

9

Universidade

da

científica

dos projetos de iniciação

CIÊNCIAS EXATAS: Resultados

Elizabeth Viana Moraes da Costa Fernando Castro Amoras Liudmila Miyar Otero Organizadores

CIÊNCIAS EXATAS:

Resultados dos projetos de iniciação científica da Universidade Federal do Amapá (2009-2011)



Textos de: Brunna Stefanny Sangel de Oliveira, Alan Cavalcanti da Cunha, Meyce Pereira da Rocha, José Walter Cárdenas Sotil, Amadeus Miranda da Silva, Yony Milla Gonzales, Anderson Ferreira de Melo, Cássia Ribeiro Ponciano, Enio Frota da Silveira, Rafael Martinez Rodriguez, Bruno Ferreira Mendes, Alaan Ubaiara Brito, Max Alexandre Seabra do Nascimento e Keila Patrícia Cambraia dos Santos





Ciências Exatas

Resultados dos projetos de iniciação científica da Universidade Federal do Amapá (2009-2011)

Organizadores: Liudmila Miyar Otero Elizabeth Viana Moraes da Costa Fernando Castro Amoras

> Macapá-AP UNIFAP 2014

© Copyright 2014, autores

Reitor: Prof. Dr. José Carlos Tavares Carvalho Vice-Reitor: Prof. Dr. Antônio Sérgio Monteiro Filocreão Pró-Reitor de Administração: Msc. Erick Franck Nogueira da Paixão Pró-Reitora de Planejamento: Rosilene Seabra de Aguiar Pró-Reitora de Gestão de Pessoas: Esp. Silvia Sampaio Chagas Gomes Pró-Reitor de Ensino de Graduação: Prof. Dr. Rafael Wagner dos Santos Costa Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação: Prof. Dr. Alaan Ubaiara Brito Pró-Reitor de Cooperação e Relações Interinstitucionais: Prof. Dr. Gutemberg de Vilhena Silva Pró-Reitor de Extensão e Ações Comunitárias: Prof. Steve Wanderson Calheiros de Araújo

Diretor da Editora da UNIFAP

Fernando Pimentel Canto

Assessores Técnicos

Fernando Castro Amoras

Sérgio Cleber de Sá Miranda

Conselho Editorial

Adalberto Carvalho Ribeiro Fernando Pimentel Canto Naucirene Correa Coutinho Figueiredo Rafael Pontes Lima Raimundo Nonato Picanço Souto Robert Ronald Maguiña Zamora Romualdo Rodrigues Palhano Rosivaldo Gomes Simone Pereira Garcia

Organizadores do Livro

Liudmila Miyar Otero Elizabeth Viana Moraes da Costa Fernando Castro Amoras

Revisão de língua portuguesa

Celeste Maria da Rocha Ribeiro Rosivaldo Gomes

Foto da capa: Fernando Castro Amoras

Dados internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Ciências Exatas: resultados dos projetos de iniciação científica da Universidade Federal do Amapá (2009-2011) / Organização de Liudmila Miyar Otero, Elizabeth Viana Moraes da Costa e Fernando Castro Amoras. – Macapá: UNIFAP, 2014. 78 p.: il.; 210x297mm

ISBN 978-85-62359-06-4

1. Análise - Cálculo. 2. Física. I. Título.

CDD -531

Todos os textos publicados neste livro foram reproduzidos de cópias fornecidas pelos autores. O conteúdo dos mesmos é de exclusiva responsabilidade de seus autores. Os organizadores não se responsabilizam por conseqüências decorrentes de uso de quaisquer dados, afirmações e opiniões inexatas (ou que conduzam a erros) publicados neste livro.

SUMÁRIO

fácio05
14C1V

Análise da qualidade da água como condição de contorno em estudos numéricos da hidrodinâmica e dispersão de poluentes químicos e microbiológicos em um trecho do Rio Jarí – AP......07 Brunna Stefanny Sangel de Oliveira; Alan Cavalcanti da Cunha

PREFÁCIO

As instituições de ensino superior desempenham a função de formar profissionais graduados e pós-graduados por meio da viabilização de ações integradoras, articulando o ensino, a pesquisa e a extensão, com o envolvimento do seu corpo docente, discente e técnico-administrativo. A iniciação científica não existe somente a partir do ensino superior, nem apenas em um tipo de atividade que é a pesquisa científica, da qual se participa sob a orientação de um professor-pesquisador. Ela está vinculada a todas as atividades acadêmicas e começa, em todas as áreas das ciências, muito antes do ensino superior.

Os acadêmicos envolvem-se na pesquisa por meio de uma iniciação científica que se dá em aulas teóricas e práticas, palestras, colaboração em projetos experimentais e de pesquisa, monitorias, elaboração de trabalhos de conclusão de curso e monográficos, estudos individuais e em grupos e participação em eventos científicos. Durante a iniciação científica, desenvolvem-se capacidades mais diferenciadas nas expressões escrita e oral, e a aprendizagem de conhecimentos que marcam a vida escolar dos indivíduos. Por exemplo, os estudantes passam a ler bibliografias de forma crítica, tornando-se referencial para os outros alunos.

Na Universidade Federal do Amapá (UNIFAP), a iniciação científica é um processo que vem se firmando de forma gradativa, à medida que o desenvolvimento da pesquisa começa a se consolidar na instituição, voltada à formação de recursos humanos para exercerem suas atividades profissionais no processo de desenvolvimento da região.

Em 2005, a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da UNIFAP lançou o primeiro edital para bolsas de iniciação científica, o qual contemplou 17 alunos. O programa de iniciação científica da UNIFAP ganhou contorno mais sólido a partir de janeiro de 2006, com a Resolução nº 001/06-CONSU/UNIFAP, que dispõe sobre a criação e regulamentação do Programa de Iniciação Científica na UNIFAP – PROBIC. Inicialmente, o PROBIC ofereceu 15 bolsas. Naquele mesmo ano de 2006, a UNIFAP foi contemplada pelo CNPq com uma quota de 10 bolsas do Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq. Atualmente estas cotas são: 20 bolsas do PROBIC/UNIFAP e 33 do PIBIC/CNPq.

No final de 2008 foi implantado o "Programa Integrado de Bolsas de Iniciação Científica" da Rede Integrada de Pesquisa do Estado do Amapá (RIPAP), objetivando fortalecer o processo de pesquisa na UNIFAP e na região amazônica, auxiliando a perceber, discutir e desenvolver potencialidades do saber local. Esta Rede é composta por outras instituições amapaenses de pesquisa, tais como a Embrapa Amapá, o Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas do Estado do Amapá (IEPA) e a Universidade do Estado do Amapá (UEAP). Eesse Programa possibilitou à UNIFAP também oferecer 10 bolsas de iniciação científica com recursos pagos pelo Governo do Estado do Amapá, por intermédio da Secretaria de Estado da Ciência e Tecnologia (SETEC), no período de agosto de 2009 a julho de 2011.

Em 2010 foi aprovada a Resolução nº 07/10-CONSU/UNIFAP, que criou o Programa de Iniciação Científica Voluntária – PROVIC –, o qual se destina a regularizar a situação dos alunos que desenvolvem atividades de pesquisa. A aprovação beneficiou muitos acadêmicos que já participavam do processo de iniciação científica voluntariamente, mas que não tinham como comprovarem institucionalmente o seu envolvimento e participação nas atividades de pesquisa. O primeiro edital do PROVIC foi publicado em 2011, com 25 alunos-voluntários selecionados.

A inserção da iniciação científica na UNIFAP propiciou a estimulação da produção de docentes e discentes para a divulgação dos resultados obtidos nas suas pesquisas por meio de artigos científicos, resumos e comunicações em eventos acadêmicos. A necessidade de divulgar os resultados das pesquisas desenvolvidas pelos bolsistas e seus orientadores levou à criação do Seminário de Iniciação Científica da Universidade Federal do Amapá (UNIFAP).

O 1º Seminário de Iniciação Científica ocorreu em 2001, com a participação de alunos vinculados a projetos de iniciação científica de instituições de pesquisa amapaenses, a saber o IEPA e a Embrapa Amapá. Em 2006 aconteceu o 2º Seminário de Iniciação científica, visando apresentar os resultados dos primeiros bolsistas de iniciação científica do edital da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação publicado em 2005. Desde então, anualmente tem acontecido um evento de apresentação

dos trabalhos dos bolsistas de iniciação científica, observando-se um aumento da qualidade dos mesmos.

Em 2010, o evento passou a denominar-se Congresso Amapaense de Iniciação Científica, englobando tanto as apresentações dos bolsistas da UNIFAP, como dos bolsistas da UEAP, do IEPA e da Embrapa Amapá, ampliando e diversificando ainda mais os projetos de pesquisa desenvolvidos.

Devido à necessidade de colocar mais uma forma de divulgação das pesquisas realizadas, surgiu a idéia de publicar este livro, onde estão sendo apresentados artigos científicos dos projetos realizados durante o período de 2007 a 2011 pelos/as (ex-)bolsistas de iniciação científica da UNIFAP e seus/suas orientadores/as. Esta proposta divide-se em quatro obras por grandes áreas do saber: a) Ciências Biológicas; b) Ciências Exatas; c) Ciências Humanas, Educação, Letras e Artes; e d) Ciências da Saúde.

Com a publicação destas obras, pretende-se contribuir com o aumento do conhecimento acerca de temas específicos relacionados com a realidade local e regional, e que poderão se constituir em ponto de partida para novas pesquisas realizadas nas áreas de conhecimento abordadas.

Liudmila Miyar Otero

Análise da qualidade da água como condição de contorno em estudos numéricos da hidrodinâmica e dispersão de poluentes químicos e microbiológicos em um trecho do Rio Jarí – AP

Brunna Stefanny Sangel de Oliveira¹ Alan Cavalcanti da Cunha²

Resumo: O crescimento urbano desordenado de grandes cidades da Amazônia é um dos fatores de aumento da vulnerabilidade da população à eventos extremos, como as cheias e suas conseqüências à qualidade da água. Esta preocupação torna-se evidente em bacias hidrográficas urbanizadas, sendo mais uma componente de risco no cenário global de alterações climáticas. No presente estudo foi elaborada uma análise da qualidade da água na bacia do baixo Rio Jari, na divisa entre os estados do Amapá (Sul) e Pará (Norte), o qual tem sido alvo de constantes enchentes causadas pelos fatores de eventos extremos climáticos interagindo com a vulnerabilidade sanitária da população urbana afetada. Nestes termos, o objetivo da pesquisa é descrever algumas variáveis obtidas por monitoramento sistemático da qualidade da água, mormente alguns físico-químicos e microbiológicos da água. O período de estudo foi entre outubro de 2009 e setembro de 2010 em um trecho de 42 km de extensão da bacia do Rio Jarí-AP. Foram selecionadas cinco estações de coleta. Amostras foram analisadas e dezesseis parâmetros da qualidade da água avaliados e posteriormente comparados com os limites da Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Os resultados indicaram que alguns parâmetros extrapolaram os valores limites da legislação, principalmente os microbiológicos (Coliformes Totais) e concentração de Ferro e Cor. Como conclusão, observou-se que os riscos sanitários tendem a se elevar no período de cheia, quando ocorrem as referidas inundações em ano climático considerado normal. Os estudos revelam que a a qualidade da água do Rio Jarí é fator de aumento da vulnerabilidade social local, a qual deve ser considerada na prevenção de riscos ambientais intensificadas pelas enchentes. Dentro os fatores importantes a proliferação de doenças de veiculação hídrica, especialmente no trecho em frente da Cidade de Laranjal do Jari.

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Agência Nacional das Águas até 2020 o crescimento populacional na bacia amazônica está estimado em 9,5 milhões de habitantes, com uma densidade demográfica de 2,5 hab./km². Essa distribuição é significativamente desigual e com maior concentração nas principais cidades como Manaus, Santarém, Porto Velho, Belém, Boa Vista, Rio Branco e Macapá.

De acordo com estas informações, um dos aspectos mais relevantes da qualidade das água é a melhoria das condições de saneamento das capitais e dos principais núcleos urbanos, mediante a ampliação ou a implementação de sistemas de tratamento de esgotos domésticos, além de sistemas de tratamento de efluentes industriais e de disposição final de sólidos.

Castro et al., (2009b) asseveram que, em relação às alterações da qualidade da água, as principais fontes de poluição em meio urbano são, além do esgotamento sanitário, a circulação de veículos, dejetos de animais, os resíduos sólidos, os canteiros de obras, a erosão dos solos, a vegetação e a poluição industrial (atmosférica, residual e efluente líquido).

Estudos relacionados aos diversos efeitos da urbanização sobre os corpos d'água são freqüentes (CASTRO et al., 2009a,b). Mesmo na região norte do país, como no Estado do Amapá, onde os níveis de urbanização ainda são relativamente menores, quando comparados com os da região sul e sudeste (BASTOS; 2010; NERI, 2004; TAKIYAMA et al., 2003; CUNHA et al., 2004), os impactos têm sido devastadores do ponto de vista da saúde pública e dos ecossistemas aquáticos em geral.

¹ Foi bolsista de iniciação científica PIBIC/CNPq/UNIFAP, vigência 2009-2010.

² Orientador de iniciação científica. Professor do Curso de Ciências Ambientais da UNIFAP.

No Estado do Amapá, a variabilidade hidroclimática tem sido um dos fatores relevantes (natural) na alteração da qualidade da água superficial, cuja importância sanitária ou ecológica é fundamental, apresentando um papel extremamente relevante das águas superficiais na região (BÁRBARA, 2006; BRITO, 2008; BASTOS; 2010 e BÁRBARA et al., 2010). Neste aspecto, a variabilidade climática torna-se fator condicionante e considerável para a qualidade da água superficial.

Na bacia hidrográfica de interesse, a bacia do Rio Jarí, mais raros são os estudos da literatura concernentes aos aspectos hidroclimáticos regionais. Uma exceção são os estudos de previsões hidrológicas estocásticas de longo termo da referida bacia (LUCAS et AL, 2010). Seus resultados mais relevantes indicam que os modelos matemáticos de auto-regressão (chuva-vazão) geram previsões razoáveis (a partir de séries hidrológicas históricas), mesmo quando medidas não estão disponíveis.

O município de Laranjal do Jarí, Estado do Amapá apresenta um histórico crítico e devastador de enchentes causadas pela elevação do nível do rio homônimo e que lança suas águas sobre o centro urbano localizado às suas margens (CUNHA, 2008). Tais conseqüências têm sido consideradas como as mais graves em termos de danos ambientais e prejuízos socioeconômicos da história do Estado do Amapá (MARQUES et al., 2008).

Neste contexto, a presente pesquisa é parte de um projeto denominado "Rede de Gestão Integrada de Monitoramento da Dinâmica Hidroclimática e Ambiental do Estado do Amapá" (SUDAM), com foco na Bacia do Rio Jari, incluindo-se a dimensão sanitária aos hidroclimáticos, para melhor compreender alguns eventos críticos hidroclimáticos que ocorreram nos anos de 2000 e 2006. As razões é que estes foram considerados pela Defesa Civil como de grande intensidade.

A Amazônia oriental, principalmente o Pará e Amapá, apresentam dois períodos climatológicos (LUCAS et AL, 2010). O primeiro, que é o período de estiagem, ocorre durante o inverno e a primavera do hemisfério sul. O período chuvoso se estende desde dezembro e até maio. Como cada ano tem características particulares de precipitação (inter-anual e intrasazonal), é de suma importância a avaliação qualitativa e quantitativa do regime chuvoso de cada ano, caracterizando o ano como atípico ou típico e suas influências na qualidade da água para avaliar vulnerabilidade ou riscos sanitários.

As conseqüências que surgem a partir dos eventos extremos de grande magnitude, como os de Laranjal do Jarí, são preocupantes, abrangendo desde problemas socioeconômicos (desabrigados, por exemplo) além dos riscos ambientais potenciais, que podem ser afetados pela qualidade da saúde pública.

A qualidade ambiental depende da água do rio, sendo este um bom indicador dos riscos potenciais de seus usos múltiplos. Entender sua dinâmica espaço-temporal favorece a eficiência da gestão e processo de decisão em recursos hídricos no curto, médio e longo termo (PINHEIRO et al., 2009).

De acordo com os referidos autores, a tomada de decisão pode ser fundamentada em diagnósticos de riscos ambientais vinculado à poluição de origem pontual ou difusa, os quais podem ser elaborados a partir de modelos de simulação matemática (BASTOS, 2010; BÁRBARA et AL, 2010) ou mediante uso de indicadores da qualidade da água (CASTRO et al., 2009a,b).

A partir desta breve introdução sobre o estudo, a pesquisa tem como objetivo avaliar a qualidade físico-química e microbiológica de um trecho do rio Jarí-AP e gerar informações para auxiliar a tomada de decisões para prevenção de conseqüências negativas decorrentes de eventos extremos que ocorrem naquela região do sul do Amapá.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa foi realizada em 1 ano de coletas mensais (outubro de 2009 a dezembro de 2010), na qual se analisou dezesseis parâmetros da qualidade água superficial em cinco estações de coleta de água em um trecho de 42 km de extensão, a partir da localidade denominada de Cachoeira de Santo Antônio do Jari. Foram realizadas comparações dos resultados com as referências da Resolução n° 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Observou-se que algumas características

naturais da água podem estar alteradas segundo o comportamento hidrometeorológico da bacia hidrográfica. Assim, os riscos potenciais sanitários ao longo do trecho de rio estudado, foram avaliados durante as estações chuvosa e seca durante o período considerado como de climatologia normal (próxima da média histórica).

Área de estudo

O rio Jarí é um divisor natural dos estados do Amapá e Pará, no norte do Brasil. Com uma extensão de aproximadamente 845 km, tem como principais tributários os rios Iratapuru, Noucuru, Mapa ri, Cuc e Culari, comportando uma bacia de 51,343 km². A largura do rio Jarí não ultrapassa 1 km e a profundidade varia entre 4 m nas cheias e 2,4 m na estiagem com uma vazão máxima de 4m³/s. (Ecology, 2009).



Fig. 1: Localização da bacia do rio Jarí. Fonte: HYDROS ENGENHARIA, 2010.

Período de Monitoramento

Para o monitoramento da qualidade da água, foram demarcadas 5 estações de coleta, com o auxílio de georreferenciamento do software Google Earth. A tabela 1 e a figura 2 mostram os pontos de coleta, bem como as respectivas coordenadas e distâncias em km entre eles.

Pontos		Coordenadas	Descrição
LJ1	9 km	0°41'05,90''S 52°30'19	"O Próximo à cachoeira de Santo Antônio
LJ2	13 km	0°48'12,08''S 52°31'20	,84''O Entre Lj1 e LJ3
LJ3	200 m	0°51'22,54''S 52°32'28	43''O Em frente às cidades de Laranjal do Jarí (AP e Monte Dourado (PA)
LJ4	12 km	0°51'21,15''S 52°32'26	,26''O Margem de Laranjal do Jarí (AP)
LJ5	-	0°50'53,14''S 52°25'10	,76''O Próximo à cidade de Vitória do Jarí (AP)

Tabela	1:	Descrição	das	estações	de	coleta
1 abera	т.	Deserição	uus	collegoos	uv	corcia



Fig. 2: Demarcação das estações de coleta.

A variação espacial das amostras teve com objetivo abranger áreas com probabilidade de mudanças substanciais nas características da água. O trecho de montante é considerado pouco alterado (Santo Antônio). Ao longo do trecho 3º e 4º, em frente da cidade de Laranjal do Jarí são considerados trechos mais alterados pela poluição hídrica. No trecho de jusante, é considerado como trecho de recuperação das águas. A variação espacial da qualidade da água obedeceu a um cronograma baseado na sazonalidade local, onde existem dois períodos bem distintos, o chuvoso e a estiagem, descritos na tabela 2.

Número da coleta	Data	Regime/Estação Climática
1	25.11.2009	Seca (Inverno)
2	28.12.2009	Seca (Verão)
3	28.01.2010	Intermediário seca-cheia (Verão)
4	27.03.2010	Cheia (Verão)
5	30.04.2010	Cheia (Verão)
6	28.05.2010	Cheia (Verão)
7	08.07.2010	Intermediária cheia-seca (Inverno)
8	20.08.2010	Seca (Inverno)
9	25.09.2010	Seca (Inverno)
10	23.10.2010	Seca (Inverno)
11	23.11.2010	Seca (Inverno)

Tabela 2: datas e estações climáticas das coletas amostrais

Laboratório e Análises Químicas

As análises químicas foram realizadas com o apoio do Laboratório de Química e Modelagem Ambiental do Curso de Ciências Ambientais da Universidade Federal do Amapá, tomando como metodologia de escolha de reagentes necessários para coleta, equipamentos, transporte, conservação e análises amostrais consultadas nos manuais e materiais bibliográficos adaptados do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (DR/2800, 2005). Os valores foram comparados com a Resolução n° 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente que estipula valores Máximos e

mínimos (VMP) para parâmetros da qualidade da água de acordo com a classificação da mesma, no caso do Rio Jarí, classe II.

Os parâmetros físicos da água foram a Cor aparente, Turbidez, Sólidos Suspensos Totais (TSS), Sólidos Dissolvidos Totais (TDS), Temperatura e Condutividade Elétrica. A metodologia de análise e equipamentos utilizados foram o Espectrofotômetro para Cor e TSS; o Turbidímetro AP200 para turbidez e a sonda multiparamétrica para temperatura, condutividade elétrica e TDS.

Os parâmetros Químicos da qualidade da água analisados foram o pH, Nitrato (NO₃), Amônia (NH₃), Ferro (Fe), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Oxigênio Dissolvido e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). O pH foi analisado com pHâmetro Orion/3 Star e os parâmetros Nitrato, Amônia, Ferro, Alumínio, Manganês através do Espectrofotômetro. Oxigênio dissolvido foi medido in loco através do Oxímetro 55/YSI e DBO pelo Método de Winkler.

Por fim, os parâmetros microbiológicos analisados foram Coliformes Totais, Esheria coli (ecoli), Oxigênio Dissolvido e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Tais parâmetros foram medidos através do método de substrato definido.

3 RESULTADOS

Parâmetros Físicos

Os parâmetros físicos da água estão relacionados com aspectos estéticos, que quando alterados podem causar manifestações perceptíveis aos sentidos humanos (alteração da cor e cheiro) mesmo sem análises técnicas. Nesta pesquisa, como já mencionado, foram analisados 6 parâmetros físicos da água, na qual estão descritos na tabela 3. Alguns parâmetros recebem a padronização do CONAMA, pois a sua alteração pode causar conseqüências mais nocivas a saúde pública e ao meio ambiente (cor e turbidez). Porém, outros não são citados pela Resolução n° 357, não menos importantes, porém que não geram conseqüências em águas doces de classe 2.

