se uma razão $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ de 2. O teor de sólidos no reator, definido como a razão massa de zeólita/massa total, foi de 15%.

Colocou-se a zeólita com água em suspensão sob agitação mecânica por uma noite para desfazer os grumos da zeólita. No dia seguinte fez-se o ajuste do pH com o auxílio de uma solução de HCl 6% p/p, este pH foi ajustado entre 5 e 6. O reator era colocado em banho termostático a 353 K.

sob agitação mecânica, esperava-se a estabilização da temperatura interna do reator em 348 K, estabilizada a temperatura adicionava-se lentamente a solução de sulfato de amônio a 16% p/p, onde a quantidade de água utilizada estava nos cálculos do teor de 15% de massa seca de zeólita na suspensão. Após 30 minutos de agitação no banho, a suspensão era filtrada em funil de Büchner em trompa de vácuo. A torta era lavada 3 vezes, sendo: 1ª lavagem com 70% do volume da torta em água deionizada mais a mesma quantidade do sal utilizado na troca, neste caso $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A 2ª e 3ª lavagem foram realizadas com 70% do volume da torta em água deionizada cada uma. As lavagens foram realizadas à mesma temperatura da troca.

Após a lavagem da torta, esta era secada em estufa a 393 K por uma noite.

Foi estabelecido um código de letras para cada zeólita trocada. Neste código, um grupo de 4 letras representam os níveis de parâmetros variados. As condições de troca das zeólitas trocadas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Condições de troca

Zeólita	pH		T_{troca}		T_{secagem}		Sal		
	4-5	5-6	333K	348K	353K	393K	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4Cl	CaCl_2
BGNS		X		X		X	X		
AGNS	X			X		X	X		
BFNS		X	X			X	X		
BGMS		X		X	X		X		
BGNR		X		X		X		X	
AFMR	X		X		X			X	
BGNT ^a		X		X		X		X	
BGNT ^b		X		X		X			X
BGNT ^c		X		X		X			X
AGNT ^d	X			X		X			X
AGNT ^e	X			X		X			X

As letras superescritas(a-e), significam:

- Troca direta do Sódio pelo Cálcio realizada em reator tipo batelada;
- Troca direta do Sódio pelo Cálcio realizada no Funil de Büchner, sendo a relação $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^{+} = 8$ equivalentes/equivalentes usada no cálculo da massa do sal;

- c) Troca direta do Sódio pelo Cálcio realizada no Funil de Büchner, sendo a relação $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^{+} = 4$ equivalentes/equivalentes usada no cálculo da massa do sal;
- d) Troca do Amônio pelo Cálcio a partir da Zeólita BGNS sem pré-calcinação a 473 K por 2 horas;
- e) Troca do Amônio pelo Cálcio a partir da Zeólita BGNS com pré-calcinação a 473 K por 2 horas.

Espectrofotometria de Emissão pela chama: Previamente, foram realizadas as aberturas das zeólitas trocadas através da seguinte metodologia:

Em um becker colocou-se 0,5 g de zeólita a ser analisada mais 5 ml de ácido perclórico. Aqueceu-se em chapa e evaporou-se até fumos brancos. Adicionou-se 25 ml de H_2O deionizada e ferveu-se. Filtrou-se e lavou-se com uma solução de HCl 2% p/p.

Foram feitas as diluições necessárias e, em seguida foi determinado o teor de sódio no espectrofotômetro de emissão pela chama Varian.

A Zeólita BGNS foi trocada em condições estabelecidas padrões, as demais zeólitas obtidas foram trocadas em condições diferentes, variando-se um parâmetro por vez, observando assim a influência de cada parâmetro.

Isoterma de adsorção de N_2 e medida de área superficial: Foi utilizado um aparelho CG2000, cujo princípio de funcionamento baseia-se no método B.E.T.. Amostras de aproximadamente 0,1g foram pré-tratadas a 523 K por 2 horas com fluxo de N_2 . Foram feitas medidas da pressão do sistema (P_m) de 1,2 a 3,8 atm com a concentração dos gases de 4,4% e 15,3% de N_2 em He. Conseguindo-se uma variação de P/P_0 de 0,08 a 0,7.

Medida de acidez: O teste catalítico foi realizado num reator de aço tubular de leito fixo. Primeiramente, colocava-se uma porção de lã de vidro com a finalidade de sustentar o leito, então colocava-se aproximadamente 300 mg de areia, seguidos por 200 mg de zeólita e mais 300 mg de areia. Um termopar foi acoplado à parte externa do reator ao lado do leito, e o reator foi colocado dentro de um forno vertical resfriado a água, que é acoplado a um programador de temperatura. A figura 1 mostra o fluxograma da unidade.

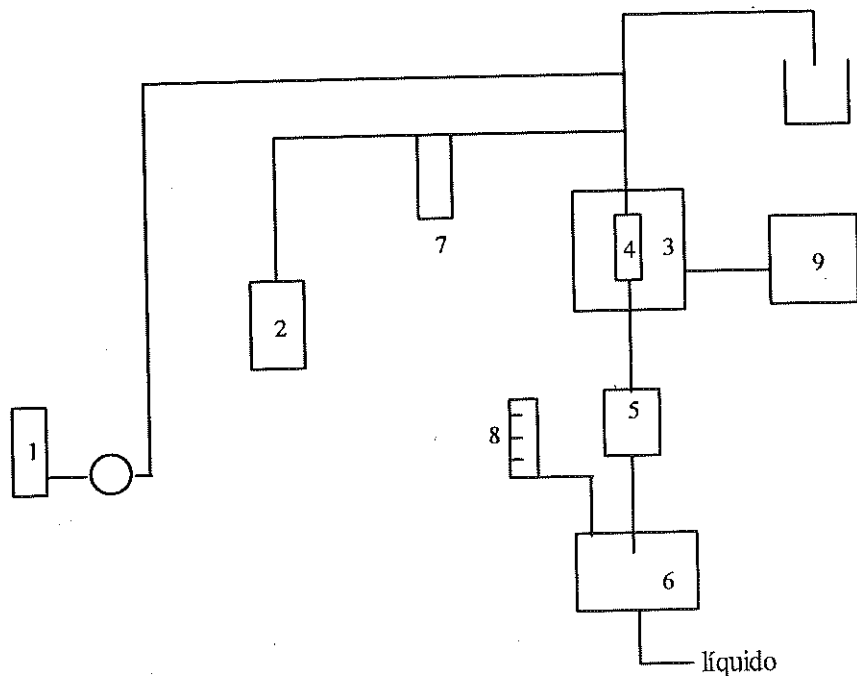
Sob fluxo de N_2 , a uma vazão de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ medido em bolhômetro, foi realizada a ativação da zeólita. O aquecimento foi gradual, com patamares de 10 minutos em cada valor alcançado. Os patamares foram: 473, 523, 573, 623 e 673 K. O último patamar foi mantido por 1 hora e 30 minutos.

Após a ativação retornou-se 473 K. Acionou-se o fluxo de isopropanol através do leito catalítico a uma vazão previamente determinada ($0,15 \text{ moles/h}$) iniciando assim o teste. Num separador gás-líquido resfriado com gelo a 278 K foram coletadas as amostras condensadas em determinados intervalos de tempo. Na primeira hora de teste, as amostras foram coletadas em intervalos de 10 minutos; na segunda, hora a amostragem foi realizada em intervalos de 15 minutos. Durante as amostragens foram feitas medidas de vazão dos gases através do bolhômetro.

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo a gás Varian, com detector de condutividade térmica, não acoplado em linha com a unidade de teste.

As condições cromatográficas foram as seguintes: temperatura da coluna, 373 K; temperatura no injetor, 393 K; temperatura no detector, 373 K; vazão do gás (N_2), $20 \text{ cm}^3/\text{min}$; coluna, Carbowax 20M 10% / Cromossorb WHP 80/100 e corrente, 85 mA.

Espectroscopia ao Infravermelho: Para a análise de infravermelho foram preparadas pastilhas contendo uma mistura de KBr mais a zeólita a ser analisada. Foi varrida a região de 400 a 5000 cm^{-1} de frequência, sendo obtidos espectros de transmitância que permitiram realizar-se cálculos de porcentagem de cristalinidade de Al na rede.



1 - reservatório de isopropanol; 2 - cilindro de nitrogênio; 3 - forno 4 - reator 5 - condensador; 6 - separador gás-líquido; 7 - manômetro de água; 8 - bolhometro; 9 - controlador de temperatura

Figura 1 - Fluxograma da unidade de teste catalítico

RESULTADOS

Com relação ao teste de acidez, os valores da conversão da Acidez específica e da Seletividade das Zeólitas trocadas encontram-se na Tabela 2 e foram calculados pelas equações a seguir:

$$X_a = \frac{F_{ao} - F_a}{F_{ao}}$$

$$\text{Acidez Específica} = \frac{R_p}{S} \quad \frac{(\text{moles de propeno})}{(\text{h} \cdot \text{m}^2)}$$

onde:

F_{ao} é a vazão molar de isopropanol na entrada do reator

F_a é a vazão molar de isopropanol na saída de reator

X_a é a conversão de isopropanol

$R_p = \frac{\text{moles de propeno formado}}{\text{massa de catalisador utilizada}}$

S é a área superficial (m^2/g)

Seletividade = $\frac{\text{moles de propeno formado}}{\text{moles de isopropanol alimentado}}$

A Espectroscopia ao infravermelho permite obter informações sobre modificações estruturais, relação Si/Al da rede e trocas na ordem estrutural. A faixa típica de frequência para a rede de aluminossilicatos é a região de $200-1300\text{ cm}^{-1}$, sendo que cada zeólita apresenta um espectro típico, mas existem características estruturais comuns para zeólitas de um mesmo grupo estrutural e contendo mesmo tipo de subunidades estruturais. O número de Al da rede (N_{Al}) foi calculado a partir da equação proposta por Sohn et al.(1986):

$$N_{Al} = 1,007 (838,8 - \mu_2)$$

onde μ_2 se refere ao número de onda (cm^{-1}) da banda contida no intervalo $750-820\text{ cm}^{-1}$ do estiramento simétrico das vibrações externas. Calculou-se N_{Al} e através da seguinte equação calculou-se a razão Silício/Alumínio: $R = (192/N_{Al}) - 1$

Tabela 2: Área Específica e Dados de Acidez.

Zeólita	Área	Conversão (%)	Acidez Específica ($\times 10^4$)	Seletividade
BGNS	692	47	3,76	0,3375
AGNS	654	61	6,14	0,5301
BFNS	1014	57	2,92	0,3776
BGMS	916	100	10,62	1,4255
BGNR	322	82	16,31	0,6706
AFMR	464	*	*	*
BGNT ^a	449	(ND)	(ND)	(ND)
BGNT ^b	611	(ND)	(ND)	(ND)
BGNT ^c	676	(ND)	(ND)	(ND)
AGNT ^d	582	19	2,13	0,1649
AGNT ^e	701	*	*	*

(*) não foi realizado o teste de acidez

(ND) o catalisador não decompôs o isopropanol de forma alguma.

Os valores da porcentagem de cristalinidade foram calculados pela equação proposta por Martin (1988):

$$\% \text{ de cristalinidade} = 428,54 [(A_{550\text{cm}^{-1}}/A_v) - 0,205]$$

onde $A_{550\text{cm}^{-1}}$ e $A_{450\text{cm}^{-1}}$ são a absorbância para os números de ondas 550 e 450 cm^{-1} respectivamente. A absorvância, por sua vez é o inverso da transmitância. A porcentagem de cristalinidade é um valor relativo que pode ser maior ou menor que 100%. Foi convencionado a uma dada zeólita a cristalinidade 100% e os valores são comparativos a esta.

Os resultados obtidos para a porcentagem de cristalinidade e para R encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Dados Porcentuais de Troca e de Cristalinidade e Valores de R para as zeólitas estudadas.

Zeólita	% troca	R	% cristalinidade
BGNS	50	3,19	61
AGNS	56	3,19	57
BFNS	57	3,19	147
BGMS	50	3,19	95
BGNR	11	3,19	153
AFMR	59	3,19	72
BGNT ^a	43	3,19	121
BGNT ^b	46	3,19	141
BGNT ^c	22	3,19	198
AGNT ^d	54	3,27	187
AGNT ^e	75	3,17	115

Foram levantadas isotermas de adsorção de N_2 para as diferentes modificações realizadas nas zeólitas. Para tanto, foi plotado V_g (volume do gás adsorvido) em função da razão P/P_o (onde P é a pressão e N_2 no sistema e P_o é a Pressão de saturação do N_2). Os resultados encontram-se nas Figuras 2 a 13.

Aplicou-se a equação B.E.T. para valores de P/P_o menores que 0,3, obtiveram-se assim os valores de área superficial específica encontrados na Tabela 2.

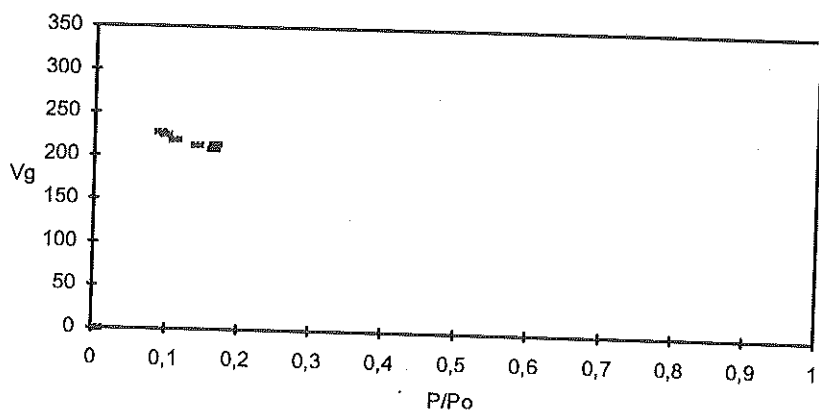


Figura 2: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Zeólita BGNS.

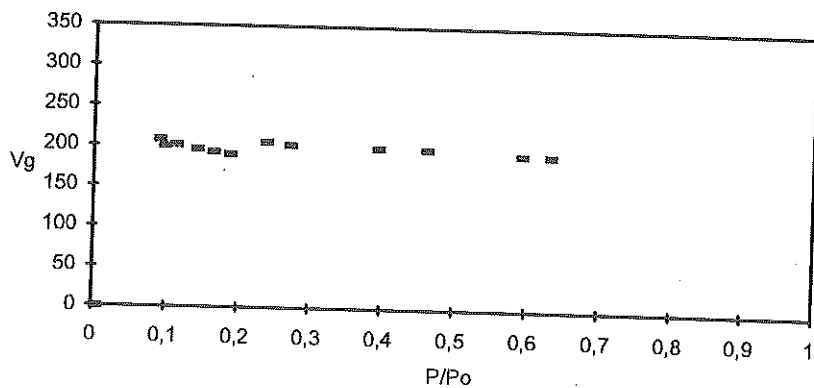


Figura 3: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Zeólita AGNS.

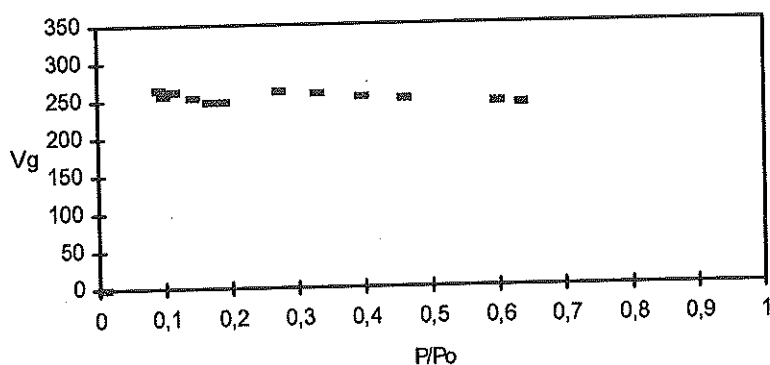


Figura 4: Isotherma de Adsorção de Nitrogênio - Zeólita BFNS.

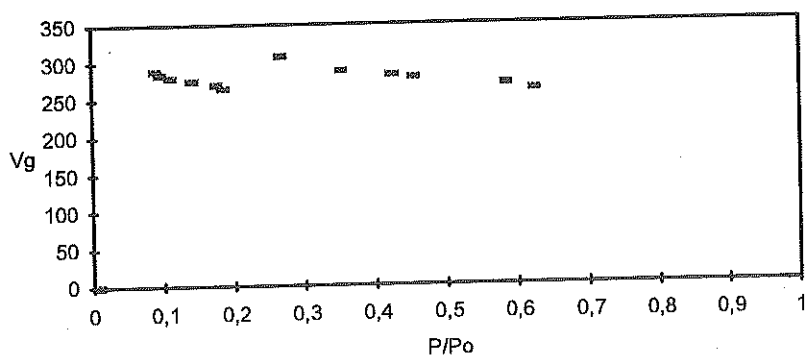


Figura 5: Isotherma de Adsorção de Nitrogênio - Zeólita BGMS.

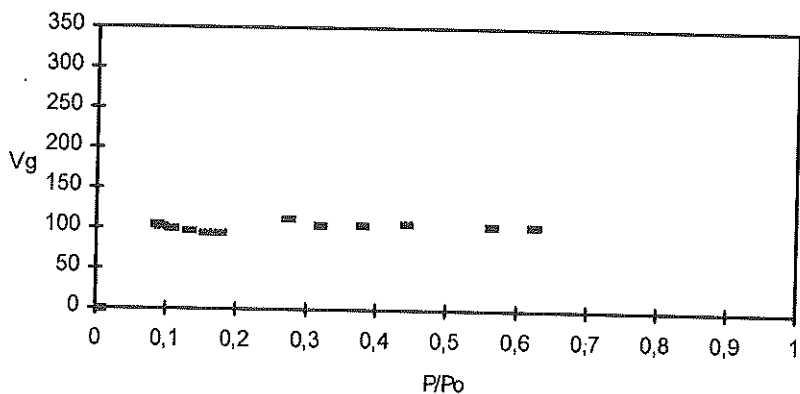


Figura 6: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Zeólita BGNR.

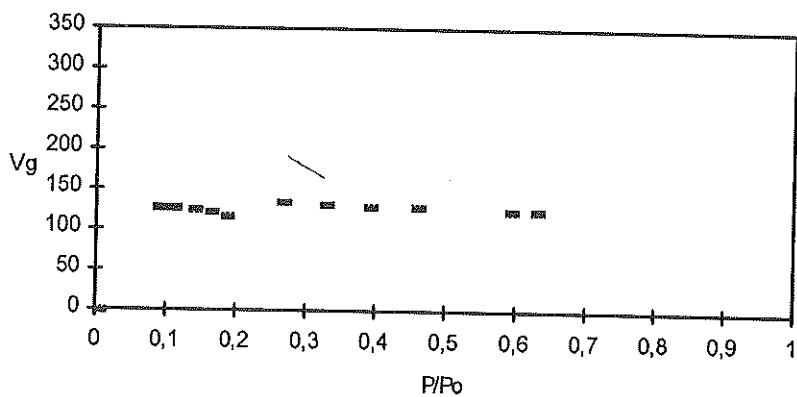


Figura 7: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Zeólita AFMR.

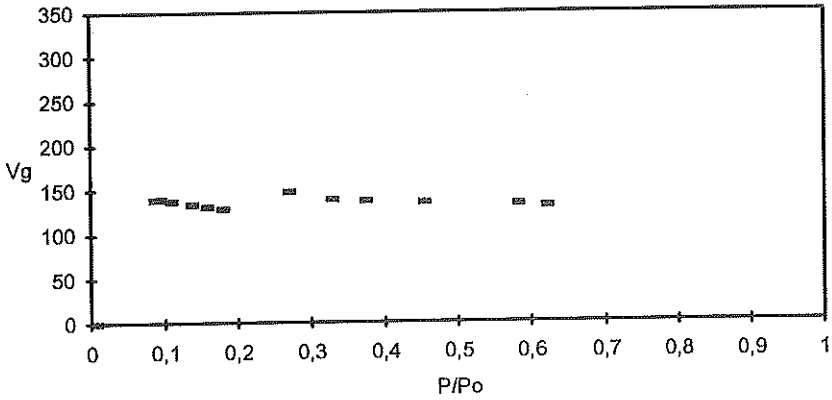


Figura 8: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Zeólita BGNT^a.

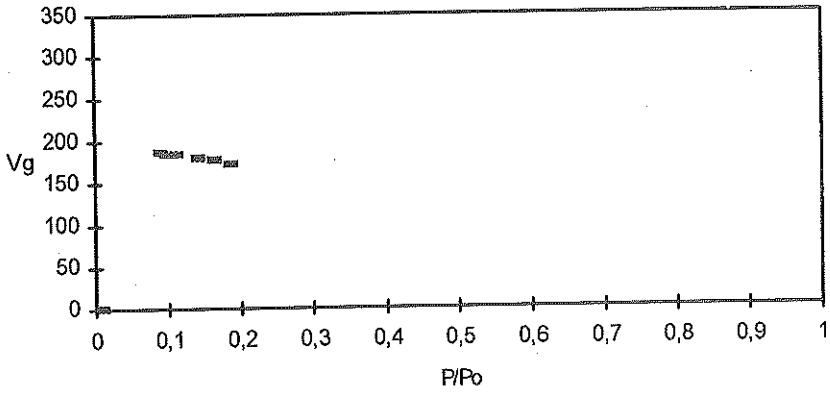


Figura 9: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Zeólita BGNT^b.

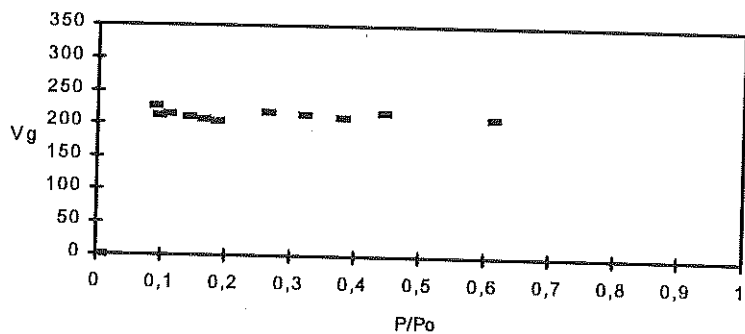


Figura 10: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Zeólita BGNTC.

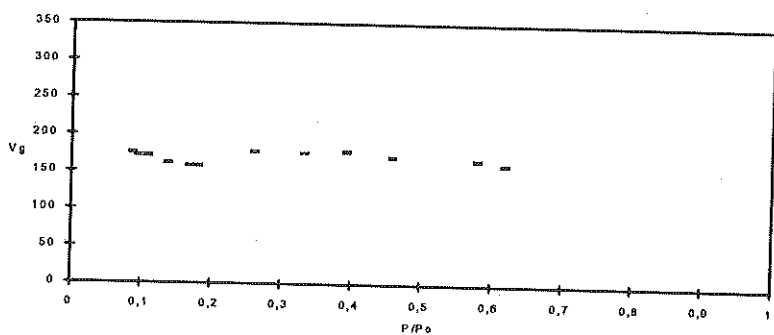


Figura 11: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Zeólita AGNTd.