Coletas	Temp. (°C)	Cor (Pt/L)	Turb. (NTU)	Condu. (µs/cm)	TDS (g/l)	TSS (mg/l)
Nov./09	25.00	31.80	3.00	-	-	-
Dez./09	25.00	48.40	4.77	32.60	0.02	7.60
Jan/10	28.15	136.40	10.80	32.60	0.02	12.00
Fev./10	29.53	131.20	9.60	31.80	0.01	16.60
Mar./10	25.00	114.40	9.66	32.40	0.01	11.20
Abr./10	-	155.20	11.17	27.20	0.01	11.40
Mai./10	26.89	155.60	-	20.60	0.03	11.80
Jul./10	27.62	132.00	-	28.60	0.01	8.20
Ago./10	28.57	113.40	8.15	28.00	0.01	12.60
Set./10	29.78	84.20	6.16	27.20	0.01	-
Out./10	31.28	55.80	3.57	-	-	-
Nov./10	-	101.60	7.99	-	-	-
VMP*	-	75mg/Pt	100 NTU	-	-	-

Tabela 3: Médias mensais dos parâmetros físicos analisados, em vermelho os valores que ultrapassaram o VMP.

*Valor Máximo Permitido pela resolução nº 357 do CONAMA.

Como se observa na tabela, os valores de Cor apresentaram alterações principalmente nos meses com mais chuva (abril-6 e maio-7) característica do ano. De acordo com Brito (2008), algumas

substâncias que se encontram dissolvidas na água podem produzir cor, que podem ser de origem orgânica (plâncton, algas, húmus, ligmninas) resultante da decomposição vegetal; e inorgânica (íons metálicos como o ferro e o manganês). Essas alterações encontradas no Rio Jarí ao longo das coletas podem chegar a alterar características estéticas da água e virem a manchar roupas, peças sanitárias e causar prejuízos para quem utiliza a mesma.

A cor elevada não representa risco a saúde, mas para o abastecimento público, fins esse utilizado na Área de Estudo, a água deve ser límpida (BRITO, 2008), transparente e incolor, mostrando que a cor alterada encontrada pode estar causando nesta água para consumo.

Parâmetros Químicos

Uma das características da água é ser o solvente universal, tendo a capacidade de dissolver substâncias orgânicas e inorgânicas nos três estágios da matéria. Por este motivo, um dos usos das águas dos rios é o de diluir os efluentes gerados pelo homem através de fontes pontuais e difusas (BRITO, 2008).

Algumas substâncias dissolvidas na água natural são essenciais para a sobrevivência e manutenção dos organismos aquáticos. Porém, o despejo de altas cargas de substâncias pode desequilibrar um ecossistema e alterar a qualidade da mesma.

Os parâmetros químicos da água podem caracterizar picos de concentração de poluentes tóxicos e as possíveis fontes de poluição. Por isso, foram escolhidos 8 principais parâmetros químicos da água para identificar possíveis alterações e interrupções nos processos de autodepuração da água, descritos na tabela 4.

Tabela	4:	Média	mensais	dos	parâmetros	Químicos	analisados,	em	vermelho	os	valores	que
ultrapas	sara	am o VN	MP pelo C	CONA	AMA .							

Coletas	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	Al (mg/l)	Nitrato (mg/l)	Amônia (mg/l)	OD (mg/l)	DBO (mg/l)	рН
Nov./09	0.02	0.14	0.03				0.90	7.52
Dez./09	0.04	0.29	0.04		0.08	6.80	2.99	6.90
Jan/10	0.02	0.72	0.07	0.46	0.39	7.45	5.97	7.18
Fev./10	0.04	0.67	0.06	0.36	0.28	7.10	1.43	7.36
Mar./10	0.04	0.71		0.26	0.11	7.61	0.97	7.42
Abr./10	0.04	0.40	0.08	0.21	0.11	7.69	-0.96	7.05
Mai./10	0.07	0.46	0.05	3.74	0.40	7.91	1.90	6.73
Jul./10	0.03	0.69	0.06	0.33	0.42	7.95	0.27	7.22
Ago./10	0.04	0.83	0.07	0.24	0.20	8.67	1.35	7.34
Set./10	0.03	0.60	0.05	0.40	0.11	6.27	1.46	6.16
Out./10	0.03	0.29	0.04	0.36	0.15	7.01	1.91	7.60
Nov./10	0.03	0.03	0.03	0.36		7.28	2.51	7.16
VMP*	0,1mg/l	0,3mg/l	0,1mg/l	1mg/l	3,7mg/l	Mín. 5mg/l	Mín. 5mg/l	Entre 6 e)

*Valor Máximo e Mínimo permitido pela resolução nº 357 do CONAMA.

Como se observa, os parâmetros químicos que apresentaram alterações foram Ferro e Demanda Bioquímica de Oxigênio. As águas que contem ferro caracterizam-se por apresentar cor elevada e turbidez baixa (BRITO, 2008), que é o caso do Rio Jarí. Apesar de ele não ser tóxico, traz diversos problemas para o abastecimento público da água, como ferrugens. Como observado na

variação dos valores de ferro, os níveis do elemento aumentam nas estações chuvosas devido ao carreamento dos solos e a ocorrência de processos de erosão das margens (MACEDO, 2003).

A demanda bioquímica de oxigênio é um dos parâmetros mais importantes quanto à determinação indireta da presença de material orgânico no meio. O que acontece é que quando os microorganismos se nutrem de matéria orgânica, promovendo a oxidação desta matéria, convertendo-a em gás carbônico e água, eles gastam energia neste metabolismo bioquímico e roubam do meio certa quantidade de oxigênio pela respiração, criando uma demanda de oxigênio (BRAGA et al, 2002).

Os baixíssimos níveis de DBO apontam então que há certa dificuldade dos organismos de utilizarem da matéria orgânica, ou pela grande quantidade da mesma, ou pela falta de oxigênio para respiração. Como os valores de oxigênio dissolvido foram dentro dos valores estipulado pelo CONAMA, a quantidade de matéria orgânica encontrada a partir dos valores de Coliformes totais (tabela 5) justifica os valores de DBO. Além disso, a cor se torna mais intensa com ferro e matéria orgânica dissolvida na água (BRITO, 2008), parâmetros esses alterados em quase todas coletas realizadas.

Parâmetros Microbiológicos

A água contem uma série de microorganismos que podem ser provenientes de ecossistemas aquáticos naturais e de despejos industriais e domésticos. Esses despejos transitórios podem trazer consigo diversos tipos de bactérias que causam doenças para as pessoas e aos animais que os consumirem (BRITO, 2008).

As análises microbiológicas (tabela 5) da água do Rio Jarí mostrou que está acontecendo o despejo de grande quantidade de matéria orgânica no corpo d'água. Apesar da Resolução de 2005 do CONAMA não estipular valores máximos específicos para Coliformes Totais, que indicam uma grande quantidade de matéria orgânica na água, a Resolução anterior, N° 20 de 1986, estipulava o Valor máximo permitido de 5.000 coliformes totais/100ml, mostrando assim que os valores foram sempre altos e preocupantes. Este parâmetro pode estar influenciando na capacidade de autodepuração da água e interrompendo os processos biogeoquímicos naturais que acontecem na água.

Colotos	$\frac{CT}{(un/100ml)}$	\mathbf{E} coli (un/100ml)
Coletas		
Nov./09	900.34	62.62
Dez./09	1077.52	74.08
Jan/10	1549.76	93.34
Fev./10	1401.08	77.08
Mar./10	1837.80	280.20
Abr./10	2332.94	101.14
Mai./10	2419.60	239.18
Jul./10	2419.60	187.74
Ago./10	2419.60	71.26
Set./10	2419.60	110.40
Out./10	227.28	38.08
Nov./10	146.14	72.66
VMP*	-	1000/100ml

Tabela 5: Médias mensais dos parâmetros Microbiológicos

*Valor Máximo Permitido pela Resolução 357 do CONAMA.

Os valores de e-coli não ultrapassaram o VMP pelo CONAMA, porém apresentaram uma elevação significativa nos períodos de chuva. Desta forma, o teor que o parâmetro chega quando

acontecem os eventos extremos, período esse que as pessoas ficam mais vulneráveis a conseqüências da alteração da qualidade da água, pode ser incalculável.

4 CONCLUSÕES

Alterações na qualidade da água são comuns na Região Amazônica devido a quantidade de matéria orgânica presente em florestas e, devido a sazonalidade característica da região que induzem parâmetros como a cor e o ferro que apresentaram alterações ao longo do ano estudado. Porém, eventos extremos como os que acorrem no sul do Estado do Amapá podem duplicar a vulnerabilidade e as conseqüências de alterações nos parâmetros da qualidade da água.

Existem outros fatores históricos que podem estar ligados às alterações no canal original do Rio Jarí. A ocupação indevida e acelerada da área, presença de atividades silviculturais, minerais e agrícolas, as quais podem contribuir com o assoreamento do rio e conseqüentemente com a intensificação de cheias freqüentes na bacia do Baixo Rio Jari.

As consequências dos eventos extremos em Laranjal do Jarí são significativas. A enchente de 2000 pode ter deixado sequelas que prevalecem até hoje, como por exemplo, aumento das doenças patogênicas em função do elevado nível de contaminação microbiológica representada, por exemplo, pela índice de coliformes fecais e totais nos trechos 3º e 4º.

Uma importante medida para prevenção de risco ambiental é a conscientização da população quanto ao despejo de resíduos e efluentes de esgotos nos rios

Neste aspecto, é importante pesquisas sobre a qualidade da água para apresentar as reais características da extrema vulnerabilidade da população ribeirinha no entorno das cidades urbanizadas desordenadamente como Laranjal do Jari.

Os resultados encontrados mostram um desacordo entre qualidade ambiental da bacia (no trecho em frente a cidade de Laranjal do Jari) e a norma preconizada pela Resolução CONAMA 357/2005 para a classificação das águas. A desconformidade da qualidade da água é um fator de risco considerável junto à saúde pública. Torna-se ainda mais relevante este tipo de estudo quando o período climático das cheias (chuvoso) se torna extremo.

Portanto, a principal conclusão do presente estudo é verificar que durante os períodos de cheia os riscos ambientais e para a saúde pública aumentam, tendo como conseqüência negativas, tais como problemas de gestão de crise intensificada devido a epidemias que seriam potencialmente evitáveis se houvesse melhores condições sanitárias locais.

5 REFERÊNCIAS

ANA, Agencia Nacional das Águas. **Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil.** Caderno de Recursos Hídricos 1. (Org) Conejo, J. G. L.; Costa, M. P. e Silva, A. C. N. C. Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos. Brasília-DF. 175 p. 2005.

BÁRBARA, V. F. Uso do Modelo QUAL2E no Estudo da Qualidade da Água e da Capacidade de Autodepuração do Rio Araguari – AP (Amazônia). 2006. 174 p. Dissertação (Mestrado em Eng^a. do Meio Ambiente), Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2006

BÁRBARA, V. F., CUNHA, A. C. e SIQUEIRA, E. Q. Monitoramento sazonal da qualidade da água do rio Araguari/AP. REV. BIOCIÊNCIAS, UNITAU-SP. Vol. 16, N 1, p 57-72. 2010.

BASTOS, A. M. **Modelagem de escoamento ambiental como subsídio à gestão de ecossistemas aquáticos no Baixo Igarapé da Fortaleza.** Dissertação (Mestrado em Biodiversidade Tropical), Universidade Federal do Amapá, Macapá, 133f, 2010.

BRITO, D. Chaves. Aplicação do sistema de modelagem da qualidade da água QUAL2Kw em grandes rios: o caso do alto e médio rio Araguari – AP. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade Tropical. Macapá, AP: 2008.

CASTRO, L. M A.; BAPTISTA, M. B; BARRAUD, S. Sistemática de validação de indicadores para avaliação dos efeitos de urbanização nos corpos d'água por meio de análise crítica. RBRH, V. 14. N. 4. Out/Dez. p. 103-112. 2009.

CASTRO, L. M A.; BAPTISTA, M. B; BARRAUD, S. Proposição de metodologia para avaliação dos efeitos da urbanização nos corpos d'água. RBRH, V. 14. N. 4. Out/Dez. p. 113-123. 2009. CUNHA, A. C. et al. Qualidade microbiológica da água de rios de áreas urbanas e periurbanas no baixo Amazonas: o caso do Amapá. Revista da ABES, Rio de Janeiro, v. 9, n. 4, p. 322-328, 2004.

_____, A. C.; Rede de gestão integrada de monitoramento da dinâmica hidroclimática e ambiental do Estado do Amapá. Projeto de Pesquisa. Convênio 028018-2008 IEPA/SUDAM, 2008. BRAGA, B.; HESPANHO, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo, SP: Prentice Hall. 2002.

CONAMA – CONCELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n° 357, de 18 de junho de 2005.**

LUCAS et al. Variabilidade Hidrológica da Bacia do Rio Jarí (AP): Estudo de Caso do ano 2000. Livro Tempo, Clima e Recursos Hídricos. Macapá-AP: 2010

MACEDO, J. A. B. Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas. 2 ed. Belo Horizonte: 2003.

MARQUES, A. D., CUNHA, A. C. Valoração de danos socieconomicos causado por inundação no Municipio de Laranjal do jari-AP ano de 2000. XV Congresso Brasileiro de meteorología. Anais em CD ROM, São Paulo, SP, 2008.

NERI, S. H. A. A utilização das ferramentas de Geoprocessamento para identificação de comunidades expostas a Hepatite A nas áreas de Ressacas dos Municípios de Macapá e Santana/AP – Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2004. 173p.

PINHEIRO, Adilson, CERNESSON, F e KOSUTH, P. **Desenvolvimento de um indicador de risco de contaminação de águas superficiais por pesticidas: aplicação à Bacia do Itajaí – Brasil** RBRH, V. 14, n.1, Jan/Mar, p 5-14. 2009.

TAKIYAMA, L. R., et al. **Qualidade das Águas das Ressacas das Bacias do Igarapé da Fortaleza e do Rio Curiaú** In: TAKIYAMA, L. R., SILVA, A. Q. da (orgs.). Diagnóstico das Ressacas do Estado do Amapá: Bacias do Igarapé da Fortaleza e Rio Curiaú, Macapá-AP,_CPAQ/IEPA e DGEO/SEMA, p.81-104. 2003.

Assimilação de dados no modelo de Lorenz

Meyce Pereira da Rocha¹ José Walter Cárdenas Sotil²

Resumo: Métodos sequencias e variacionais de assimilação de dados são aplicados ao Modelo caótico de Lorenz com três desconhecidas, o qual é discretizado numericamente usando Runge-Kutta de quarta ordem. As integrações no Matlab mostram que a análise ou solução ótima apresenta um erro muito menor que o erro da integração sem assimilação, na qual se perturba ligeiramente a condição inicial. Realizando assimilação de dados periodicamente, a análise consegue manter-se próxima da solução exata.

1 INTRODUÇÃO

A previsão numérica é em boa parte um problema de condições iniciais: dada uma estimação atual do estado da atmosfera, um modelo numérico simula sua evolução para obter uma previsão no estado futuro. Essa condição inicial se estabelece a partir da interpolação das observações disponíveis sobre os pontos da grade do modelo. Este processo de obtenção da condição inicial a partir das observações se denomina assimilação de dados. O principal problema desse processo é que a quantidade de dados disponíveis não é suficiente para inicializar o modelo em todos os seus graus de liberdade. De outro lado, a distribuição temporal e espacial dos dados não é uniforme, existindo regiões com maior quantidade de dados. Portanto, é necessário usar informação prévia (chamado firstguess, background ou chute inicial) para preparar as condições iniciais usadas pelo modelo. Pode-se usar uma previsão de curto prazo do próprio modelo, como first-guest, que combinadas de maneira adequada com os dados iniciais geram a condição inicial do modelo, isto é, os valores inicias das variáveis prognósticas são definidas em cada ponto de grade do modelo. O first-guess x_p é interpolada aos pontos de observação mediante um operador H(x_p) e convertida ao mesmo tipo que as variáveis observadas y₀. As diferenças entre as observações e o first-guess y₀-H(x_p) são os incrementos observacionais. A análise x₀ se obtém adicionando os incrementos observacionais ao first-guess do modelo com uns pesos W que são determinados com base nas covariâncias dos erros estatísticos da previsão e observação

 $x_0 = x_p + W [y_0 - H(x_p)]$

Os diferentes esquemas de assimilação estão baseados neste método:

a) Interpolação ótima: onde a matriz de pesos se determina minimizando os erros em cada ponto da grade.

b) Métodos variacionais 3D e 4D com funções custo proporcionais ao quadrado da distância entre a análise, first-guess e as observações.

c) Filtros de Kalman: onde a função peso é função das variâncias dos erros (CÁRDENAS, 2002; PACHECO, 2006).

Assim, o ciclo de assimilação de dados é uma contínua integração do modelo que se combina com as observações, de modo que se permaneça o mais perto possível do estado real da atmosfera. A função do modelo é transportar informação de regiões com muitos dados à zonas com poucos dados, para oferecer uma melhor estimação do estado da atmosfera. Os erros que se cometem no processo de assimilação impõem uma incerteza no prazo da validade da previsão, devido à não-linearidade da atmosfera, e portanto, dos modelos que aproximam sua dinâmica (LORENZ, 1998, CÁRDENAS, 2003).

Desse modo, neste trabalho estudamos métodos de assimilação de dados em um modelo caótico de Lorenz que simula o comportamento da atmosfera e oceano. Os métodos são descritos

¹ Foi bolsista de iniciação científica PROBIC/UNIFAP, vigência 2010-2011.

² Orientador de iniciação científica. Professor do Curso de Matemática da UNIFAP.

usando o problema das duas temperaturas. Simulações numéricas no Matlab mostram a vantagem de usar assimilação de dados em problemas de previsão de tempo.

2 O PROBLEMA DAS DUAS TEMPERATURAS

O problema das duas temperaturas (KALNAY, 2003) é um modelo simples, que pode ser formulado como segue:

"Dadas duas observações independentes da temperatura T_1 e T_2 de uma sala determine a melhor estimativa da verdadeira temperatura da sala T_{t} ".

Esse modelo simples é importante porque permite formular as aproximações estatística e variacional, sendo que sua metodologia pode ser transferida para problemas complexos e mais realistas.

2.1 Interpolação estatística com estimação dos mínimos quadrados

O problema das duas temperaturas pode-se reformular com a terminologia clássica da assimilação de dados. O problema de estimar a temperatura T_{t} de uma sala segue o seguinte procedimento (KALNAY, 2003, DALEY, 2000, WILKS 2008):

Uma primeira medida T_{\circ} da temperatura da sala é realizada com um termômetro. a)

Assume-se que o termômetro tem um erro de medida $\boldsymbol{\epsilon}_{o}$. Isto é, a medida do b) termômetro T_{\circ} difere em \in_{\circ} do verdadeiro valor da temperatura da sala T_{t} :

$\begin{array}{c} T_o = T_t + \varepsilon_o \\ c) & \text{Assume} \end{array}$

Assume-se que a medida do termômetro não tem viés, isto é, que a medida não tem erro sistemático ou tendência a apontar para um mesmo valor. Ou seja, a média ou esperança matemática do erro da medida é zero:

 $\mu_0 = E(T_0 - T_t) = E(\epsilon_0) = 0$

Denotamos a variância do erro ϵ_0 por σ_0^2 . Em ausência de outra informação a melhor d) estimativa da temperatura da sala é T_{o} com exatidão σ_{o} .

Assume-se que outra informação sobre a temperatura da sala é conhecida, tal como a e) medida de outro termômetro com diferente exatidão, ou informação desta temperatura em outra data, mas em condições similares do ambiente. Seja T_{b} esta medida da temperatura da sala com erro $\epsilon_b = T_b - T_c$ e variância do erro σ_b^2 , a qual não apresenta viés:

 $\mu_b = E(T_b - T_t) = E(\epsilon_b) = 0$

Assume-se que os dois erros ϵ_o e ϵ_b não são correlacionados, isto é, o coeficiente de f) correlação é nulo:

 $\rho_{e_oe_h} = \mathbf{0}$

$$\rho_{\epsilon_{o}\epsilon_{b}} = \frac{cov(\epsilon_{o}, \epsilon_{b})}{\sigma_{o}\sigma_{b}} = \frac{E(\epsilon_{o}\epsilon_{b}) - \mu_{o}\mu_{b}}{\sigma_{o}\sigma_{b}} = 0$$
, e $\mu_{1} = \mu_{2} = 0$ temos:
 $E(\epsilon_{o}\epsilon_{b}) = 0$

Procura-se uma melhor estimativa de T_t a partir dos valores das medidas T_o e T_b . g) Seja T_{α} esta estimativa, com erro $\epsilon_{\alpha} = T_{\alpha} - T_{\epsilon}$ e variância do erro $\sigma_{\alpha'}$ a qual não apresenta viés:

$$\mu_{a} = E(T_{a} - T_{t}) = E(\epsilon_{a}) = 0$$

h) T_{a} é estimada como combinação linear de T_{o} e T_{b} :
 $T_{a} = \alpha T_{o} + \beta T_{b}$
O problema agora é:

"determinar os valores apropriados dos pesos α e β para que $T_{\alpha} = \alpha T_{\alpha} + \beta T_{b}$ seja uma boa aproximação para T_{t} "

Para resolver esse problema, observa-se do fato de T_0 , T_b e T_a não apresentar viés que $E(T_n) = E(T_n) = E(T_n) = E(T_n)$ Logo, $E(T_{\alpha}) = \alpha E(T_{0}) + \beta E(T_{b}) \rightarrow E(T_{t}) = \alpha E(T_{t}) + \beta E(t),$

cancelando $E(T_t)$ temos:

 $\alpha + \beta = 1.$

Uma "boa aproximação" é obter T_a com variância mínima σ_a^2 , logo reformulamos o problema como:

"Minimizar

$$\sigma_a^2 = E[(T_a - T_t)^2] = E\left\{ \left[\alpha (T_a - T_t) + \beta (T_b - T_t) \right]^2 \right\} = E\left\{ \left[\alpha \epsilon_o + \beta \epsilon_b \right]^2 \right\}$$

suieito à restricão $\alpha + \beta = 1$ "

Observando que

 $\sigma_{\alpha}^{2} = E\left\{\left[\alpha\epsilon_{o} + \beta\epsilon_{b}\right]^{2}\right\} = \alpha^{2}E(\epsilon_{o}^{2}) + \beta^{2}E(\epsilon_{b}^{2})$ e substituindo $\beta = 1 - \alpha$, temos $\sigma_a^2 = \alpha^2 \sigma_o^2 + (1 - \alpha)^2 \sigma_b^2$ Para minimizar $\overline{\sigma_a^2}$ requeremos que $\frac{\partial \sigma_a^2}{\partial \alpha} = 0,$ logo, $\frac{\partial \sigma_a^2}{\partial \alpha} = 2\alpha \sigma_o^2 + 2[1-\alpha](-1)\sigma_b^2 = 2\alpha \left(\sigma_o^2 + \sigma_b^2\right) - 2\sigma_b^2 = 0.$ Colocando a em evidência, temos: $\alpha = \frac{\sigma_b^2}{\sigma_o^2 + \sigma_b^2}$ De $\beta = 1 - \alpha$ resulta,

$$\beta = 1 - \frac{\sigma_b^2}{\sigma_o^2 + \sigma_b^2} = \frac{\sigma_o^2 + \sigma_b^2 \cdot \sigma_b^2}{\sigma_o^2 + \sigma_b^2} = \frac{\sigma_b^2}{\sigma_o^2 + \sigma_b^2}.$$

Obtidos os pesos 🕊 e 🖇, temos provada a seguinte proposição:

Proposição 1. Sejam T_{\bullet} e T_{\bullet} aproximações da temperatura T_{\bullet} . Se ϵ_o, ϵ_b são respectivamente os erros de T_o e \dot{T}_b ao aproximar T_c I. a média dos erros é nula: $\mu_o = E(\epsilon_o) = 0$ e $\mu_b = E(\epsilon_b) = 0$ II. σ_o^2 e σ_b^2 são respectivamente as variâncias dos erros ϵ_o, ϵ_b III. o coeficiente de correlação dos erros é nulo: $\rho_{e_0,e_b} = 0$ IV.