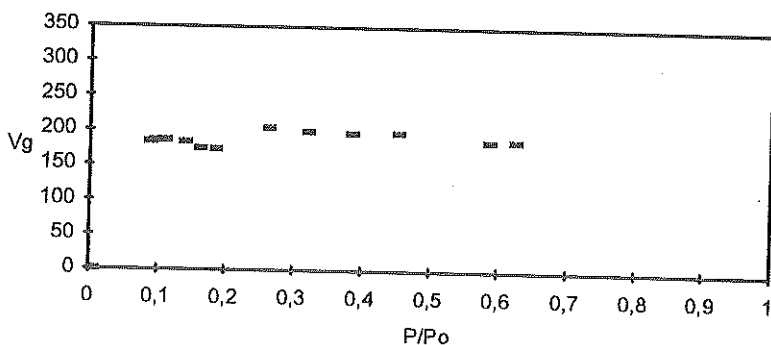


Figura 12: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Zeólita AGNTe.

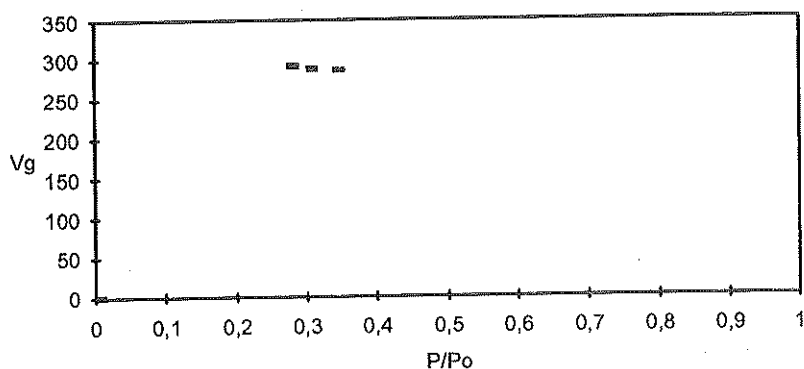


Figura 13: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Zeólita NaY - original.

Com dados obtidos, através da espectrofotometria de Emissão pela chama, foi calculada a porcentagem de Sódio trocado. Estes resultados encontram-se na Tabelas 3.

CONCLUSÕES

Nos experimentos de troca de zeólita NaY com o íon amônio, com exceção da zeólita BGNR, as porcentagens de troca do Sódio pelo Amônio foram satisfatórias, o que não resultou numa variação da razão Silício-Alumínio, indicando que não houve alteração na estrutura básica da zeólita. No entanto, somente as zeólitas BFNS e BGNR apresentaram cristalinidade maior que a NaY de partida, provavelmente, pela maior temperatura de secagem utilizada. Com a posterior troca com o Cálcio todas as zeólitas atingiram alta cristalinidade.

As Zeólitas Cálcicas obtidas apresentaram sempre boa porcentagem de troca, tendo a zeólita AGNT^e alcançado o máximo de troca possível, 75 %, segundo a literatura. No entanto, a metodologia de troca é fundamental para boa eficiência. Testes realizados, através de troca contínua em funil de Büchner, onde o equilíbrio não era alcançado, mostrou-se ineficiente. Para a produção de BGNT onde foi utilizada relação $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^{+} = 4$ equivalentes/equivalentes, obteve-se pior desempenho com porcentagem de troca igual a 22. Mesmo dobrando-se a relação de equivalentes, a % de troca ainda é baixa; obteve-se somente 46% de eficiência de troca.

Com relação à área específica, não eram esperadas grandes variações pelas modificações realizadas. Isto aconteceu com a troca em condições padrões e

com as que geraram AGNS, BGNT^b, BGNT^c, AGNT^e. Em amostras trocadas com sais de cloretos, observou-se redução na área superficial específica, provavelmente, pela retenção de sais de cloreto na zeólita. Já, nas amostras BFNS e BGMS, foi observado aumento de área superficial em função da temperatura de troca e de secagem respectivamente mais baixas.

A medida de acidez, por reação modelo, mostrou que amostras trocadas com Cálcio apresentaram drástica redução de acidez em relação às trocadas com Amônio, indicando que a substituição pelo Cálcio ocorre preferencialmente onde houve troca com Amônio e não com Sódio residual.

De um modo global, a zeólita AGNT^e foi a que utilizou o conjunto de parâmetro que resultou em melhor eficiência de troca, cristalinidade inalterada e nenhuma alteração estrutural, indicada pela constância do R.

BIBLIOGRAFIA

- ARROYO, P.A. *Caracterização e avaliação de Zeólitas Y ultraestáveis contendo zinco*. Rio de Janeiro: UFRJ, 1992. Tese (Mestrado em Eng. Química)-Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992
- BRECK, D.W. "Zeolite molecular sieves". New York: John Wiley & Sons Inc., 1974.
- GIANNETTO, G. *Zeolitas: características y aplicaciones industriales*. Caracas: Editorial Innovacion Tecnologia, 1990.
- JACOBS, P.A.; TIELEN, M.; UYTTERHOEVEN, J.B. Active sites in zeolites - part 6. alcohol dehydration over alkali cation - exchanged X and Y zeolites". *J. Catal.*, 50: 98-108, 1977.
- MARTIN, R.L. Infravermelho e adsorção de benzeno como técnicas alternativas para determinação da cristalinidade em zeólita Y. In: SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE, 11, 1988, Guanajuato.. Atas... Guanajuato, 1988.
- SHERRY, H.S. The ion-exchange properties of zeolites. IV. alkaline earth ion exchanged in the synthetic zeolite linde X and Y. *J. Phys. Chem.*, 72(12): 4086-4094, 1968.
- SOHN, J.R.; DeCANIO, S.J.; LUNSFORD, J.H.; O'DONNELL, D.J. Determination of aluminium content in dealuminated Y - type zeolites: a comparison based on unit cell size and wavenumber of IR bands. *Zeolite*, 6: 225-227, 1986.

CÁLCULO DE CONDENSADORES COM DESSUPERAQUECIMENTO E SUB-RESFRIAMENTO

Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani* e Alberto Luiz de Andrade+

RESUMO. O objetivo deste trabalho é apresentar uma sistemática de cálculo para condensadores, incluindo dessuperaquecedores e sub-resfriadores. A metodologia empregada evita o arbitramento do coeficiente global de transferência de calor, bastante comum nestes casos, sendo o seu valor calculado através de equações disponíveis na literatura. O programa foi desenvolvido em microcomputador e garante sempre a obtenção do menor condensador que satisfaz as condições de operação exigidas. A aplicabilidade do programa é feita através de exemplos, sendo os resultados comparados com dados de projetos já conhecidos.

Palavras-chave: condensadores, dessuperaquecedores, sub-resfriadores.

DESIGN OF CONDENSERS WITH DESSUPERHEATING AND SUBCOOLING

ABSTRACT. The objective of this work is to present a method to calculate condensers, including desuperheater-condenser and subcooler-condenser. The methodology employed avoids assuming a tentative value for the overall coefficient of heat transfer, very usual in these cases, its value being directly calculated by appropriated equations, available in specific literature. The program was developed in a microcomputer and always assures the obtention of the smallest condenser that satisfies the operation conditions, required by the project. The applicability of the program is done by calculation examples, being the results compared with known project data.

Key words: condensers, dessuperheaters, subcoolers.

* Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Campus Universitário, 87020-900, Maringá-Paraná, Brasil.

+ Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6066, Campinas-São Paulo, Brasil.

INTRODUÇÃO

Presente em quase todas as plantas químicas os condensadores podem desempenhar um papel importante na economia de um processo. Em alguns deles chega a ser uma das etapas mais importantes, como por exemplo no caso da dessalinização da água.

Diversos são os tipos encontrados de condensadores, determinados quase sempre pelo fim a que se destinam. Apesar da grande diversidade de tipos existentes, podemos classificá-los em dois grupos: os condensadores diretos, onde o vapor é colocado em contato direto com o meio refrigerante, e os indiretos, onde há a separação por meio de uma parede. O nosso interesse recai sobre o mais importante tipo do grupo indireto, que é certamente o condensador carcaça e tubo.

Assim, o objetivo desse trabalho é o de se apresentar uma sistemática de cálculo para esses equipamentos visando ao seu projeto termoidráulico. Procurando dar uma maior abrangência, serão considerados os casos de condensação de vapores superaquecidos, como também o de sub-resfriamento do condensado.

A metodologia desenvolvida dispensa o arbitramento do coeficiente global de projeto, sendo o mesmo calculado diretamente através de equações adequadas, tal como visto em Ravagnani & Andrade (1991), e Ravagnani (1989).

O programa elaborado levou em consideração os seguintes pontos principais:

- 1) O cálculo da área de troca térmica pressupõe a existência de duas regiões em série, uma envolvendo o calor sensível e outra envolvendo calor latente, como considerado em Kern (1950).
- 2) Caso ocorra a condensação no interior dos tubos, o cálculo será baseado no método de Bell-Delaware, Bell (1980).
- 3) Os condensadores podem ser horizontais ou verticais, e as respectivas equações usadas para o cálculo dos coeficientes de transferência de calor foram aquelas apresentadas por Akers et al. (1959) e McAdams (1942).

DIAGRAMA DE BLOCOS

A Figura 1 apresenta o diagrama de blocos para o cálculo de trocadores de calor do tipo casco e tubo onde ocorre condensação com dessuperaquecimento ou sub-resfriamento do fluido quente. Este diagrama faz parte de um programa desenvolvido para o projeto desses equipamentos, levando em conta ainda os casos com condensação total

do fluido quente e os casos onde não há mudança de fase. O diagrama de blocos referente ao programa completo pode ser encontrado em Ravagnani & Andrade (1991) e Ravagnani (1989).

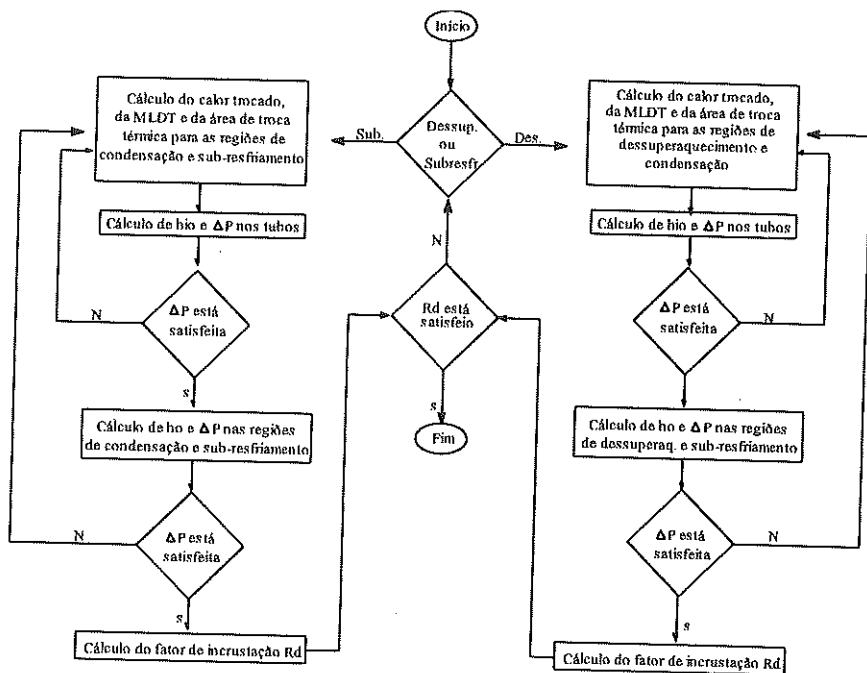


Figura 1: Diagrama de blocos

A metodologia de cálculo utilizada neste programa é iniciar sempre os cálculos pelo menor trocador possível disponível. Isto é feito baseado em dados padronizados referentes ao número de tubos, número de passagens nos tubos, diâmetro externo, distância entre centros de tubos adjacentes (Pitch) e disposição geométrica dos tubos, fornecidos pela associação dos fabricantes de trocadores de calor, como pode ser visto em TEMA (1974).

A partir desses dados, a área de troca térmica fica então determinada. Assim, conhecendo-se o calor trocado através do balanço de energia entre os fluidos, e a diferença de temperatura média logarítmica, o coeficiente global de troca térmica pode ser calculado pela equação básica de projeto:

$$Q = U.A.MLDT$$

(1)

Onde Q é o calor trocado, U o coeficiente global de transferência de calor, A a área de troca térmica e $MLDT$ a média logarítmica da diferença de temperatura.

Baseado nesta sistemática de cálculo, onde o coeficiente global de troca térmica não é arbitrado mas calculado no decorrer do processo, o programa se inicia. Havendo condensação do fluido quente, o programa pergunta se haverá dessuperaquecimento do vapor antes da condensação ou sub-resfriamento do condensado. Para cada um destes casos, o programa foi desenvolvido seguindo a suposição proposta por Kern(1950) de que existem duas regiões dentro do condensador, uma para o dessuperaquecimento e outra para a condensação, para o primeiro caso, ou uma região para a condensação e outra para o sub-resfriamento, para o segundo caso.

Se houver dessuperaquecimento, o programa irá calcular o calor trocado, a área de troca térmica e a diferença de temperatura para cada uma das regiões do trocador. O mesmo será feito se houver dessuperaquecimento. O cálculo é iniciado com o trocador disponível de menor diâmetro de casco e o máximo número de passagens nos tubos. Isto é feito para que se garanta que o primeiro trocador a satisfazer a perda de carga nos tubos seja o menor trocador, aproveitando-se ao máximo o limite da perda de carga.

O coeficiente global de projeto pode ser encontrado e passa-se para o cálculo do coeficiente de película e da perda de carga para o lado dos tubos. O programa irá perguntar se a perda de carga é menor que a permitida. Se não for menor, um novo número de passagens nos tubos será tentado, inferior ao anteriormente usado, visando diminuir a perda de carga. Se nenhum dos números de passagem disponível satisfizer a queda de pressão, um novo diâmetro de carcaça será tentado, desta vez maior que o anterior. Esta rotina segue até que a perda de carga nos tubos seja menor que a permitida.

Uma vez resolvido este problema, parte-se para o cálculo do coeficiente de película e da perda de carga para a carcaça. Este procedimento será feito iniciando-se pelo mínimo espaçamento possível entre as chicanas, a fim de se obter também a máxima perda de carga. O cálculo é feito para cada uma das regiões comentadas acima. A perda de carga total é a soma das perdas de carga para cada uma das regiões. Se a queda de pressão não for menor que a permitida, aumenta-se o espaçamento entre as chicanas, visando diminuir este valor. Tendo chegado ao limite máximo de espaçamento permitido e a queda de pressão não tendo sido satisfeita, aumenta-se o diâmetro da carcaça e um novo trocador será testado, repetindo-se os procedimentos anteriores até que se consiga este objetivo.

Estando as quedas de pressão dentro dos limites permitidos, com os coeficientes de película individuais, calcula-se o coeficiente global de troca térmica limpo, e com ele, o fator de incrustação. Este valor também

será comparado a um valor limite, e se for menor que este limite significa que o trocador está subdimensionado para esta operação. Faz-se necessário aumentar o tamanho do trocador, e os mesmos procedimentos são repetidos até que se tenha um fator de incrustação maior ou igual ao permitido. Dessa forma, tem-se um trocador pronto para ser colocado em operação, pois satisfaz as condições do processo e de quedas de pressão.

RESULTADOS OBTIDOS

Para demonstração da utilização do programa, dois exemplos retirados de Kern (1950) foram escolhidos. O primeiro considera que n-butano superaquecido deve ser resfriado até sua temperatura de saturação, para depois ser condensado utilizando-se água como fluido refrigerante escoando no lado dos tubos. Na referência citada, partiu-se de um trocador conhecido e apenas fez-se a verificação se o trocador era satisfatório para as condições de processo, o que diga-se de passagem, não foi verificado para o coeficiente de película. O nosso programa mostra que o primeiro trocador a satisfazer tais condições é um trocador com 0,635 m de diâmetro, maior portanto que o proposto que tinha apenas 0,590 m. O trocador encontrado satisfaz as perdas de carga para quatro passagens nos tubos e um espaçamento entre as chicanas igual ao próprio diâmetro do casco, que é o máximo permitido. O detalhamento dos resultados obtidos pode ser verificado na Tabela 1.

Tabela 1: Condensação para o n-butano.

	Este trabalho	KERN
Número de tubos	394	352
Número de passagens/tubo	4	4
Número de chicanas	8	16
Diâmetro da carcaça (m)	0,635	0,590
Espaçamento entre chicanas (m)	0,635	0,304
h_{io} ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)	4759,30	3751,60
h_{oc} ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)	1668,81	1173,07
h_{od} ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)	174,82	256,15
UC ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)	646,18	646,04
UD ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)	442,40	494,16
ΔP_t (N/m^2)	66549,27	28959,00
ΔP_c (N/m^2)	3093,43	13790,00
R_{dcalc} ($m^2 \text{ } ^\circ C/W$)	0,000713	0,000476

Nesta tabela hio é o coeficiente convectivo de transferência de calor para o interior do tubo e hoc e hod para a carcaça correspondendo à região de condensação e dessuperaquecimento, respectivamente. UC e UD são os coeficientes globais limpo e de projeto, ΔP_t e ΔP_c as quedas de pressão para o tubo e carcaça, e Rdcalc o fator de incrustação.

O segundo exemplo trata da condensação do n-pentano com sub-resfriamento do condensado, utilizando-se água como fluido refrigerante escoando nos tubos. Como no caso anterior, parte-se de um trocador com tamanho conhecido e faz-se a verificação do equipamento com relação às condições do processo. Para este caso, o trocador proposto é satisfatório. No entanto, utilizando-se o programa desenvolvido, consegue-se chegar a um trocador também satisfatório, só que menor que o proposto, com quatro passagens nos tubos e com o espaçamento máximo entre as chicanas. O detalhamento dos resultados obtidos acha-se na Tabela 2.

Tabela 2: Condensação para o n-pentano

	Este trabalho	KERN
Número de tubos	308	370
Número de passagens/tubo	4	4
Número de chicanas	8	10
Diâmetro da carcaça (m)	0,590	0,655
Espaçamento entre chicanas (m)	0,590	0,457
hio ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)	5263,34	4403,26
hoc ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)	1627,36	1422,42
hos ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)	293,14	283,35
UC ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)	812,14	816,05
UD ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)	490,21	456,19
ΔP_t (N/m^2)	47901,47	37922,50
ΔP_c (N/m^2)	2178,23	6895,00
Rdcalc ($m^2 \text{ } ^\circ C/W$)	0,000809	0,000950

Nessa tabela, hos é o coeficiente convectivo de transferência de calor do lado da carcaça, na região do sub-resfriamento.

CONCLUSÕES

Uma análise dos resultados permite concluir que o programa elaborado irá sempre determinar um condensador que satisfaça às condições de projeto (temperaturas, quedas de pressão e fator de

incrustação), sem a necessidade de qualquer arbitramento do coeficiente global de transferência de calor.

Além disso, o programa permite sempre que com os dados de projeto se chegue a um trocador ótimo, conforme demonstrado no caso do n-pentano onde existia um trocador menor que também era satisfatório, aproveitando melhor a queda de pressão permitida nos tubos e o limite para o fator de incrustação. Obviamente, um trocador menor é desejável por apresentar menor área assim como menor custo em material para sua construção. O programa é de fácil utilização e requer um tempo de execução bastante reduzido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKERS, W.W.; DEANS, H.A.; CROSSER, O.K. Condensing heat transfer horizontal tubes, *Chem. Engin. Progr. Symp.*, 55(29): 171, 1959.
- BELL, K.V. *Construction features of shell and tube heat exchangers, Heat Exchangers Thermal-Hydraulic Fundamentals*. New York, McGraw Hill, p.537-558, 1980.
- KERN, D.Q. *Process Heat Transfer*. New York, McGraw Hill, 1950.
- McADAMS, W.H., *Heat Transmission*. New York, McGraw Hill, 1942.
- RAVAGNANI, M.A.S.S. Projeto de trocadores de calor multitubulares incluindo processos com mudança de fase. Campinas: UNICAMP, 1989. Tese (Mestrado em Desenvolvimento de Processos) FEC - UNICAMP, 1989.
- RAVAGNANI, M.A.S.S. & ANDRADE, A.L. de. Projeto de trocadores de calor multitubulares com e sem mudança de fase. CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERIA QUÍMICA, 14, 1991, Buenos Aires. *Resumos...* Buenos Aires: Associação Interamericana de Ingeniería Química, Buenos Aires, p. 14, 1991.
- TEMA. *Tubular Exchangers Manufacturers Association*. 5. ed. Standards of the TEMA. New York, 1974.

ANÁLISE ELASTO-PLÁSTICA DE TÚNEIS EM SOLO ATRAVÉS DO MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS

Generoso De Angelis Neto*

RESUMO. Este trabalho estuda um método para a análise bidimensional de túneis rasos em solo. Uma das etapas importantes no projeto destas obras consiste na previsão dos deslocamentos provocados pela execução de túneis, principalmente em áreas urbanas. Para representar o comportamento tensão-deformação do solo, foi utilizado o modelo elasto-plástico de Lade (1977, 1979), caracterizado por uma lei de fluxo não associada e pela existência de duas superfícies de plastificação. Foi executada uma série de análises com o propósito de comparar valores obtidos numericamente com os resultados analíticos de problemas cuja solução era conhecida. Finalmente, a simulação numérica do túnel raso em estudo foi feita usando-se um programa de elementos finitos. Assim, compararam-se os resultados obtidos através dos modelos elástico-linear e elasto-plástico, com os resultados obtidos através de métodos analíticos e de instrumentação.

Palavras-chave: elasto-plasticidade, método dos elementos finitos, túneis em solo.

ELASTE-PLASTIC ANALYSIS OF TUNNELLING IN SOIL BY FINITE ELEMENT METHOD

ABSTRACT. This work studies a method to analyse shallow tunnels in soil in two-dimensions. An important aspect in the design of this type of construction is the prediction of the displacement induced by tunnelling, mainly when they are located in urban areas. The elasto-plastic constitutive model developed by Lade (1977, 1979), that uses a non-associated flow rule and two different plastic yield surfaces, was implemented in order to represent the stress - strain behaviour of the soil. Some problems with known solutions were numerically analysed to verify the program results. Finally, a numerical simulation of the studied tunnel was performed using a finite element program that allowed for the representation of the construction steps. Thus,

* Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Campus Universitário, 87020-900, Maringá-Paraná, Brasil.

Data de recebimento: 25/07/94.

Data de aceite: 24/11/94.

field instrumentation and analytical method results were compared with the ones obtained by means of a linear-elastic and Lade's elasto-plastic models.

Key words: elasto-plasticity, finite element methods, tunnelling

INTRODUÇÃO

A execução de túneis em solo está associada a uma mudança no estado de tensões atuantes no maciço circundante,

acarretando movimentação deste na direção da cavidade. Esta movimentação tende a se propagar pelo terreno e atingir a superfície, causando recalques que poderão danificar estruturas existentes nas adjacências.

Tem-se verificado, ultimamente, um crescimento no número de túneis rasos em solo nas grandes cidades. Este crescimento está associado não só à implantação de sistemas de transportes públicos de subsuperfície e de novas ligações da malha viária, mas também à demanda por túneis de pequeno diâmetro destinados a serviços de adução de água e a redes de energia e comunicação (Adachi *et al.*, 1982).

A previsão dos deslocamentos induzidos pela construção de um túnel raso em solo, qualquer que seja o método utilizado, só será confiável se baseada em dados seguros com relação ao perfil geotécnico do local, ao estado inicial de tensões do maciço, ao comportamento tensão-deformação dos materiais segundo as trajetórias de tensão verificadas no campo e às condições de contorno do problema.

Assim, procura-se neste trabalho estudar o desempenho do modelo elasto-plástico de Lade (1977, 1979), quando usado na previsão de deslocamentos induzidos pela escavação de um túnel raso em solo.

ANÁLISE DOS DESLOCAMENTOS CAUSADOS PELA ESCAVAÇÃO DE TÚNEIS EM SOLO

Os maiores problemas que surgem com a escavação de túneis em solo são: instabilidade da superfície escavada, deslocamentos e recalques da superfície do terreno, carregamentos no revestimento e os efeitos destes movimentos em estruturas sobre e/ou no interior do maciço. O estabelecimento de um modelo completo, que permita determinar exatamente a solicitação do maciço no suporte e o correspondente campo de deslocamentos, requer o conhecimento dos seguintes elementos (Kochen, 1989):

- (a) tensões iniciais em todos os pontos do maciço;
- (b) geometria do maciço e do suporte para todas as fases de execução;

- (c) reologia em todos os pontos do maciço e suporte;
- (d) estado geohidrológico do maciço.

É impossível obter um conhecimento completo dos elementos citados anteriormente. Na prática, define-se um modelo conceitual onde os elementos anteriores são representados de forma simplificada, tornando possível calcular as tensões, de - formações e deslocamentos no maciço e no suporte.

Para se avaliar estas deformações e deslocamentos, podem-se agrupar os métodos existentes como segue:

Métodos Analíticos

Caracterizam-se pela distribuição dos recalques superficiais transversais ao túnel através de fórmulas matemáticas, as quais envolvem grandezas referentes às características geométricas da escavação e condições geotécnicas do subsolo.

Métodos Numéricos

Com estes métodos, tem-se conseguido incorporar à análise e execução de projetos de túneis, fatores complexos como cargas dinâmicas, descontinuidades, heterogeneidades, comportamentos não lineares, entre outros. Sem dúvida, o método mais poderoso e mais utilizado, hoje, no cálculo numérico em geotecnia, é o método dos elementos finitos (MEF).

Para obter-se êxito na utilização dos métodos numéricos, são necessários cinco passos básicos:

- (a) formulação teórica com leis constitutivas realísticas;
- (b) desenvolvimento de linguagem computacional;
- (c) verificação de dados laboratoriais e/ou casos históricos, incluindo previsões antecipadas;
- (d) análise de características numéricas como convergência, precisão, estabilidade e consistência; e
- (e) aplicação em projetos.

Programas Observacionais

Apresentam objetivos variados durante a construção de túneis: avaliação da estabilidade, extrapolação do comportamento observado para seções ainda não escavadas, registro do comportamento do túnel em função das condições do maciço e processos construtivos etc. (O'Rourke, 1984). Um programa observacional para construção de

túneis pode ser dividido em duas partes: primárias (feitas diretamente no campo sem o auxílio de equipamentos muito precisos ou sofisticados) e instrumentadas (fornecem dados confiáveis para o estado-da-arte em que se encontra a construção de túneis).

O MODELO DE LADE

Caracteriza-se por representar aspectos diversos do comportamento dos solos, como a não linearidade, inelasticidade, dilatação, efeitos da tensão principal intermediária, da trajetória de tensões e amolecimento.

Lade & Duncan (1975) propuseram a primeira versão do modelo a partir de resultados obtidos em ensaios triaxiais convencionais e de triaxiais cúbicos realizados com as areias de Monterey. Nesta primeira versão, considerava-se apenas a influência da tensão desviadora e uma superfície única de plastificação. A calibração do modelo era feita usando-se os resultados de ensaios triaxiais convencionais.

Lade (1977) aperfeiçoou o modelo anterior introduzindo uma outra superfície de plastificação para incluir o efeito de carregamentos proporcionais. Outros aspectos, tais como curvatura da envoltória de resistência e amolecimento do material também foram levados em consideração.

Continuando, Lade (1979) mostrou que este mesmo modelo, com pequenas adaptações, é capaz de representar o comportamento de argilas normalmente adensadas. Por isso, foram introduzidas modificações na abordagem da compressibilidade do solo frente a carregamentos hidrostáticos e a existência de uma única superfície de ruptura. No caso de areias, as superfícies são múltiplas em função da compactação inicial do material. Neste trabalho, será utilizada a segunda versão do modelo (Lade, 1977).

Baseia-se numa formulação elasto-plástica, onde as deformações elásticas são calculadas através da lei de Hooke e as deformações plásticas através da teoria da plasticidade. Considera-se a existência de duas superfícies de plastificação. Pode-se dizer, simplificadaamente, que uma delas é encarregada de representar o efeito da variação da tensão desviadora e a outra o efeito de carregamentos proporcionais. Além disso, o modelo adota uma envoltória de resistência curva (Figura 1).

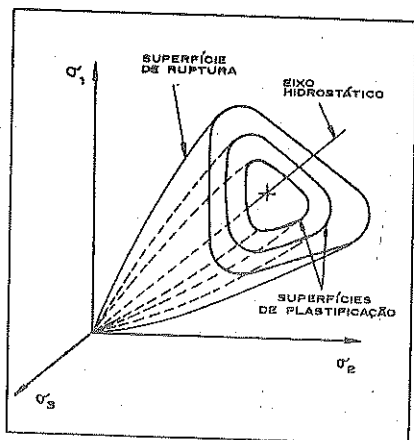


Figura 1: Localização das superfícies de plastificação (Lade, 1979).

Para efeito de modelagem do comportamento do solo, o incremento total de deformações é subdividido em três parcelas (como se vê na Figura 2):

- (a) Deformação Elástica: é calculada através da lei de Hooke;
- (b) Deformação Plástica Colapsível: é calculada através de uma lei de fluxo associada;
- (c) Deformação Plástica Expansiva: é calculada através de uma lei de fluxo não associada, sendo controladora da ruptura do material.

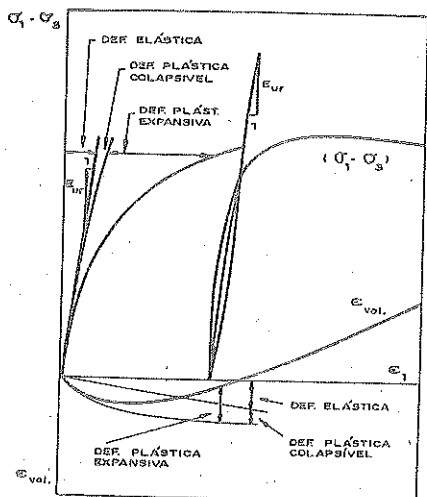


Figura 2: Componentes de deformação num ensaio de compressão triaxial (Lade, 1979).

Em resumo, o modelo de Lade necessita de quinze parâmetros para caracterizar o comportamento do solo, sendo três deles referentes à parcela elástica das deformações, dois à parcela plástica colapsível e o restante à parcela plástica expansiva. Estes parâmetros são obtidos a partir de um ensaio de compressão isotrópica (HC) e de no mínimo dois ensaios convencionais de compressão triaxial (CTC) que incluam um ciclo de descarregamento-recarregamento.

RESULTADOS OBTIDOS

O caso histórico utilizado para estudos neste trabalho, foi o trecho escavado sob a Av. 9 de Julho de um túnel componente da rede de saneamento básico da cidade de São Paulo.

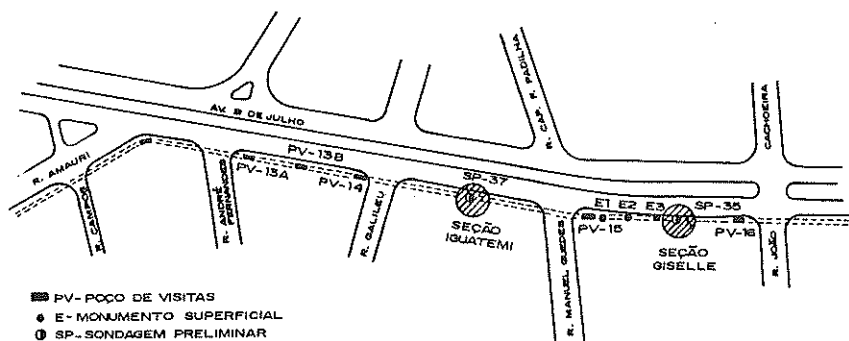


Figura 3: Planta do alinhamento do túnel (Barbosa, 1983).

Este túnel, pertencente à SABESP, foi escavado em 1979 com a técnica de Mini-Túnel. A instrumentação tinha como objetivo avaliar a eficiência do método construtivo adotado, no controle das deformações superficiais, visto que o túnel era de pequena profundidade (em torno de 4,0 m) e localizado sob uma área intensamente povoada (Barbosa, 1983). Escolheu-se para a análise a Seção Giselle, devido ao grande número de instrumentos aí instalados (Figura 3).

Para a aplicação do programa automático, a modelagem deste solo deveria ser feita com auxílio de dois ensaios de compressão triaxial e um de compressão isotrópica. Como não é objetivo deste trabalho a determinação destes parâmetros em laboratório, optou-se por estudar

casos históricos onde aparecessem materiais com características semelhantes a este solo residual da cidade de São Paulo, e do revestimento utilizado. Estes parâmetros encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros do solo residual e revestimento correspondentes ao modelo elasto-plástico de Lade.

Parâmetros			Solo Residual	Revestimento
Elástico		K_{ur}	1482	172.500
		n	0,97	0,0
		ν	0,25	0,17
Plásticos	Colapsível	p	0,00352	
		c	1000	
Expansiva	ruptura	η_1	283,52	
		m	0,883	
	potencial plástico	s_1	1,74	
		s_2	-0,54	
		t_1	-342,23	
		t_2	76,42	
	endurecimento	ρ	0,071	
		l	2,004	
		α	8,84	
		β	-0,82	

Com o intuito de analisar os deslocamentos ocorridos na superfície do terreno, transversalmente à escavação do túnel, adotou-se a malha de elementos finitos que está representada na Figura 4. Com os parâmetros contidos na Tabela 1, foram feitos cálculos utilizando os modelos elástico e elasto-plástico. Com os métodos analíticos escolhidos, em função de suas equações resultantes após análise de casos históricos semelhantes, e com as curvas de instrumentação adaptadas, chega-se ao gráfico da Figura 5, de distribuição de recalques superficiais.

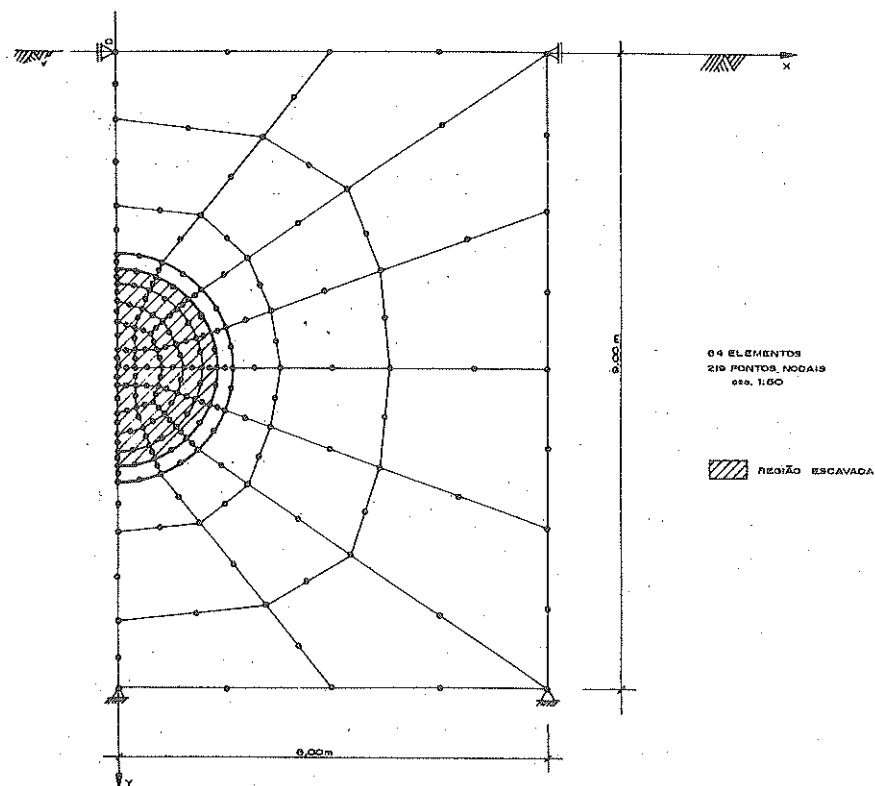


Figura 4: Malha de elementos finitos utilizada para a análise transversal da escavação (De Angelis Neto, 1994).

Na análise elasto-plástica realizada, verifica-se pela Figura 5 que o valor do recalque máximo assim calculado corresponde ao valor obtido pela instrumentação de campo, ao passo que os resultados da análise elástica são um tanto conservadores, mantendo-se um pouco acima ao da outra análise. A diferença de resultados entre estes modelos é decorrente de variações na lei tensão-deformação, muito simplista no modelo elástico e mais realista no elasto-plástico.

Percebe-se assim que, embora os resultados dos cálculos numéricos tenham sido praticamente idênticos aos resultados de instrumentação de campo (a menos do modelo elástico, que foi mais conservador), com relação aos recalques máximos sobre o eixo do túnel, o mesmo não ocorreu com relação à forma de distribuição destes recalques. As

difficultades encontradas para modelar o subsolo homogêneo, o número relativamente grande de parâmetros envolvidos, aliado às limitações impostas pelo equipamento utilizado, tenham levado a estes resultados.

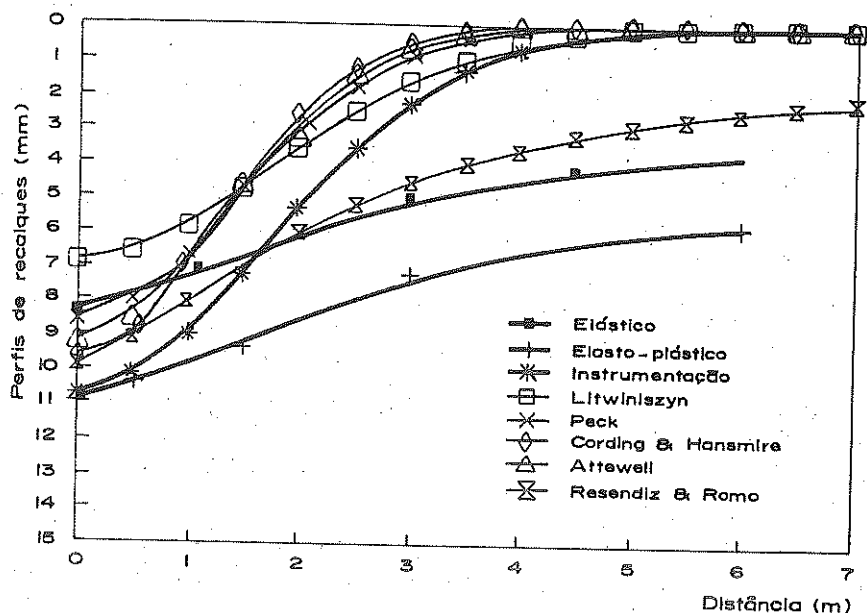


Figura 5: Comparação entre os recalques superficiais obtidos através de métodos numéricos, analíticos e instrumentação de campo (De Angelis Neto, 1994)

Ainda com relação à análise transversal e utilizando-se a mesma malha da Figura 4, fez-se um estudo comparativo entre os deslocamentos laterais ao final da construção, obtidos através de instrumentação de campo realizada por inclinômetro situado a 1,5 m à direita do eixo do túnel, e o programa automático aqui desenvolvido. Os resultados, utilizando-se os modelos elástico e elasto-plástico, são mostrados na Figura 6. Percebe-se que, para uma profundidade de 4,0 a 6,0 m, as curvas de deslocamentos laterais obtidas através de simulação numérica, apresentam uma redução brusca nos valores dos deslocamentos laterais, justamente no trecho em que está situado o túnel. Isto decorre do fato do aumento da resistência daquela camada devido à presença do túnel, que apresenta rigidez bastante elevada.

Desta forma, percebe-se claramente a influência da rigidez do revestimento no maciço próximo.

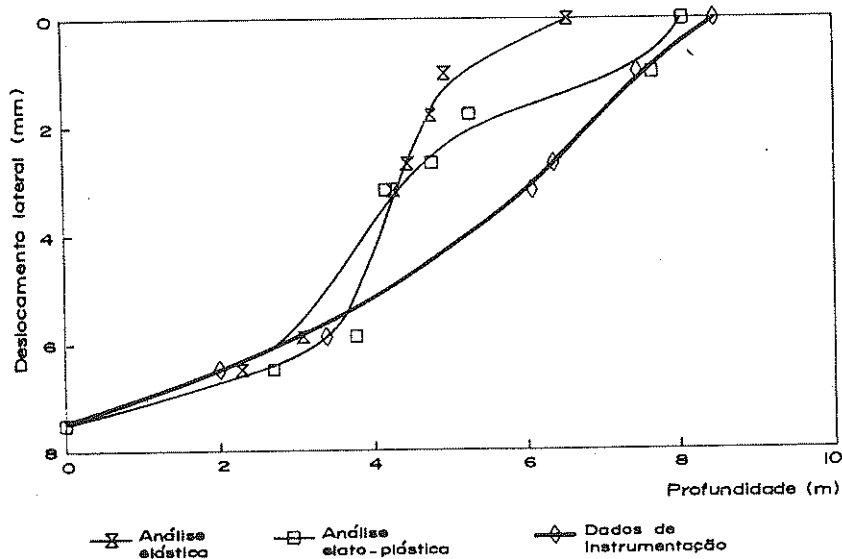


Figura 6: Comparação entre os dados de instrumentação e os resultados numéricos para os deslocamentos laterais (De Angelis Neto, 1994).

Para a verificação do comportamento longitudinal do maciço frente à solicitação causada pela escavação do túnel, utilizou-se a malha indicada na Figura 7. Como não se dispõe de muitos dados de instrumentação de campo para a seção longitudinal, a menos do recalque máximo sobre o eixo do túnel, a mesma será simulada através do modelo numérico elasto-plástico de Lade.

Para efeitos de cálculos, consideremos uma seção genérica distante 8,0 m da fronteira lateral esquerda da malha e a escavação simulada através de uma etapa com colocação de revestimento até esta seção. O solo e o revestimento serão representados pelos parâmetros contidos na Tabela 1. Os resultados assim obtidos estão representados na Figura 8.

Como era de se esperar, os maiores deslocamentos verticais ocorrem sobre o eixo do túnel, comprovando ser esta região a mais crítica durante a execução deste tipo de obra.

Entre o deslocamento vertical máximo e o deslocamento vertical ocorrido a 14,0 m do eixo do túnel ($Y/D = 4$), nota-se que a diferença entre ambos é pequena, aproximadamente 12,0 mm. Esta diferença torna-se ainda menor quando considerada em termos de recalques diferenciais, que poderiam ocorrer em estruturas situadas na superfície e/ou interior do maciço.

Com a escavação avançando 8,0 m no interior do maciço, percebe-se que o recalque máximo verificado sobre o eixo do túnel é de 11,8 mm, bastante próximo ao valor fornecido pela instrumentação de campo (10,7 mm). Nota-se ainda, pela Figura 8, que os valores dos recalques superficiais tendem a se tornar constantes, quando a frente de escavação avança pelo maciço. Isso demonstra um novo estado de equilíbrio entre os esforços atuantes no maciço após a perturbação causada pela escavação do túnel. Por outro lado, quando a escavação atinge a região da seção S, percebe-se que esta seção já sofreu deslocamentos devido a perturbações já citadas.

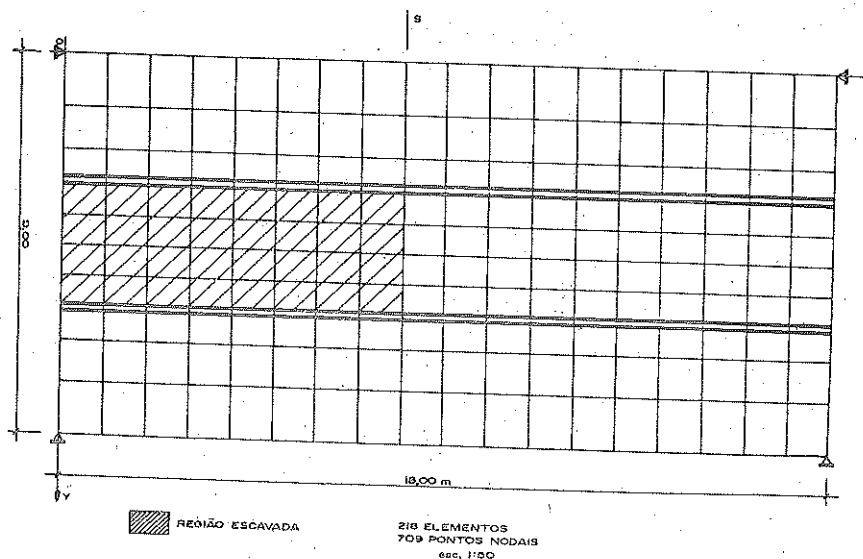


Figura 7: Malha de elementos finitos utilizada para a análise longitudinal da escavação (De Angelis Neto, 1994).

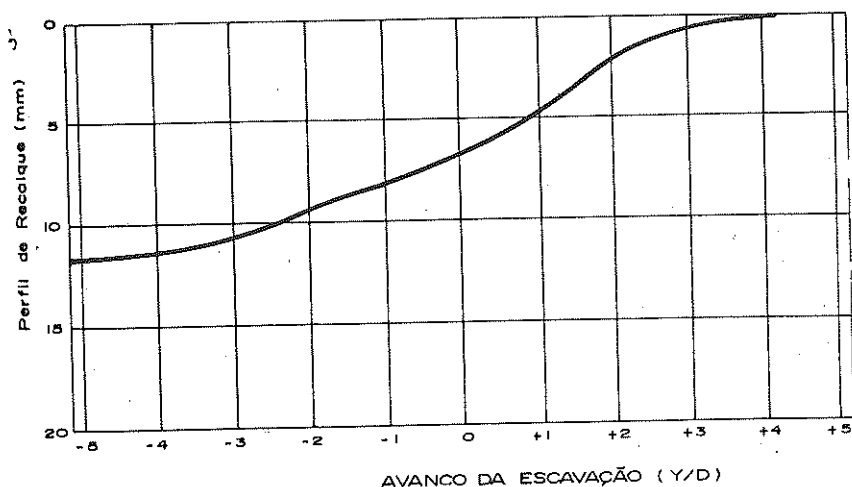


Figura 8: Resultados obtidos para a seção longitudinal do túnel (De Angelis Neto, 1994).

A mudança drástica de rigidez no contato entre o solo e o revestimento do túnel, assim como a diferença de dimensões entre os elementos que representam o revestimento e o solo, poderiam causar problemas indesejáveis, que não foram verificados nesta análise, devido a sua não ocorrência.