Então, a melhor aproximação de T_{t} é dada pela temperatura T_{a} :

$$T_{a} = \left(\frac{\sigma_{b}^{2}}{\sigma_{o}^{2} + \sigma_{b}^{2}}\right) T_{o} + \left(\frac{\sigma_{o}^{2}}{\sigma_{o}^{2} + \sigma_{b}^{2}}\right) T_{b}$$

com variância mínima σ_{a}^{2} :
$$\frac{a}{a} = \left(\frac{\sigma_{b}^{2}}{\sigma_{a}^{2} + \sigma_{b}^{2}}\right)^{2} \sigma_{o}^{2} + \left(\frac{\sigma_{o}^{2}}{\sigma_{a}^{2} + \sigma_{b}^{2}}\right)^{2} \sigma_{b}^{2}$$

$$\sigma_a^2 = \left(\frac{\sigma_b^2}{\sigma_o^2 + \sigma_b^2}\right)^2 \sigma_o^2 + \left(\frac{\sigma_o^2}{\sigma_o^2 + \sigma_b^2}\right)^2$$

Prova

Só resta provar que a variância σ_a^2 é mínima. Elevando ao quadrado o lado direito,

$$\sigma_{a}^{2} = \frac{\left[\left(\sigma\right]_{b}^{2}\right)^{2}}{\left(\sigma_{0}^{2} + \sigma_{b}^{2}\right)^{2}} \sigma_{0}^{2} + \frac{\left(\sigma_{c}^{2}\right)^{2}}{\left[\left(\sigma\right]_{b}^{2} + \sigma_{b}^{2}\right)^{2}} \sigma_{b}^{2} = \frac{\sigma_{c}^{2}\sigma_{b}^{2}\left(\sigma_{b}^{2} + \sigma_{c}^{2}\right)}{\left(\sigma_{0}^{2} + \sigma_{b}^{2}\right)^{2}} = \frac{\sigma_{o}^{2}\sigma_{b}^{2}}{\sigma_{o}^{2} + \sigma_{b}^{2}} = \frac{1}{\sigma_{o}^{2} + \sigma_{b}^{-2}}$$

Logo,

CIÊNCIAS EXATAS |

$$\sigma_a^2 \leq \frac{1}{\sigma_o^{-2}} \qquad e \qquad \sigma_a^2 \leq \frac{1}{\sigma_b^{-2}}$$
Portanto,
$$\sigma_a^2 \leq \sigma_o^2 \qquad e \qquad \sigma_a^2 \leq \sigma_b^2$$

Em particular, das contas acima se verifica:

$$\frac{1}{\sigma_a^2} = \frac{1}{\sigma_0^2} + \frac{1}{\sigma_b^2}$$

2.2 Método variacional

Outro método de obter uma melhor estimativa de T_t é minimizando uma função custo. A função de custo é definida como a soma dos quadrados das distâncias de T para as duas observações, ponderadas por sua precisão do erro de observação:

$$J(T) = \frac{1}{2} \left[\frac{(T - T_o)^2}{\sigma_o^2} + \frac{(T - T_b)^2}{\sigma_b^2} \right]$$

Desejamos obter T de modo que minimize a função custo J(T). O mínimo da função custo J ∂J

é obtido exigindo que $\frac{1}{\partial T} = 0$:

$$\frac{\partial J}{\partial T} = \frac{1}{2} \left[\frac{2(T - T_o)(1)}{\sigma_o^2} + \frac{2(T - T_b)(1)}{\sigma_b^2} \right] = \frac{(T - T_o)}{\sigma_o^2} + \frac{(T - T_b)}{\sigma_b^2}$$
Logo,

$$\frac{\partial J}{\partial T} = \frac{(\sigma_o^2 + \sigma_b^2)T - \sigma_b^2 T_o - \sigma_o^2 T_b}{\sigma_o^2 \sigma_b^2} = 0$$
portanto,

$$T = \left(-\frac{\sigma_b^2}{\sigma_b^2 - \sigma_b^2} \right) T_o + \left(-\frac{\sigma_o^2}{\sigma_b^2 - \sigma_b^2} \right) T_b$$

 $\langle \sigma_o^2 + \sigma_b^2 \rangle^{-o} \cdot \langle \sigma_o^2 + \sigma_b^2 \rangle^{-o}$ Temos provado a seguinte Proposição:

Proposição 2. Nas condições da Proposição 1, o valor ótimo da temperatura que minimiza a função custo

$$J(T) = \frac{1}{2} \left[\frac{(T - T_o)^2}{\sigma_o^2} + \frac{(T - T_b)^2}{\sigma_b^2} \right]$$

é dada por
$$T = \left(\frac{\sigma_b^2}{\sigma_o^2 + \sigma_b^2} \right) T_o + \left(\frac{\sigma_o^2}{\sigma_o^2 + \sigma_b^2} \right) T_b.$$

Observa-se que ambos os métodos produzem o mesmo valor ótimo: $T = T_{\alpha}$, isto é, os métodos são equivalentes. Entretanto os processos dos métodos são diferentes, enquanto a variável de controle para a minimização de J (ou seja, a variável em relação à qual estamos minimizando a função custo) é a temperatura, no método da interpolação estatística por mínimos quadrados, as variáveis de controle foram os pesos. Essa equivalência também é válida para o caso multidimensional.

Exemplo: Se
$$T_b = 2$$
, $\sigma_b = 2$ e $T_o = 0$, $\sigma_o = 1$, obtemos os pesos

$$\alpha = \frac{\sigma_b^2}{\sigma_o^2 + \sigma_b^2} = \frac{2^2}{1^2 + 2^2} = \frac{4}{5}$$

$$\beta = \frac{\sigma_o^2}{\sigma_o^2 + \sigma_b^2} = \frac{1^2}{1^2 + 2^2} = \frac{4}{5}$$
Logo, a temperatura ótima é dada por
 $T_a = \alpha T_o + \beta T_b = \frac{4}{5} * 0 + \frac{1}{5} * 2 = 0,4$
e a variância mínima sendo

$$\sigma_{\alpha}^{2} = \frac{\sigma_{0}^{2} \sigma_{b}^{2}}{\sigma_{0}^{2} + \sigma_{b}^{2}} = \frac{1x4}{1+4} = 0, 8.$$

Na Figura 1 se mostra a distribuição de probabilidade normal

$$f(T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_T} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{T - \mu_T}{\sigma_T}\right)^2\right) \sim N(\mu_T, \sigma_T^2)$$

para T_0 , $T_b \in T_{\alpha}$. A linha sólida corresponde a $T_b \sim N(2, (\sqrt{2})^2)$ e maior variância igual a 2, a linha tracejada corresponde a $T_{\alpha} \sim N(0, (1)^2)$ e variância igual a 1. Combinando $T_0 \in T_b$ a linha com círculos corresponde a $T_{\alpha} \sim N(0, 4, (0, 8)^2)$ e menor variância igual a 0,8 a qual é a melhor estimativa da medida real.



Figura 1. A distribuição de probabilidade normal para T_{σ} (linha tracejada), $T_{\mathbf{b}}$ (linha sólida) e T_{α} (círculos)

3 RESUMO DAS EQUAÇÕES

Em assimilação de dados a medida T_{σ} é usualmente denominada de observação, sendo obtida por diversos instrumentos de medidas como estações pluviométricas, satélites, radares, etc. A medida T_{b} é denominada de chute inicial ou background, obtida usualmente por integrações de um modelo matemático. A medida T_{α} é denominada análise, a qual é obtida combinando as observações com o background para obter uma melhor estimativa do valor verdadeiro T_{c} . Como as observações são medidas reais obtidas por instrumentos, elas têm maior precisão que as medidas obtidas pelo background, assim a variância do erro das observações σ_{c}^{2} é menor que a variância do erro do background σ_{b}^{2} . De outro lado, como a análise é uma melhor estimativa que as observações e o background, resulta que a variância do erro da análise σ_{a}^{2} é menor que σ_{c}^{2} e σ_{b}^{2} .

Renomeando o peso $\[mathbf{c}$ como $\[mathbf{W}\]$, descrevemos um resumo das equações obtidas no problema das duas temperaturas:

i. $T_a = T_b + W(T_o - T_b)$ a análise é obtida pelo background acrescentada da diferença entre a observação e o background (denominada inovação) ponderada pelo peso W.

$$W = \frac{\sigma_b^2}{\sigma_b^2 + \sigma_0^2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\sigma_b^2}{\sigma_b^2}\right)}$$
 o peso ideal é a variância do erro do background pelo

inverso da variância total (a soma da variância do erro do background e da variância do erro de observação). O peso ideal depende da razão entre a variância do erro da observação e a variância do erro do background, quanto maior a variância do erro do background, maior a correção para a

ii.

estimação inicial. Se a variância do erro da observação é nula, então o peso é igual a um, e a análise coincide com a observação.

iii. A variação da análise é

$$\sigma_a^2 = \frac{\sigma_b^2 \sigma_0^2}{\sigma_b^2 + \sigma_0^2}$$

Isso também pode ser escrito
$$\frac{1}{\sigma_a^2} = \frac{1}{\sigma_b^2} + \frac{1}{\sigma_0^2}$$

A precisão da análise (inverso da variância do erro de análise) é a soma da precisão do background e da observação.

iv. $\sigma_a^2 = (1 - W)\sigma_b^2$. A variância do erro da análise é a variância do background, reduzido por um fator igual a 1 menos o peso ideal, o que também pode ser escrito como:

 $\sigma_a^2 = W \sigma_0^2$

Esse conjunto de equações se aplica a problemas multidimensionais mais complexos, nos quais é usada assimilação de dados sequenciais, como interpolação ótima e Filtro de Kalman. Nesses problemas, em que T_b e T_a são campos tridimensionais de tamanho muito maior que o conjunto de observações $T\Box$, substituímos os escalares por matrizes. Em particular, substitui-se a variância do erro pela covariância do erro e o peso ideal pela matriz de ganho ótima.

4 ASSIMILAÇÃO DE DADOS SEQUENCIAL

No caso de realizar uma previsão, podem-se assimilar dados a cada certo intervalo de tempo. Essa assimilação de dados no tempo recebe o nome de assimilação de dados sequencial. Este ciclo de análise tem duas fases, uma fase de previsão para atualizar o background T_b e sua variância do erro σ_b^2 , e uma fase de análise, para atualizar a análise T_a e sua variância de erro σ_a^2 .

Fase de Previsão

Na fase de previsão do ciclo de análise, o background no tempo t_{l+1} é obtido por:

 $T_b(t_{i+1}) = M[T_a(t_i)]$

onde, o modelo matemático de previsão M é alimentado pela análise no tempo t_i .

Na Interpolação Ótima, é feita a suposição que a integração do modelo aumenta a variância do erro inicial em uma razão fixa um pouco maior que 1:

 $\sigma_b^2(t_{i+1}) = a\sigma_a^2(t_i)$

Isso permite que o novo peso $W(t_{i+1})$ possa ser estimado como,

$$W(t_{i+1}) = \frac{\sigma_b^2(t_{i+1})}{\sigma_o^2(t_{i+1}) + \sigma_b^2(t_{i+1})}$$

Fase de análise

Na fase do ciclo de análise são coletadas as observações $T_{\mathbf{D}}(t_{i+1})$ no tempo t_{i+1} . A análise $T_{\alpha}(t_{i+1})$ é calculada por

$$T_a = T_b + W(T_0 - T_b).$$

A variância do erro da nova análise é determinada pela relação:

$$\sigma_a^2(t_{i+1}) = (1 - W)\sigma_b^2(t_{i+1})$$

Após a análise, se o ciclo de tempo t_{i+1} não estiver concluído, fazemos um novo ciclo de assimilação.

5 ASSIMILAÇÃO DE DADOS PARA AS EQUAÇÕES DE LORENZ

Para simular o ciclo de assimilação de dados sequencial, usamos o modelo de Lorenz para um "Fluxo Determinístico Não periódico" (LORENZ, 1986):

$$\frac{dx}{dt} = a(y - x)$$
$$\frac{dy}{dt} = rx - y - xz$$
$$\frac{dz}{dt} = xy - bz$$

o qual é um modelo simplificado do comportamento da atmosfera que simula o comportamento de um fluido em um plano retangular, cuja temperatura do lado inferior é maior que a do superior, gerando correntes de convecção. Onde, "x" representa o fluxo convectivo; "y" a distribuição de temperaturas horizontal e "z" a distribuição de temperaturas vertical. Os três parâmetros que intervém nas equações são: "a" a relação entre a viscosidade e a condutividade térmica, ou número de Prandtl; "r" proporcional à diferença de temperaturas entre os lados inferior e superior, ou número de Rayleigh reduzido e "b" relação entre a altura e a largura do retângulo.

Esse sistema de equações é não linear, o que origina o comportamento caótico, pequenas perturbações na condição inicial se propagam e amplificam com sucessivas integrações no tempo. A não linearidade propaga os erros rapidamente, produzindo futuras previsões com pouca confiabilidade e a assimilação de dados permite que as integrações fiquem sempre próximas da solução real.

5.1 Integração do modelo

O modelo de Lorenz pode ser escrito em forma matricial:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -a & a & 0 \\ r & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ -xz \\ xy \end{bmatrix},$$

denotando,
$$Y = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}, \qquad L = \begin{bmatrix} -a & a & 0 \\ r & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -b \end{bmatrix}, \qquad V = \begin{bmatrix} 0 \\ -xz \\ xy \end{bmatrix} \quad e \quad f(t, Y) = LY + V$$

onde, V é o vetor que contém as desconhecidas, A é a matriz que contém a parte linear do sistema e V é o vetor que contém a parte não linear do sistema. O sistema não linear de Lorenz é escrito em notação matricial como:

$$\frac{dY}{dt} = f(t, Y)$$

Para integrar o modelo no tempo foi utilizado o método de Runge – Kutta de quarta ordem, a qual tem ordem de convergência de ordem 4. Esse esquema de integração é descrito pelo seguinte procedimento:

$$Y_{n+1} = Y_n + \frac{1}{6(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + 2k_4)}, \qquad k_1 = h f(t_n, Y_n),$$

$$k_2 = h f\left(t_n + \frac{h}{2}, Y_n + \frac{k_1}{2}\right), \qquad k_3 = h f\left(t_n + \frac{h}{2}, Y_n + \frac{k_2}{2}\right), \qquad k_4 = h f(t_n + h, Y_n + k_3)$$

and h is a near doterma of $X = Y(t_1)$ of $t_1 = -t_1 + h_1$ sum $h = 0.01$

onde, \mathbf{h} é o passo do tempo e $Y_m = Y(t_m)$ e $t_{m+1} = t_m + \mathbf{h}$, com $\mathbf{h} = 0.01$

O método de Runge-Kutta de ordem 4 resolve o sistema por recorrência, dado um estado inicial:

$$Y_{0} = Y(0) = \begin{pmatrix} x_{0} \\ y_{0} \\ z_{0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 8 \\ 0 \\ 30 \end{pmatrix}$$

pode-se avaliar Y_1 , conhecido Y_1 pode-se calcular Y_2 . Em geral, conhecido Y_n pode-se calcular Y_n .

Dado que o problema é não linear, a integração leva um tempo para se estabilizar, para resolver essa instabilidade inicial integramos a partir da condição inicial Y_0 por 600 iterações, o valor final substitui Y_0 . Isso permite obter um background estável que será uma componente do processo de assimilação.

Consideramos os seguintes parâmetros para a integração do modelo: a = 10, r = 28, e b = 8, os quais são parâmetros característicos do modelo de Lorenz.

5.2 Perturbação do modelo

O modelo de Lorenz é perturbado na condição inicial e devido à não linearidade, a trajetória se afastará das trajetórias do modelo não perturbado. Consideramos as trajetórias do modelo não perturbado como o estado real, e as trajetórias do modelo perturbado como o background. As observações serão combinadas com o background para obter a análise pela assimilação de dados. Usamos a seguinte perturbação da condição inicial:

$$dY_o = \begin{pmatrix} 0, 1\\ 0, 1\\ 0, 1 \end{pmatrix}$$

logo, o valor inicial perturbado é $Y_{\mathbf{p},\mathbf{0}} = Y_{\mathbf{0}} + dY_{\mathbf{0}}$. O modelo perturbado é integrado por 1000 iterações, com assimilação das observações a cada 8 iterações.

5.3 Assimilação de dados

Denominamos de Interpolação Ótima, o método sequencial de interpolação estatística pelo método dos mínimos quadrados descrito na seção 2.1. Como agora estamos num problema vetorial, as variâncias dos erros são substituídas por covariâncias dos erros. Descrevemos a seguir cada termo do esquema de interpolação ótima:

$$Y_a = Y_b + W(Y_{obs} - HY_b), \text{ onde,}$$

i. Y_{α} é o vetor da análise

ii. Y_{obs} é o vetor das observações

iii. H é a matriz de interpolação dos pontos espaciais do background para os pontos onde existem observações. No caso geral, o vetor background é de dimensão muito maior que o vetor das observações, assim HY_b é da mesma dimensão que $Y_{\sigma bs}$. Nesse modelo de Lorenz a dimensão espacial para cada variável é um, logo H é a matriz identidade de ordem três.

iv. A variância das observações é substituída pela covariância das observações R. Assumimos que R é da forma:

$$R = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

v. A variância do background é substituída pala covariância do background B: $B = E((Y_h - Y_t) \cdot (Y_h - Y_t)^t)$

Consideramos na integração a seguinte matriz B:

 $B = \begin{bmatrix} 0,5124 & 0,7191 & -0,0067 \\ 0,7191 & 1,3460 & 0,0335 \\ -0,0067 & 0,0335 & 1,1116 \end{bmatrix}$

a qual é obtida dos resultados de várias integrações.

vi. O peso ótimo é agora substituído pela matriz de pesos:

$$W = BH^t \left(R + HBH^t\right)^{-1}$$

isto é, a matriz de pesos é o produto da covariância dos erros do background pela inversa da soma das covariâncias dos erros do background e das observações.

6 RESULTADOS NUMÉRICOS

A solução numérica do modelo de Lorenz apresentada na seção 4,2 é codificada no Matlab, software que facilita a manipulação de quantidades vetoriais e matriciais, além de fornecer gráficos de alta qualidade.

No modelo de Lorenz consideramos a solução exata como a integração de controle ou solução não perturbada. Na Figura 2 se apresenta a evolução da solução exata (linha azul) e a solução perturbada (traçado vermelho) para a variável \mathfrak{X} . Esta Figura mostra os efeitos da não linearidade do

modelo, as condições iniciais de ambas as integrações diferem em 0,1e são indistinguíveis no gráfico. Com o transcorrer do tempo as trajetórias se afastam até ter trajetórias diferentes.



Figura 2. Evolução da solução exata (linha azul) e a solução perturbada (traçado vermelho) para a variável x

Na Figura 3 se apresentam as trajetórias da solução exata (linha azul), solução perturbada (linha vermelho) e a analise (círculos verdes). Observa-se como a assimilação de dados por interpolação ótima combina o background com as observações para produzir a analise, os círculos ficam bem próximos da linha sólida que representa a solução exata. A solução perturbada devido a não linearidade se fasta da solução exata, enquanto o processo de assimilação assimilando periodicamente as observações (a cada 8 iterações) consegue manter a solução ótima próxima da solução exata.





O erro da analise em relação à solução exata no tempo t_i é medida por $|Y_a(t_i) - Y_{\epsilon}(t_i)|$, enquanto o erro do modelo perturbado é medida por $|Y_{\mu}(t_i) - Y_{\epsilon}(t_i)|$.

Na Figura 3 se apresentam o erro da analise e o erro do modelo perturbado para a componente x. Observa-se que o erro da análise (linha azul) é muito menor que o erro do modelo perturbado (linha vermelho), o método de assimilação consegue aproximar corretamente a solução ótima. O erro da analise é até 29 vezes menor que o erro do modelo perturbado.

CIÊNCIAS EXATAS |

Assimilação de dados no modelo de Lorenz Meyce Pereira da Rocha; José Walter Cárdenas Sotil



Figura 4. Erro do modelo perturbado (traçado vermelho) e erro da análise (linha azul) para a variável *x*

Resultados similares se verificam para as componentes $\mathcal{Y} \in \mathbb{Z}$. Nas Figuras 5 e 6 se apresentam os erros para estas variáveis. O erro da análise em ambos casos é muito menor que o erro do estado perturbado. Nas Figuras 7 e 8 observa-se a evolução das trajetórias para as variáveis $\mathcal{Y} \in \mathbb{Z}$ respectivamente. As análises ficam muito próximas dos valores exatos, enquanto o estado perturbado se afasta no transcorrer do tempo do valor exato.



Figura 5. Erro do modelo perturbado (traçado vermelho) e erro da análise (linha azul) para a variável *y*



Figura 6. Erro do modelo perturbado (traçado vermelho) e erro da análise (linha azul) para a variável *z*



Figura 7. Evolução da solução exata (linha azul), solução perturbada (traçado vermelho) e analise (círculos verde) para a variável **?**



Figura 8. Evolução da solução exata (linha azul), solução perturbada (traçado vermelho) e analise (círculos verde) para a variável Z

7 CONCLUSÕES

Os resultados teóricos mostram que para o problema das duas temperaturas o método estatístico é equivalente ao método variacional. No primeiro método minimiza-se o peso por mínimos quadrados, enquanto o método variacional minimiza uma função custo. Foram identificadas e explicadas as principais equações relacionadas ao processo de assimilação, e o procedimento foi generalizado para problemas não escalares, como os modelos de previsão de tempo e clima.

O modelo caótico de Lorenz, com três desconhecidas, foi formulada em notação matricial e discretizado numericamente usando Runge-Kutta de quarta ordem e implementado no Matlab. Dada a condição inicial e devido a não linearidade do sistema de equações, é realizada uma primeira para estabilizar o modelo e o final da integração é considerada a nova condição inicial. Uma segunda integração por 80 unidades de tempo (1000 iterações) é considerada como a solução exata, para efeitos de comparação. Perturbando ligeiramente a condição inicial, uma terceira integração é considerada como a integração sem assimilação. Os resultados mostram que inicialmente as duas integrações diferem pouco, mas devido a não linearidade do problema ambas as integrações se afastam até atingir trajetórias totalmente diferentes. O erro entre a integração sem assimilação e a solução exata é da ordem da amplitude das trajetórias. Uma quarta integração, considerando a condição inicial perturbada e o esquema de assimilação sequencial, é considerada como a integração com assimilação. Os resultados mostram que o erro entre a integração com e sem assimilação e pequeno, as trajetórias da integração com assimilação aproximam-se da solução exata.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CÁRDENAS. J.W.; TANAJURA, C.A.S.; BELYAEV, K.P.; MULLER, D.P.; CUBASH, U. On the oceanic impact of a data assimilation method on the numerical simulations over the tropics. **XII CBMET**. In CD-Room, 2002.