Para a verificação das superfícies de plastificação, para as análises transversal e longitudinal, utilizaram-se as malhas indicadas em seções anteriores (Figuras 4 e 7). Para a obtenção destas superfícies, consideraram-se os pontos das malhas onde ocorriam a plastificação, e no caso da análise longitudinal, além disso, consideraram-se pontos com as mesmas potencialidades de ruptura. As superfícies de plastificação encontram-se nas Figuras 9 e 10.

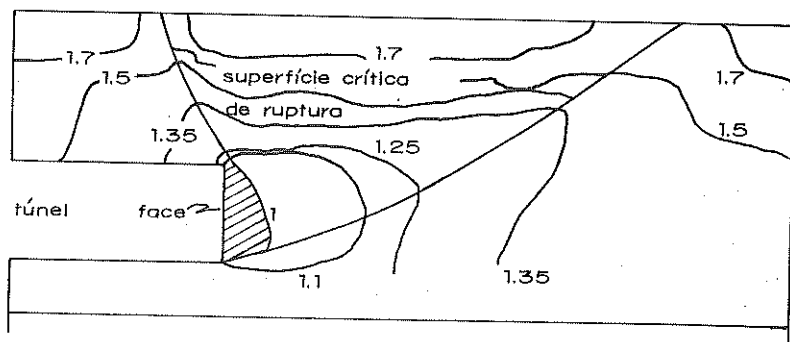


Figura 9: Zona plastificada na análise transversal da escavação.

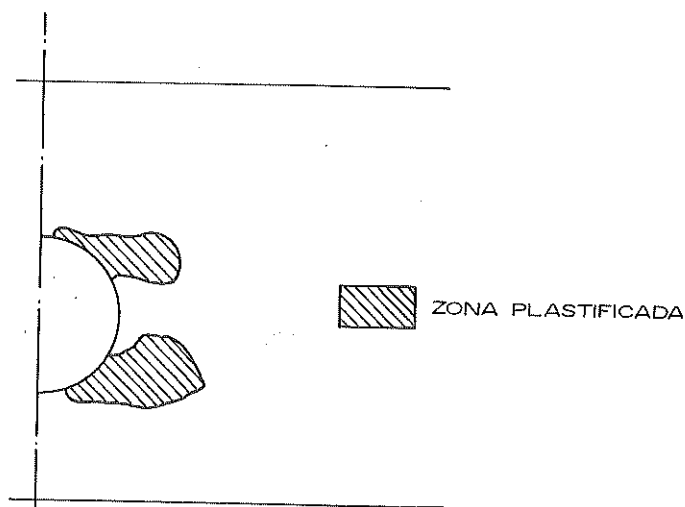


Figura 10: Zona plastificada na análise longitudinal.

CONCLUSÃO

O modelo aqui utilizado revelou ser capaz de reproduzir, com precisão satisfatória, os deslocamentos observados no campo. Para o método de análise empregado, foi adotado um enfoque integrado, envolvendo dados de campo, simulação numérica e resultados analíticos.

Este método mostrou-se de grande valor para melhor compreensão do comportamento de túneis rasos em solo.

O estudo do comportamento de escavações de túneis em solo, torna-se complexo devido à multiplicidade de variáveis envolvidas na interação entre o solo e a estrutura de suporte. Por este motivo, o método dos elementos finitos, que apresenta a capacidade de permitir uma simulação realística do complexo comportamento da escavação de túneis em solo, foi escolhido como método de análise.

Seria preciso, para que o modelo de Lade representasse realisticamente as camadas de solo atravessadas pela escavação do túnel, que se fizessem os ensaios de laboratório necessários para a determinação dos parâmetros envolvidos nos cálculos. Assim, a aproximação dos parâmetros reais do solo analisado por outros pesquisados, pode afetar os resultados obtidos.

O elemento isoparamétrico de oito nós permite boa representação de contornos irregulares (caso de túneis circulares). Verificou-se isso no estudo da localização das fronteiras finitas, onde se observou claramente que os valores dos deslocamentos no contorno da superfície escavada convergiam rapidamente, quando a fronteira da malha se situava a uma distância aproximada de seis vezes o raio.

BIBLIOGRAFIA

- ADACHI, T.; TAMURA, T.; SHINKAWA, M. Analytical and experimental study on tunnel support system. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUMERICAL METHODS IN GEOMECHANICS, 4, 1982, Edmonton. Anais...Edmonton: ASCE, 1982. p. 513-522.
- BARBOSA, M.C. *Recalques superficiais gerados pela escavação de túneis em solo*. Rio de Janeiro: PUC, 1983. 163p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Pontifícia Universidade Católica, 1983
- DE ANGELIS NETO, G. *Análise elasto-plástica de túneis em solo através do método dos elementos finitos*. São Carlos: USP, 1994. 104 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1994.
- KOCHEN, R. *Contribuição ao dimensionamento do pré-revestimento de túneis rasos em solos*. São Paulo: USP, 1989. 447p. Tese (Doutorado em Estruturas e Fundações) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1989.
- LADE, P.V. Elasto-plastic stress-strain theory for cohesionless soil with curved yield surfaces. *Intern. J. Sol. Struc.*, 13: 1019-1035, 1977.

- LADE, P.V. Stress-strain theory for normally consolidated clay. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUMERICAL METHODS IN GEOMECHA - NICS,3.Aachen,1979. *Anais...Aache*: ASCE, 1979. p. 1325-1337.
- LADE, P.V. & DUNCAN, J.M. Elasto-plastic stress-strain theory for cohesionless soil. *J. Soil Mech. Found. Div.-ASCE*, 101(10): 1037-1053, 1975.
- O'ROURKE, T.D. *Guidelines for Tunnel Lining Design*. New York: Geotechnical Engineering Division, 1984.

ESTUDO DA VARIABILIDADE PLUVIOMÉTRICA DO ESTADO DO PARANÁ

Jonas T. Nery^{*}, Eraldo S. Silva⁺ e Maria de Lourdes O. F. Martins^{*}

RESUMO. O objetivo deste trabalho foi estudar a variabilidade da precipitação (total mensal) no Paraná, utilizando-se para tanto de parâmetros estatísticos tais como média, desvio padrão, assimetria, curtose, correlação linear e anomalias. Os dados foram cedidos pelo Departamento Nacional de Água e Energia Elétrica (DNAEE), distrito do Paraná, resultando num total de 25 postos pluviométricos, para o período de 1948 a 1992.

Palavras-chave: precipitação, variabilidade, anomalia.

PLUVIOMETRIC VARIABILITY IN THE STATE OF PARANÁ

ABSTRACT. The aim of the present paper was to study the total monthly rain fall variability in the State of Paraná, using the following statistical parameters: mean, standard deviation, skewness, kurtosis, linear correlation and anomaly. The data, comprising the years 1948 to 1992, were collected at 25 station by Departamento Nacional de Água e Energia Elétrica (DNAEE), district of Parana.

Key words: rain fall, variability, anomaly.

INTRODUÇÃO

A região sul do Brasil tem uma economia dependente da agricultura e o desenvolvimento desta se dá, principalmente no período de verão. É bem conhecido que existe um forte vínculo entre esta produção agrícola e

^{*} Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Campus Universitário, 87020-900, Maringá-Paraná, Brasil.

⁺ Departamento de Estatística, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Campus Universitário, 87020-900, Maringá-Paraná, Brasil.

Data de recebimento: 05/08/94.

Data de aceite: 17/11/94.

as condições do tempo que ocorrem durante o ciclo de determinada produção agrícola. Também são conhecidos os efeitos altamente negativos provocados pela anomalia das precipitações que ocorrem nas regiões produtoras de alimentos. Estes efeitos são traduzidos, muitas vezes, na perda quase total da produção de determinada região provocando déficit de alimentos.

Alguns casos de anomalias de precipitação no sul do Brasil estão ligados a fenômenos externos específicos, portanto é muito importante o estudo da circulação atmosférica, nestes casos, para melhor entender os processos que interatuam nesta região. Segundo diversos estudos de Kousky *et al.* (1984), as anomalias de precipitação no Brasil estão associadas ao fenômeno Oscilação Sul - El Niño (ENOS).

As frentes frias são as causas principais das precipitações no sul do Brasil, Hoffmann (1975). A travessia destas frentes frias em direção ao norte se acelera por efeito das cordilheiras dos Andes. Junto com o avanço das frentes se produzem processos nos níveis altos da atmosfera tais como ciclones, que são responsáveis pelas ações frontais principalmente sobre o tipo de nebulosidade e precipitação. Na primavera e verão desenvolvem-se, dentro da massa de ar quente, linhas de instabilidade que são faixas de nebulosidade convectiva, de grande alcance vertical que produzem tormentas elétricas, Quinteros (1987).

A precipitação é um elemento muito complexo, por sua variabilidade temporal e espacial de origem natural ou antropogênica. No Paraná, pode-se verificar claramente tal complexidade devido a diversos efeitos de macro e mesoescala, além de uma costa marítima significativa.

O regime de precipitação da região de interesse tem sido pouco estudado, ainda assim existem alguns trabalhos com precipitações médias feitos por Hoffmann (1975) e por Nimer (1979).

O presente trabalho visa estudar a variabilidade da precipitação total mensal do Paraná, utilizando um conjunto de 25 estações no período de 1948 a 1992, conforme tabela I e Figura 1.

O estudo desta variabilidade utilizará a estatística descritiva básica, tais como média, mediana, desvio padrão, coeficiente de variação, assimetria, curtose e anomalia, para detectar e buscar explicar as possíveis variabilidades dentro de cada série e de cada série com outras.

METODOLOGIA E DADOS UTILIZADOS

Os dados utilizados para a realização deste trabalho foram cedidos pelo DNAEE - PR. Do conjunto de dados adquiridos foram selecionados 25 estações, procurando uma melhor distribuição espacial e temporal. Na Tabela 1 está descriminado o conjunto que foi utilizado para este estudo:

Tabela 1: Tabela das estações utilizadas com suas respectivas latitudes/longitudes, altitudes e períodos correspondentes a cada uma delas.

ESTADO DO PARANÁ				
	Nome	Latid. / Long.Graus	Altitude (m)	Períodos
PR1	Jataizinho	23:15; 50:59	340	1938-92
PR2	Quitandinha	25:57; 49:23	810	1941-92
PR3	S. Mateus do Sul	23:52; 50:23	760	1939-92
PR4	Mallet	25:56; 50:41	750	1948-92
PR5	Antonina	25:14; 48:45	80	1947-92
PR6	U. Vitória	26:14; 51:04	736	1940-91
PR7	Jangada	26:22; 51:15	800	1946-92
PR8	S. Mariana	23:06; 50:27	340	1946-92
PR9	Andirá	23:05; 50:17	375	1946-92
PR10	P. Grossa	25:15; 50:09	790	1946-92
PR11	Prudentópolis	25:12; 50:56	690	1938-92
PR12	Itaipu	24:30; 50:20	150	1941-92
PR13	Guafra	24:04; 54:15	218	1946-92
PR14	Adrianópolis	24:39; 49:00	180	1939-92
PR15	Cerro Azul	24:45; 49:20	400	1947-92
PR16	Praia Grande	25:10; 48:53	750	1940-92
PR17	Morretes	25:28; 48:50	8	1947-92
PR18	Véu de Noiva	25:26; 48:57	680	1941-91
PR19	Foz do Iguaçu	25:41; 54:26	152	1948-92
PR20	Parque Nacional (Foz)	25:37; 54:29	100	1942-92
PR21	Campo Novo (Q. Iguaçu)	25:28; 52:54	550	1948-92
PR22	Guarapuava	25:38; 51:58	740	1948-92
PR23	Curitiba	25:26; 49:16	929	1922-92
PR24	S. Bento	25:56; 49:47	750	1939-92
PR25	Rio Negro	26:06; 49:48	770	1948-92

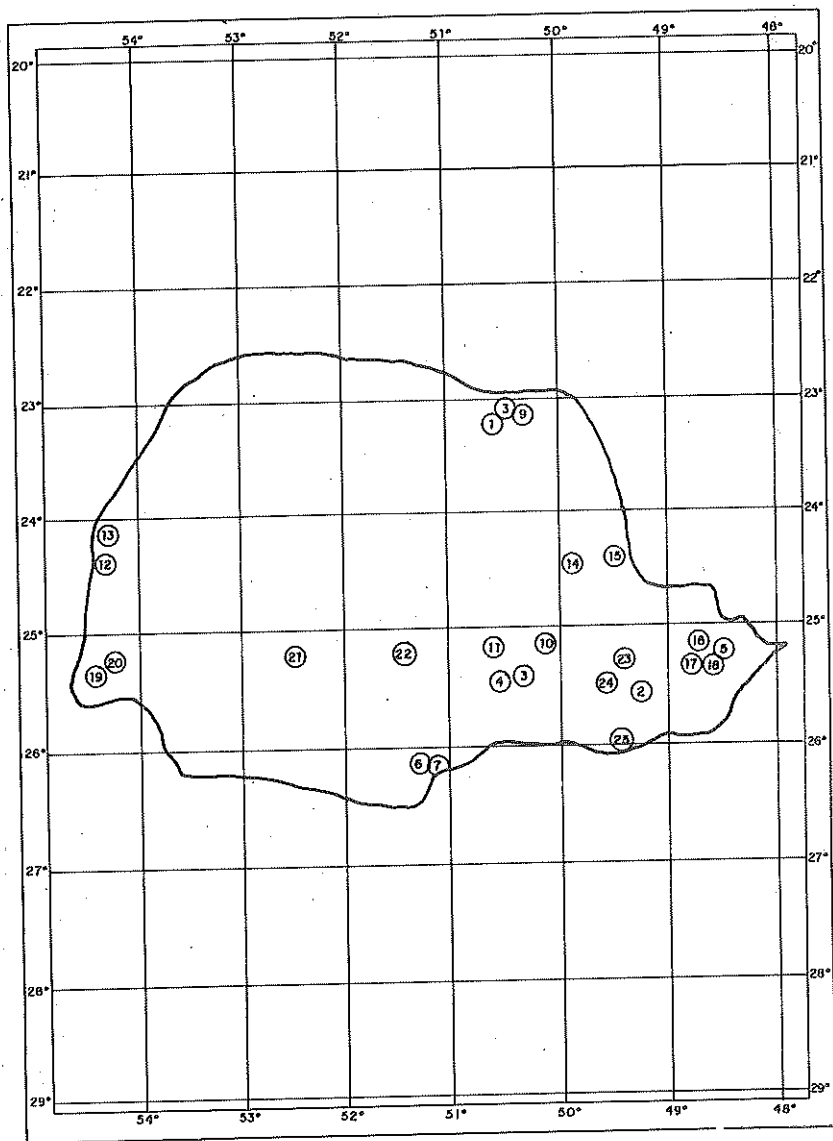


Figura 1: Distribuição espacial das estações do Paraná, com dados de precipitação no período de 1948 a 1992.

Preenchimento de Séries Incompletas

Durante muitos anos, os Serviços Meteorológicos utilizaram o método de traçar diariamente os mapas de isoietas e, no caso de dados faltantes, se "fabricava" a informação, geralmente por interpolação. Este método severamente julgado por muitos, era praticamente o único, por não dispor de computadores, nesta época.

É importante destacar que antes de eleger a metodologia de preenchimento é imprescindível levar em conta a distribuição espacial e temporal da análise. Isto é fundamental, principalmente com a variável precipitação que pode ser descontínua no espaço e no tempo. Existem três opções para este tipo de estudo: 1) estimar valores pontuais; 2) estimar momentos de primeira e segunda ordem (médias, variância e covariância) e 3) utilizar modelos matemáticos (modelo auto-regressivo, por exemplo).

Neste estudo, para algumas estações estimaram-se os valores pontuais utilizando várias estações consideradas piloto. Principalmente próximo do litoral, onde existem mais estações, foi possível a utilização de várias estações piloto, o que deu maior segurança ao completar a série.

Para a realização deste trabalho foi utilizado o programa PRODH, desenvolvido pelo DCRH/CAEEB. Este programa está baseado em processos interativos de ajustes a uma curva de dupla massa, Brunet *et al.* (1971) obtida por médias de valores acumulados ou opcionalmente, por mínimos quadrados. Os ajustes são realizados de acordo com parâmetros de calibração e correlação.

A análise é dirigida a uma única estação para cada processamento e a crítica é efetuada indicando dados duvidosos, corrigindo os respectivos valores de acordo com o critério da análise.

Descrição dos dados de entrada

Este programa foi dimensionado para 40 anos de observações podendo operar para um período de tempo maior desde que sejam processadas alterações sobre o comprimento dos vetores e matrizes envolvidas nos cálculos.

São usadas um mínimo de três e um máximo de seis estações, incluindo a estação com problema, denominada de "X" por convenção. Por ordem de importância, considerando o maior valor do coeficiente de

correlação registrado em função dos dados de "X" se convencionaram-se as estações de apoio Y, Z, X₁, X₂ e X₃, tal que:

$$R_{XY} > R_{XZ} > (R_{XX1}, R_{XX2}, R_{XX3}) \quad (1)$$

Sendo R o coeficiente de correlação, seguido das letras que identificam as estações para as quais este parâmetro é determinado. Não é necessário ordenar os coeficientes R_{XX1}, R_{XX2}, R_{XX3}.

O PRODH, inicialmente faz uma crítica das observações pluviométricas registradas em "X". A homogeneização dos dados de Y é possível, desde que um valor adequado seja atribuído aos parâmetros de controle na análise simultânea (LTRO). Neste caso, a crítica sobre Y envolve os valores de X já consistido e eventualmente corrigidos, denominados XN.

Esta alternativa possibilita maior rapidez na execução deste trabalho e determina a análise sobre duas estações através de uma primeira corrida do programa.

As equações e procedimento que serão descritos a seguir na análise são basicamente as mesmas da homogeneização do Y, considerando somente os vetores Y e XN. Assim a desigualdade (1) transforma-se em:

$$R_{YXN} > R_{YZ} > (R_{YX1}, R_{YX2}, R_{YX3})$$

O período de observação deve ser absolutamente coincidente para os dados de todas as estações e sempre são lidos todos os anos, independente da "crítica" que se faça a estes dados.

Homogeneização das Séries

Em todas análises de dados hidrológicos e meteorológicos é importante que os "records" sejam homogêneos ou seja, comparáveis dentro de um período de observações. Esta análise, que opera com valores acumulados tem por finalidade determinar a consistência das observações coletadas durante um longo período de tempo. Permite, além disto, ajustar os valores mais antigos com os valores posteriores que sofreram alterações devido, por exemplo, à mudança da estação de local.

A homogeneização das séries escolhidas para este trabalho tem por objetivo exercer um controle sobre as mesmas e, também, uma tipificação, classificando regimes dentro da área de estudo. A teoria da curva de dupla acumulação (Heras, 1976) foi utilizada, além de análise de regressão, para homogeneização destas séries.

Análise Estatística

A variação da precipitação de um ano para outro é, indubitavelmente, um valor importante. Esta variabilidade pode ser medida através de vários parâmetros estatísticos, como desvio padrão, desvio médio, desvio de quartis etc.

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} \quad (\text{Desvio Padrão})$$

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \quad (\text{Desvio Médio})$$

$$Q = \frac{Q_3 - Q_1}{2} \quad (\text{Desvio do Quartis})$$

Estes parâmetros, no entanto, não permitem uma comparação adequada de um lugar a outro, porque são valores absolutos. Entretanto, existem outros parâmetros que proporcionam medidas relativas de variabilidade, tais como:

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{X}} \quad (\text{Coeficiente de Variação})$$

$$Vr = \frac{\varepsilon}{\bar{X}} \quad (\text{Variabilidade Relativa})$$

Além destes parâmetros utilizou-se outros que são assimetria, correlação linear, curtose, que também medem estas variabilidades.

$$COR = \frac{COV(X, Y)}{\sigma_x^2 \sigma_y^2} \quad (\text{Correlação Linear})$$

$$ASI = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^3}{N S^3} \quad (\text{Assimetria})$$

onde:

$$S^3 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N}$$

$$K = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^4}{NS^4} \quad (\text{Curtose})$$

Se $ASI=0$ e $K=3$ implica distribuição normal da série.

A análise de correlação compreende a análise dos dados amostrais para saber-se como duas ou mais variáveis estão relacionadas uma com a outra numa população. Esta análise resume o grau de relacionamento entre duas variáveis. Tem por finalidade explorar determinadas variáveis ou séries potencialmente importantes.

O coeficiente de assimetria procura quantificar a simetria dos dados, a partir do ponto de maior frequência na distribuição dos dados. Tomando um promédio como referência, se a massa de concentração dos dados estiver em torno deste promédio, dizemos que a assimetria é nula (distribuição normal).

O coeficiente de curtose determina a concentração dos dados em comparação com a curva padrão, em forma de sino, denominada curva normal. A comparação é feita em termos do espaçamento da dispersão. Assim, uma dispersão mais achatada do que a normal é dita ser platicúrtica (em forma de plataforma), enquanto a dispersão, mais pontiaguda a normal, recebe o nome de leptocúrtica.

Índice de Anomalia da Precipitação

Este cálculo foi feito objetivando ressaltar os sinais positivos e negativos, significativamente importantes. Para tanto, utilizou-se a média de cada mês do período citado neste trabalho. Com esta média calculou-se a diferença da precipitação total mensal de cada mês $(X - \bar{X})$. Para determinar quais os sinais significativos calculou-se o desvio padrão e, graficamente, ver Figura 5 e 6 traçou-se 1σ , 2σ e 3σ , junto com a anomalia calculada.

Todos os valores que se afastaram do valor normal (acima de σ , 2σ ou 3σ) foram considerados com sinais importantes, merecendo uma explicação física, devido a essa flutuabilidade.

Estudo da Tendência

Uma série temporal é um conjunto cronológico (ordenado no tempo) de observações. A análise de tais dados tem por objetivo determinar se eles apresentam algum padrão não aleatório. Por vezes, o que se deseja é, realmente, localizar esses padrões não aleatórios, que podem então ser usados para predições quanto ao futuro (Stevenson, 1986).

O termo "tendência" descreve um movimento suave, a longo prazo dos dados, para cima ou para baixo. Há duas finalidades básicas ao isolar a tendência numa série temporal. Uma é identificar a tendência e usá-la em previsões, por exemplo. A outra é removê-la, de modo a permitir o estudo das outras componentes da série.

Para estudar as tendências de cada série total mensal, foi utilizado o teste de Mann-Kendall e realizado o estudo de regressão. Estes estudos mostraram tendências nas séries ainda assim, não significativas.

DISCUSSÃO

Com os dados utilizados, foram efetuados diversos estudos levando em consideração as séries mensais (total de cada mês), as séries totais de cada ano e os totais de inverno (6 meses) e verão (6 meses). O verão e o inverno de cada estação foi dividido em 6 meses cada, levando-se em consideração as análises feitas pelo CPTEC, INPE (Climanálise, 1992). Nesta publicação aparece bem caracterizado o verão começando em outubro e terminando em março. Tal fato se deve principalmente à intensificação da ZCAS (Zona de Convergência de Atlântico Sul) sobre o Brasil, associado a uma oscilação mais ao Sul da ZCIT (Zona de Convergência Intertropical), provocando uma maior liberação de calor sensível e calor latente sobre o norte brasileiro que, efetivamente, provoca um arrefecimento dos sistemas polares, resultando numa variabilidade bem caracterizada do verão em nosso hemisfério.