CÁRDENAS J.W. and THOMPSON, M. Error estimates and existence of solutions for the Lorenz atmospheric model. **Nonlinear Analysis**, v. 54, 123-142; 2003.

DALEY, R. Atmospheric data analysis. Cambridge University Press, 2000.

KALNAY, E. Atmospheric Modeling, Data Assimilation and Predictability. Cambridge University Press, Cambridge, 2003.

LORENZ, E. N. On the existence of a slow manifold. Journal of Atmospheric Science, 43:1547–1557. 1986.

PACHECO, P.S.; CÁRDENAS, J.W. and TANAJURA, C.A.S. Temperature and salinity data assimilation experiments in the tropical atlantical with MOM3. **Proocedings of the 8^a International Conference on Southern Hemisphere Meteorology and Oceanography**, v. 1; 589-594; 2006.

WILKS, D.S. Statistical methods in the atmospheric sciences. An introduction. Academic Press, San Diego, 2008

Diagramas de fases para a interação de dois parâmetros de ordem no modelo de Ginzburg-Landau

Amadeus Miranda da Silva¹ Yony Milla Gonzales²

Resumo: Neste trabalho, estudamos os diagramas de fases da interação de dois parâmetros de ordem utilizando o modelo de Ginzburg-Landau da energia livre, nesse modelo a interação dos dois parâmetros é dada pelo termo bi-quadrático na energia livre. Fisicamente, o modelo simula a competição e coexistência de duas fases: uma fase Supercondutora e outra fase Antiferromagnética; essas fases são representadas por valores de seus respectivos parâmetros de ordem característicos. Esse tipo de comportamento físico apresenta-se em alguns compostos férmions pesados e a baixíssimas temperaturas, na ordem de mK ,e dependem da composição estequiométrica do composto e algum parâmetro externo como pressão ou campo magnético aplicado. Fenomenologicamente, essa competição de fases pode ser estudada utilizando o modelo de Ginzburg-Landau da energia livre, a partir desse modelo obtemos os diagramas de fases analisando a condição da energia mínima da equação de estado do sistema perto da temperatura de transição de fase. Ditos diagramas estão condicionados pelos valores relativos dos parâmetros do nosso modelo.

Palavras chaves: Modelo de Ginzburg-Landau, transição de fase, diagrama de fases, férmions pesados.

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento de novos materiais supercondutores, nas últimas décadas, se fez necessário estudar as propriedades físicas destes novos compostos sob diferentes condições, de tal forma que possamos compreender e modificar algumas das suas propriedades. Devido a que esses novos materiais são compostos de vários elementos químicos, que em determinada composição estequiométrica ou fatores externos como pressão ou campo magnético, podem apresentar fases distintas, podendo uma das fases influençar nas outras ou coexistindo ambas as fases, o que é conheçido também como fenômenos multicríticos. Fenômenos multicríticos aparecem em sistemas que apresentam competição entre tipos de ordenamentos distintos. Exemplo desse tipo pode citar o hélio-4, onde os parâmetros competidores são relacionados às fases superfluidez e cristalina [1], ou em alguns compostos supercondutores férmions pesados, onde os parâmetros competidores são relacionados ao estado supercondutor (SC) e o outro ao estado antiferromagnetismo (AF).

Uma transição de fase implica uma quebra de simetria, passar de uma fase desordenada a outra fase ordenada, identificada com algum parâmetro de ordem, por exemplo, um material ferromagnético, acima da sua temperatura crítico identificado como Tc; o sistema encontra-se desordenado e o valor médio da magnetização é zero, os momentos magnéticos individuais apontam em todas as direções, abaixo dessa temperatura, os momentos magnéticos se ordenam numa só direção; nessa situação, o valor médio da magnetização é diferente de zero resultando numa quebra da simetria e uma transição de fase, o parâmetro de ordem que caracteriza essa transição de fase é a magnetização, para terem uma melhor idéia podem revisar [2].

Com a finalidade de estudar a competição entre as fases SC e AF em sistemas férmions pesados, utilizamos o modelo fenomenológico de Ginzburg-Landau da energia livre. No caso específico para esses sistemas, o modelo contém dois parâmetros de ordem, cada uma delas caracterizando uma determinada fase. No modelo, a competição entre as fases SC e AF, é descrito por um termo de interação entre os dois parâmetros. Nesse sentido, uma boa aproximação é adicionar um termo de interação bi quadrática. O parâmetro de ordem que caracteriza o supercondutor é uma função

¹ Foi bolsista de iniciação científica PIBIC/CNPq/UNIFAP, vigência 2010-2011.

² Orientador de iniciação científica. Professor do Curso de Física da UNIFAP.

de onda complexa associada aos pares de Cooper, em tanto que o parâmetro de ordem associado ao valor médio da magnetização é real [3].

Trabalhos experimentais nesses sistemas mostram que eles podem exibir fases supercondutoras próximas ou em coexistência com a fase antiferromagnética [3,4]. Experimentalmente é observado que a temperatura transição de fase depende da variação de certos parâmetros, tais como a concentração química de algum elemento do composto, pressão externa ou de um campo magnético aplicado sobre o sistema em estudo [4]. A competição entre a fase supercondutora e a fase antiferromagnética no mesmo sistema é, portanto, mais uma peça importante para determinação das propriedades desses sistemas a baixíssimas temperaturas. Diferente dos supercondutores de alta temperatura crítica (high-Tc) que apresentam fases normais isolantes, nos férmions pesados a fase normal é metálica e abaixo da linha de coerência o material é essencialmente um líquido de Fermi fortemente correlacionado na proximidade de uma fase antiferromagnética [5]. Acima dessa linha e em especial sobre o ponto crítico quântico encontramos um comportamento não líquido de Fermi que, em geral, pode ser bem explicado em termos de uma teoria crítica e expoentes associados ao PCQ [2].

Em geral, a competição entre as fases num mesmo sistema, pode ser estudada pelo modelo de Ginzburg-Landau da energia livre, introduzindo diferentes ordens de interação entre os parâmetros de ordem, pudendo ser de tipo bi linear, bi quadrático, bi quártico, etc. dependendo de cada sistema em particular [6]. Nosso interesse é obter os diagramas de fases SC e AF do sistema férmios pesados, considerando que os parâmetros de ordem que caracterizam a cada uma das fases são homogêneos, isto é, não vamos considerar termos de flutuação espacial para esses parâmetros na energia livre. Para um estudo mais preciso neste tipo de fenômenos é possível considerar termos de flutuações espaciais dos parâmetros de ordem e obter as correções quânticas pelo método do potencial efetivo [7]. Na seção seguinte apresentamos o modelo do nosso sistema físico a partir do qual vamos obter os diagramas de fases, para o caso particular, da competição das fases SC y AF em férmios pesados.

2 METODOLOGIA

Uma forma teórica de estudar fenômenos de transição de fase em materiais é utilizando o Modelo de Ginzburg-Landau. Em nosso caso, vamos considerar certo material tipo Férmions Pesados, que podem apresentar Fase supercondutora SC e Fase Antiferromagnética AF. Para isso vamos identificar dois parâmetros de ordem; chamaremos de ξ ao parâmetro de ordem que identifica à fase supercondutora e φ que vai identificar o parâmetro de ordem da fase antiferromagnética. Neste quadro, podemos agora escrever a energia livre na aproximação como [7],

$$F = \alpha_1 \xi^2 + \alpha_2 \varphi^2 + \frac{\beta_1}{6} \xi^4 + \frac{\beta_2}{6} \varphi^4 + \frac{\beta_3}{3} \xi^2 \varphi^2$$
(1)

Onde os parâmetros α_1 e α_1 dependem, em geral, da temperatura e da pressão e os parâmetros β_i são números reais arbitrários e que devem obedecer à condição de estabilidade da energia mínima do sistema. O último termo da eq. (1) é justamente o termo que proporciona a competição entre as fases supercondutoras e antiferromagnéticas sempre que $\beta_2 > 0$, esse fenômeno é encontrado em certos compostos Férmions Pesados a baixíssimas temperaturas [2]. Devemos precisar aqui, que em (1), utilizamos o módulo do parâmetro de ordem complexo para a fase supercondutora.

2.1 Mínimos clássicos

Na eq. (1), nós não consideramos as flutuações dos parâmetros de ordem, consideramos que elas são homogêneas em todo o material, com essa aproximação vamos agora estudar a condição de estabilidade da energia mínima do sistema e as fases que podem estar presentes em determinadas condições dos parâmetros. Os mínimos podem ser obtidos dos extremos da energia livre (1) para cada parâmetro de ordem,

Diagramas de fases para a interação de dois parâmetros de ordem no modelo de Ginzburg-Landau Amadeus Miranda da Silva; Yony Milla Gonzales

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} = 2\alpha_1 \xi + \frac{2}{3}\beta_1 \xi^3 + \frac{2}{3}\beta_3 \xi \varphi^2 = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi} = 2\alpha_2 \varphi + \frac{2}{3}\beta_2 \varphi^3 + \frac{2}{3}\beta_3 \varphi \xi^2 = 0$$
(2)
(3)

Da eq. (2) podemos encontrar que o parâmetro de ordem supercondutor que minimiza a energia livre é dado por,

$$\xi^{2} = -\frac{3}{\beta_{1}\left(\alpha_{1} + \frac{\beta_{3}}{3}\varphi^{2}\right)}$$
⁽⁴⁾

Como se pode ver em (4), a fase supercondutora pode estar afetada pela presença de uma fase antiferromagnética sempre que $\beta_{a} > 0$, se não houver uma fase antiferromagnética ($\varphi = 0$), obtemos que a presença da fase supercondutora é manifestada pelo valor $\xi^{2} > 0$, quando $\alpha_{1} < 0$.

Da mesma forma, da eq. (3) obtemos o valor do parâmetro de ordem da fase antiferromagnética que minimiza a energia livre, isto é,

$$\varphi^2 = -\frac{3}{\beta_2 \left(\alpha_2 + \frac{\beta_3}{3}\xi^2\right)}$$
(5)

Como se pode deduzir, a aparição de uma fase supercondutora pode também afetar a fase antiferromagnética, $\varphi^2 > 0$, se a fase supercondutora não é manifestada ($\xi = 0$), a transição de fase antiferromagnética é dada quando $\alpha_2 < 0$.

2.2 Condição de estabilidade da energia mínima

Na seção anterior, encontramos os valores dos parâmetros de ordem que sinalizam a existência das fases supercondutoras e antiferromagnéticas, e que por sua vez minimizam a energia livre eq. (1), vamos agora estabelecer as condições nas quais acontecem esses mínimos.

A análise se faz através do discriminante

$$\Delta = \frac{d^2 F}{d\xi^2} \frac{d^2 F}{d\varphi^2} - \left(\frac{d^2 F}{d\xi\varphi}\right)^2 > 0 \tag{6}$$

As derivadas segunda são calculadas como segue

$$\frac{d^2 F}{d\xi^2} = 2\alpha_1 + 2\beta_1 \xi^2 + \frac{2}{3}\beta_8 \varphi^2$$
⁽⁷⁾

$$\frac{d^2 F}{d\varphi^2} = 2\alpha_2 + 2\beta_2 \varphi^2 + \frac{2}{3}\beta_3 \xi^2$$
(8)

$$\frac{d^2F}{d\xi d\varphi} = \frac{4}{3}\beta_3\xi\varphi \tag{9}$$

No nosso caso só vamos considerar como a variável de controle, a temperatura; nesse caso, $\alpha_i = \alpha(T - T_{i,c})$, onde α é uma constante positiva e os $T_{i,c}$ são as temperaturas de transição de fase Supercondutora e Antiferromagnética usuais, respectivamente. A transição de fase ocorre em qualquer dos casos quando $\alpha_i \leq 0$, isto é quando $(T - T_{i,c}) \leq 0$.

Caso I: Se $\alpha_1 > 0$ e $\alpha_2 > 0$

Nesse caso, os parâmetros de ordem são zero $(\xi=\varphi=0)$ e não existem as fases SC e AF, o sistema todo se encontra desordenado. De (7), (8) e (9) em (6), obtemos

$$\Delta = 4\alpha_1 \alpha_2 > 0 \tag{10}$$

CIÊNCIAS EXATAS |

Diagrama de fases para a interação de dois parâmetros de ordem no modelo de Ginzburg-Landau Amadeus Miranda da Silva; Yony Milla Gonzales

E a estabilidade do mínimo da energia livre é garantida. Nesse caso a energia mínima é zero. É importante esclarecer que esse mínimo é um mínimo clássico, se os termos de flutuações dos parâmetros de ordem fossem adicionados na energia livre, eq. (1); nesse caso é possível encontrar uma mudança de fase SC ou AF, ainda que fraca [7].

Caso II: Se $\alpha_1 < 0$ e $\alpha_2 > 0$

Nesse caso não temos a fase AF, ou seja, $\boldsymbol{\varphi} = \mathbf{0}$. No entanto, a solução para o parâmetro de ordem SC que minimiza a energia livre é encontrada,

$$\xi_c^2 = \left\{ -\frac{3}{\beta_1} \alpha_1 \right\}$$

De acordo a condição (6), a solução estável corresponde ao valor de $\zeta c \neq 0$, fase SC; nesse caso a fase SC não é afetada pela fase AF.

Caso III: Se $\alpha_1 > 0$ e $\alpha_2 < 0$

Nesse caso só teremos a fase AF, sendo que $\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{0}$. E a solução para o parâmetro de ordem AF é encontrado, isto é,

$$\varphi_{c}^{2} = \begin{cases} -\frac{3}{\beta_{2}} \alpha_{2} \end{cases}$$
(12)

Como no caso anterior, a fase AF não é afetada pela ausência da fase SC, e de acordo com a condição do mínimo estável, o valor do parâmetro de ordem que satisfaz corresponde ao valor $\varphi_c^2 \neq 0$.

Caso IV: Se $\alpha_1 < 0$ e $\alpha_2 < 0$

Nesse caso, ambos os parâmetros de ordem são diferentes de zero, ou seja, a temperatura do nosso sistema está acima das temperaturas de transição de fase SC e AF, sendo que os módulos dos parâmetros de ordem são reais e devem satisfazer que, $\xi_c^2 \ge 0$ e $\varphi_c^2 \ge 0$. Fazendo as seguintes mudanças de variáveis, $(\gamma_1 = -\alpha_1) \in \mathbb{E}(\gamma_2) = -\alpha_2$, as equações (4) e (5) podem ser reescritas como

$$\xi_{\mathcal{C}}^{2} = \frac{1}{\beta_{1}} (3\gamma_{1} - \beta_{2} \varphi_{\mathcal{C}}^{2}) \geq 0$$
⁽¹³⁾

$$\varphi_c^2 = \frac{1}{\beta_2 \left(3\gamma_2 - \beta_3 \xi_c^2 \right)} \ge 0 \tag{14}$$

Substituído (14) em (13), encontramos que

$$\xi_{c}^{2} = \frac{3\left(\gamma_{1}\beta_{2} - \gamma_{2}\beta_{3}\right)}{\left(\beta_{1}\beta_{2} - \beta_{3}^{2}\right)} \ge 0$$

O que pode acontecer em duas situações.

Diagramas de fases para a interação de dois parâmetros de ordem no modelo de Ginzburg-Landau Amadeus Miranda da Silva; Yony Milla Gonzales

$$\begin{cases} \gamma_{1}\beta_{2} - \gamma_{2}\beta_{3} > 0 \ e \ \beta_{1}\beta_{2} - \beta_{3}^{2} > 0 \\ ou \\ \gamma_{1}\beta_{2} - \gamma_{2}\beta_{3} < 0 \ e \ \beta_{1}\beta_{2} - \beta_{3}^{2} < 0 \end{cases}$$
(15)

Agora fazemos as seguintes mudanças de variáveis,

$$\beta'_{3} = \frac{\beta_{3}}{\gamma_{1}\gamma_{2}}, \qquad \beta'_{1} = \frac{\beta_{1}}{\gamma_{1}^{2}}, \qquad \beta'_{2} = \frac{\beta_{2}}{\gamma_{2}^{2}}$$
(16)

O que substituído em (15), obtemos as duas condições na forma

$$\begin{cases} \beta_{3}^{\prime} < \beta_{2}^{\prime} & e \left(\beta_{3}^{\prime}\right)^{2} < \beta_{1}^{\prime} \beta_{2}^{\prime} \\ \beta_{3}^{\prime} > \beta_{2}^{\prime} & e \left(\beta_{3}^{\prime}\right)^{2} > \beta_{1}^{\prime} \beta_{2}^{\prime} \end{cases}$$

$$(17)$$

Da mesma forma, substituindo (13) em (14) encontramos que

$$\varphi_{c}^{2} = \frac{3\left(\gamma_{2}\beta_{1} - \gamma_{1}\beta_{3}\right)}{\left(\beta_{1}\beta_{2} - \beta_{3}^{2}\right)} \ge 0$$

O que resulta nas duas condições, que podemos escrever diretamente com as novas variáveis, isto é

$$\begin{cases} \beta_{3}^{r} < \beta_{1}^{\prime} & e \left(\beta_{3}^{\prime}\right)^{2} < \beta_{1}^{\prime} \beta_{2}^{\prime} \\ \beta_{3}^{\prime} > \beta_{1}^{\prime} & e \left(\beta_{3}^{\prime}\right)^{2} > \beta_{1}^{\prime} \beta_{2}^{\prime} \end{cases}$$

$$(18)$$

Unindo (17) e (18) resulta

$$\begin{cases} \boldsymbol{\beta}_{3}^{\prime} < \boldsymbol{\beta}_{1}^{\prime}, & \boldsymbol{\beta}_{3}^{\prime} < \boldsymbol{\beta}_{2}^{\prime} & \boldsymbol{e} \quad \left(\boldsymbol{\beta}_{3}^{\prime}\right)^{2} < \boldsymbol{\beta}_{1}^{\prime} \boldsymbol{\beta}_{2}^{\prime} \\ \boldsymbol{\beta}_{3}^{\prime} > \boldsymbol{\beta}_{1}^{\prime}, & \boldsymbol{\beta}_{3}^{\prime} > \boldsymbol{\beta}_{2}^{\prime} & \boldsymbol{e} \quad \left(\boldsymbol{\beta}_{3}^{\prime}\right)^{2} > \boldsymbol{\beta}_{1}^{\prime} \boldsymbol{\beta}_{2}^{\prime} \end{cases}$$
(19)

As condições (19) indicam os valores relativos que devem ter os parâmetros da energia livre no modelo G-L, para obter os parâmetros de ordem maior do que zero o que indica as existências das fases SC e AF, porém essa condição tem que satisfazer também a condição do mínimo da energia livre dada pela eq. (6). Analisaremos primeiramente quando os dois parâmetros de ordem são diferentes de zero, o que quer dizer que ambas as fases, SC e AF coexistem simultaneamente. Na eq. (8), podemos introduzir a expressão dos parâmetros de ordem e obtemos a seguinte expressão equivalente, isto é,

$$\frac{d^2 F}{d\varphi^2} = 4\beta_2 \varphi_c^2 > 0 \tag{20}$$

Agora aplicando a condição que minimiza a energia livre (6), isto é,

$$\Delta = \frac{d^2 F}{d\xi^2} \frac{d^2 F}{d\varphi^2} - \left(\frac{d^2 F}{d\xi\varphi}\right)^2 = \left(-2\gamma_1 + 2\beta_1\xi_c^2 + \frac{2}{3}\beta_2\varphi_c^2\right) 4\beta_2\varphi_c^2 - \frac{16}{9}\beta_3\varphi_c^2\xi_c^2 > 0$$

CIÊNCIAS EXATAS |
E introduzindo as expressões de φ_{ϵ}^{2} e ξ_{ϵ}^{2} , e fazendo alguns arranjos algébricos se obtém,

$$\frac{(\gamma_2\beta_1-\gamma_1\beta_3)(3\beta_1-\beta_3^2)}{(\beta_1\beta_2-\beta_3^2)} > 0$$

De onde se deduz as seguintes condições que a satisfazem, isto é,

$$\begin{aligned} \gamma_2 \beta_1 - \gamma_1 \beta_2 &> 0 \\ e \\ \beta_1 \beta_2 - \beta_2^2 &> 0 \end{aligned}$$
(21)

Isso devido a que a expressão $(3 \beta_1 - \beta_2)$ tem que ser sempre maior do que zero. Substituídas as mudanças de variáveis feitas em (16) na eq. (21), obtemos as condições dos parâmetros que satisfazem a condição do mínimo da energia livre, isto é,

$$\begin{array}{c} \boldsymbol{\beta}_{3}^{\prime} < \boldsymbol{\beta}_{2}^{\prime} \\ e \\ \left(\boldsymbol{\beta}_{3}^{\prime}\right)^{2} < \boldsymbol{\beta}_{1}^{\prime} \boldsymbol{\beta}_{2}^{\prime} \end{array}$$
(22)

O que seria a condição necessária que minimiza a energia livre quando se tem a mistura de fases, com $\varphi_c^* > 0$ e $\xi_c^* > 0$. As condições (19) e (22) podem ser resumidas da seguinte forma.

$$\begin{cases} \alpha_1 < 0 \\ \alpha_2 < 0 \\ \beta_3 < \min\left\{\beta_1', \beta\right]_2' \end{cases}$$
(23)

Até aqui, só fizemos a análise quando se tem uma possível coexistência das fases SC e AF, isto é quando ($\xi_c^2 \neq 0$, $\varphi_c^2 \neq 0$).

De outro lado, a condição da energia mínima também pode ser satisfeita quando somente uma das fases existe, ou seja, quando ($\xi_c^2 \neq 0$, $\varphi_c^2 = 0$) ou ($\xi_c^2 = 0$, $\varphi_c^2 \neq 0$).

(a) Considerando o primeiro caso $(\xi_c^2 \neq 0, \varphi_1 c^{\dagger} 2 = 0)$ Nessa situação temos $\xi_c^2 = -\frac{3}{\beta_1} \alpha_1 = \frac{3}{\beta_1} \gamma_1$, e a condição do mínimo resulta que, $\Delta = \frac{d^2 F}{d\xi_2} \frac{d^2 F}{d\varphi_2} - \left(\frac{d^2 F}{d\xi_2}\right)^2 = 8 \gamma_1 (-\gamma_2 + \beta_8 \gamma_1) > 0$

 $Aqui \gamma_1 > \mathbf{0} \quad e \gamma_2 < \mathbf{0} \quad o que resulta \left(-\gamma_2 + \beta_3 \gamma_1 \right) > \mathbf{0} \quad ou \quad \beta'_3 > \beta'_1.$

(b) Considerando o outro caso $(\xi_c^2 = 0, \varphi_{\downarrow}c^{\dagger}2 \neq 0)$

Diagramas de fases para a interação de dois parâmetros de ordem no modelo de Ginzburg-Landau Amadeus Miranda da Silva; Yony Milla Gonzales

$$\varphi_c^2 = -\frac{3}{\beta_2} \alpha_2 = \frac{3}{\beta_2} \gamma_2$$
, e a condição do mínimo resulta
$$\Delta = \frac{d^2 F}{d\xi^2} \frac{d^2 F}{d\varphi^2} - \left(\frac{d^2 F}{d\xi\varphi}\right)^2 = 8 \gamma_2 \left(-\gamma_1 + \beta_2 \gamma_2\right) > 0$$

Resultando a condição $\beta_{a}^{*} > \beta_{a}^{*}$. Juntando as condições (a) e (b), obtemos

$$\boldsymbol{\beta}_{3}^{\prime} > \operatorname{Imax}\left\{\boldsymbol{\beta}_{1}^{\prime}, \boldsymbol{\beta}_{2}^{\prime}\right\}$$
⁽²⁴⁾

Para encontrar o mínimo global nessas duas condições devemos calcular a energia livre considerando ambas as situações

$$F(\xi_{c}^{2} \neq 0, \varphi_{c}^{2} = 0) = -\frac{1}{2\beta_{1}^{\prime}}$$

$$F(\xi_{c}^{2} = 0, \varphi_{c}^{2} \neq 0) = -\frac{1}{2\beta_{1}^{\prime}}$$
(25)

$$\gamma q_c = 0, \varphi_c \neq 0 = -\frac{2\beta_2}{2\beta_2}$$
(26)

O mínimo global vai depender dos valores relativos dos valores positivos dos parâmetros β_1 e β_2 , isto é,

$$\begin{array}{c} (\boldsymbol{\beta}_{1}^{*} < \boldsymbol{\beta}_{2}^{*}) \\ \text{ou} \\ (\boldsymbol{\beta}_{1}^{*} > \boldsymbol{\beta}_{2}^{*}) \end{array}$$
(27)

As condições (27) representam as condições para o mínimo global da energia livre (1) existindo qualquer uma das fases. Se combinarmos as condições (27) com as condições (23) e (24) resulta todas as possíveis configurações das fases, que podem ser resumidas através de diagrama das fases que mostramos a continuação.

3 RESULTADOS

O resultado de tudo o que foi feito na seção anterior, pode ser resumido em dois possíveis diagramas de fases.



Fig.1: Esse diagrama de fases corresponde ao resultado de confrontar a primeira das condições (27) com as condições (23) e (24), simbolicamente podemos escrever como $\{\mathbb{I}(\beta)_1^r < \beta_2^r\} \cap [(\beta_3^r < \beta_1^r) \cup (\beta_3^r > \beta_1^r)]\}$. Nesse caso, o nosso sistema pode apresentar uma fase SC e uma coexistência de fases SC e AF.



Fig.2: Esse diagrama de fases corresponde ao resultado de confrontar a segunda das condições (27) com as condições (23) e (24), simbolicamente podemos escrever como $\{ [\beta]'_1 > \beta'_2 \cap [\beta'_3 < \beta'_2] \cup [\beta'_3 > \beta'_2] \}$. Nesse caso, o nosso sistema pode apresentar uma fase AF e uma coexistência de fases SC e AF.

4 DISCUSSÃO

O resultado mostrado e resumido em dois possíveis diagramas de fases foi obtido considerando-se a energia livre G-L dada pela eq. (1) sem considerar termos de flutuações dos parâmetros de ordem supercondutores e antiferromagnéticos, já que assumimos que nosso sistema é perfeitamente homogêneo. Nos dois diagramas de fases encontrados, a região de coexistência das duas fases só é possível com a presença do último termo na energia livre dada pela eq. (1). Esses ditos diagramas de fases estão condicionados pelos valores relativos dos parâmetros β_1 , β_2 e β_3 , esses

parâmetros se encontram intrinsecamente relacionados com as propriedades microscópicas do material, que nesses casos são matérias da família dos férmions pesados que apresentam propriedades magnéticas e supercondutoras sob certas condições e a baixíssimas temperaturas.

5 CONCLUSÃO

O modelo proposto para estudar os diagramas de fases corrobora qualitativamente com o que se encontra nos estudos experimentais realizados nesses tipos de materiais. Desde o ponto de vista Microscópico, a coexistências e a competição das fases SC e AF aparecem devido a mecanismos de interação de ordem magnéticas que são típicos desses compostos a baixas temperaturas. Essas propriedades podem ser alteradas pela composição do material e por fatores externos, como a temperatura, pressão ou um campo magnético aplicado, no nosso caso, o único fator externo considerado aqui é a temperatura, que no modelo de Ginzburg-landau, está implicitamente na constante, $\alpha_i = \alpha(T - T_{i,c})$. De outro lado, os parâmetros β_1 , β_2 e β_3 levam algumas informações microscópicas do material, a existência das fases do sistema está justamente nos valores relativos desses parâmetros, como é mostrado nos resultados das figuras 1 e 2; assim, se nós mexermos a composição das fases SC e AF são diretamente afetadas por esses valores.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] K.-S. Liu and M. E. Fisher, J. Low Temp. Phys. 10, 655 (1972).

[2] S. Sachdev, Quantum Phase Transition

[3] Continentino M. A., Quantum Scaling in Many-Body Systems, Ed. World Scientific (2001).

[4] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, and G. G. Lonzarich, Nature (London) 394, 39, (1998).

[5] M. A. Continentino, G. Japiassu, A. Troper, Phys. Rev. B 39 (1989) 9734.

[6] J.-C. Toledano and P. Toledano, *The Landau theory of phase transitions: application to structural, incommensurate, magnetic, and liquid crystal system* (World Scientific, Singapore, 1987).
[7] André S. Ferreira and Mucio A. Continentino, arXiv:cond-mat/0503274v1 [condmat.str-el] 11 Mar 2005

Espectrometria de massa por tempo de vôo: uma revisão sobre a análise da emissão de íons metaestáveis

Anderson Ferreira de Melo¹ Cássia Ribeiro Ponciano² Enio Frota da Silveira³ Rafael Martinez Rodriguez⁴

Resumo: Íons secundários dessorvidos por interação de feixes ionizantes com amostras podem ser classificados em íons estáveis, metaestáveis e instáveis. As duas primeiras categorias de íons podem ser analisadas experimentalmente por meio de um espectrômetro de massa e utilizando técnicas como a dessorção com plasma e tempo de voo (PDMS – TOF - MS). Essa análise fornece dados importantes sobre a amostra e sobre o processo de transferência de energia do feixe ao alvo. Especificamente, a análise dos íons metaestáveis pode ser feita por meio do estudo das distribuições de emissão dos íons secundários. Após serem emitidas, as espécies iônicas metaestáveis monocarregadas, são aceleradas por um campo elétrico e conduzidas a uma região livre de campo. As dissociações acontecem espontaneamente em um fragmento iônico e outro neutro, baseadas na conservação de carga. Em princípio essas fragmentações podem ocorrer tanto na região de aceleração, quanto na região de voo livre influenciando de forma diferente nas distribuições de emissão. Foram analisados analiticamente três fatores que contribuem à formação do espectro ou distribuição: a influência da energia depositada pelo feixe energético, a influência do tempo de vida média dos íons metaestáveis e a influencia da energia de fragmentação. O primeiro é próprio à interação feixe - alvo e os dois últimos inerentes à fragmentação de íons metaestáveis. A vida media de íons metaestáveis é determinada levando em conta a configuração do espectrômetro e especialmente o comprimento do tubo de vôo livre. A energia de fragmentação foi determinada considerando a fragmentação de uma dissociação binária e a conservação de momento linear. A forma da distribuição de emissão iônica está fortemente influenciada pela emissão de íons metaestáveis, sendo que tanto o íon precursor quanto os seus fragmentos contribuem para a formação de um único pico no espectro, se a decomposição ocorrer na região de voo livre tem-se a formação de uma cauda no pico.

Palavras – **Chave**: Física, Átomos e Moléculas, Emissão iônica, Íons metaestáveis, Processos de interação, Dessorção iônica, Espectrometria de massa, PDMS, Tempo de vôo.

1. INTRODUÇÃO

A espectrometria de massa é uma técnica amplamente utilizada para determinar e estudar a massa molecular de amostras. Ela fornece dados relevantes sobre a estrutura molecular do composto analisado, tanto das moléculas intactas quanto dos fragmentos, e possui aplicabilidade em diversas áreas da ciência. Essas aplicações incluem, por exemplo, identificar e quantificar pesticidas em amostras de água, identificar esteróides em atletas, determinar metais em amostras de água a níveis de ppq (partes por quatrilhão), fazer datações com carbono-14 usando amostras de apenas 40 mg (Sudário de Turim), determinação do massa de um átomo de ²⁸Si com uma precisão de 70 ppt, e estudo do efeito do ângulo de colisão molecular em mecanismos de reação. [27]

Existem diferentes tipos de espectrômetros de massa que variam de acordo com o processo de ionização da amostra, com o analisador e com a sua configuração. No processo de ionização deve haver alguma espécie de transferência de energia para originar a ionização da amostra, pois a análise é realizada em íons livres. Na maioria dos casos, essa transferência de energia é dada por meio da interação de um feixe ionizante com amostra, provocando a dessorção chamada de induzida.

¹ Foi bolsista de iniciação científica PIBIC/CNPq/UNIFAP, vigência 2010-2011.

² Colaboradora. Departamento de Física da PUC-RJ.

³ Colaborador. Departamento de Física da PUC-RJ.

⁴ Orientador de iniciação científica. Professor do Curso de Ciências Ambientais da UNIFAP.

Os íons dessorvidos podem ser classificados de acordo com suas vidas médias, ou seja, o tempo que levam até a fragmentação após sua formação: instáveis (íons que se fragmentam imediatamente), metaestáveis (íons que levam algum tempo para se fragmentar, chegando ao detector os fragmentos) e estáveis (íons que atingem o detector sem se fragmentar). Neste estudo será enfatizado o estudo dos íons metaestáveis que foram analisados com a técnica de ionização por dessorção com plasma (Plasma Desorption Mass Spectrometry - PDMS) e um espectrômetro de massa por tempo de vôo (TOF-MS), enfatizando a determinação de energias de fragmentação.

Assim, a espectrometria de massa é utilizada para analisar a interação íon-sólido através do fenômeno denominado dessorção induzida. Neste processo removem-se elétrons de átomos e moléculas razão pela qual a radiação é chamada de ionizante. Na realidade, as espécies a serem emitidas pela técnica PDMS podem ser desde fótons, elétrons até íons atômicos e moleculares.

Para um íon metaestável a sua reação de fragmentação pode ser escrita da seguinte forma:

 $\mathbf{m^*} \rightarrow \mathbf{m^+} + \mathbf{m^0}$

Onde um íon metaestável de massa m* decompõe-se formando um derivado iônico e outro neutro; essa quebra é devido ao excesso de energia adquirida durante o processo de ionização. Em princípio, um íon metaestável não é detectado como tal, mas sim seus derivados, sendo que a discussão desse íon segue-se através da análise dos espectros de seus fragmentos.

1.1. Espectrometria de Massa

A espectrometria de massa abrange o estudo das características tanto dos dispositivos quanto dos resultados obtidos com o equipamento. É uma ferramenta analítica que fornece a identificação ou informação da composição química de um composto isolado ou de diferentes compostos em misturas complexas, essas informações estruturais decorrem a partir da determinação precisa da massa molecular, tanto da molécula intacta (íon molecular) quanto dos seus fragmentos.

O processo da espectrometria de massa tem por base a análise da dinâmica de partículas carregadas denominadas íons sob a influência de campos elétricos, por exemplo; onde essas partículas são separadas ou analisadas de acordo com sua razão massa/carga (m/q). Dessa forma, obtendo os valores de m/q dos fragmentos da amostra, podemos interpretar sua composição, e com isso pode se determinar sua estrutura [25]. Os íons livres podem ser formados a partir de amostras sólidas, líquidas ou gasosas.

O espectrômetro de massa é um instrumento que requer métodos para a introdução de amostras, formação e separação de íons (com base em suas razões massa/carga) e detecção eletrônica. As espécies iônicas detectadas eletronicamente geram sinais que são mostrados em um gráfico de intensidade vs. m//q denominado espectro de massa.

Em resumo, a espectrometria de massa é uma técnica onde fragmentos moleculares são formados pela ação de um agente ionizante, convertendo-os em fragmentos iônicos de massas menores; sendo analisados e detectados gerando espectros de massa. A figura 1 resume o processo.



Figura 1. Analise por espectrometria de massa [22]

1.1.1. A Fonte de íons ou fonte de ionização

É a região onde ocorre a formação dos íons ou ionização da amostra. A ionização é um processo físico/químico de conversão de uma amostra em fragmentos iônicos através de um agente ionizante; os íons positivos ou negativos, imediatamente, são acelerados em direção ao analisador de massa. Ao longo dos anos foram desenvolvidas diversas formas de ionização, por exemplo, ionização com elétrons, química, por bombardeio de átomos. A ionização por dessorção com plasma (PDMS) será abordada com mais detalhe.

1.1.2. Analisadores de massa

Após a formação dos íons a partir da amostra, esses são direcionados para a região do espectrômetro onde são separados pela sua razão m/q. Os analisadores de massa dependem da aceleração dos íons para separá-los, esse processo é feito através de campos elétricos e/ou magnéticos que também servem para controlar a trajetória dos íons. Existem diversos analisadores, por exemplo: deflexão por campo magnético de focalização simples (setores ou dipolos magnéticos), dupla focalização (campo elétrico cruzado com o campo magnético, filtro de Wein), quadrupolo e tempo de voo [25,18].

1.1.3. Detectores

É a parte final do espectrômetro de massa. Tem por objetivo detectar os íons que o atingem por meio da amplificação de sinais. Dentre os detectores incluem-se duas categorias: os de medidas diretas que medem a carga elétrica depositada no detector pelos íons incidentes em um curto intervalo de tempo e os multiplicadores que para detecção de um íon utilizam a multiplicação dos portadores de cargas para produzir o sinal elétrico. Os métodos de medidas diretas são essenciais para medidas de razão isotrópicas de grande exatidão, pois o rendimento de um detector multiplicador de elétrons pode variar não apenas com a massa mas com a velocidade e estrutura do íon [18].

2. EQUIPAMENTO E MÉTODOS

2.1. Espectrômetro Linear

Um espectrômetro de massa por tempo de vôo opera pelo princípio da medida de tempo que o íon leva da sua formação até o detector. Observando um espectrômetro linear (figura 2); ele está constituído por uma região de aceleração e outra de voo livre identificada, respectivamente, por d₁ e L, e por detectores denominados "start" e "stop". Os íons secundários recebem o mesmo acréscimo de energia cinética em d₁, sendo direcionados para L pela ação do campo elétrico. Como apresentam diferentes valores de massa, os íons são separados devido as suas velocidades à medida que percorrem a região de vôo livre, isenta de campo, até o detector "stop". A função do detector "start" é de disparar o cronômetro dando início à contagem de tempo, desde a formação do íon até sua detecção.



Figura 2. Esquema de um espectrômetro TOF linear (²⁵²Cf-PDMS) [22]

A partir do princípio de que todos os íons são acelerados com a mesma energia cinética podemos deduzir o tempo total de voo dos íons secundários:

$$TOF = t_1 + t_L$$

onde $t_1 e t_L$ estão dados por:

$$t_1 = \frac{v - v_0}{E} \frac{m}{q} \qquad t_L = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2qU}}$$
2.2

2.2. Técnica PDMS – TOF

A técnica de Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS) está fundamentada na dessorção de íons, como resultado da interação da superfície da amostra com feixes de partículas rápidas/energéticas, como exemplo feixes de elétrons [18]. Esses íons dessorvidos são acelerados e direcionados por meio de campos elétricos para a região de voo livre.

A dessorção induzida pode ocorrer por feixes na ordem de keV ou MeV. A escolha da partícula e da faixa de energia depende do tipo de informação que está sendo procurada, isto é, da facilidade de se obter o feixe correspondente com as características adequadas. A diferença entre as emissões induzidas por feixes de keV e MeV encontra-se no processo de emissão: na dessorção por keV, ocorre transferência de energia e momento linear aos núcleos dos átomos alvos através de colisões diretas; por MeV a partícula interage principalmente com os elétrons do alvo [18,19].

2.2.1. Ionização por Dessorção com Plasma (PDMS)

A dissociação molecular é estudada há décadas por físicos e químicos com o objetivo de compreender a estrutura molecular e as forças interatômicas. Existem várias formas (agentes) de induzir a dissociação molecular que se adaptam às características do sistema projétil - alvo.

Em 1938, O. Han e F. Strassmam descobriram as reações de fissão. A espectrometria de massa por dessorção com plasma (PDMS) foi introduzida a partir de 1976 por Macfarlane, que utiliza os fragmentos de fissão do califórnio-252 (²⁵²Cf-PDMS) [16]. Nessa técnica, a análise inicia-se pela incidência dos fragmentos diretamente sobre a amostra promovendo a dessorção de íons secundários.

A fissão espontânea do ²⁵²Cf produz dois núcleos menores com distribuição de energia similares, como mostra a figura 3. Cada um dos fragmentos é utilizado no processo, enquanto um fragmento é direcionado à amostra o outro, com tempo similar, atinge o detector "start". Os íons dessorvidos são direcionados à região de voo livre atingindo o detector "stop". Um cronômetro do tipo TDC (time to digital converter) é usado para calcular o tempo de voo, definido como o intervalo de tempo entre os sinais "start" e "stop" [22,18]. Esses sinais são enviados a um computador e mostrados na forma de espectro de massa.



Figura 3. Diagrama esquemático de um espectrômetro para PDMS [22].

2.1

3. RESULTADOS

3.1. Íons Metaestáveis

Na espectrometria de massa os íons são estudados em função da dinâmica e do tempo que leva para eles atingirem o detector. Assim podemos distinguir três espécies, classificando-as de acordo com o momento em que fragmentam dentro do espectrômetro: i) íons que atingem o detector intactos, ii) os que se dissociam imediatamente após sua formação e iii) os que se decompõem em íons secundários no intervalo de (1 a 100 μ s) após serem originados. Respectivamente, denominam-se estáveis, instáveis e metaestáveis [19].

Os íons metaestáveis podem ser caracterizados, da seguinte forma: íons que foram emitidos do alvo e que se decompõem na região de aceleração ou na de voo livre devido ao excesso de energia interna dando origem a dois fragmentos estáveis: um neutro e outro carregado. Em comparação com os íons produzidos com alguns V de energia cinética, íons rápidos são aqueles que se deslocam na faixa de keV de energia. Sob esse aspecto, os íons metaestáveis podem ser definidos como espécies instáveis que vivem o tempo suficiente para se tornarem íons rápidos (devido a um campo externo) e tem seu decaimento diretamente observado [19]. Para que a fragmentação de íons metaestáveis possa ser observada nos espectros é necessário que um número significante deles seja dessorvidos da amostra com a quantidade apropriada de energia interna [18].

A espectrometria de massa por tempo de voo (TOF-MS) utiliza medidas precisas de tempo de voo tornando-se uma técnica excelente para o estudo dos íons metaestáveis. A utilização de espectrômetros munidos de um refletor aumenta a precisão de detecção dessa técnica, pois esses instrumentos agem como um duplo espectrômetro de massa, operados simultaneamente: um espectrômetro para o fragmento neutro (detecção ao fim do percurso linear do tempo de voo) e o outro para o fragmento iônico refletido [17].

A avaliação dos espectros de massa dos íons metaestáveis apresenta uma característica importante nas moléculas orgânicas, porque eles fornecem uma confirmação única da ocorrência de uma determinada reação de íons de decomposição, e pode auxiliar na análise quantitativa das misturas complexas [11]. Sendo que a principal contribuição está na análise específica do íon percursor através dos fragmentos.

3.2. Fragmentação dos Íons Metaestáveis

O excesso de energia interna adquirida pelo íon durante o processo de ionização é o agente catalisador da dissociação "espontânea" no espectrômetro por tempo de voo. Os fragmentos, carregado e neutro, produzidos pela decomposição dos íons metaestáveis que ocorrem na região de voo livre, chegam ao detector simultaneamente com a velocidade do seu precursor indissociável, pois a decomposição metaestável não altera significativamente a velocidade dos produtos. No entanto, quando a fragmentação ocorre na região de aceleração há alteração na energia cinética dos íons iônicos em relação aos neutros.

A vida média de íons metaestáveis para compostos orgânicos pequenos é inferior a dezenas ou centenas de nanosegundos, logo a decomposição ocorre imediatamente após a ionização. As moléculas grandes têm o tempo de vida média na ordem de microssegundos, pois possuem grau de liberdade interno maior [18].

Para uma região de voo livre relativamente grande (1 a 2 metros) e um curto tempo de permanência na região de aceleração, aumenta a probabilidade de decomposição naquela região, de modo que as abundâncias dos fragmentos em relação aos precursores são muito maiores do que em outras configurações. No estudo de dissociações bimoleculares, incluindo aquelas induzidas por colisão, a região longa de tempo de voo livre novamente leva a um aumento dessa probabilidade. Essas vantagens foram avaliadas em estudos anteriores com íons metaestáveis de compostos orgânicos, relatados por McLafferty et. al. Eles estudaram caminhos de fragmentação em N, N-diethylacetamide e álcool benzílico e Dugger & Kiser estudaram os de n-butano, acetato de etila e trimetil fosfato [11].

A decomposição de um íon metaestável pode ser escrita da seguinte forma:

 $m^* \rightarrow m^+ + m^0$

onde m^{*} é a massa do íon percursor, m⁺ a massa do fragmento iônico e m⁰ a do fragmento neutro. Essa configuração é baseada na conservação de carga e na consideração – por razões energéticas – de que a quebra binária é a mais provável [19].

Em um espectrômetro linear, o espaço percorrido pelo íon percursor e a sua velocidade estão dadas pelas equações seguintes (ver eq. 2.3, 2.4 e a fig. 2):

$$z_f = v_{0f}t_f + \frac{1}{2}\frac{qU_1/d_1}{m}t_f^2$$

$$v_f = v_{0f} + \frac{qU_1/d_1}{m}t_f$$

3.1

3.2

A Fragmentação de íons metaestáveis ocorre em qualquer instante após a ionização da amostra até o detector. Como citado anteriormente, é conhecido que a decomposição na região de aceleração é um dos principais motivos do alargamento das distribuições temporais, espacial e de energia cinética dos íons secundários. Quando essa fragmentação ocorre após a grade de aceleração, em princípio, os fragmentos iônicos e neutros atingem o detector ao mesmo tempo em que o íon percursor chegaria.

3.2.1. Fragmentação na Região de Aceleração

As decomposições dos íons metaestáveis nessa região acarretam efeitos que interferem nos espectros de tempo de voo. Essas fragmentações, que também envolvem a formação do fragmento iônico e neutro, contribuem para o alargamento dos picos e até para a formação de um ruído de fundo contínuo no espectro [18].

Nessa análise existem duas situações que devem ser consideradas:

i) Quando o íon se fragmenta muito próximo da amostra: a espécie neutra não será detectada por ter energia cinética muito pequena. O íon carregado m⁺ será acelerado, praticamente, por toda a região de aceleração e o espectrômetro produzirá sinais de tempo similares ao íon percursor, com a massa do fragmento iônico.

ii) O íon metaestável decompõe-se em um ponto arbitrário da região de aceleração: os seus dois derivados serão detectados em tempos diferentes. Por continuar a ser acelerado até a grade, o fragmento iônico terá um tempo de voo menor do que o do neutro. O fragmento neutro terá uma velocidade constante e igual a do íon precursor no momento da fragmentação.