A partir da definição do verão (outubro/março) dividiu-se o inverno, também em seis meses (abril/setembro).

Os estudos das variabilidades de cada estação prosseguiram, dividindo-se as séries em verão de três meses (janeiro a março) e inverno (junho a agosto).

Também se estudou a variabilidade de cada ano, de cada estação, com os respectivos anos, das outras estações.

Classificação da Precipitação no Paraná

Este estudo se realizou utilizando o valor médio e o desvio padrão para cada mês e para cada estação. A Figura 2 mostra a estrutura da

precipitação com suas respectivas dispersões (desvio padrão). Nota-se claramente que o Estado do Paraná tem um regime de transição muito marcado entre o litoral paranaense e sua parte continental. Observa-se que as estações litorâneas têm uma estrutura marcante de verão mais chuvosos e invernos mais secos (Antonina, Véu de Noiva, Morretes), enquanto a parte central e oeste do Paraná apresentam uma estrutura de precipitações distribuídas ao longo do ano e com pouca amplitude. Ainda que com baixas precipitações, as estações de Ponta Grossa, Curitiba, Jataizinho e Mariana também apresentam uma estrutura de máximos no verão.

Estas estruturas estudadas pelo valor médio e desvio padrão possibilitou uma primeira tipificação da região em estudo: 1) uma região litorânea com uma estrutura semelhante a regiões tropicais; 2) outra região continental com precipitação semelhante ao regime de latitudes médias e 3) outra região de transição, dentro do estado, com pouca chuva, mas mantendo-se com os máximos no verão (região nordeste do estado).

O estudo dos quartis ($Q_3=75\%$ da precipitação total e $Q_1=25\%$ da precipitação total), bem como máximos e mínimos, ressalta Morretes, Mariana e Jataizinho, com a mesma estrutura descrita acima. Ao se retirar os máximos e mínimos (Q_3 e Q_1), manteve-se a estrutura de máximos no verão. Já Ponta Grossa, Guarapuava, União da Vitória, Parque Nacional do Iguaçu, mostraram máximos no inverno (julho, por exemplo). Ver Figura 3.

Estudo da Correlação Linear

Foram realizadas as correlações de todas as 25 estações, para o período de 1948-92. A Figura 4 mostra os gráficos para o total anual, total de inverno (6 meses, 3 meses) total de verão (6 meses, 3 meses), anos de ENOS (El Niño - Oscilação Sul) e todas as estações com os dados padronizados $((X - \bar{X}) / \sigma)$.

As correlações com precipitação total de inverno, seis e três meses, entre diferentes estações mostram oscilações de forma coerente dentro do Estado. Os coeficientes de correlação apresentados nos gráficos referem-se às 25 estações estudadas, neste trabalho. Nota-se que a coerência foi ainda maior para o inverno, período de três meses (poucos pontos com correlação abaixo de 0.40). Tanto o inverno de três como o de seis meses, apresentam correlações altamente significativas a 5% (WMO, 1962). Esta coerência explica uma maior homogeneidade ou seja, uma melhor distribuição da precipitação na região estudada.

No caso de verão (três e seis meses), nota-se uma maior dispersão das correlações. Na Figura 4 C e D observaram-se diversas correlações

que não são significativas a 5%. Esta incoerência pode-se explicar por ser o verão um período de maior atuação dos sistemas convectivos. Estes sistemas tornam o verão com uma variabilidade mais acentuada (chove mais numa estação que em outras, por exemplo). Observa-se que no verão de 3 meses, há uma dispersão ainda maior dos pontos comparado com o verão de 6 meses. Tal fato explica-se pela presença ainda mais forte nos meses de janeiro, fevereiro e março dos sistemas associados a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS).

As variações coerentes em totais anuais de chuva estão associadas com diversos tipos de sistemas precipitantes organizados que cruzam a região, tais como bandas de nuvens associadas a frentes frias (Tarifa, 1975), linhas de instabilidade (Scolar, 1983), complexos convectivos de meso escala (Silva Dias *et al.*, 1986; Scolar *et al.*, 1986) etc. Notam-se poucos pontos abaixo do nível de significância o que determina uma coerência anual nas precipitações anuais do Paraná, mesmo sendo este Estado cortado pelo Trópico de Capricórnio, ver Figura 4.

O estudo da variação interanual realizou-se tomando todos os anos de El Niño (ENOS) dentro do período de estudo (1948-92). Foram classificados como El Niño os anos de 1951, 1953, 1957, 1963, 1965, 1969, 1972, 1976, 1982, 1983, 1986 e 1987. Com estes anos gerou-se uma série de totais anuais de El Niños, para cada estação. A correlação entre estas séries apresenta uma dispersão muito grande entre os pontos e um grande número de pontos não significativos. Como primeiro estudo, pode-se observar que a variabilidade interanual, de acordo com a classificação do El Niño adotado (Rasmusson, 1982) não apresenta uma coerência para este Estado.

Por último, procurou-se padronizar as séries estudadas, objetivando evitar que estações com médias e desvios padrões altos sobreponham as demais. Estas estações padronizadas foram correlacionadas, gerando o Figura 4 E, que mostra uma alta coerência entre as mesmas. Assim, filtrando-se os efeitos regionais, nota-se que a precipitação do Paraná é altamente coerente, ao longo dos anos.

Índice de Anomalia

As Figuras 5 e 6 mostram os índices de anomalia para duas estações: Parque Nacional (Foz do Iguaçu) e Morretes. As setas indicam os anos de El Niño, com flutuações significativas para $+\sigma$, $+2\sigma$ e $+3\sigma$. Os anos de 82 e 83 são mais significativos na estação continental (P. Nacional), que em Morretes. Entretanto ressalta-se que em geral as anomalias são notoriamente

significativas em todos os anos de ENOS assim como, em outros anos como 1948/49, 1973/74, 1988/89 para o caso de Morretes.

As anomalias mostram outros sinais altamente significativos, ressaltando outras flutuações que não são explicadas pela variabilidade interanual. Estas flutuações provavelmente têm sua base na intensidade dos sistemas frontogênicos (quando ocorrem nos meses de inverno) e nos processos convectivos (quando ocorrem nos meses de verão).

Outras medidas de variabilidade (CV)

Foi calculado o coeficiente de variação dos dados entre as estações e dentro de cada estação ou seja, a variabilidade espacial e temporal, respectivamente.

Além disto, separaram-se as séries em El Niño e todos os outros dados (chamado resto), do período, onde não ocorreu esta flutuação interanual, El Niño e Anti El Niño.

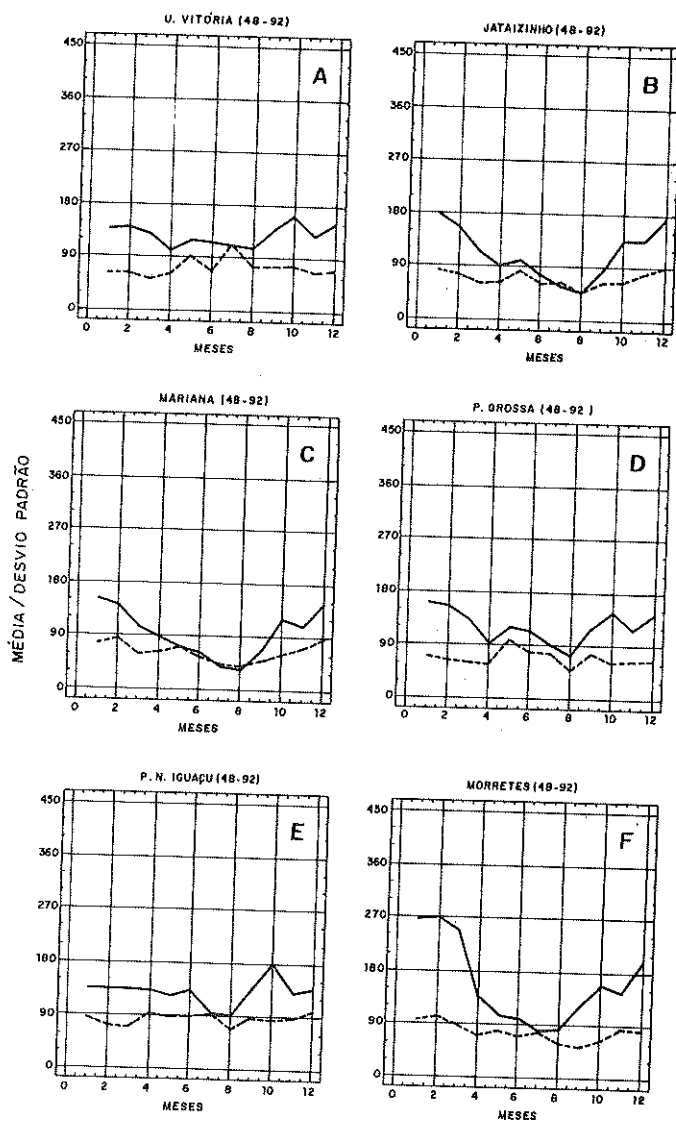
Deste estudo observa-se que existe uma variabilidade ao longo do tempo de 24,55%, mas esta variabilidade não é altamente significativa.

Para o caso de El Niño e "resto", as médias são consideradas diferentes ou seja, rejeitou-se a hipótese nula (H_0), assim como para o desvio padrão também foi rejeitada a hipótese nula. O mesmo não ocorreu em relação ao $\bar{C}_v(\text{Niño})$ e $\bar{C}_v(\text{Resto})$. Estes foram considerados iguais, o que mostra, numa primeira análise, que o fenômeno El Niño ocasiona, em geral, precipitações significativas mas não muito diferentes do período sem a ocorrência de El Niño e Anti El Niño.

Características da Forma e Achatamento das Curvas

Estas medidas foram tomadas para cada estação e para cada mês, no período escolhido para análise. Embora existindo variações entre as estações, nota-se que são todas positivas, não apresentando, portanto, nenhuma marca da singularidade.

Em relação à forma (curtose), todas as 25 estações têm a forma leptocúrtica ($K > 0$), embora apresentando algumas com valores muito próximos de mesocúrtica ($K = 0$).



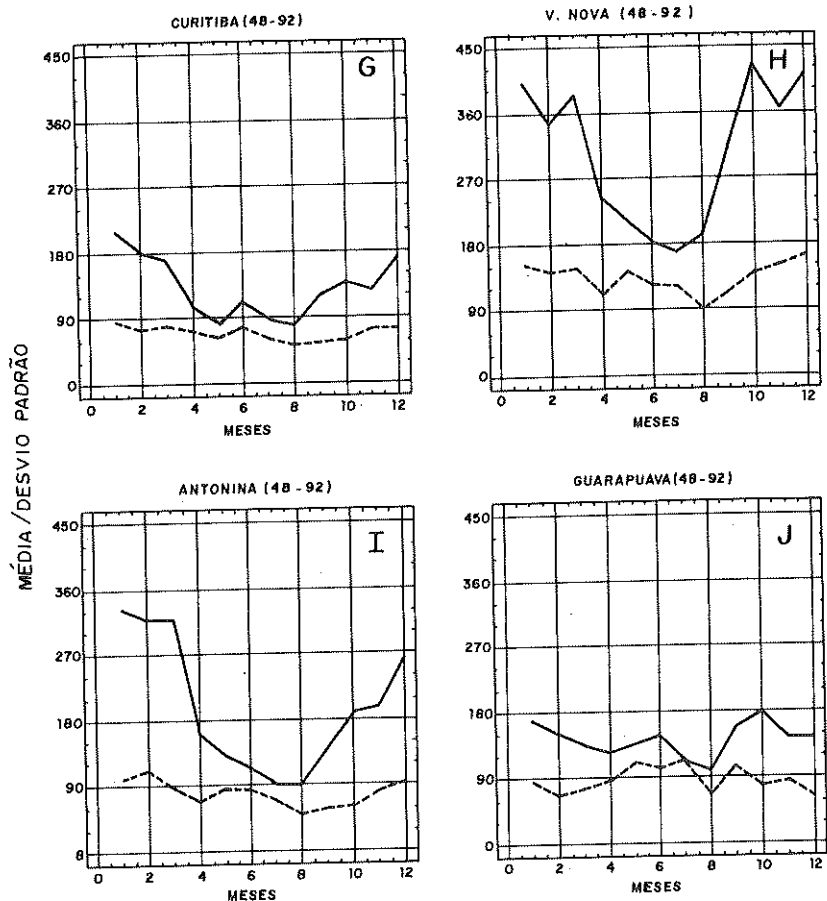
(---) Média para cada mês no período 48-92.

(—) Desvio padrão para cada mês, no mesmo período.

Figura 2: Estrutura da precipitação para diferentes estações do Paraná.

(Continua...)

(...Cont. Fig. 2))



(----) Média para cada mês no período 48-92.

(—) Desvio padrão para cada mês, no mesmo período.

Figura 2: Estrutura da precipitação para diferentes estações do Paraná.

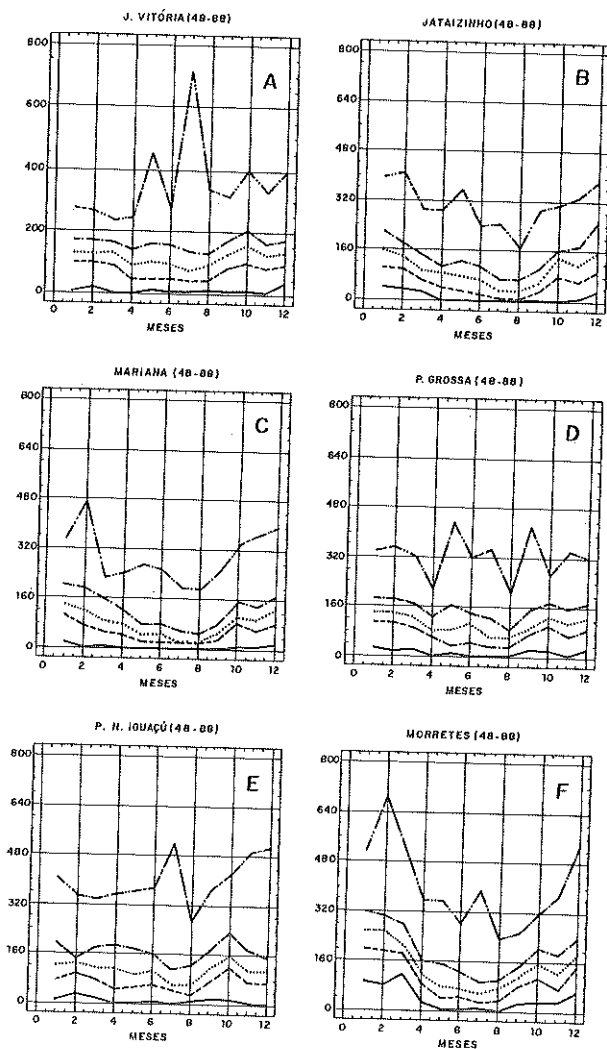


Figura 3: Estrutura da precipitação para diferentes estações do Paraná.

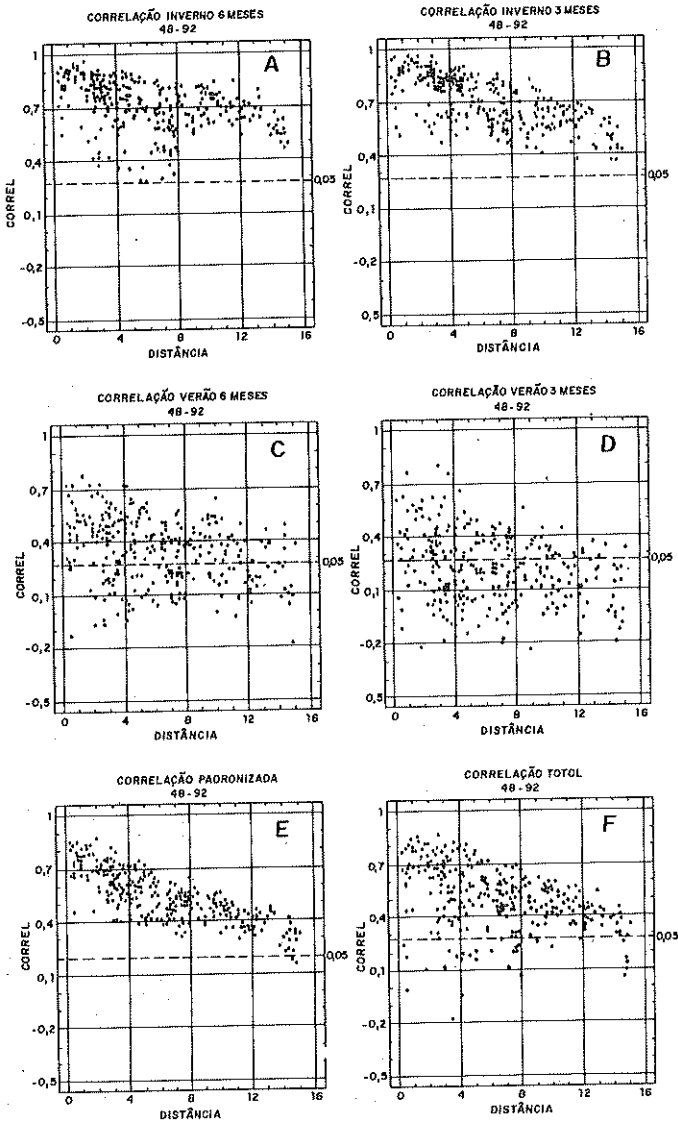


Figura 4: Gráficos de correlação linear para diferentes situações.

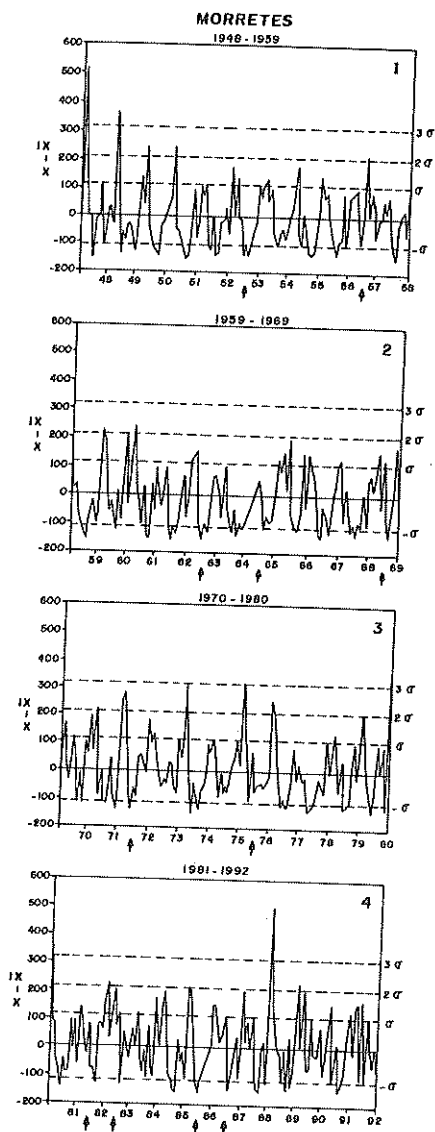


Figura 5: Índice de anomalia ($X - \bar{X}$), para as precipitações totais de Morretes. As setas indicam episódios de flutuações interanuais.

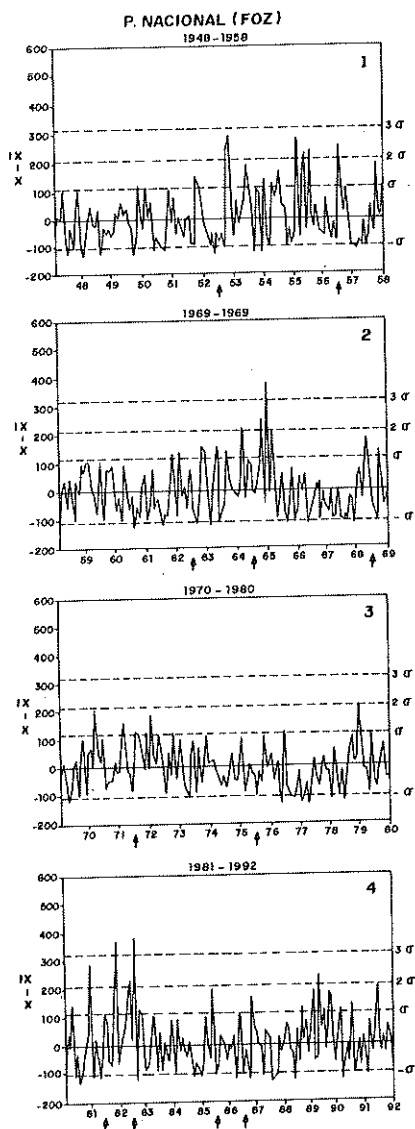


Figura 6: Índice de anomalia ($X - \bar{X}$), para as precipitações totais mensais do Parque Nacional (Foz do Iguaçu). As setas indicam episódios de flutuações interanuais.

CONCLUSÃO

A precipitação mensal total no Paraná tem estruturas diferentes, mostrando a necessidade de regionalização para melhor explicar seus regimes.

O regime de precipitação do Paraná é altamente sazonal, com verão chuvoso e inverno seco, na região nordeste e leste do Estado. Em relação ao Centro, Oeste e Noroeste este regime muda, apresentando uma precipitação distribuída ao longo dos meses, sem máximos e mínimos, acentuados.

A variabilidade para flutuação interanuais não é altamente significativa, embora exista.

Outras anomalias aparecem em período diferentes dos fenômenos El Niño que podem ser explicados por flutuações sazonais.

Existe uma coerência de precipitação total mensal, altamente significativa em todo o Estado, apesar de regimes diferentes.

AGRADECIMENTOS

Ao distrito do DNAEE, do Paraná, por haver cedido os dados que possibilitaram a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRUNET - MORET Y. Etudes de L'Homogénéité de Séries Chronologiques Annuelles par la Méthode des Doubles Masses - *Cahiers Hydrol.*, 16(3):147, 1979.
- CLIMANÁLISE. *Boletim de Monitoramento e Análise Climática*. São Paulo: Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos, 1992. Número Especial jan/jun. de 1992
- HERAS, R. *Hidrologia y recursos hidraulicos*. Madri: Dirección General de Obras Hidraulicas. Centro de Estudios Hidrograficos, v. 1. 1976.
- HOFFMANN, J.A.J.; ALESANDRO, A.P.; LÓPEZ GALINDE, B.S.; ROJAS, R.S. Homogeneidad de los datos de la frecuencia de precipitación y el análisis de sus campos correspondientes al Atlas Climático de América del Sur. *Meteorologia*, 89:140, 1979.
- HOFFMANN, J.A.J. *Atlas Climático de America del Sur*: primera parte. Ginebra: OMM, 1975.