Considerando as equações (3.1) e (3.2), podemos deduzir a velocidade do fragmento iônico. A fragmentação acontece no momento t_f , assim a velocidade v_f torna-se a velocidade da espécie carregada e v_1^+ a velocidade com que chegam à grade, ou seja:

$$d_1 - z_f = \frac{v_f + v_1^+}{2} \cdot (t_1^+ - t_f)$$

$$v_1^+ = \sqrt{v_1^2 + 2 \cdot \frac{qU/d_1}{m_1} \cdot (d_1 - z_f)}$$
3.3
$$3.4$$

a velocidade do fragmento neutro não sofrerá alterações, assim $v_1^0 = v_f$. Da equação 3.3 obtemos facilmente os intervalos de tempo dos íons neutros e iônicos.

$$t_1^+ = t_f + \frac{d_1 - z_f}{(v_f + v_1^+)/2}$$

$$t_1^0 = t_f + \frac{d_1 - z_f}{v_f}$$
3.5
3.6

Considerando $v_{0z} = 0$, dos intervalos de tempo temos:

$$z_f = d_1 \frac{t_f^2}{t_1^2} \qquad v_f = 2d_1 \cdot \frac{t_f}{t_1^2}$$
$$t_1 = \sqrt{\frac{m}{2qU}} \cdot 2d_1$$

Substituindo nas equações de tempo de fragmentações dos íons temos:

$$t_{1}^{0} = \frac{t_{f}}{2} + \left(1 + \frac{t_{1}^{2}}{t_{f}^{2}}\right)$$

$$t_{1}^{+} = t_{f} + t_{1} \cdot \frac{1 - \frac{t_{f}^{2}}{t_{1}^{2}}}{\frac{t_{f}}{t_{1}} + \sqrt{\frac{m}{m_{1}} - \frac{m_{0}}{m_{1}} \cdot \frac{t_{f}^{2}}{t_{1}^{2}}}$$
3.7
$$3.7$$

Em estudos realizados por Bunker e Wang, verificaram-se que as taxas de moléculas grandes são maiores para o processo que envolve perda de grupos neutros pequenos (fragmentação), assim os fragmentos iônicos são ligeiramente menores do que as massas dos seus íons percursores [8].

3.2.2. Fragmentação na Região de Voo Livre

Nessa região o tempo de vôo dos íons é maior que na de aceleração. Como, em princípio, não existe um aumento considerável na energia cinética devido à fragmentação, e essa região é isenta de campo elétrico, os fragmentos neutros e iônicos possuem a mesma velocidade de seus íons percursores. No entanto, veremos mais a frente que a energia de fragmentação é um fator importante na definição das distribuições de intensidade dos íons.

Por exemplo, para peptídeos grandes, de 5.000 a 20.000 daltons, o tempo de fragmentação de íons metaestáveis é da ordem de microssegundo, com os tempos de aceleração variam de 300 a 600 ns (d_1 = 5 mm; U_1 = 10 kV); as decomposições unimoleculares desses peptídeos são mais evidenciadas na região de voo livre [18].

3.3. Expressões de Tempo de Voo para Íons Metaestáveis

Em um espectrômetro linear o tempo de vôo de um íon estável de massa m e com $E_{0z}\approx 0$ e dado pela equação:

$$T_m = t_1 + t_L = \sqrt{\frac{m}{2qU}} \cdot (2d_1 + L)$$

3.9

A decomposição do íon provoca a substituição de T_m por outros dois picos de tempo, $T^0 e T^+$, respectivamente para os fragmentos neutro e iônico no espectro de massa. A fim de evitar que expressões analíticas longas prejudiquem a análise da essência do processo de fragmentação é considerado que o potencial equivalente a energia cinética relacionada ao eixo axial é nula (Uz = 0), assim como a energia de quebra (Q = 0) [25,18].

Como mencionado anteriormente, em um espectrômetro linear a fragmentação dos íons metaestáveis acontece nas duas regiões, ou seja, antes e depois da grade de aceleração. Para a região de aceleração o tempo de fragmentação t_f relaciona-se com t_1 :

a) Expressões de tempo de voo para $t_f \le t_1$

i) $t_f \ll t_1$ a decomposição ocorre muito próxima da amostra, dessa forma o fragmento neutro não será detectado e quanto ao iônico terá um tempo de voo aproximado ao do íon formado na amostra.

$$T_{m1} \approx \sqrt{\frac{m_1}{2qU}} \cdot (2d_1 + L)$$
3.10

ii) $t_f < t_1$ a fragmentação acontece em um ponto aleatório da região t_1 . Assim, os dois fragmentos são detectados em tempos diferentes; por ser acelerado até a grade o fragmento iônico possui tempo de voo menor que o neutro, pois a fração neutra terá uma velocidade constante e similar ao íon percursor. Então $T_{m1} < T^+ < T_m e T^0 > T_m$. Os tempos de voo $T^0 e T^+$, respectivamente, são:

$$T^{0} = \frac{t_{f}}{2} \cdot \left(1 + \frac{t_{1}^{2}}{t_{f}^{2}}\right) + \frac{L}{2d_{1}} \cdot \frac{t_{1}^{2}}{t_{f}}$$
3.11

$$T^{+} = t_{f} + \frac{t_{1} \cdot \left(1 + \frac{t_{f}^{2}}{t_{1}^{2}}\right)}{\frac{t_{f}}{t_{1}} + \sqrt{1 + \frac{m_{0}}{m_{1}} \cdot \left(1 - \frac{t_{f}^{2}}{t_{1}^{2}}\right)}} + \frac{\frac{Lt_{1}}{2d_{1}}}{\sqrt{1 + \frac{m_{0}}{m_{1}} \cdot \left(1 - \frac{t_{f}^{2}}{t_{1}^{2}}\right)}}$$

3.12

b) Expressão de tempo de vôo para $t_f \ge t_1$ (região de vôo livre)

Nessa região, por não haver campo elétrico, os fragmentos não são acelerados, logo a detecção para ambos ocorre simultaneamente no tempo T_m . Quando Q=0 a expressão de tempo de voo para os dois fragmentos é igual a do íon percursor:

$$T_m = t_1 + t_L = \sqrt{\frac{m}{2qU}} \cdot (2d_1 + L)$$

3.13

ou

$$T_m = T^0 = T^+ = t_1 \cdot \left(1 + \frac{L}{2d_1}\right)$$
3.14

3.4. Energia de Fragmentação dos Íons Metaestáveis

Embora seja pequena, na dissociação molecular há um acréscimo na energia cinética dos fragmentos e a esse aumento é denominado de Q. Considerando-se o processo binário $m^* \rightarrow m^+ + m^0$, Q pode ser determinado através da conservação de energia:

$$Q = \left(\frac{1}{2}m_0v_0^2 + \frac{1}{2}m_1v_1^2\right) - \frac{1}{2}mv^2$$
3.15

Onde v é a velocidade do precursor metaestável na região de voo livre, $v_0 e v_1$ são, respectivamente, as velocidades dos fragmentos neutros e iônicos no momento da decomposição (não confundir como $v_0 e v_1$ definidos para as expressões de tempo de voo). Mesmo com o acréscimo da energia cinética, o momento linear não pode se alterar no processo de desexcitação (quebra), logo temos no eixo axial que:

$$m_1v_1 + m_0v_0 = mv$$

Assim as velocidades dos fragmentos neutro e iônicos são deduzidas pela conservação do momento linear, apesar do aumento da energia cinética do sistema.

$$v_1 = v \pm \Delta v_1 = v + \sqrt{\frac{2m_0}{mm_1} \cdot Q}$$

$$v_0 = v \pm \Delta v_0 = v + \sqrt{\frac{2m_1}{mm_0} \cdot Q}$$
3.16
3.17

Substituindo (3.16) e (3.17) em (3.11) e (3.12), mostra-se que existirá um alargamento (aproximadamente simétrico) dos picos no espectro de massa. A maior possiblidade para a determinação de Q acontece quando a decomposição ocorre em voo livre $(t_f > t_1)$.

Se θ é o ângulo de emissão do fragmento neutro com respeito à direção da velocidade do íon precursor, as velocidades axiais dos dois fragmentos são [5]:

$$v_{0z} = v + \Delta v_0 \cos \theta \tag{3.18}$$

 $v_{1z} = v + \Delta v_1 \cos(\pi + \theta)$ 3.19

Para decomposições na região de voo livre ($t_1 < t_f < T_m$), e a distância do íon precursor ao detector é $L - v (t_f - t_1)$, temos que o tempo de voo para os fragmentos neutro e iônico é:

$$T = t_f + \frac{L - v \cdot (t_f - t_1)}{v + \Delta v \cos \theta} = \frac{T_m + t_f \cdot \frac{\Delta v}{v} \cos \theta}{1 + \frac{\Delta v}{v} \cos \theta}$$
3.20

onde $T=T^0\,e\,T=T^+$, que corresponde a cos θ e cos $(\theta+\pi$), respectivamente. Para Q<< qU e $\Delta v<< v$ a expressão torna-se:

CIÊNCIAS EXATAS |

$$\Delta T = T_m - T = \frac{\Delta v}{v} \cdot (T_m - t_f) \cos \theta$$
3.21

Quando $Q \rightarrow 0, \Delta v \rightarrow 0$, temos que os fragmentos iônicos possuem o mesmo tempo de voo do íon precursor. Desconsiderando as contribuições da região de aceleração ($t_1 \approx 0$) o alargamento máximo é obtido quando $\theta \rightarrow 0$:

$$\Delta T = T_m - T = \frac{\Delta v}{v} \cdot (T_m - t_f)$$
3.22

Em um dado t_f, a maior expansão do TOF, $\Delta T = |T - T_m|$, ocorrerá para o intervalo de tempo correspondente à emissões quando $\theta = 0$ e $\theta = \pi$. Considerando tanto $t_L >> t_1$ quanto $t_f \approx 0$ (a taxa de fragmentação mais alta), deduzimos o valor de ΔT máximo ($\Delta T_{máx}$), tal que $\Delta v = L\Delta T_{máx}/T_m^2$. Dessa forma, a expansão total do pico é 2ΔT_{máx}. Utilizando a equação do processo binário, encontramos Q [18]. No caso de neutros:

$$Q \cong \frac{m_0}{m_1} \frac{qU}{4} \cdot \left(\frac{\Delta T_{max}^0}{T_m}\right)^2 = 2 \cdot \frac{m_0 q^2}{m_1 L^2} \cdot (U \Delta T_{max}^0)^2$$
3.23
Temos que, U. ΔT_{max} deveria ser constante para cada espécie metaestável dessorvida,

e

Quando $T_m \sqrt{U}$ é constante, tem-se que $T_{máx}/T_m \alpha 1/U$, o que significa que a expansão do TOF metaestável é relativamente mais acentuada a potenciais de aceleração baixos [20].

A energia cinética E do fragmento neutro (ou iônico) é

$$E = \frac{1}{2}m_0 v_0^2 \approx \frac{1}{2}m_0 v^2 \pm m_0 v \Delta v_0$$
3.24

Logo a largura máxima da distribuição de energia é:

$$\Delta E = 2 \cdot \left(\frac{1}{2}m_0 v_0^2 - \frac{1}{2}m_0 v^2\right) \approx 2v \sqrt{\frac{2m_0 m_1}{m}Q}$$
3.25

Sabendo que a energia cinética do íon precursor é $E_m = \frac{1}{2} mv^2$ [25], temos:

$$Q = \frac{m^2}{16m_0m_1} \cdot \frac{(\Delta E)^2}{E_m}$$
3.26

3.5. Tempo de Vida Média

Em um espectrômetro TOF os íons rápidos movimentam-se em uma alta faixa de energia. Dessa forma, e como comentado anteriormente, os íons metaestáveis podem ser classificados como espécies instáveis que resistem tempo suficiente para se tornarem ions rápidos, sobrevivendo à aceleração de um intenso campo elétrico externo e com sua decadência observada diretamente.

A vida média dos íons metaestáveis (τ) é similar ou maior do que o tempo que íon leva para atravessar a região de aceleração. Quando τ é menor que o tempo de vôo total T_m do íon metaestável, uma parte apreciável dos íons com excesso de energia interna decompõem-se na região de voo livre. Dessa forma, as fragmentações nas regiões de aceleração ou voo livre dependem se a vida média do íon precursor é maior ou menor que t₁. O presente trabalho foca-se no caso especifico e que:

$$\tau \ge t_1 = \sqrt{\frac{m}{2qU}} \cdot (2d_1)$$
3.27

Consideramos que o processo de fragmentação seja aleatório e aconteça para cada íon com uma probabilidade constante de tempo, ou seja, que o campo de aceleração não interfira na decomposição.

O número de íons precursores não fragmentados por ocorrência de emissão decresce com o tempo, temos:

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau}$$
 3.28

Em um dado instante t_f, a taxa de dissociação de íons metaestáveis é:

$$N_f(t_f) = -\frac{dN}{dt}\Big|_{t=t_f} = \frac{N_0}{\tau} e^{-t_f/\tau}$$
3.29

onde N_0 é o rendimento do íon precursor em uma espécie dada (i.e. o número médio de íons metaestáveis emitidos no tempo t = 0).

Essas relações mostram que o número total de fragmentações acontece ao integrar $N(t_f)$ de t = o a t \rightarrow ao infinito.

$$N_0 = \int_0^\infty n(t_f) dt_f \tag{3.30}$$

Apresentando similaridade com a definição de vida média

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^\infty n(t_f) dt_f$$
3.31

4. DISCUSSÃO

4.1. Compreensão da Forma do Espectro

A partir da fragmentação de íons precursores metaestáveis, quando detectados os sinais obtidos dos fragmentos são denominados picos metaestáveis. A transformação de energia interna em energia de translação que ocorre durante a decomposição é o que possibilita a visualização de um pico metaestável, sendo que a forma desse pico demonstra essa taxa de transferência.

A comparação de picos observados com aqueles obtidos por meio de simulações não é óbvia, devido às dificuldades no cálculo causadas: a) pelas várias velocidades e direções adquiridas pelos fragmentos, b) pela consequente variedade de caminhos através dos campos focalizadores, c) pelo fato de que as decomposições ocorrem ao longo de toda a extensão da região de voo livre e nas margens dos campos, d) pelas várias energias liberadas, e) pelas inúmeras vidas médias envolvidas. Dessa forma, temos uma diferença quando comparamos os picos metaestáveis experimentais com os demonstrados por cálculos. Essa situação aparentemente irremediável pode, não obstante, ser tratada por modelos e assim serem compreendidas as características gerais dos picos observados [7].

O estudo de qualquer espectro de massa indicará que os picos metaestáveis são invariavelmente largos e podem apresentar várias formas [22]. O motivo dessa despadronização dos picos é devido à conversão da energia interna em energia de separação dos fragmentos.

Caso a fragmentação aconteça sem a conversão de energia interna em cinética não haverá alterações no fragmento iônico, ou seja, a fração carregada continuará movimentando-se na mesma direção e velocidade do íon precursor similar ao fragmento neutro. Desse evento têm-se algumas

conseqüências: a) a energia cinética é conservada na fragmentação; como mencionado anteriormente, a energia cinética inicial será igual à energia cinética total dos fragmentos que é dividida entre os fragmentos em proporção as suas massas; b) já que as direções de movimento de todos os fragmentos iônicos coincidem com as direcões originais de movimento dos íons precursores, eles se parecerão a um feixe energético com a mesma divergência angular que os íons precursores [5,22].

Assim tanto o íon precursor quanto os seus fragmentos contribuirão para a formação de um único pico no espectro, se a decomposição ocorrer na região de voo livre, consequentemente, tem-se a formação de uma cauda no pico (pico difuso). A forma de espectro normal de tempo de voo é um indicativo da distribuição de íons moleculares e fragmentos iônicos. Na figura 4 temos a representação do pico molecular (m=284), onde em a) é originado unicamente por íons estáveis e em b) o pico tem as contribuições dos fragmentos iônicos de neutros.



Figura 4: Exemplos de fragmentação de íons metaestáveis no tubo de voo livre [22]

Das equações de tempo de voo pode se retirar algumas propriedades que representam as equações horárias do movimento e o espectro de tempo.

O tempo de voo do fragmento neutro não depende da razão m1/m0. Já o do fragmento iônico depende.

- se $m_1/m_0 \rightarrow 0$: $m_0 \rightarrow m$, $T^+ \rightarrow t_f$ (T^0 não se altera)

- se $m_1/m_0 \rightarrow 00$: $m_1 \rightarrow m$, $T^+ \rightarrow T_m$ (T^0 não se altera) • As relações $T^0(t_f)$ e $T^+(t_f)$ mostram que é possível associar, sequencialmente, cada valor de tempo do espectro de tempo de voo ao instante e a posição da fragmentação:

- fragmentações sobre a amostra: $t_f \rightarrow 0, T^0 \rightarrow infinito \ e \ T^+ \rightarrow T_{m1}$

- fragmentações perto da amostra: $t_f \ll t_1$

$$T^0 \approx T_m \cdot \frac{t_1}{t_f} \tag{4.1}$$

$$T^+ \approx T_{m1} + \frac{m_0}{m} \cdot t_f$$

4.2

Se definirmos o intervalo de tempo de vôo $\Delta T^+ \equiv T^+$ - T_{m1} , cuja origem é o pico do fragmento iônico, a relação $\Delta T^+ = (m_0/m)t_f$ mostra que o que se observa junto ao pico do fragmento iônico reflete, linearmente e com uma escala de tempo comprimido (pois $m_0/m < 1$), o ocorrido logo após a dessorção.

- fragmentações perto da grade: $t_f < t_1 e t_f \rightarrow t_1 \approx$

$$T^{0} \approx T_{m} + \frac{L}{2d_{1}} \cdot (t_{1} - t_{f})$$

$$4.3$$

$$T^{+} \approx T_{m1} - \frac{m_{0}}{m} \frac{L}{2d_{1}} \cdot (t_{1} - t_{f})$$

$$4.4$$

Assim a variação ΔT nas proximidades do pico metaestável (T_m) , devido ao fator $L/2d_1$, é dilatada temporalmente em relação à ΔT_f e depende das dimensões do espectrômetro. Das equações (de fragmentações perto da grade) com $\Delta T^+ = T^+ - T_m e \Delta T^0 = T^0 - T_m$, retira-se a relação $\Delta T^+/\Delta T^0 = m_0/m_1$, a qual mostra que os níveis do fundo à esquerda e à direita do pico Tm não são os mesmos e dependem apenas da razão das massas dos fragmentos.



A curva sólida da figura 5 corresponde à equação horária do íon precursor se ele não se fragmentar. A curva tracejada à esquerda (vermelha) é relativa ao fragmento iônico quando formado na amostra ($t_f = 0$). A outra curva tracejada (azul) corresponde ao fragmento iônico, se a fragmentação ocorrer no instante tf assinalado. A curva tracejada (verde) corresponde ao fragmento neutro. No alto do gráfico é representado o espectro de tempo de voo. A área do pico relativo à massa m é devida aos íons precursores que não se fragmentaram (região do centro em azul) e aos dois fragmentos formados após $t_f = t_1$ (regiões azul e laranja) [18].

A forma de um espectro de tempo de voo é deduzida pela variação da taxa de detecção de íons, n⁺(T), em função do tempo T decorrido após o impacto de cada projétil no alvo. Considerando inicialmente Q = 0, os fragmentos iônico ou neutro originados por dissociação entre t_f e t_f + dt_f chegam ao detector no intervalo de tempo entre T e T⁺dT. Avaliando a eficiência do detector (ϵ) e, o número de fragmentos iônicos (ou neutros) detectados por impacto é dado por:

$$n(T)dT = \varepsilon n_f(t_f)dt_f$$

$$4.5$$

Utilizando a equação da taxa de dissociação de íons metaestáveis, a forma do espectro de voo é denotada pela função:

$$n(T)dT = \varepsilon n_f(t_f)dt_f = \varepsilon \frac{N_0}{\tau} e^{t_f/\tau} \frac{dt_f}{dT}$$

4.6

A qual também pode ser calculada analítica ou algebricamente pela equação do tempo de voo do íon iônico. Lembrar que para processos com Q=0, como os fragmentos têm as mesmas velocidades dos íons precursores quando a fragmentação ocorre na região de voo livre ($t_1 < t_f < T_m$), consequentemente, o mesmo tempo de voo forma um só pico ao ser detectado. Para fragmentações nessa região, o fato de que T não varia quando t_f cresce implica que dt_f/dT diverge na equação (5.6), gerando um pico agudo no tempo Tm no espectro de tempo [22]. Os espectrômetros lineares simples apresentam o problema de que os picos formados pelos fragmentos neutros e iônicos, gerados em voo livre, são coincidentes [18]. Entretanto as larguras são diferentes considerando ($m_0 \neq m_1$).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A espectrometria de massa é considerada uma relevante ferramenta para análise molecular sendo aplicada em vários ramos da ciência, foi bastante utilizada para a identificação de elementos químicos e atualmente é muito utilizada também na obtenção de características estruturais de amostras. Essa técnica tem por objetivo a análise dos íons secundários emitidos por dessorção iônica, a mesma que é resultado da interação de algum meio ionizante com a amostra a ser analisada.

O estudo dos métodos multieletrônicos que envolve a espectrometria de massa inclue a análise na interação da radiação com a matéria, isto é a interação projétil – alvo. Esse tipo de interação depende do regime de energia no qual o feixe ionizante se enquadra. Na técnica analisada (PDMS), os fragmentos de fissão do 252Cf têm energia suficientemente alta (65 MeV /u) para gerar uma interação eletrônica.

O processo de quebra do ²⁵²Cf em seus fragmentos de fissão é um fenômeno que pode ser analisado em áreas como a Física Nuclear (desintegrações nucleares). Os processos de interação projétil–alvo, dessorção iônica e fragmentação dos íons metaestáveis são estudados no ramo da Física Atômica e Molecular, pois os processos de fragmentação dos íons correspondem aos mesmos princípios físicos.

O fato de o processo estar nesse regime de interação oferece muitas vantagens para o estudo de átomos e moléculas (como os íons metaestáveis): no processo de transferência de energia, ela é tão grande que muitas moléculas são dessorvidas em um estado de energia acima no estado fundamental. Essa energia é liberada no processo de quebra isotrópica da molécula metaestável, influenciando na distribuição de emissão dos íons.

A análise das distribuições de emissão permite obter informações tais como o mesmo processo de interação projétil – alvo, o processo de dessorção iônica, e ainda a estrutura molecular e os mecanismos de reação envolvidos nesses processos. Mais especificamente, através da análise da forma do espectro de tempo voo obtido dos íons metaestáveis, retiramos dados da dinâmica da fragmentação desses íons: a) a vida média do íon precursor, b) a energia de fragmentação e c) as massas dos fragmentos.

6 REFERÊNCIAS

[1] Bitensky, I.S.; Parilis, E.S.; Della-Negra, S.; Le Beyec, Y. **Emission of hydrogen ions under multiply charged ion bombardment**. Nucl. Instr. And Meth. B. V. 72: 380-386, 1992.

[2] Bitensky, I.S.; Parilis, E. S.. Shock wave mechanism for cluster emission and organic molecule desorption under ion bombardment. Nucl. Instr. And Meth. B, 21:26, 1987.

[3] Bruijn, D.; Van Deenen, P.; Dijkkamp, D.; Holsboer, H.; Van Oven, C. **Technische Informatie Post, Fom-Instituut voor Atoom-em Moleccuulfysica**. Ed. H. Kersten (edição especial).