- KOUSKY, V.E. & CAVALCANTI, I.F.A. Eventos oscilação do sul - El Niño: características, evolução e anomalias de precipitação. *Ciência e Cultura*, 36(11): 1188-1899, 1984.
- NIMER, E. *Climatologia do Brasil*. Rio de Janeiro: IBGE, 1979. 421p. (Série recursos naturais e meio ambiente, n° 24)
- QUINTEROS, Q.M. Estudio hidrometeorológico de cuencas en la Republica Argentina con dados insuficientes. Buenos Aires: CIBIOM, 1987.
- RASMUSSEN, E.M. & CARPENTER, T.H. Variations in Tropical Sea Surface Temperature and Surface Wind. Fields Associated with the Southern Oscillation / El Niño. *Month. Weather Rev.*, 110: 354-384, 1982.
- SCOLAR, J.; SILVA DIAS, M.A.F. Linhas de instabilidade pré-frontais e sua dependência de condições sinóticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 2, 1982, Pelotas. *Anais...* Pelotas: SBMET, 1982, v. 4, p. 88-102.
- SILVA DIAS, M.A. F.; SCOLAR J.; SUGAHARA, S. Diagnóstico de sistemas organizados através do método de média ponderada em meio e grande escala. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 4, 1986 Brasília. *Anais...* Brasília: SBMET, 1986. v. 2, p. 117-122.
- STEVENSON, J.W. *Estatística aplicada à administração*. São Paulo: HARBR, 1986.
- WMO - World Meteorological Organization. Methods of statistic and some applications to climatology. *Technical Note*, 71: 1-150, 1966..

PLUVIOMETRIA E CHUVAS INTENSAS EM MARINGÁ

Péricles Alves Medeiros*

RESUMO. A falta de dados pluviométricos e de chuvas intensas, no Brasil, muitas vezes, obriga ao técnico a utilização de dados de estações fora da área de estudo. A região de Maringá-PR possuía pouca informação nesse sentido. Considerando que agora a Estação Climatológica da Universidade Estadual de Maringá já possui pelo menos 14 anos completos de dados, realizou-se um estudo de chuvas mensais, anuais e, principalmente chuvas intensas para o uso imediato em drenagem urbana ou rural.

Palavras-chave: precipitação, hidrologia, chuvas intensas, drenagem.

PLUVIOMETRY AND STORM RAIN IN MARINGÁ

ABSTRACT. The lack of rainfall and storm rain data, in Brasil, frequently leads technicians to utilize data from outside stations. Maringá (PR) also had little information available formerly, but as the climatological station, at Universidade Estadual de Maringá has already completed at least 14 years of data collection, this investigation of monthly, annual and specially storm rain was carried out for immediate utilization in urban or rural drainage.

Key words: rainfall, hydrology, storm rains, drainage.

INTRODUÇÃO

Desde setembro de 1979, funciona no campus da Universidade Estadual de Maringá a Estação Climatológica Principal de Maringá (ECPM-UEM). Há dados anteriores àquela data mas a estação funcionava em local distinto. A série histórica de dados pluviométricos ali observados já permite a caracterização de forma preliminar das precipitações na região. Essa, apresenta uma deficiência de postos com massa de dados similar à estação em estudo. Na época da execução deste trabalho

* Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Campus Universitário, 87020-900, Maringá-Paraná, Brasil.

Data de recebimento: 19/09/94.

Data de aceite: 28/01/94.

analisaram-se somente os anos inteiros disponíveis já que a metodologia adotada para chuvas intensas utiliza somente máximos anuais. Através de análise e tratamento daqueles dados, obteve-se o seguinte material: tabela da série histórica mensal e anual com as respectivas máximas, médias e mínimas; gráfico da variação mensal das máximas, médias e mínimas; precipitações máximas anuais com duração de 1 dia; estudo de chuvas intensas; comparação entre chuvas intensas deste trabalho com outro estudo similar na mesma estação climatológica e uma análise da variabilidade das precipitações anuais. Os resultados obtidos podem ser imediatamente utilizados pelos profissionais da área de recursos hídricos bem como pela comunidade em geral.

METODOLOGIA DE ESTUDO

Os dados pluviométricos mensais e anuais são apresentados na Tabela 1 com toda a série histórica analisada. A Figura 1 a seguir, ajuda a visualizar o correspondente ciclo anual das precipitações.

Para a análise das chuvas intensas optou-se pelo método descrito pela CETESB / Secretaria de Obras e do Meio Ambiente (1979). Os dados básicos utilizados são a série das precipitações máximas anuais com duração de 1 dia.

Através de análise dos dados disponíveis na estação, verifica-se qual é a precipitação máxima diária nos 365 dias de cada ano natural. A Tabela 2 mostra esses dados já ordenados em forma decrescente. A seguir, na mesma tabela calculam-se as probabilidades pela fórmula adotada: $p = m/(n+1)$ e os períodos de retorno $T = 1/p$ (ver simbologia no final). A seguir, num papel log-probabilístico, são plotados os pares precipitação-probabilidade dessa Tabela 2. A Figura 2 mostra essa plotagem e o ajustamento dos pontos a uma reta. Essa reta permite encontrar as precipitações máximas com duração de 1 dia para diversos períodos de retorno. Dessa forma, mesmo dispondo-se de poucos dados, podem-se avaliar eventos com períodos de retorno superior à série original.

A Tabela 3 apresenta as precipitações máximas com duração de 1 dia para períodos de retorno de 5, 10, 20, 50 e 100 anos. Para o cálculo de precipitações com duração menor que 1 dia foram utilizadas relações entre diversas precipitações mostradas na Tabela 4.

No presente método, utilizam-se as relações médias em nível nacional calculadas pelo DNOS (Pfaffstetter, 1957). Para um estudo mais rigoroso, essas relações deveriam ser determinadas em nível regional o

que no presente momento foge dos objetivos deste trabalho. As Tabelas 5 e 6 apresentam, respectivamente, alturas pluviométricas e intensidades para diversas durações e diversos períodos de retorno.

Este trabalho de chuvas intensas foi comparado com o similar de Fávaro et al, (1985), realizado na mesma estação porém com série histórica de 6 anos e meio. O referido estudo utilizou o método da análise dos pluviogramas e fornece a seguinte equação de chuvas intensas: $i = 2085 \cdot T^{0,213} / (t+10)^{1,09}$ válida para $t \leq 120$ min. Nas Figuras 3 e 4 há uma comparação dos dois trabalhos para períodos de retorno de 5, 10, 20 e 50 anos. As durações usadas foram de 5, 10, 15, 20, 25, e 30 minutos.

As diferenças nos resultados são consideradas normais devido a que o tamanho da série observada e o método utilizado não foram iguais nos dois trabalhos. Para um estudo de chuvas intensas mais conclusivo, no caso de ser utilizado o mesmo método, recomenda-se para o futuro uma regionalização dos fatores médios nacionais da Tabela 4.

Um estudo da variabilidade das precipitações anuais foi realizado e está apresentado na Figura 5. Nesse gráfico as abscissas representam os anos da série histórica. As ordenadas são os valores $P/\bar{P}$ de cada ano.

Para melhor visualização dos afastamentos em relação à média foram traçadas as retas relativas à precipitação média acrescida ou diminuída de 1 e 2 desvios-padrão.

CONCLUSÕES

Pelos dados disponíveis até agora, a região em estudo apresenta um regime de precipitações de ciclo básico bem definido. O verão é chuvoso e o inverno é seco. Os meses de menor precipitação são julho e agosto tendo, respectivamente, as médias de 51,3 e 54,6 mm. Verifica-se também uma discreta tendência de em abril ocorrer um mínimo relativo, fato que se repetiria em novembro. Essa tendência porém será melhor confirmada com mais alguns anos de observação. O mês mais chuvoso foi o de dezembro com média de 203,4 mm. A precipitação anual média é de 1647,5 mm e, apesar dos desvios se sucederem equilibradamente em torno da média, não há alternância anual nas oscilações. Dessa forma, verifica-se a tendência de períodos de anos úmidos e outros mais secos. O ano de 1983 foi o significativamente mais chuvoso atingindo 2267,4 mm, ou seja, 38 % acima da média anual e equivalendo a um afastamento de 2,47 desvios-padrão.

As chuvas intensas de diversas durações foram calculadas podendo-se avaliar precipitações máximas com períodos de retorno superiores ao tamanho da série histórica original. Esse fato é de grande valia para projetos de recursos hídricos executados na região estudada. Em Maringá, as precipitações intensas assumem valores inferiores à cidade de Curitiba (PR) porém superiores às cidades de Ponta Grossa (PR) e Jacarezinho (PR).

A comparação feita nas chuvas intensas calculadas pelos dois trabalhos foi de grande utilidade. Levando-se em conta a aleatoriedade dos fenômenos, que as séries utilizadas nos dois trabalhos foram curtas e desiguais, e que os métodos foram diferentes, a presente comparação acusou resultados muito próximos o que reforça a validade deste trabalho. Assim sendo, os resultados aqui obtidos já podem com a devida cautela ser imediatamente utilizados pelos profissionais da área de Recursos Hídricos e áreas correlatas.

RECOMENDAÇÕES

A série histórica de dados da Estação Climatológica Principal de Maringá ainda é relativamente curta. Dessa forma, recomenda-se a atualização deste estudo, quando a série histórica completar 20 anos podendo-se assim verificar a estabilidade dos resultados apresentados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SÃO PAULO. Secretaria de Obras e do Meio Ambiente. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Drenagem urbana-manual de projeto*. São Paulo: CETESB, 1979. 468p.
- PFAFSTETTER, O. *Chuvas Intensas no Brasil*. Rio de Janeiro: Departamento Nacional de Obras de Saneamento, 1957.
- FÁVARO, D.A.; SOARES, P.F.; PEREIRA, O. Análise preliminar de chuvas intensas na região de Maringá. In.: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA EM ENGENHARIA, 4. 1985, São Carlos. *Anais...* São Carlos, 1985.

SIMBOLOGIA

- h = horas
 i = intensidade da precipitação (mm/h)
 m = número de ordem
 n = número de anos da série histórica observda
 p = probabilidade acumulada do evento ser igualado ou superado
 { $p = m / (n+1)$ }
 P = precipitação (mm)
 Pi = precipitação em ordem i
 $\bar{P}$ = precipitação média (mm)
 S = desvio padrão da amostra { $S = (\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2 / (n - 1))^{0,5}$ }
 t = duração da precipitação (min.)
 T = período de retorno (anos). ($T = 1/p$)

Tabela 1: Precipitações mensais (mm) / posto: estação climatológica principal de Maringá.

Ano	M e s e s												Total Anual
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	out	Nov	Dez	
1980	227,1	230,6	199,0	143,8	175,9	68,2	44,8	94,8	186,1	148,2	102,3	298,3	1919,1
1981	166,3	141,7	108,2	218,2	8,7	132,4	16,2	16,0	27,8	295,4	127,3	403,2	1661,4
1982	87,0	180,1	97,5	20,1	38,8	240,5	128,6	41,0	51,1	294,7	261,4	299,4	1740,2
1983	269,6	122,9	277,3	175,5	237,8	332,8	24,7	0,0	308,9	186,1	180,4	151,4	2267,4
1984	140,2	79,8	182,4	167,8	63,8	9,0	5,6	84,8	172,6	68,0	119,8	284,2	1378,0
1985	101,0	322,2	250,0	174,5	165,9	21,9	50,5	8,8	36,4	65,7	81,0	109,5	1387,4
1986	205,1	359,0	86,4	104,2	231,9	3,8	23,9	152,6	54,9	60,4	73,8	220,9	1576,9
1987	133,2	251,0	31,1	106,0	322,0	152,3	80,6	3,0	77,1	117,4	306,0	136,6	1716,3
1988	107,0	151,9	182,3	128,2	197,6	67,7	0,0	0,0	34,4	270,1	26,2	115,2	1280,6
1989	354,6	156,3	78,7	105,8	52,1	106,8	79,4	152,3	162,0	113,2	72,3	142,6	1576,1
1990	421,6	26,1	182,1	187,8	132,7	74,3	148,7	124,6	235,0	101,4	71,7	90,5	1796,5
1991	277,0	84,1	126,8	162,1	43,3	126,7	22,2	34,4	87,3	65,7	173,6	255,3	1458,5
1992	27,6	145,9	213,9	172,4	395,4	45,9	35,9	40,4	189,8	120,4	184,9	66,4	1638,9
1993	184,1	200,3	103,3	177,3	103,2	106,1	57,5	11,3	191,4	172,2	86,0	274,6	1667,3
Máxima	354,6	359,0	277,3	218,2	395,4	332,8	148,7	152,6	308,9	295,4	306,0	403,2	2267,4
Média	192,9	175,1	151,3	146,0	154,9	106,3	51,3	54,6	129,6	148,5	133,3	203,4	1647,5
Mínima	27,6	26,1	31,1	20,1	8,7	3,8	0,0	0,0	27,8	60,4	26,2	66,4	1280,6

Fonte: (INEMET -UEM)

Ciclo anual das precipitações (1980-1993)

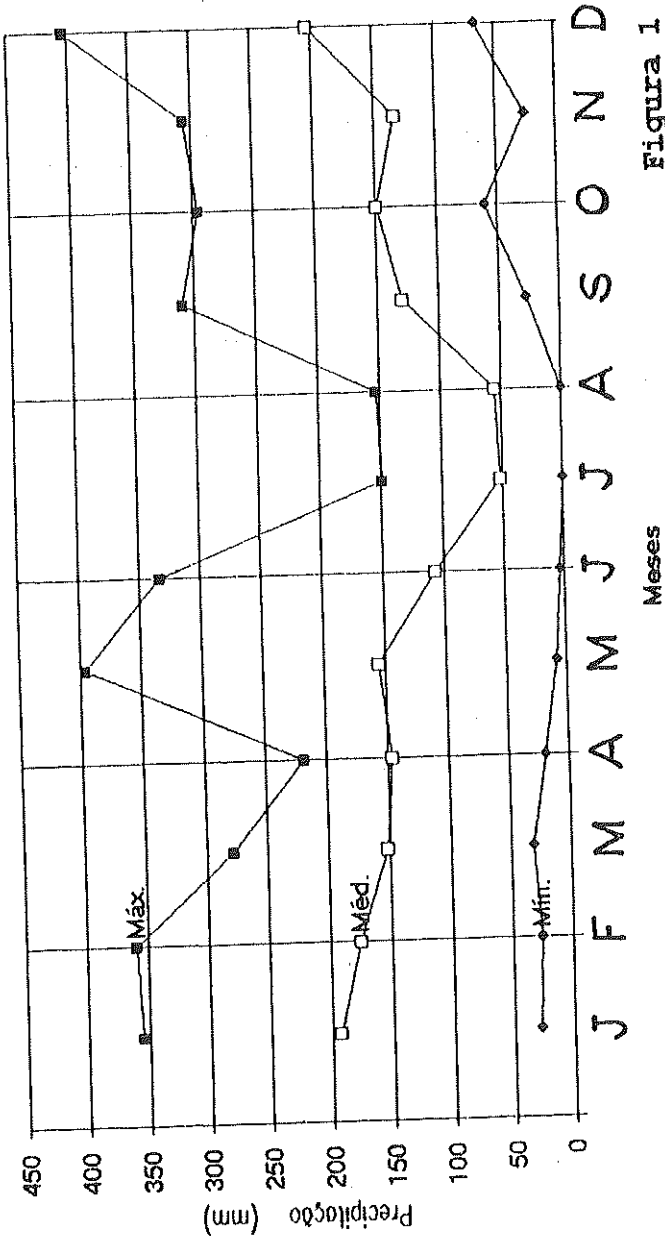


Figura 1

Tabela 2: Cálculo das probabilidades de chuvas de 1 dia.

Ano	Precipitação Máxima P (mm)	Nº de Ordem(m)	Probabilidade P	Período de retorno T (anos)
1981	105.0	1	0.067	15.00
1987	104.8	2	0.133	7.50
1982	102.4	3	0.200	5.00
1992	101.6	4	0.267	3.75
1993	101.2	5	0.333	3.00
1984	101.1	6	0.400	2.50
1985	92.9	7	0.467	2.14
1980	90.0	8	0.533	1.87
1983	82.8	9	0.600	1.67
1991	76.0	10	0.666	1.50
1990	69.8	11	0.733	1.36
1988	66.4	12	0.800	1.25
1986	59.4	13	0.867	1.15
1989	58.1	14	0.933	1.07

Tabela 3: Precipitações máximas com duração de 1 dia (mm)

T (anos)	5	10	20	50	100
P _{máx.} (mm)	103	116	125	137	142

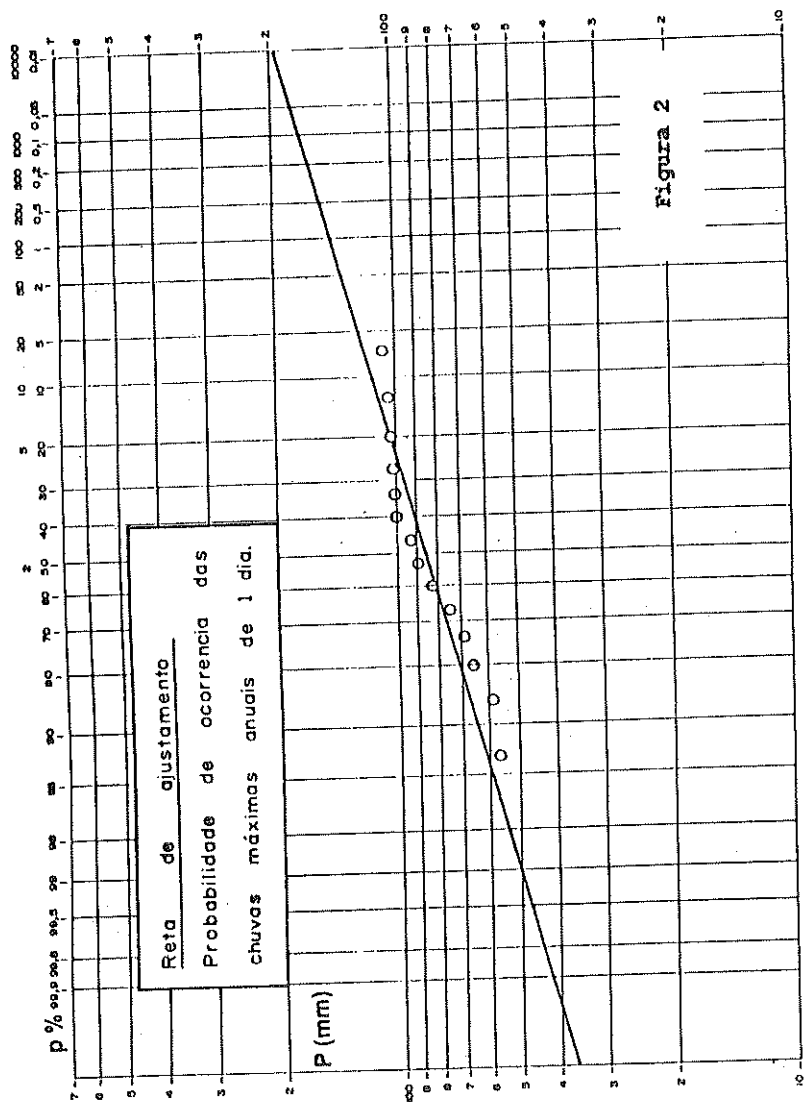


Tabela 4: Relações entre durações.

Relações Entre Alturas Pluviométricas	Fatores Médios Nacionais (DNOS)
5 min./ 30 min.	0.34
10 min./ 30 min	0.54
15 min./ 30 min.	0.70
20 min./ 30 min.	0.81
25 min./ 30 min.	0.91
30 min./ 1 h.	0.74
1 h./ 24 h.	0.42
6 h./ 24 h.	0.72
8 h./ 24 h.	0.78
10 h./ 24 h.	0.82
12 h./ 24 h.	0.85
24 h./ 1 dia	1.14

Tabela 5: Chuvas intensas.

Duração	Alturas Pluviométricas (mm)				
	5 Anos	10 Anos	20 Anos	50 Anos	100 Anos
5 min.	12	14	15	16	17
10 min.	20	22	24	26	27
15 min.	25	29	31	34	35
20 min.	30	33	36	39	41
25 min.	33	37	40	44	46
30 min.	36	41	44	48	50
1 h.	49	55	60	66	68
6 h.	84	95	103	112	116
8 h.	92	103	111	122	126
10 h.	96	108	117	128	133
12 h.	100	112	121	133	138
24 h.	117	132	142	156	162

Tabela 6: Chuvas intensas.