[4] Cardoso, C.S. Estudo dos mecanismos de dessorção de íons \$H^{+}\$ e Hemitidos por superfícies metálicas sob impacto de íons rápidos. Rio de Janeiro, 1997, 184p. Monografia (Doutorado em Física) - Departamento de Física, PUC-Rio, Brasil.

[5] Chait, B.T. Prompt and metastable decompositions in Cf-252 fission fragment ionization mass-spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. V. 53: 227-242, 1983.

[6] Chait, B.T;Field, F.H. Int. Fission fragment ionization mass-spectrometry - metastable decompositions.J. Mass Spectrom. Ion Phys. V. 41: 17-29, 1981.

[7] Cooks, R.G.; Beynon, J.H.; Caprioli, R.M.; Lester, G.R. **Metastable íons.** Netherlands: Elsevier Scientific Publishing Company, 1973. 245p.

[8] D. H. Bunker. F. M. Wang. J. Am. Chem. Soc. 1977.99.7457.

[9] Demirev, P.A. Particle-induced desorption in mass spectrometry .1. Mechanisms and processes. Mass Spectrom. Rev. V. 14: 279-308, 1995.

[10] Fission Fragment Energy Loss Measurements from 252Cf. EG\&G Experiment 26. Available from EG\&G ORTEC.

[11] Haddon, W.F.; McLafferty, F.W. Metastable ion characteristics. Measurements with a modified TOF-MS. Anal. Chem. V. 41: 31-36, 1969.

[12] Haff, P.K.. **Possible new spputering mechanism in track registering materials**. Appl. Phys. Lett., 29(8):473, 1976.

[13] Hakansson, Per. An Introduction to the Time-of-Flight Technique. The Angstrom Laboratory, Div. of Ion Physics, Box 534, S-751 21 Uppsala, Sweden .Received May, 1999.

[14] Hakansson, P. Dan, K. Vidensk. Selsk. Fys. Medd. V. 43: 593, 1993.

[15] J. M. A. Frazão, N. A. R. Cerqueira e M. Áurea Cunha. **Espectrômetro de massa por tempo de voo**. Centro de Física Molecular da Universidade Técnica de Lisboa I.S.T., Complexo I, Av. Rovisco Pais, 1000 Lisboa.

[16] Macfarlane, R.D.; Torgerson, D.F. Californium-252 plasma desorption mass spectroscopy. Science. V. 191: 920-925, 1976.

[17] Pereira, J.A.M. Análise dos mecanismos de emissão dos íons Li⁺, F⁻ e (LiF)Li+ emitidos por filmes de LiF policristalino bombardeado por íons rápidos de nitrogênio atômico e molecular. Rio de Janeiro, 1998, 197p. Monografia (Doutorado em Física) - Departamento de Física, PUC-Rio, Brasil.

[18] Ponciano, C.R. **Desenvolvimento de espectrômetros de massa por tempo de vôo para PDMS e MALDI**. Aplicações de PDMS em compostos não voláteis. Rio de Janeiro, 1996, 217p. Monografia (Doutorado em Química) - Departamento de Química, PUC-Rio, Brasil.

[19] Ponciano, C.R.; Ladeia R.C.C.; Collado, V.M.; da Silveira, E.F.. **Dissociation of fast ions analysed by TOF**. Braz. J. of Phys. V. 31: 514-517, 2001.

[20] Ponciano, C.R.; da Silveira, E.F **Modeling metastable ion time-of-flight peaks**. Braz. J. of Phys. V. 31: 514-517, 2001.

[21] Ray, K.B. A study of secundary ion correlations using coincidence counting time-of-flight mass spectrometry. Texas 1994, 177p. Monografia (Doctor of Philosophy) - Departamento de Química, Texas A\&M University.

[22] Rodriguez, Rafael Martinez. Estudo da Emissão de Íons Estáveis e Metaestáveis (LiF)nLi+ Induzida por Fragmentos de Fissão do 252Cf. Tese de mestrado, PUC-Rio, Brasil.

[23] Sigmund, P. Top. in Appl. Phys. V. 47: 9, 1981.

[24] Sigmund, P. Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collision spikes in solids. Appl. Phys. Lett. V. 27: 52., 1975.

[25] Souza , Lauro Mera de. Aplicações da espectrometria de massas e da cromatografia líquida na caracterização estrutural de biomoléculas de baixa massa molecular. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2008.

[26] Toapanta, Peter Darwin Iza. **Extensão do modelo de traço nuclear para des\-cre\-ver a dessorção iônica**. Aplicação aos agregados de água. Rio, 2006, 141f. Tese de doutorado, PUC-Rio, Brasil.

[27] VAN BRAMER, Scott E. An Introduction to Mass Spectrometry. Department of Chemistry One University Place Chester, PA 19013.

[28] Yoshimura, Elisabeth Mateus. **Física das Radiações: interação da radiação com a matéria**. Professora-associada do Departamento de Física Nuclear do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo (SP), Brasil.

Uso de inversores de frequência e motobombas nacionais em sistemas eólicos de bombeamento de água

Bruno Ferreira Mendes¹ Alaan Ubaiara Brito² Alan Cavalcanti da Cunha³ Max Alexandre Seabra do Nascimento⁴

Resumo: O inversor ou conversor de frequência é um equipamento eletrônico que permite obter potência com tensão e frequência variáveis. Esta funcionalidade, fez desse equipamento uma excelente opção técnico-econômica para aplicações em sistemas fotovoltaicos de bombeamento de água (tipo conexão direta), principalmente por possibilitar o uso de motobombas nacionais. Todavia, no que tange ao uso de inversores de frequência em sistemas eólicos de bombeamento de água, é necessária a realização de estudos que comprovem sua viabilidade técnica. Dado o exposto, o trabalho teve por objetivo a avaliação, em campo, de um protótipo de sistema eólico de bombeamento de água que utiliza o inversor de frequência como dispositivo de condicionamento de potência para acionamento de uma motobomba centrífuga nacional. O protótipo foi instalado em uma localidade rural no Estado do Amapá, constatando-se que, tecnicamente, o uso do inversor de frequência é viável em aplicações de sistemas eólicos de bombeamento de água.

Palavras-Chave: Bombeamento eólico, Inversor de frequência, Motobomba centrífuga.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil há um grande contingente de comunidades rurais remotas que vivem em situações precárias de abastecimento de água de boa qualidade para uso diário. A principal razão é que o uso da água é normalmente a partir de corpos d'água de origem superficial (poços amazonas, rios, lagos, etc.). A falta desse precioso recurso é um dos principais impedimentos para o desenvolvimento de processos produtivos como a produção de alimentos e higiene da comunidade, especialmente como insumo básico das características sanitárias que garantam condições mínimas de saneamento e saúde da população.

Outro aspecto de extrema relevância é a dificuldade de levar energia elétrica para essas comunidades rurais. Tal fato, associado às precárias condições sanitárias citadas acima, é um dos principais fatores de exclusão social. Tais fatores, conjuntamente, têm elevado sistematicamente o nível de penúria social e econômica de enormes contingentes populacionais de áreas remotas em todo o Brasil, o que se configura em um desafio de proporções gigantescas para a condução de políticas públicas de inclusão social fundamentadas em bases sustentáveis.

Como forma de políticas públicas, inúmeros sistemas de bombeamento de água que utilizam fontes de energia renováveis (principalmente solar fotovoltaica) foram instalados em todo o Brasil (GALDINO & LIMA, 2002). Contudo, muitos sistemas foram desativados simplesmente pela dificuldade de aquisição de equipamentos (motobombas e dispositivo de condicionamento de potência) no mercado local tendo em vista que esses equipamentos são de fabricação estrangeira (BRITO, 2006; BRITO & ZILLES, 2004).

Neste contexto, o uso de inversores de frequência para este tipo de aplicação (bombeamento solar fotovoltaico) passou a ser uma opção viável por possibilitar uma configuração de sistema de bombeamento de água formado por equipamentos encontrados no mercado local (BRITO et al., 2007; BRITO, 2006; ALONSO et al., 2000). Todavia, no que tange ao uso de inversores de frequência em sistemas eólicos de bombeamento de água, é necessária a realização de estudos que comprovem sua

¹ Foi bolsista de iniciação científica PIBIC/CNPq/UNIFAP, vigência 2010-2011.

² Orientador de iniciação científica. Professor do Curso de Engenharia Elétrica da UNIFAP.

³ Orientador de iniciação científica. Professor do Curso de Ciências Ambientais da UNIFAP.

⁴ Colaborador. UFPA.

viabilidade técnica.

Dado o exposto, o trabalho teve por objetivo a avaliação, em campo, de um protótipo de sistema eólico de bombeamento de água que utiliza o inversor de frequência como dispositivo de condicionamento de potência para acionamento de uma motobomba centrífuga nacional.

O protótipo foi desenvolvido no âmbito do projeto de pesquisa intitulado Desenvolvimento de um Aerogerador e Otimização de seu Acoplamento à Motobombas Convencionais por meio de Inversores de Frequências, Ch. Pub. MCT/ FINEP CT-ENERG – Energias Renováveis – 01/2006.

2. DESCRIÇÃO DO SISTEMA EÓLICO DE BOMBEAMENTO DE ÁGUA

O sistema eólico de bombeamento de água, em estudo, é do tipo conexão direta, ou seja, não faz uso de banco de baterias. Nesse sistema, tem-se um aerogerador de 2 kW conectado diretamente ao inversor de frequência que por sua vez, aciona uma motobomba centrífuga e submersa de 2 CV. O sistema foi instalado em um assentamento agrícola do município de Itaubal, Estado do Amapá.

2.1. Descrição do aerogerador

O protótipo instalado utiliza um aerogerador desenvolvido especificamente para conexão ao inversor de frequência. O aerogerador é composto pelos módulos funcionais ilustrados na figura 1 e foi desenvolvido pela ELETROVENTO S.A, empresa fabricante de aerogeradores e parceira do projeto.



Equipamentos fornecidos por outros fabricantes

Figura 1. Diagrama em blocos do gerador eólico de 2 kW.

A energia produzida pelo aerogerador, instalado no topo da torre, é transmitida, até o inversor de frequência, em corrente alternada trifásica, em um nível de tensão compatível ao funcionamento deste, conforme ilustrado na figura 2.



Figura 2. Curva de tensão característica do gerador em vazio (ligação Delta).

O aerogerador produz energia desde baixas rotações até à nominal, com pequenas variações de rendimento, sendo que o rendimento médio é de 85%. A geração de energia se inicia quando a

velocidade do vento atingir 4 m/s, atingindo sua potência nominal quando a velocidade do vento atingi 12 m/s. Na figura 3 é apresentada a curva de potência do aerogerador (ELETROVENTO, 2007).



Figura 3. Curva de potência do aerogerador de 2 kW.

2.2. Descrição da motobomba

A motobomba utilizada é do modelo BMSAF407/2,0-13 - 2CV de 13 estágios do fabricante SOMAR. Para essa motobomba foram obtidas, por meio de bancada de ensaios (FEDRIZZI et al., 2006), as curvas de capacidade instantânea (figura 4). O objetivo da caracterização do equipamento é obter informações para simulação do sistema em regiões com potencial eólico diferente ao de instalação do sistema.



Figura 4. Curvas de capacidade instantânea da motobomba.

2.3. Descrição do inversor de frequência

Atualmente o mercado dispõe de inúmeros modelos de inversores de frequência. No entanto, somente os inversores de frequência que possuem como característica técnica o controlador proporcional integral (PI) ou proporcional integral derivativo (PID), incorporado ao seu circuito, podem ser utilizados. Tendo em vista que, o controlador PID é indispensável para o funcionamento do sistema de bombeamento do tipo conexão direta. No protótipo em estudo, foi utilizado o inversor de frequência modelo CFW08 de 2 CV do fabricante WEG.

2.4. Configuração do sistema eólico de bombeamento de água

Toda configuração do sistema é realizada no inversor de frequência, pois este funciona com o "cérebro" otimizando a geração de energia (aerogerador) a carga (motobomba). Isto é realizado fazendo os seguintes ajustes no inversor:

I) Ajustar o tempo de aceleração e desaceleração para o menor valor possível: isto irá possibilitar que o inversor de frequência responda rapidamente a variações bruscas na potência do aerogerador.

II) Ajustar a tensão do circuito intermediário para o máximo valor permitido, isso evita que o inversor sofra danos por sobretenção.

III) Selecionar o tipo de controle de acordo com o tipo de motobomba (Ex. V/F linear para motobombas de deslocamento positivo, e V/F quadrático para motobombas centrifugas).

IV) Ajustar Tempo de *auto-reset* para um valor pequeno (30 s). O inversor de frequência dispõe de inúmeros parâmetros de proteção, quando um desses parâmetros é ativado, o inversor desarma e só volta a funcionar quando é efetuado o *reset*.

V) Configurar o inversor de frequência para a função remoto. Permite que o inversor acione a motobomba sem a intervenção do usuário (liga/desliga e *reset*). Na situação remoto os comandos devem ser habilitados pelos bornes do inversor (entradas digitais).

VI) Habilitar o controlador PID em modo automático.

VII) Ajustar no inversor de frequência um valor de referencia (*set-point*) para o controlador PID: é em função deste valor que o controlador regula a velocidade da motobomba. Para o sistema de bombeamento eólico o valor de *set-point* deve ser um valor de tensão acima do valor mínimo do *link CC* que desliga o inversor por subtensão.

VIII) Ajustar o ganho proporcional e integral para valores que dêem estabilidade ao sistema. Utilizar os valores obtidos por Brito (2006) (Kp = 1,666 e Ti = 0,66, Td = 0,00) e refinar em campo durante instalação do sistema.

IX) Ajustar a ação do controlador PID: existem dois modos de ação do controlador PID, direto e reverso, a escolha de um ou outro modo de ação vai depender da necessidade da variável de processo (tabela 1). Para o caso do sistema de bombeamento de água deve-se configurar o controlador PID para operar no modo reverso, pois sempre que a velocidade da motobomba é aumentada a variável de processo (tensão do *link CC* do inversor de frequência) diminui.

Tabela 1. Modo de ação do controlador PID (Weg, 2010)							
Necessidade da variável do	Para isso a velocidade do	Ação do					
processo	motor ueve	regulation					
Aumentar	Aumentar	Modo reverso					
Diminuir	Aumentar	Modo direto					

Após realização dos ajustes mencionados, devem-se realizar as conexões elétricas para o sistema operar em malha fechada conforme diagrama de bloco apresentado na figura 5.





SP(S): set-point, H(S): realimentação, E(S): Erro, G(S): função de transfrerência do sistema.
Kp, Ti e Td: ganho proporcional, tempo integral e tempo derivativo do PID, respectivamente

Figura 5. Diagrama de blocos em malha fechada.

A realimentação corresponde a um sinal de tensão (0 - 10 Vcc) proporcional a variável de

processo (*link CC*). Para alguns inversores de frequência esse sinal é obtido de uma de suas saídas analógicas. Todavia, para o modelo de inversor de frequência utilizado, nenhuma de suas saídas analógicas dispõe dessa função sendo assim necessária a fabricação de um divisor de tensão com as características apresentadas na figura 6 para obtenção do sinal.



Figura 6. Divisor de tensão fabricado para obter sinal de realimentação do inversor de frequência.

O divisor de tensão foi conectado no inversor de frequência, tal como ilustrado na figura 7 onde, –Ud e + Ud correspondem aos pontos de conexão do *link CC*.



Figura 7. Ponto de conexão do dividor de tensão no inversor de frequencia.

Na tabela 2 são listados os parâmetros que foram alterados no inversor de frequência modelo WEG CFW 08 de 2 CV.

PARAMETRO	FUNÇÃO	FAIXA DE VALORES	AJUSTE DE FABRICA	UNIDADE	AJUSTE DO USUÁRIO
P100	Tempo de aceleração	0.1 a 999	5.0	S	0.1
P101	Tempo de desaceleração	0.1 a 999	10.0	S	0.1
P121	Referência de frequência pelas HMI	P133 a P134	3.00	-	6.00
P133	Frequência mínima	0.00 a P134	3.00	-	0
P151	Nível de Atuação da regulação da	Linha 200V: 325 a 410 Linha 400V: 564 a 820	380	V	410
	tensão do circuito intermediário		780		410
P202	Tipo de controle	0 = V/F Linear (escalar) $1 = V/F$ Quadrático (escalar)	0	-	1

		2 = Vetorial Sensorless			
P203	Seleção de funções especiais	0 = nenhuma 1 =Regulador PID	0	-	1
P206	Tempo de Auto- reset	0 a 255	0	S	30
P235	Sinal de entrada Analógica – A1	0 = 0-10V/0-20mA 1 = 4-20mA	0	-	0
P279	Frequência de chaveamento	4 = 5.0 5 = 2.5 6 = 10 7 = 15	4	kHz	5
P310	Flyng start e ride- through	0 = Inativas 1 = Flyng start 2 = Flyng start e ride- through 3 = ride-through	0	-	2
P311	Rampa de tensão	0.1 a 10.0	5.0	S	10.0
P520	Ganho proporcional	0.000 a 7.999	1.000	-	1.666
P521	Ganho integral	0.000 a 7.999	1.000	-	0.666
P522	Ganho diferencial	0.000 a 9.999	0.000	-	0
P525	Set-point Via teclas do regulador PID	0.000 a 100.0	0.00	%	44

3. INSTALAÇÃO DO SISTEMA EÓLICO DE BOMBEAMENTO DE ÁGUA

O protótipo foi instalado em um assentamento agrícola do Município de Itaubal, Estado do Amapá (figura 8). O município está situado em uma região de cerrado onde existem inúmeros assentamentos agrícolas que desenvolvem atividades produtivas de médio porte tais como: o plantio do arroz, abacaxi e mandioca. Esses assentamentos têm dificuldades em fornecer produtos de boa qualidade assim como diversificar suas atividades em virtude da escassez de água e atendimento energético convencional.



Figura 8. Localização do município de Itaubal no estado do Amapá.

No local de instalação do protótipo, foi construído um sistema de coleta e armazenamento de água constituído por um poço artesiano de 40 m de profundidade (figura 9) e um reservatório com

capacidade para 3.000 litros de água, instalado a 5 metros de altura (figura 10).



Figura 9. Poço artesiano de 40 m de profundidade.



Figura 10. Reservatório de água de 3.000 L instalado a 5 m de altura.

3.1. Instalação do aerogerador

O aerogerador foi instalado em uma torre de 18 m de altura. A montagem foi realizada totalmente em solo, com o erguimento da torre realizado posteriormente através de esquema de içamento do tipo basculante (*tilt-up*), com auxílio de um braço de alavanca (*gin pole*), que fica preso a torre (PINHO, 2008). Nas figuras 11 e 12 são apresentadas etapas do processo.



Figura 11. (a) Instalação e alinhamento da torre do aerogerador, (b) Montagem do aerogerador no topo da torre.



(a) (b) Figura 12. (a) Montagem do aerogerador finalizada, (b) Içamento da torre com aerogerador.

3.2. Instalação da motobomba

A motobomba foi instalada a 35 m de profundidade e é presa a um cabo de aço para sua sustentação, conforme ilustrado na figura 13.



Figura 13. Instalação da motobomba no poço artesiano.

3.3. Instalação do inversor de frequência

O inversor de frequência foi instalado em um quadro de comando e posteriormente fixado na parede de um ambiente fechado para sua proteção. Nele são conectados os cabos da motobomba e os cabos do quadro de comando do aerogerador, assim como apresentado nas figuras 14. Na figura 15 é apresentado o sistema totalmente instalado.



Figura 14. (a) Instalação do quadro de comando do inversor de frequência, (b) Conexão do quadro de comando do aerogerador com quadro de comando do inversor de frequência.



Figura 15. Vista do sistema eólico de bombeamento de água.

4. RESULTADOS

Concluída a instalação do sistema eólico de bombeamento de água, foi realizado o teste operacional com o objetivo de avaliar a estabilidade do sistema, ou seja, verificar se este era capaz de bombear água mesmo com variações bruscas de velocidade do vento. Para esse teste o sistema respondeu adequadamente, comprovando assim a viabilidade técnica do uso do inversor de frequência nesse tipo de aplicação, conforme apresentado na figura 16 onde se tem ilustrada a produção de água por meio do sistema instalado.



Figura 16. Produção de água pelo sistema eólico de bombeamento de água.

5. CONCLUSÃO

Com o desenvolvimento da pesquisa pode-se constatar que, tecnicamente, o uso do inversor de frequência em aplicações de bombeamento de água é viável quando acoplado a um aerogerador. O ponto chave consiste na parametrização deste equipamento, que por sua vez é relativamente simples, pois, em suma, consiste em habilitar o controlador PID, configurar a entrada analógica para fazer o sistema operar em malha fechada e programar um valor de *set-point*, que corresponda a uma tensão acima da tensão mínima do *link CC* do inversor de frequência.

O passo seguinte é ajustar os parâmetros de sintonia do controlador PID em campo, para isso, pode-se usar como ponto de partida os mesmos valores já obtidos quando do acoplamento do inversor de frequência a um gerador fotovoltaico para o mesmo tipo de aplicação.

O próximo passo da pesquisa é avaliar a viabilidade econômica, para isso será necessário determinar o desempenho do sistema para um ciclo completo de funcionamento (24 h).

6. AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento da pesquisa contou com o apoio financeiro da Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP, Edital MCT/FINEP CT-Energ - Energias Renováveis – 01/2006, e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, Bolsas DTI e ITI.

7. BIBLIOGRAFIAS

ALONSO-ABELLA, M; CHENLO, F; BLANCO, J; A Detailed Procedure for Performance Prediction of PV Pumping Systems, Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK, 2000.

BRITO, A U, FEDRIZZI, M C, ZILLES, R; Uso do Conversor de Frequência Como Dispositivo de Condicionamento de Potência em Sistema Fotovoltaico de Bombeamento. Anais do I Congresso Brasileiro de Energia Solar, 2007, Fortaleza / CE.

BRITO, A U, ZILLES, R; **Conversores de Frequência, uma Solução para Diminuir a Dependência aos Equipamentos Importados em Aplicações de Bombeamento Fotovoltaico**. IV Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, Itajubá/MG. Política, Planejamento e Regulação: Os Papéis do Estado, do Governo e da Sociedade, 2004.

BRITO, A U; Otimização do Acoplamento de Geradores Fotovoltaico a Motores de Corrente Alternada Através de Conversores de Frequência Comerciais para Acionar Bombas Centrífugas. Tese do Doutorado, Universidade de São Paulo, 2006.

ELETROVENTO. Gerador Eólico 2 kW: manual de descrição do equipamento, 2007.

FEDRIZZI, M C, BRITO, A U, MELENDEZ, T A, ZILLES, R; Condicionamento de Potência e Motobombas Nacionais em Sistemas Fotovoltaicos de Bombeamento. Anais do III Congresso

Brasileiro de Energia Solar, BELÉM-AP, 2010.

FEDRIZZI, M C, BRITO, A U, ZILLES, R; **Bancada de Ensaio para Averiguação Operacional de Sistemas Fotovoltaicos de Bombeamento**. AGRENER GD 2006 - 6º Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural, 2006.