Duração	Intensidade (mm/h)				
	5 Anos	10 Anos	20 Anos	50 Anos	100 Anos
5 min.	149	168	180	198	205
10 min.	118	133	143	157	163
15 min.	102	115	124	136	141
20 min.	89	100	108	118	122
25 min.	80	90	97	106	110
30 min.	73	82	89	97	101
1 h.	49	55	60	66	68
6 h.	14	16	17	19	19
8 h.	11	13	14	15	16
10 h.	10	11	12	13	13
12 h.	8	9	10	11	11
24 h.	5	5	6	6	7

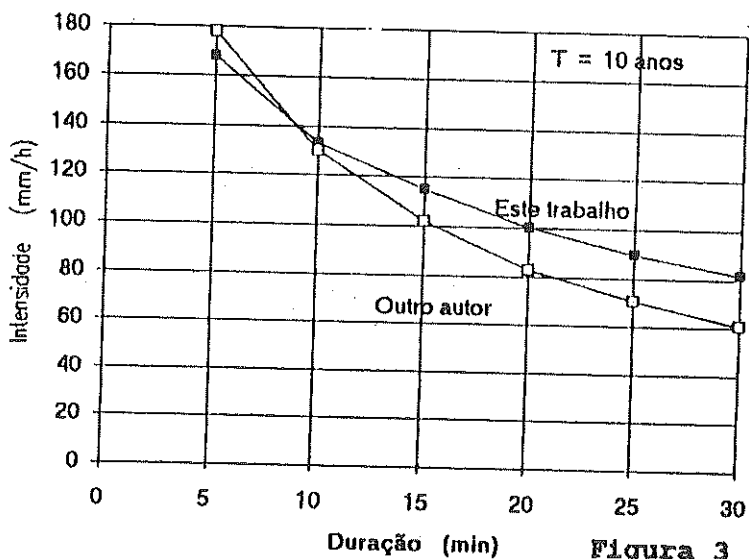
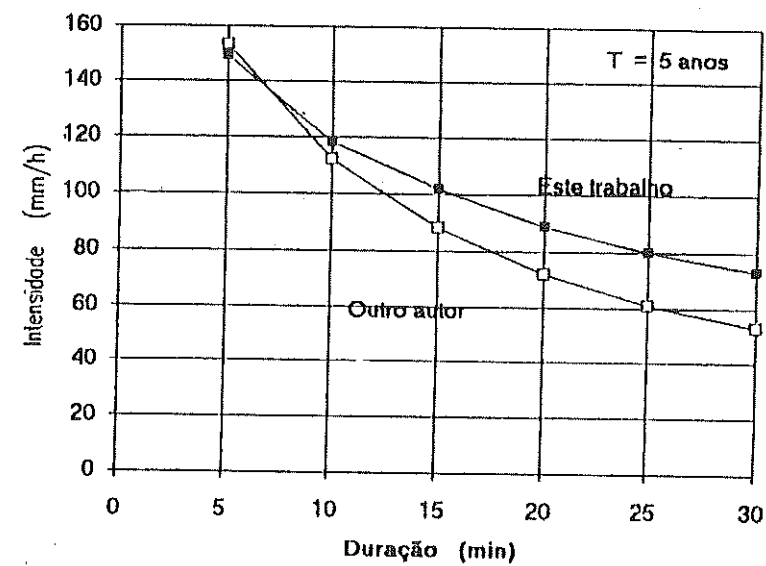


Figura 3

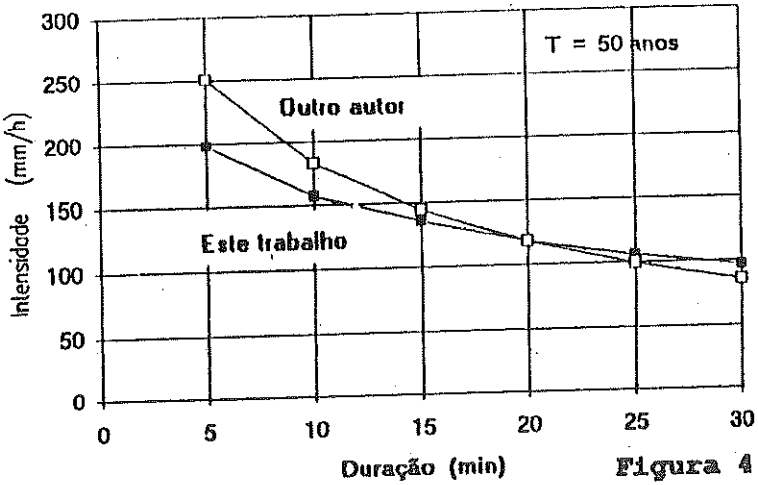
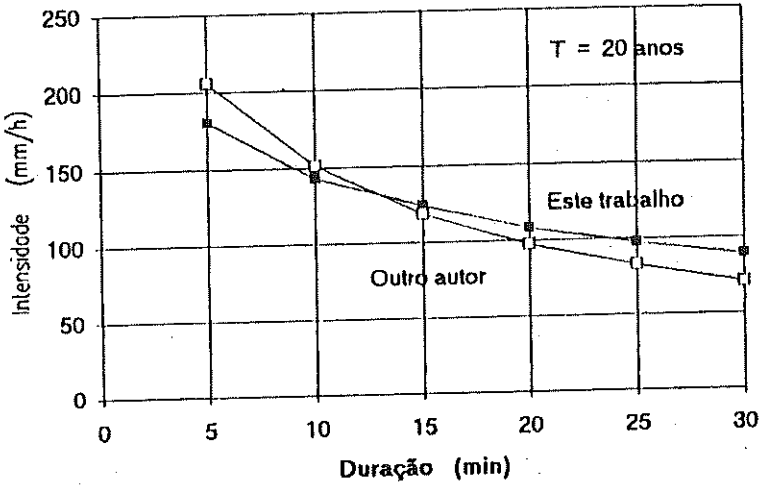


Figura 4

Variabilidade das precipitações anuais (1980-1993)

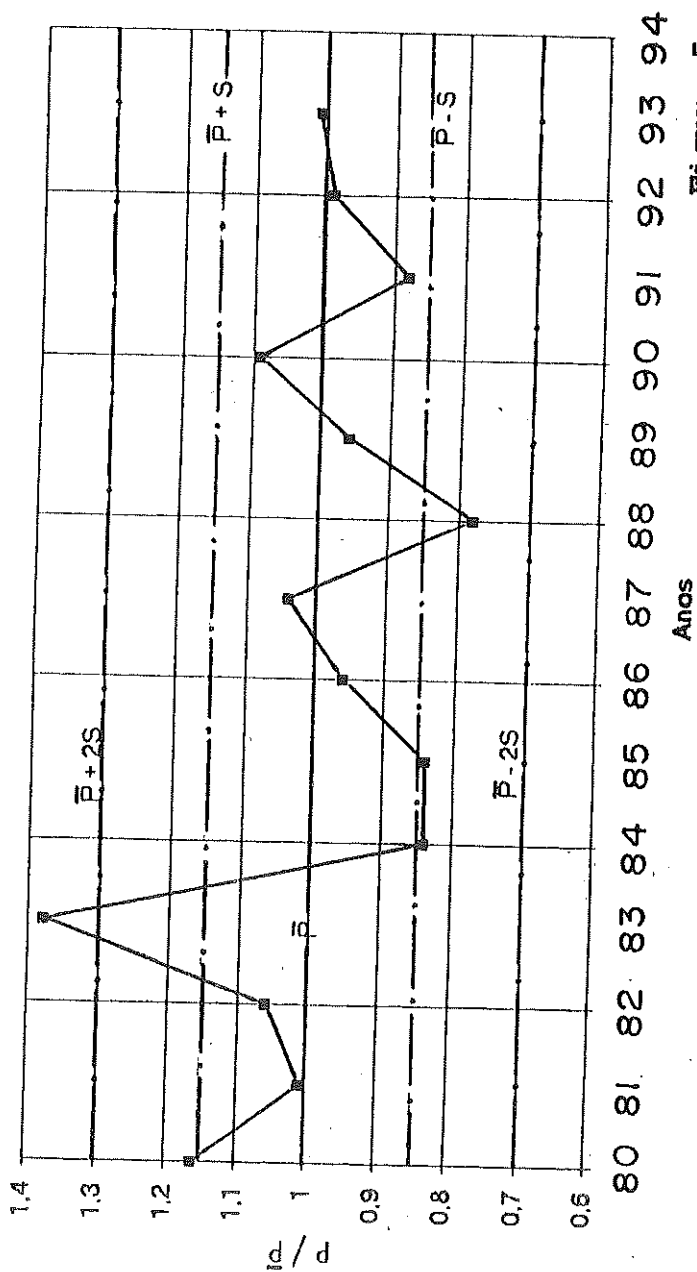


Figura 5

ESTUDO DA VARIABILIDADE DA TEMPERATURA MÍNIMA DE MARINGÁ: MÁXIMA ENTROPIA

Saúl Brynsztein* e Jonas Teixeira Nery†

RESUMO. A cidade de Maringá está situada ao norte do Paraná, sendo uma região de economia agrícola, centrada na produção de soja, trigo e café. Estas produções são algumas vezes afetadas por geadas que ocasionam grandes prejuízos econômicos a este estado. Para este estudo foram utilizados dados da estação de Maringá (1980 - 1989), período de inverno. A metodologia utilizada foi o estudo de espectro de potência e de máxima entropia para explorar sobre a variabilidade desta série, em cada ano, para período de 6 meses, nestes anos.

Palavras chave: temperatura mínima, máxima entropia e variabilidade

STUDY OF THE VARIABILITY OF THE MARINGÁ MINIMUM TEMPERATURE: MAXIMUM ENTROPY

ABSTRACT. The agricultural area around, the city of Maringá, in the north region of the state of Paraná, is an important producer of soybean, wheat and coffee whose crops are severely affected from time to time, by frost. Winter season temperature data, collected at Maringá climatological station, comprising 1980-1989 period, were used to analyse the minimum temperature variability in the six month-series over the period through power spectrum and maximum entropy methods.

Key words: minimum temperature, maximum entropy and variability.

* Departamento de Ciências da Atmosfera da Universidade de Buenos Aires, Cidade Universitária, Pavilhão II, Buenos Aires, Argentina.

† Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Campus Universitário, 87020-900, Maringá-Paraná, Brasil.

Data de recebimento: 13/06/94.

Data de aceite: 10/10/94.

INTRODUÇÃO

O estado do Paraná caracteriza-se do ponto de vista climático como uma região de transição entre o clima tropical e subtropical. Mesmo assim, durante o inverno as passagens de frentes frias resultam mais freqüentes e intensas, podendo alcançar latitudes muito baixas. As massas de ar polares que produzem estes sistemas frontais geram marcados esfriamentos (especialmente entre maio e outubro) que resultam numa baixa temperatura, prejudicial à produção agrícola.

A cidade de Maringá (23.2° S, 51.6° O), cuja altura acima do nível do mar, de aproximadamente 500m, encontra-se localizada ao norte deste estado. Esta região caracteriza-se por uma topografia serrana e sua economia está baseada na produção agrícola destacando-se entre outros o cultivo de café, trigo e soja. Esta produção se vê afetada, em algumas oportunidades, pela ocorrência de baixas temperaturas.

A importância do estudo da temperatura mínima, na região de Maringá, deve-se ao fato de que esta variável meteorológica afeta a produção agrícola, o consumo de energia, a produção de leite e a pastagem utilizada na pecuária, ocasionando prejuízos nada desprezíveis na economia desta região e deste estado, ver Tabela 1.

Tabela 1: Números de sistemas frontais (S.F.) e de geadas que alcançaram o Sul do Brasil. (Climanálise).

Ano/mês	Fenômenos	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out
87	S.F.		4	6	7	7	8
	Geadas		4	4	2	3	3
88	S.F.	7	6	3	6	8	6
	Geadas	6	5	2	4	3	5
89	S.F.		7	6	7	4	7
	Geadas		7	3	5	3	5
90	S.F.	7	6	5			5
	Geadas	4	3	3			4

Este trabalho busca explorar as séries de temperaturas mínimas de Maringá, no período de 1980 a 1989, inverno de seis meses, para estudar a estacionalidade ou periodicidade das mesmas.

Os métodos utilizados para este estudo foram o de Máxima Entropia e de Espectro de Potência, por serem as séries auto regressivas, com espectro de ruído vermelho. Esta metodologia nos possibilitou analisar a variabilidade das séries para cada período, estudando assim a persistência e a coerência da estacionalidade para cada ano.

Uma forma de testar os resultados obtidos foi através da ANOVA (análise de variância), que nos possibilitou comparar as médias e variância de cada ano. Desta forma se confirmou o ano de 1989, período de inverno, como um ano particular.

METODOLOGIA

A definição de entropia para um processo no estudo de séries temporais de temperatura mínima para Maringá é uma medida do grau de aleatoriedade no processo. A entropia de um processo deve cumprir a condição de que seja markoviano.

Em estudos recentes muita atenção tem sido dada no sentido de superar os obstáculos no uso da técnica de análise espectral, tais como transformação de Fourier de uma função autocovariante. O resultado tem sido a geração de novos algoritmos principalmente o método de máxima entropia (Burg, 1967, 1968; Ulrych & Bishop, 1975), método de probabilidade ou verossimilhança máxima (Lacoss, 1971, 1976) e método espectral G (Gray *et al.*, 1978), entre outros. O resumo de muitas das técnicas desenvolvidas, nas últimas duas décadas, para análise espectral discreta de séries temporais encontra-se no trabalho de Kay & Marple (1981).

Método Direto (Periodograma)

O método direto da análise espectral é uma versão moderna do periodograma de Schuster. Este método utiliza uma magnitude ao quadrado da transformada de Fourier discreta (DFT) dos dados provenientes de uma "janela", em frequências, como uma estimação do espectro de potência. Para uma série e tempo equiespaciado

$(X_n, n = 0, 1, \dots, N-1)$ a densidade de potência como função de frequência definida para um intervalo $\left(-\frac{1}{(2\Delta t)}\right) \leq f \leq \left(\frac{1}{(2\Delta t)}\right)$ é:

$$P(f) = \frac{1}{N\Delta t} Dt \left| \sum X_n \exp(-2\pi jfn(\Delta t)) \right|^2 \frac{1}{N\Delta t} |X(t)|^2 \quad (1)$$

para $n = 0, 1, 2, \dots, \frac{(N-2)}{2}$

Na equação (1), Δt , é um intervalo de amostra, unitário neste caso; N, o número de observações; j, igual a $\sqrt{-1}$ e $X(f)$, é a DFT a qual, calculada pela transformada rápida de Fourier (FFT).

Método Máxima Entropia

O método máxima entropia (MEM) representa uma tentativa bem sucedida para estimar espectros de alta resolução, suprimindo-se os extremos destes conjuntos de espectro, utilizando-se os dados originais com um mínimo de alteração.

A única suposição de MEM, a média, da série analisada, ser igual a zero e o desvio padrão igual a 1, (ou seja, uma distribuição normal).

Seja $X(1), X(2), \dots, X(N)$ uma série equiespaciada e discreta sendo esta série um segmento de uma série estacionária infinita. Para tais processos, a densidade espectral com entropia máxima correspondente aos valores da função de autocorrelação para $M = 1$ "lags" ($M < N$), dado por:

$$S(f) = \frac{\frac{P_{M+1}}{W}}{\left| 1 + \sum a_{M,K} \exp(-2\pi f j k \Delta t) \right|^2} \quad (2)$$

onde f a frequência, $a_{M,K}$ é um conjunto de pontos de erros previstos do coeficiente filtrado (a_k), $PM = 1$ é a média da potência da série filtrada, Dt é o período amostral o qual, igual à unidade neste caso e, então, W o

intervalo Nyquist: $\left(-\frac{1}{2(2\Delta t)}\right) \leq W \leq \left(\frac{1}{2(2\Delta t)}\right)$ que é igual, também,

à unidade.

Para calcular o comprimento do filtro do coeficiente (M) necessita-se otimizar os resultados obtidos do MEM. Usa-se o erro previsível final (FPE) o qual, definido como erro quadrático médio (Akaike, 1969):

$$FPE = \frac{N + (M + 1)}{N - (M + 1)} P_{M+1} \quad (3)$$

A análise espectral da máxima entropia está baseada na escolha do espectro correspondente à série mais aleatória e cuja função de autocorrelação coincide com os valores dados.

O número ótimo (M) da série auto regressiva-calculou-se através do método de Akaike, (Final Prediction Error, FPE). A determinação deste número gera o melhor espectro para o método de Máxima Entropia.

T. J. Ulrych, (1975) sugeriu a utilização do critério de Akaike por ser este o método que expressa o erro quadrático médio (P_M) dos filtros (número de ordem auto-regressivo) que estima o espectro de máxima entropia. O valor mínimo para P_M , o ponto onde o erro, mínimo, na previsão dos filtros ou nos coeficientes auto-regressivos utilizados para estimar o espectro de máxima entropia. P_M está dado por:

$$\hat{P}_M = \frac{1}{2} \frac{1}{n + M} \sum_{j=0}^{(n+1)+M} \left[\left(P_{jM} + a_{MN} q_{jM} \right)^2 \left(q_{jM} + a_{MN} P_{jM} \right)^2 \right] \quad (4)$$

Análise de Variância

Cálculo da Análise de Variância (ANOVA)

A análise da variância é uma técnica que pode ser usada para determinar se as médias de duas ou mais populações são iguais. O teste se baseia numa amostra extraída de cada população.

Para tanto se formulam duas hipóteses:

H_0 : as médias das populações são todas iguais.

H_1 : as médias das populações não são iguais.

Se nosso teste estatístico (análise de variância) apontar para H_0 (hipótese nula), conclui-se que as diferenças observadas entre as médias amostrais são devidas às variações aleatórias na amostra. Assim, as médias populacionais estudadas serão iguais. No caso de rejeição da hipótese nula, conclui-se que as diferenças entre as médias amostrais são demasiadamente grandes, ou seja, as médias das populações não são iguais.

$$\text{VARIÂNCIA} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

note-se que devemos usar $n - 1$, pois estamos lidando com dados amostrais.

Teste de ANOVA

Ao contrário de outros testes de média que se baseiam na diferença entre dois valores, a análise de variância utiliza a razão das duas estimativas, dividindo a estimativa "entre" pela estimativa "dentro":

$$\text{RAZÃO F} = \frac{S_b^2}{S_w^2}$$

onde $S_b^2 = n s_{\bar{x}}^2$

e

$$S_w^2 = \frac{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_k^2}{k}$$

$s_1^2, s_2^2, \dots, s_k^2$ - variância das amostras; k - número de amostras; $s_{\bar{x}}^2$ - variância das médias amostrais; n - tamanho da amostra.

O valor resultante da estatística deve ser comparado com uma tabela de valores de F , que indica o valor máximo da estatística no caso de H_0 ser verdadeira, a determinado nível de significância.

Os valores constantes da tabela F são valores críticos: representam a linha divisória entre a variação aleatória e não aleatória. (Stevenson, 1986).

DISCUSSÃO

Os estudos da série de temperatura mínima de Maringá têm o propósito de comprovar a estrutura da mesma. O período utilizado consiste de maio a outubro, correspondente ao intervalo de ocorrência de geadas que afetam os cultivos da região estudada. Os anos utilizados para este período de estudo foram de 1980 a 1989.

Calculou-se o espectro de potência (Black & Tuckey) para cada período. Os espectros de 1980 a 1985 mostram uma grande semelhança estrutural, deixando antever uma variabilidade climática comum, neste período. As Figuras 1A e 1B apresentam características

de "ruído vermelho" (processos Markovianos) ou seja, este período tem uma persistência que possibilita seu estudo com modelos autoregressivos.

Os anos de 86 a 89 são marcadamente distintos do período anterior, não apresentando a mesma coerência do período anterior. Mesmo assim, neste período aparecem sinais significativos, gráficos do ano 87 (Figuras 2A e 2B) e nas Figuras 3A e 3B, ano de 1989. Nota-se que o ano de 1989, marcadamente aleatório (ruído branco).

O ano de 1980 mostra um sinal significativo na frequência intermediária o que significa a predominância na escala sinótica, aproximadamente seis dias. Também observa-se um sinal nas altas frequências (período de 3 dias), predominância de subsistemas. Estes sinais mostram que a entrada de frentes frias, no inverno, são sistemas importantes na determinação da temperatura mínima de uma região, para este período. A Tabela 1, mostra a classificação de sistemas frontais que entraram em cada ano, e em cada mês, para alguns anos, assim como a ocorrência de geada. Este fenômeno, importante para classificar se os sistemas, que entraram, foram intensos o suficiente para provocar uma queda de temperatura, além de estudar a persistência das mesmas.

Nos anos de 81, 82, 86 e 87 a representação do espectro de potência não mostra nenhum sinal significativo, em todo o espectro. Pode-se afirmar que nestes anos os sistemas frontais não foram intensos, embora mantenham uma coerência estatística de alcançar a região de estudo se comparado com os anos de sistemas mais ativos.

Os anos de 83, 84 e 85 apresentam um sinal forte na baixa frequência, aproximadamente 50 dias. Estas séries têm uma grande persistência. São anos anômalos e que merecem um estudo particularizado, principalmente 1983 que tem outro sinal nas altas frequências (período de dois dias).

Os anos de 88 e 89 apresentam particularidades que diferem do período anterior, principalmente 1989 que tem um sinal muito forte no período de quatro dias, aproximadamente. O ano de 1988, tem um sinal na baixa frequência (período de 12 dias) que, analisando as cartas sinóticas mostram claramente situações de bloqueio, ou seja, interferências de outros sistemas sobre os sistemas sinóticos.

O espectro de potência mostrou, na maioria dos períodos, ruído vermelho. As séries têm, portanto, processos markoviano, o que nos possibilita estudá-las pelo método da máxima entropia.

O método de Akaike possibilita classificar a melhor ordem dos processos auto-regressivos.

Assim, estudaram-se os anos de 1980 a 1988, utilizando estes métodos citados acima, Máxima Entropia e Akaike. A diferença aparece marcada no ano de 1989, com ordem 32, tendo sinais fortes no espectro de Máxima Entropia.

As análises de Espectro de Potência e de Máxima Entropia para o ano de 1989, inferem um ano bem particular. Numa pesquisa no Instituto Nacional de Meteorologia, de Buenos Aires, Argentina, as cartas sinóticas do período de estudo (1980 a 1989) caracterizam o ano de 1989 como particular, principalmente pela presença em julho, de um centro de alta pressão com 1040 hPa. Isto fez com que as geadas dominassem toda a região sul, além de São Paulo, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul, durante esse mês, (ver Figura 4).

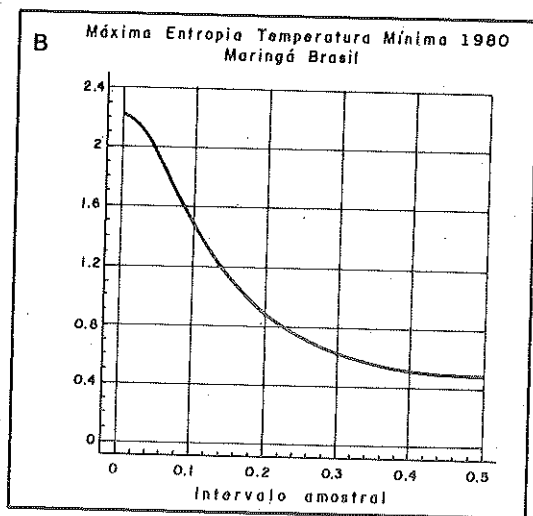
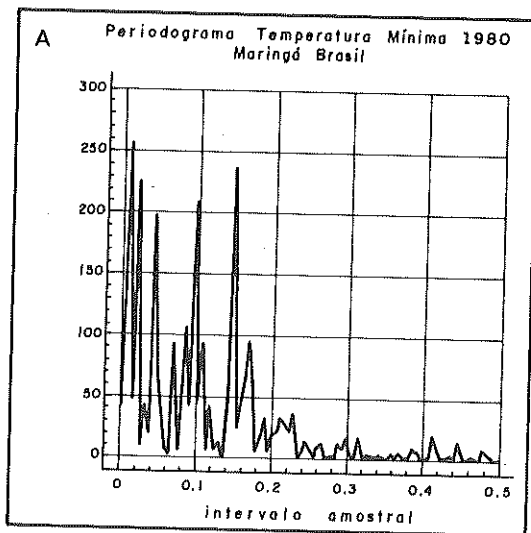
Em Climanálise, julho de 1989, encontra-se: "*Durante o mês de julho último, três massas de ar frio penetraram no Brasil e causaram geadas. A primeira causou geadas nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. A segunda, que atuou a partir do dia 6, foi a mais intensa do ano e causou geadas fortes na região sul, no extremo Sul do Mato Grosso do Sul e nas regiões serranas do Estado de São Paulo. Nos dias 7, 8 e 9 ocorreram geadas fracas e moderadas principalmente nas regiões serranas das regiões sul e sudeste.*

A atuação da terceira massa de ar foi responsável pela ocorrência de geadas nas regiões serranas dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina nos dias 14, 15, 16, 17 e 18 e nos lugares altos, desde Santa Catarina até Minas Gerais nos dias 19, 20, 21, 22, 23 e 24. No dia 31, ocorreram geadas fracas no Rio Grande do Sul e em Santa Catarina.

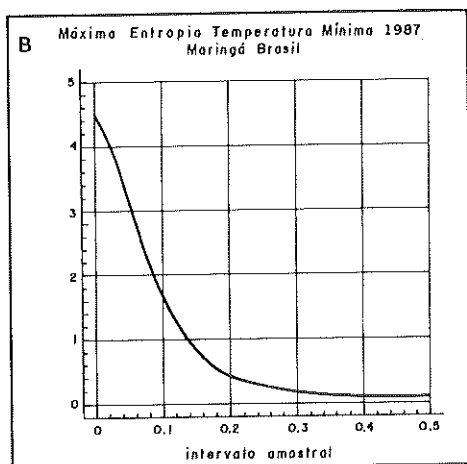
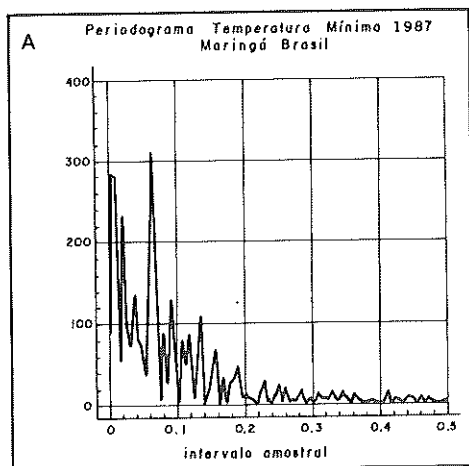
Entretanto, as temperaturas mínimas para o sul do Brasil, resultou ser, neste ano, maior que nos outros anos.

Comparação das Médias e da Variância Entre os Anos

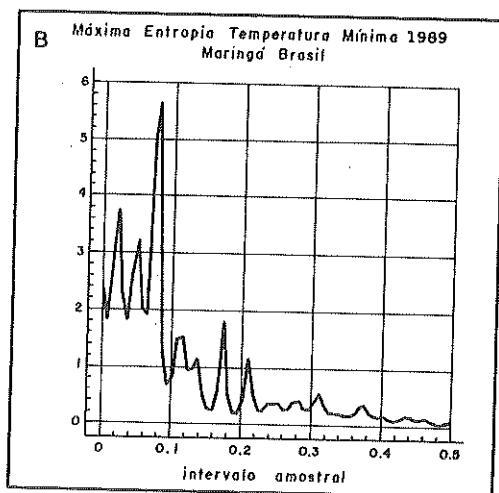
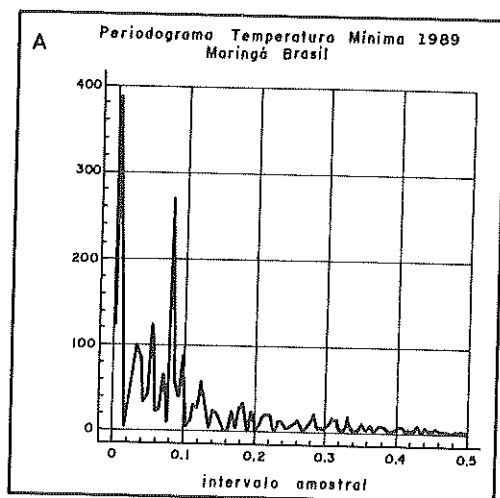
Para corroborar as diferenças entre as séries, verificaram-se as médias delas com o teste t de Student. O ano de 1989 comparado com os outros anos difere significativamente, sendo que 1987 coincide com 89 e, ao mesmo tempo, com os anos 80, 86 e 88. Este resultado foi o mesmo utilizado Máxima Entropia e periodograma. Assim que 89, um caso particular de todas as amostras de temperaturas mínimas do período estudado.



Figuras 1A e 1B: Gráficos representando o periodograma (1A), espectro de potência e a máxima entropia (1B), para o ano de 1980.



Figuras 2A e 2B: Gráficos representando o periodograma (2A), espectro de potência e a máxima entropia (2B), para o ano de 1987.



Figuras 3A e 3B: Gráficos representando o periodograma (3A), espectro de potência e a máxima entropia (3B), para o ano de 1989.

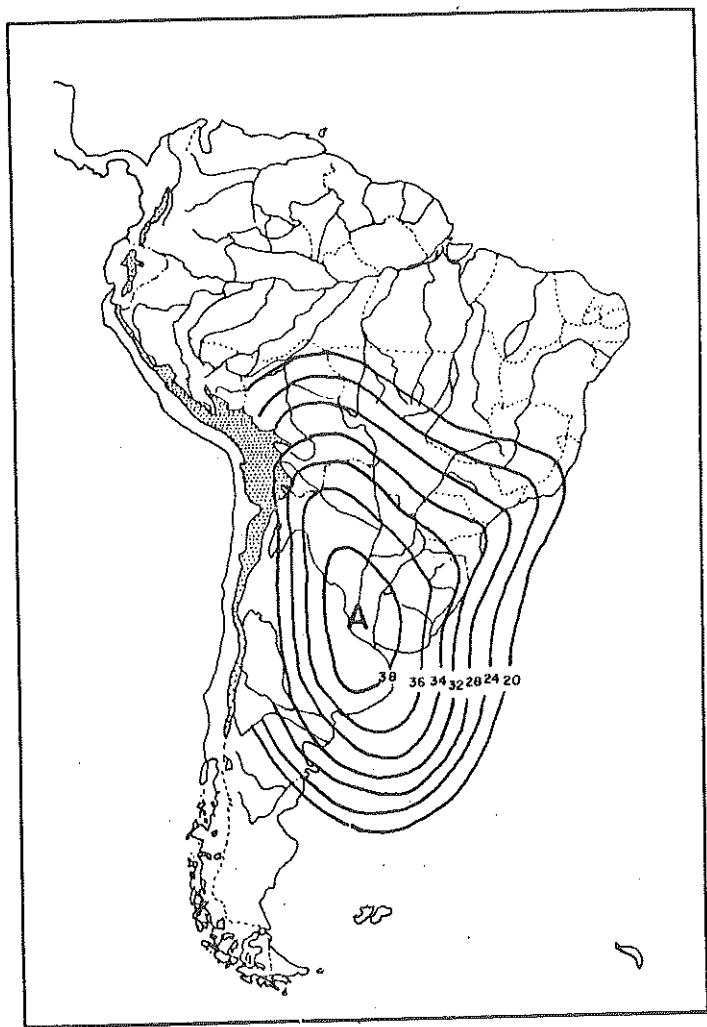


Figura 4: Carta de Superfície das 12:00 TMG dia 6 de julho de 1989 mostrando o predomínio das alta pressão sobre o Brasil.

Análise de Variância Entre os Anos

$Pr > F$: rejeita H_0 quando ela é verdadeira (todos os anos tem a mesma temperatura mínima), ver Tabela 2.

Tabela 2: ANOVA calculado para o período de 80-92, inverno de 6 meses (maio-outubro), para $\alpha = 10\%$.

Grupo Duncan	Grupo Tukey	Media	Ano
A	A	15.74	84
A	B A	15.63	91
A	B A	15.60	82
A	B A	15.54	81
A	B A C	15.47	86
A	B A C	15.34	85
A	B A C	15.08	80
B A	B A C	15.00	88
B A	B A C	14.93	92
B A C	B A C	14.87	87
B A C	B A C	14.85	83
B C	B C	14.18	90
C	C	14.04	89

Nº de observações = 2392 (inverno de seis meses: maio/outubro)

Graus de liberdade = 12

$F = 2.56$ (calculado)

$Pr > F = 0.0023$

$CV = 30.10$

T_{min} (média) = 15.09

$\alpha = 0.1$

Para o grupo de Duncan, encontra-se a melhor classificação, onde somente o ano 83 é considerado pertencente o grupo de 89, visto que 90, não foi analisado no presente trabalho. Ainda assim este ano 1990, apresentou uma friagem nuito pronunciada (Satyamurty, 1990), sendo, portanto, coerente sua classificação junto com o ano de 1989.

Observa-se uma grande variabilidade, com o coeficiente de variação, acima de 30%. Isto vem corroborar a variabilidade apresentada pela análise de variância.

CONCLUSÃO

Este estudo permitiu analisar, em escala sinótica, a variabilidade do período de inverno de um número significativo de anos para o

entendimento de fenômenos como geadas que ocorrem na região sul do Brasil.

O ano de 1989 destacou-se pela particularidade do mês de julho com variabilidade diferente dos demais anos, sendo importante estudar o que ocasionou esta diferenciação.

A persistência de anticiclone sobre a parte central da América do Sul, (Argentina, Brasil e Paraguai) notadamente um diferenciador desta variabilidade que marca o mês de julho. Tal fato foi o provocador de dias claros e frios e o provocador de bloqueios de outros sistemas frontais que não puderam atuar sobre esta região.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao DGE, Departamento de Geografia - UEM, por ceder-me os dados para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKAIKE, H. Fitting Autoregressive Models for Prediction. *Ann. Inst. Stat. Math.* 21: 243-247, 1969.
- BURG, J.P. Maximum Entropy Spectral Analysis. ANNUAL INTERNATIONAL MEETING, 37, 1967, Oklahoma. *Anais...* Oklahoma: SOCIETY OF EXPLORER GEOPHYSICS, 1967.
- CLIMANALISE. Boletim de Monitoramento e Análise Climática. São Paulo: Centro de Previsão Numérica de Tempo e Estudos Climáticos, 1989-1994-mensal.
- FORTUNE, M.A.; KOUSKY V.E. Two Severe freezes in Brazil: precursors and synoptic evolution. *Mon. Wea. Rev.* 111: 181-196, 1983.
- GRAY, H.L.; HPUSTON, A.G.; MARGIN, F.W. On G-spectra estimation. In Findley. *Applied Time Series Analysis Academic Press*, New York: D.G., 1978. (*Applied Time Series Analysis Academic Press*) p. 30.
- NERY J. T., SELUCHI M. E.; BRYNSZTEIN S. M. Modelo de pronóstico estadístico de heladas para la región de Maringá. In: CONGRESSO DE METEOROLOGIA, 6, 1991. *Anais...* Buenos Aires: Sociedade Argentina de Meteorologia, 1991.p 41-42.
- OLADIPO O. E. Power Spectra and Coherence of Drought in the Interior Plains. *J. Climat.*, 7: 477-491, 1987.

- PALMEN E. Origin and structure on high - level cyclones south of maximum westerlies. *Tellus*, 1: 22-31, 1987.
- PANOFSKY H.; DRIER G. *Some Applications of Statistics to Meteorology*. Harrisburg: Pennsylvania State University, 1965.
- SATYAMURTY P.; ETCHICHURY P.C.; STUDZINSKI C.; CALBETE N. O.; LOPES R.R.; GRAMMELSBACHER V.A.I; GRAMMELSBACHER A.E. A primeira friagem de 1990: uma descrição sinótica. *Climatolise*, 5(5): 43-51, 1990.
- SCHICKEDANZ, P.T.; BOWEN, E.G. The computation of climatological power spectra. *J. Appl. Met.*, 16: 359-367, 1977.
- SELUCHI, M.E. & NERY J.T. Condiciones Meteorológicas Asociadas a la Ocurrencia de Heladas en la Región de Maringá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, '7, 1992, *Anais...* São Paulo: Sociedade Brasileira de Meteorologia, 1992. p. 685-688.
- STEVENSON, J.W. *Estatística aplicada à administração*. São Paulo: Habra, 1986.
- ULRYCH, T.J.; BISHOP, T.N. Maximum entropy spectral analysis and autoregressive decomposition. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 33: 183-200, 1975.

CONSULTORES DO VOLUME 16 DA REVISTA UNIMAR

O Conselho Editorial da Revista UNIMAR agradece aos pesquisadores abaixo relacionados por terem atuado como consultores dos artigos publicados no Volume 16, 1994.

Adayr Mafuz Saliba.....	FMVZ/USP - São Paulo - SP
Ademilson Spencer Egea Soares	UNESP - Ribeirão Preto-SP
Adriano Rodrigues Ruiz	UEM - Maringá - PR
Affonso Luiz Ferreira	UFSCar - São Carlos - SP
Alexandre Benetti Parreira	EESC-USP - São Paulo - SP
Alice Eiko Murakami	UEM - Maringá - PR
Alma Yasodhara A. Hoge.....	USP - São Paulo -SP
Almeida Prado.....	UNICAMP - Campinas - SP
Amauri Aparecido B. de Oliveira.....	UEM - Maringá - PR
Ana Maria De O. Burmester.....	UFPR - Curitiba - PR
Angela de Alencar A. Façanha.....	UEL - Londrina - PR
Angela Maria Pires Caniato.....	UEM - Maringá - PR
Angelo Antonio Agostinho.....	UEM - Maringá - PR
Angelo José Pavan	UEM - Maringá - PR
Anna Emília Amato M. Vazzoler	UEM - Maringá - PR
Annette S. Foronda.....	USP - São Paulo -SP
Antonio Bellincanta.....	UEM - Maringá - PR
Antonio Carlos Lugnani	UEM - Maringá - PR
Antonio Carlos Righetto.....	UFSCar - São Carlos - SP
Antonio Cláudio Furlan.....	UEM - Maringá - PR
Antonio Fernando M. Camargo.....	UNESP - Rio Claro - SP
Antonio Gilberto Bertechini	ESAL - Lavras - MG
Antonio Salatino.....	USP - São Paulo - SP
Ariowaldo Queda	ESALQ - Piracicaba - SP
Arnildo Pott.....	CPAP - Corumbá - MS
Arquimedes Lavorenti	ESALQ - Piracicaba - SP

Augusto César Queiroz.....	UFV - Viçosa - MG
Benedito Antunes	UNESP - Assis - SP
Carlos Araújo Lima	INPA - Amazonas - AM
Carlos Daghljan.....	UNESP - S.J.R. Preto - SP
Carlos de Sousa Lucci	USP - São Paulo - SP
Carlos Kemmelmeier	UEM - Maringá - PR
Carlos Sigueyuki Sedyama	UFV - Viçosa - MG
Carmino Hayashi	UEM - Maringá - PR
Célia Leite Sant'anna	IB/USP - São Paulo-SP
César Ballarotti.....	UEL - Londrina - PR
César Esper.....	UNESP - Jaboticabal - SP
Cloves Cabrera Jobim	UEM - Maringá - PR
Creusa Maieru Macedo Costa	UEM - Maringá - PR
Dalva Galdino	UEM - Maringá - PR
Dartagnan Pinto Guedes.....	UEL - Londrina - PR
Diana Fadel	UEM - Maringá - PR
Diógenes Aparício G. Cortez	UEM - Maringá - PR
Domício Nascimento Júnior	UFV - Viçosa - MG
Domingos Fornasieri Filho.....	UNESP - Jaboticabal - SP
Durvali Emílio Fregonezi	UEL - Londrina - PR
Edecarlício A. dos. S. Correa	UEM - Maringá - PR
Eduardo Aparecido Toledo	UEM - Maringá - PR
Eduardo Augusto Tomahnik.....	UEM - Maringá - PR
Edward Elias de Souza Filho.....	UEM - Maringá - PR
Eidiomar Angelucci Ital	SENAI - Campinas - SP
Elenice Mouro Varanda	USP - Ribeirão Preto - SP
Elias Tadeu Fialho.....	ESAL- Lavras - MG
Emiko Kawakami de Resende.....	SEMA - Campo Grande - MS
Enezilda de Lima.....	UEL - Londrina - PR
Enio Rosa Prates	FAGRO - Porto Alegre - RS

Érica Pelegrin Caramaschi	UFRJ - Rio de Janeiro -RJ
Eunice Oba	UNESP - Botucatu - SP
Evaldo Henrique da Silva.....	UFV - Viçosa - MG
Fábio Amodêo Lansac Tôha.....	UEM - Maringá - PR
Felizberto Cavalheiro	USP - São Paulo - SP
Francisco Antonio R. Barbosa.....	ICB - Belo Horizonte - MG
Francisco Lombardi Neto.....	IA - Campinas - SP
Francisco Manoel Souza Braga.....	UNESP - Rio Claro - SP
Francisco Moraes Paz.....	UFPR - Curitiba - PR
Genny Gomes de Oliveira	UEM - Maringá - PR
Gentil Luiz de Faria.....	UNESP - S.J.R: Preto - SP
Gentil Vanini de Moraes	UEM - Maringá - PR
Geraldo Barbieri.....	UFSCar - São Paulo - SP
Gil Miguel Sousa Câmara	ESALQ - Piracicaba - SP
Glaucia Deffune	UEM - Maringá - PR
Gustavo Adolfo Ramos Mello Neto.....	UEM - Maringá - PR
Heid Sueli Leme dos Santos.....	UNESP - Jaboticabal - SP
Hugo Pereira Godinho.....	ICB - Belo Horizonte - MG
Idevar Mombrum de Carvalho	UNESP - Botucatu - SP
Igor M.E.V.V. Tiesenhausen.....	ESAL - Lavras - MG
Irene Itala Trippia Cecy.....	UFPR - Curitiba - PR
Ivan Moreira.....	UEM - Maringá - PR
Ivanor Nunes do Prado.....	UEM - Maringá - PR
Izabel de Fátima Andrian	UEM - Maringá - PR
Jadir Soares	UEM - Maringá - PR
Janine Shirmer.....	EPM - São Paulo - SP
Jane Maria Bertocco Ezequiel.....	UNESP - Jaboticabal - SP
Jean Vincent Marie Guhur.....	UEM - Maringá - PR
Jesus Carlos Andreo	USP/FOB - Bauru - SP
João Bento Goes.....	UEM - Maringá - PR

João Carlos de Oliveira	UNESP - Jaboticabal - SP
João José Lachat.....	UNESP - Ribeirão Preto-SP
João Luiz Gasparin.....	UEM - Maringá - PR
João Wayne Pinheiro	UEL - Londrina - PR
Joel Irineu Fahl.....	UNICAMP - Campinas - SP
Jorge Pablo Castello	UFRGS - Porto Alegre - RS
José Antonio Cogo Lançanova.....	IAPAR - Ibitorã - PR
José Eduardo dos Santos	UFSCar - São Carlos - SP
José Erno Paglieber	UFSC - Florianópolis - SC
José Luis Luque.....	UFR - Seropédica - RJ
José Luiz de Angelis.....	UEL - Londrina - PR
José Ricardo C. P. e Silva	UNESP - Botucatu - SP
José Roberto Borghetti.....	UFPR - Curitiba - PR
Júlio César Damasceno	UEM - Maringá - PR
Júlio César Teixeira.....	ESAL - Lavras - MG
Jussara O. Arnaut de Toledo	UNESP - Jaboticabal-SP
Katharina E. Esteves.....	IP/USP - São Paulo-SP
Kleber Tomas Resende.....	UNESP - Jaboticabal - SP
Laércio Barbosa Pereira	UFSC - Florianópolis - SC
Laura Patrícia Zuntini Izarra	OSEC - São Paulo - SP
Laura Regina Bernardes Kühl	UFPR - Curitiba - PR
Lázaro Moscardini D'Assunção.....	BFOA - Alfenas - MG
Lezilda Carvalho Torgan.....	FZB - Porto Alegre - RS
Luís Alberto Zavalla-Camin	IP/USP - São Paulo - SP
Luiz Carlos Donadio	UNESP - Jaboticabal - SP
Luiz Carlos Marques	UNESP - Jaboticabal - SP
Luiz Roberto Evangelista	UEM - Maringá - PR
Luzia Marta Bellini	UEM - Maringá - PR
Maçaharu Takai.....	UEM - Maringá - PR
Manuel Haimovici.....	FURG - Rio Grande - RS

Marcílio Hübner de Miranda Neto	UEM - Maringá - PR
Margarida G. Ranen	UFPR - Curitiba - PR
Maria Angela Noal	UEM - Maringá - PR
Maria Cecília Oliveira Micotti	UNESP - Rio Claro - SP
Maria Clara Bonetti Paro	UNESP - Araraquara - SP
Maria do Carmo Lourenço Haddad	UEL - Londrina - PR
Maria Juraci Zani dos Santos	UNESP - Rio Claro - SP
Maria Lúcia de Oliveira	UNESP - Assis SP
Maria Lúcia Paschoal	UNICAMP - Campinas - SP
Maria Lúcia Zeoula	UEM - Maringá - PR
Maria Raquel Marçal Natalli	UEM - Maringá - PR
Marilene Weinhardt	UFPR - Curitiba - PR
Marília Gouveia de Miranda	UFG - Goiás - GO
Marli Furtado	UEM - Maringá - PR
Marta Ferreira Santos Farah	USP - São Paulo - SP
Meyre Eiras de Barros Pinto	UEM - Maringá - PR
Miguel Petrere Júnior	UNESP - Rio Claro - SP
Nancy Vinagre Fonseca Almeida	UFSCar - São Carlos - SP
Nehemias Curvelo Pereira	UEM - Maringá - PR
Newton Castagnolli	UNESP - Jaboticabal - SP
Nilva Aparecida Nicolao Fonseca	UEL - Londrina - PR
Noboru Hioka	UEM - Maringá - PR
Oscar Fernando Osório Balarine	PUC - P. Alegre-RS
Osmar Gasparetto	UEM - Maringá - PR
Patan Deen Singh	USP - São Paulo - SP
Paulino Vandresen	UFSC - Florianópolis - SC
Paulo A. Balbíos	UNICAMP - Campinas - SP
Paulo César Ocheuze Trivelin	CENA - Piracicaba - SP
Paulo Marques dos Santos	UEM - Maringá - PR
Paulo S. Cecarelli	IBAMA/CEPTA-Pirassununga-

Pedro Jacob Christoffoleti	ESALQ - Piracicaba - SP
Pedro Luis Costa Aguiar Alves	UNESP - Jaboticabal - SP
Pedro Soares Vidigal Filho	UEM - Maringá - PR
Quirino Augusto de C. Carmello	ESALQ - Piracicaba - SP
Regina Vitória Lima Castilho	UEL - Londrina - PR
Reinaldo Luiz Bozelli	UFRJ - Rio de Janeiro-RJ
Reinaldo Monteiro	UNESP - Rio Claro - SP
Renato Paulo Chopard	USP - São Paulo - SP
Renilson José Menegassi	UEM - Maringá - PR
Ricardo Reis de Andrade	UNESP - Jaboticabal - SP
Ricardo Ribeiro Rodrigues	ESALQ - Piracicaba - SP
Roberto Cruz Lessa	UEM - Maringá - PR
Roberto Goiting	UNESP - Rio Claro - SP
Ronaldo Dessimoni Carregal	UNESP - Jaboticabal - SP
Roy Edward Bruns	UNICAMP - Campinas - SP
Rubem Sader	UNESP - Jaboticabal - SP
Sandino Hoff	UEM - Maringá - PR
Sandra Regina Stabille	UEM - Maringá - PR.
Sebastião Valadares	UFV - Viçosa - MG
Sérgio Carmona de São Clemente	UFF - Rio de Janeiro - RJ
Shirley Nakogaki Bastos	UFPR - Curitiba - PR
Sidinei Magela Thomaz	UEM - Maringá - PR
Sigrid Paula M. L. S. Renaux	UFPR - Curitiba - PR
Sílvia Inês C. C. Vasconcelos	UEM - Maringá - PR
Sílvia Teresinha S. Miotto	BIO/FURGS-Porto Alegre-RS
Sílvia Tatiana Maurer Lane	PUC - São Paulo - SP
Solange Franci R. Yaegashi	UEM - Maringá - PR
Sonia Maria M. Gomes Bertolini	UEM - Maringá-PR
Sueli Mazzilli	UNIMEP - Piracicaba - SP
Sueli Train	UEM - Maringá - PR

Suzana Sendacz	IP/USP - São Paulo-SP
Tarso Bonilha Mazzotti	UFMT - Cuiabá - MT
Valter Roberto Gianotto	UEM - Maringá - PR
Vanderci de Andrade Aguilera	UEL - Londrina - PR
Vanildo Rodrigues Pereira	UEM - Maringá - PR
Vidal Pedroso de Faria	UNESP - Piracicaba - SP
Wagner Lavezzo	UNESP - Botucatu - SP
Walter Antonio Boeger	UFPR - Curitiba -PR
Walter Politano	UNESP - Jaboticabal - SP
Yara Maria Klüster	UEM - Maringá - PR
Ziôle Zanotto Malhadas	UFPR - Curitiba - PR