Galdino, M A; LIMA, J H G; **PRODEEM - O Programa Nacional de Eletrificação Rural Baseado em Energia Solar Fotovoltaica, Anais do IX Congresso Brasileiro de Energia**, Volume IV, 2002. PINHO, J. T; **Sistemas Híbridos: Soluções Energéticas para a Amazônia**, Ministério de Minas e Energia, 2008.

WEG; Inversor de Frequência CFW08 Plus - Manual do Usuário, WEG automação, São Paulo, 2002.

Uso do software RCLIMDEX (IPCC) na análise de tendência de mudança de variabilidade climática na bacia do rio Jari - AP

Keila Patrícia Cambraia dos Santos¹ Alan Cavalcanti da Cunha²

1 INTRODUÇÃO

Cavalcanti et al., (2009) especulam se as flutuações do tempo e do clima são fenômenos exclusivamente naturais ou a humanidade pode alterá-las significativamente? Tal questionamento nos remete aos últimos 100 anos nos quais parece ocorrer um progressivo aumento na concentração de gases de efeito estufa (GEEs) na atmosfera, provocados principalmente pelas atividades antrópicas (IPCC, 2007). Estes indícios sugerem que as flutuações do tempo e do clima talvez possam ser decorrentes desses últimos.

Segundo o Relatório do IPCC (2007) em 2030 projeta-se um aquecimento de cerca de 0,2° C por década para uma faixa de cenários de emissões do RECE (Relatório Especial sobre Cenários de Emissões). Além disso, mesmo que as concentrações de todos os GEEs e aerossóis se mantivessem constantes nos níveis do ano 2000 (referência de cálculo), seria esperado um aquecimento adicional próximo de 0,1° C por década (SANTOS, et al., 2007).

O clima de uma região sofre influência da maioria das atividades humanas, as quais podem contribuir em alterações físicas diversas sobre o meio ambiente. Em muitos casos tais efeitos são prejudiciais ao homem e se tornar até irreversíveis. Dentre as diversas atividades humanas potencialmente capazes de provocar alterações meteorológicas de pequena e média escala, o desmatamento e a urbanização apresentam-se como os principais (MAITELLI et al., 1991; GOLDREICH, 1992; JAUREGUÍ, 1992; CAVALCANTI et. al, 2009).

A Amazônia, que representa uma das principais áreas verdes do planeta, vem sofrendo importantíssimos desequilíbrios, que podem provocar degradação de solos e alterações de ecossistemas naturais (CAVALCANTI et. al, 2009).

Por seu turno, o Estado do Amapá vem sofrendo uma situação de vulnerabilidade em decorrência de fenômenos meteorológicos extremos. Desde o ano de 2000 sofre sérias conseqüências socioeconômicas e ambientais na bacia do Rio Jari (MARQUES e CUNHA, 2008). Em outras localidades do Estado têm sofrido com enchentes, fortes chuvas, descargas elétricas, queimadas, passagens de tromba d'agua, fortes ventanias. Esses são registros comuns de eventos ocorridos na região e que causaram significativos prejuízos à sociedade Amapaense (CUNHA et al., 2010; FEITOSA et al., 2006).

O mais grave fenômeno hidroclimático foi a enchente ocorrida no período de 14 de abril a 14 de Julho de 2000 no município de Laranjal do Jari-AP. Esta foi classificada como de grande proporção, atingindo severamente o município e causando extraordinárias somas de prejuízos ao Estado (QUARESMA, 2008)

De acordo com o Comando do Corpo de Bombeiros Militar do Estado do Amapá (CEDEC) a situação de anormalidade se deu em virtude das elevadas precipitações pluviométricas (215 mm acima da normal) ocorridas nas cabeceiras do Rio Jari na primeira quinzena de abril de 2000. O evento extremo provocou um aumento médio de 3 metros acima de sua cota normal. Além disso a enchente se estendeu por um período de 50 dias, provocando o maior prejuízo social e econômico registrado na história do Estado do Amapá (MARQUES e CUNHA, 2008).

De acordo com Lucas et al., (2010) e Souza et al., (2010), os fatores que contribuíram significativamente com a intensificação do evento, além da intensidade da chuva, foi a permanência da cheia e a sua freqüência de precipitação, com médias superiores aos últimos 30 anos (tempo de recorrência). Estes fatos expuseram a vulnerabilidade causada pela urbanização desordenada do

¹ Foi bolsista de iniciação científica PIBIC/CNPq/UNIFAP, vigência 2009-2011.

² Orientador de iniciação científica. Professor do Curso de Ciências Ambientais da UNIFAP.

Uso do software RCLIMDEX (IPCC) na análise de tendência de mudança de variabilidade climática na bacia do rio Jari - AP

Keila Patrícia Cambraia dos Santos; Alan Cavalcanti da Cunha

município. Devido principalmente ao modo como é realizado o uso e ocupação do solo em Laranjal do Jari. Isto é, o fato incontestável de que os bairros mais populosos das áreas ribeirinhas se encontram justamente instalados na calha maior do rio (OLIVEIRA e CUNHA, 2010).

Por estas razões, provavelmente, o trecho da bacia hidrográfica do rio Jari próximos da localidade de Laranjal do Jari tem apresentado sensíveis sinais de vulnerabilidade progressiva às condições climáticas extremas, como os eventos extremos "naturais" citados, causando os constantes alagamentos urbanos de grandes proporções (MARQUES e CUNHA, 2008). Estes problemas têm sido objeto e destaque de ações reativas das políticas públicas de Defesa Civil do Estado, mas sem levar em conta os aspectos preventivos ou de planejamento de longo prazo.

Apesar da referida vulnerabilidade às condições climáticas, atualmente existem poucos dispositivos que promovam a gestão do risco e o eficiente monitoramento de superfície (estações meteorológicas, por exemplo) no Estado. Além da insuficiente infra-estrutura de monitoramento de superfície, há falhas consideráveis nas seqüências das séries históricas e registros de variáveis meteorológicas de interesse para uso da Defesa Civil. Simplesmente os dados não existem ou estão indisponíveis para tal propósito. As freqüentes interrupções das séries de dados históricos tendem a resultar em interpretações frágeis dos dados para avaliar o "real" comportamento hidrometeorológico na bacia hidrográfica (CUNHA, 2010).

Talvez um fator indireto seja causado por alterações no canal do leito do rio, as quais tendem a intensificar os efeitos adversos causados pelos eventos extremos. A enchente ocorrida em 2000 reflete bem essa realidade, mas também descortina a fragilidade do sistema de prevenção no Estado do Amapá (LUCAS et al., 2010).

Assim Laranjal do Jarí vem enfrentado eventos extremos causados por "imprevisibilidade" de índices de precipitação conseqüentes da variação do clima, assim como o Município de Macapá que parece evidenciar mudanças de variação climática no tempo, principalmente as de temperaturas máximas.

Em Macapá (e provavelmente Santana) há indícios de formação do fenômeno conhecido como "ilha de calor", em virtude de observação de perturbações microclimáticas locais. Esse fato foi observado por Santos et al., (2011) sobre estudos de tendências da variabilidade climática em Macapá, utilizando-se a metodologia do RClimDex, cujos resultados sugerem que, localmente, o papel da urbanização na variabilidade das temperaturas é significativo, com maior grau de influência do que as variações de precipitação.

Em ambos os casos discutidos anteriormente, a variabilidade climática tem papel importante e têm sido perceptíveis seus efeitos. Contudo, os fenômenos que se evidenciam em Laranjal do Jari são as enchentes (perturbações de grande escala (SOUZA e CUNHA, 2010), enquanto que em Macapá os efeitos mais relevantes são os de temperatura e de micro-escala (provavelmente formando o fenômeno da "ilha de calor" (SANTOS et al., 2011).

No presente estudo o objetivo é avaliar sinais de mudanças nas variações climáticas de temperatura e precipitação para a bacia do Rio Jari - Estado do Amapá . Tais sinais são úteis para estimar a tendência da variabilidade hidrometeorológica de longo prazo. E para tal propósito utilizouse o Software RClimDex/IPCC, o qual processa séries históricas de longo termo de variáveis meteorológica e quantifica as tendências de variação do clima em nível local.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Área de Estudo

A bacia hidrográfica do rio Jari (Figura 1) está situada na fronteira entre os Estados do Pará e Amapá, precisamente na região sul do Estado do Amapá e extremo Norte do Pará. Apresenta-se em condição climática de extrema vulnerabilidade a eventos extremos naturais, principalmente quanto as freqüentes enchentes e alagamentos urbanos de grandes proporções (MARQUES e CUNHA, 2008). E, apesar de ser uma região de significativa vulnerabilidade climática, atualmente existem poucos dispositivos institucionais que favoreçam o eficiente monitoramento de superfície, como estações Uso do software RCLIMDEX (IPCC) na análise de tendência de mudança de variabilidade climática na bacia do rio Jari - AP

Keila Patrícia Cambraia dos Santos; Alan Cavalcanti da Cunha

meteorológicas. Há uma notória carência de informações associada com uma deficiência de capacidade de gestão dos riscos climáticos.

A origem histórica de colonização do Rio Jari é decorrente da implantação e funcionamento do Projeto Jari Florestal. A localização física da cidade de Laranjal do Jari é geomorfologicamente desfavorável e sobre o leito maior do rio, a jusante da Cachoeira de Santo Antônio. A bacia hidrográfica apresenta características hidrológicas com rápidas respostas hídricas em relação à precipitação (LUCAS et al.,2010). A declividade média é acentuada à montante, apresentando sinuosidade considerável do canal a jusante da cidade. O uso e a ocupação das áreas são inadequados (urbanização) porque estão fixadas na margem esquerda do rio. Assim, a cidade é extremamente susceptível às alterações hidrológicas causadas pela variabilidade climática na bacia (LUCAS et al., 2010; CUNHA, 2008, SOUZA et al., 2010).



Figura 1: Área de Estudo - Bacia Hidrográfica do Rio Jari. Fonte. Lucas et al., (2010)

MODELO RCLIMDEX

O RClimDex processa dados com uso de linguagem de programação \mathbf{R} . O RClimDex calcula índices de extremos climáticos como resposta ao monitoramento de variáveis meteorológicas com o objetivo de detectar potenciais mudanças de tendência climáticas locais.

O RClimDex calcula vinte e sete índices-básicos recomendados pela equipe de peritos do CCI/CLIVAR para "Climate Change Detection Monitoring and Índices" (ETCCDMI), permitindo que os limites de alguns índices, como temperatura e precipitação, sejam definidos pelo usuário (ZHANG e YANG, 2004).

O software gera os seguintes parâmetros ou indicadores estatísticos: tendência linear calculada pelo método de mínimos quadrados; nível de significância estatística da tendência (valor p); coeficiente de determinação (r²) e erro padrão de estimativa; além de gráficos específicos desses parâmetros. Esse software está disponível gratuitamente no site http://cccma.seos.uvic.ca/ ETCCDMI/software.html (SANTOS et al., 2011).

Para avaliar as variações climáticas na bacia do Rio Jarí foi utilizada uma série de dados históricos diários de 1968 a 2010 para precipitação pluviométrica e de 1975 a 1998 para a temperatura do ar máxima e mínima.

Os dados das séries históricas da bacia do Rio Jarí foram obtidos da estação do Municipio adjacente a Laranjal do Jari – Monte Dourado, gentilmente disponibilizado pela Fundação Orsa. As etapas metodológicas, necessárias para obtenção dos indicadores, foram as seguintes:
Uso do software RCLIMDEX (IPCC) na análise de tendência de mudança de variabilidade climática na bacia do rio Jari - AP

Keila Patrícia Cambraia dos Santos; Alan Cavalcanti da Cunha

(1) dispor os dados em arquivo de texto ASCII (data.frame), composto de seis colunas correspondentes ao ano, mês, dia, precipitação (PRCP), temperatura máxima (TMAX), temperatura mínima (TMIN);

(2) os dados faltosos foram codificados como -99.9 e os registros dos dados dispostos em ordem cronológica (CANADIAN INTERNATIONAL DEVELOPMENT AGENCY, 2004)

Os dados climáticos utilizados foram submetidos a um controle de qualidade, executado pelo próprio Software, que inclui consistência das observações diárias de precipitação e temperatura da estação meteorológica. Ao término do controle de qualidade, quatro arquivos de Excel foram criados em um subdiretório chamado log: Bacia do Rio Jari -1968 a 2010_tempQC, Bacia do Rio Jari -1968 a 2010_prcpQC, Bacia do Rio Jari -1968 a 2010_tepstdQC e Bacia do Rio Jari -1968 a 2010indical. Os dois primeiros arquivos contêm informações sobre os valores excessivos de temperatura e precipitação. O terceiro arquivo identifica todos os valores extremos possíveis de temperatura diária, juntamente com as datas em que esses valores ocorrem. O último arquivo que contém os referidos dados efetua o controle de qualidade utilizado no processo de cálculo dos índices climáticos.

Para melhor visualização, quatro arquivos PDF contendo gráficos de séries temporais (valores em falta são representados como pontos vermelhos) da precipitação diária e as temperaturas diárias máximas e mínimas também são armazenadas no log, os quais são mostrados a seguir.

3 RESULTADOS

Após a conclusão do procedimento de controle de qualidade dos dados, foram gerados os gráficos das variações da série temporal das variáveis: temperatura máxima e mínima e precipitação pluviométrica, obtendo - se os seguintes resultados (Figura 2):





Station: Bacia do Rio Jari, 1967~1976, prcp

Uso do software RCLIMDEX (IPCC) na análise de tendência de mudança de variabilidade climática na bacia do rio Jari - AP Keila Patrícia Cambraia dos Santos; Alan Cavalcanti da Cunha



Figura 2: Variação diária da precipitação durante a série de 1968 a 2010

A Figura 2 evidencia uma variabilidade inter-anual durante a longa série histórica, com significativos períodos anuais em que a precipitação diária atinge valores acima de 100 mm, com a mais alta registrada em 1975 de 159.9 mm. Esses altos índices pluviométricos diários talvez decorram não apenas dos fenômenos extremos como El Niño/ La Niña (grande escala), mas também pela mudança do padrão de chuvas na própria bacia do Rio Jari, os quais elevam a vulnerabilidade local.

Contrariamente aos períodos com elevados índices pluviométricos também ocorrem precipitações acumuladas muito abaixo de 1mm/dia. Este fato provoca dias secos e/ou extremamente secos, favorecendo incêndios urbanos ou florestais, que já causaram em algumas épocas vários prejuízos para o município. A umidade relativa do ar baixa compromete a saúde de seus habitantes, contribuindo para a concentração de poluentes no ar, o que piora a qualidade ambiental local e o aumento dos riscos de contração de diversas doenças respiratórias.

O histograma abaixo (Figura 3) mostra a densidade da precipitação durante a série histórica; embora a tendência da precipitação seja de diminuição, existem anos com elevadas precipitações, propiciando nas enchentes e causando grandes prejuízos para o município de Laranjal do Jari. Isto é, "perturbações da variabilidade climática."



Figura 3: Histograma de densidade da precipitação 150

A variável temperatura máxima apresentou poucas variações significativas na série (Figura 4). A média climatológica foi de 26.8. Porém, para o período de 1975 a 1998, verificou-se períodos de anomalias positivas e negativas em relação à media.

Em 1997 ocorreu o registro da maior temperatura máxima da série, com valor de 35.5. Isto é, 8.7°C acima da média histórica. Neste ano foram registrados incêndios expressivos em toda a floresta amazônica, causado pelo fenômeno El Niño (MARENGO, 2006). O menor valor registrado da série foi de 18°C no em 1985, quando ocorreu o evento de La Niña (resfriamento do Oceano Atlântico).

Uso do software RCLIMDEX (IPCC) na análise de tendência de mudança de variabilidade climática na bacia do rio Jari - AP Keila Patrícia Cambraia dos Santos; Alan Cavalcanti da Cunha







Figura 4: Variação da temperatura máxima durante o período de 1975 a 1998.

Para a variável temperatura mínima foi observado registro acima da média de 25,4 °C durante a maior parte dos anos da série (Figura 5). Com isso verificou-se que as temperaturas mínimas tendem a se elevar como principal conseqüência dos extremos climáticos mais pronunciados. Tais tendências das temperaturas mínimas têm sido identificadas em grandes cidades do Brasil e podem estar sendo agravadas pela urbanização (CAVALCANTI, et al., 2009; SANTOS et al., 2011).

Uso do software RCLIMDEX (IPCC) na análise de tendência de mudança de variabilidade climática na bacia do rio Jari - AP

Keila Patrícia Cambraia dos Santos; Alan Cavalcanti da Cunha





Station: Bacia do Rio Jari, 1997~2006, tmin



Figura 5: Variação da temperatura mínima durante o período de 1975 a 1998

Em conseqüência do aumento na temperatura mínima, verificou-se baixa amplitude térmica diária (Figura 6), devido ao processo de urbanização em Laranjal do Jari (ou Monte Dourado/cidade vizinha). Embora aquele município ainda não seja muito urbanizado, abriga um grande empreendimento – Jari Celulose, o qual pode apresentar influencias em termos de impactos no solo e na atmosfera, alterando o micro-clima da região e potencialmente a qualidade de vida dos habitantes.

Uso do software RCLIMDEX (IPCC) na análise de tendência de mudança de variabilidade climática na bacia do rio Jari - AP Keila Patrícia Cambraia dos Santos; Alan Cavalcanti da Cunha



4 CONCLUSÕES

De acordo com as análises da série climatológica da bacia do Rio Jari, foram verificadas anomalias positivas e negativas nas variáveis temperaturas máxima e mínima e precipitação. Tais variabilidades no clima da região podem estar associadas aos fenômenos de grande escala, como La Ninã, El Niño, e ZCIT.

Os resultados sugerem que os próprios fenômenos de grande escala estão se tornando cada vez alterados e variáveis ao longo do tempo. A evolução aparente das tendências de aumento das temperaturas máximas e mínimas e precipitação pluviométrica, quando associado à vulnerabilidade

Uso do software RCLIMDEX (IPCC) na análise de tendência de mudança de variabilidade climática na bacia do rio Jari - AP

Keila Patrícia Cambraia dos Santos; Alan Cavalcanti da Cunha

socioambiental dos habitantes de área urbana de Laranjal do Jari, pode causar situações de riscos à população que vive nas áreas ribeirinhas.

A ação do homem sobre o espaço físico urbano remonta ao início da colonização do município, a qual é o reflexo do uso e ocupação inadequados do solo na bacia. Como resultado, parece haver intensificação da alteração do ciclo hidrológico natural e conseqüente efeitos negativos sobre o escoamento do rio, causando intensificação das enchentes recorrentes.

Com a ocupação irregular da população nas suas margens, tem ocorrido o assoreamento do canal, o que vem causando aumento da vulnerabilidade social e econômica que seriam facilmente corrigíveis, se houvesse uma maior atuação de autoridades governamentais e da própria população local em relação aos fenômenos hidrometeorológicos, haja vista que a variabilidade climática tende a se modificar com o tempo, aumentando as incertezas de suas previsões.

Os riscos traduzidos pelas mudanças do padrão hidroclimático, quando associados ao modo de vida daquela população (saneamento é um bom exemplo), pode provocar conseqüências não facilmente previsíveis. Mas, é dever das autoridades locais e do setor de Defesa Civil atentar para essas mudanças na variação do clima e suas repercussões na bacia hidrográfica. Assim, talvez possa melhor proteger a população de seus efeitos deletérios e economizar recursos de vidas humanas, materiais e financeiros nas ações prevenção ao invés de reação aos eventos climáticos adversos.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro por intermédio de bolsas do PIBIC/ CNPQ e PQ-2 e ao apoio do Projeto SUDAM/UNIFAP/NHMET/IEPA.

6 REFERÊNCIAS

CAVALCANTI, I. F. A.; FERREIRA, N. J. SILVA, M. A. J.; DIAS, M. A. F. D. (Orgs). **Tempo e Clima no Brasil**. Editora Oficina de Textos. São Paulo-SP. 463 p. 2009.

CUNHA, A.C. CUNHA, H.F.A e DE SOUZA, E.B. (Orgs). **Tempo, Clima e Recursos Hídricos. Resultados do Projeto REMETAP no Amapá**. Editora IEPA. Núcleo de Hidrometeorologia e Energias Renováveis do Estado do Amapá (NHMET). 215 p. 2010.

FEITOSA, et al. **Ocorrência de tornado em Macapá-AP no dia 27 de fevereiro de 2006**. Estudo de Caso. XVI Congresso Brasileiro de Meteorologia. Anais em CD ROM, Ano 2006.

GOLDREICH, Y. Urban climate studies in Johannesburg, A sub-Tropical city located on a bridge - A review. Atmospheric Environment, v. 26B, n. 3, 1992, p. 407-420.

IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Summary for Policy Makers. IPCC Geneva. 21 p. 2007.

JAUREGUÍ, O. E. Aspects of heat-island development in Guadalajara, Mexico. Atmospheric Environment, v.26B, n.3, 1992, p. 391-396.

LUCAS, E. W. M; BARRETO, N. J. C; CUNHA, A. C. Capítulo 7. Variabilidade Hidrológica da Bacia do Rio Jari (AP): Estudo de Caso do Ano de 2000. In: CUNHA, A. C; SOUZA E. B., CUNHA H. F. A. Tempo, Clima e Recursos Hídricos. Resultados do Projeto REMETAP no Amapá. Macapá – IEPA, 2010. p.119 - 134

MAITELLI, G. T. ; ZAMPARONI, C. A. P. G. ; LOMBARDO, M. A. **Ilha de calor em Cuiabá-MT: Uma abordagem de clima urbano.** in: Encontro Nacional de Estudos sobre Meio Ambiente, 3, Londrina-PR, comunicações, Londrina - PR, 1991, p.561-571

MARENGO, J. A. Mudanças climáticas globais e seus efeitos sobre a biodiversidade: caracterização do clima atual e definição das alterações climáticas para o território brasileiro ao longo do século XXI. Brasília: MMA, 2006. Serie biodiversidade, v.26. 212p.

MARQUES, A. D; CUNHA, A. C. Valoração de danos Sócio-Econômicos causados por Inundação no Município de Laranjal do Jari - AP no ano de 2000. XV Congresso Brasileiro de Meteorologia – CBMET: A meteorologia e as cidades. São Paulo, agosto de 2008.

Uso do software RCLIMDEX (IPCC) na análise de tendência de mudança de variabilidade climática na bacia do rio Jari - AP

Keila Patrícia Cambraia dos Santos; Alan Cavalcanti da Cunha

OLIVEIRA, A. M; CUNHA, A. C. Impactos Socioeconômicos Associados às Enchentes de 2000 e 2006 no Município de Laranjal do Jari (AP). In: CUNHA, A. C; SOUZA E. B., CUNHA, H. F. A. Tempo, Clima e Recursos Hídricos. Resultados do Projeto REMETAP no Amapá. Macapá – IEPA, 2010. p. 197 – 211.

QUARESMA, P. S. Análise da situação dos desabrigados pelas enchentes no município de Laranjal do Jarí no Estado do Amapá: Uma proposta definitiva. Monografia apresentada ao Curso de Pós-Graduação. Fortaleza, 2008. 41p.

SANTOS, C. A.C; BRITO, J. I. B; Análise dos índices de extremos para o semi-árido do Brasil e suas relações com TSM e IVDN. Revista Brasileira de Meteorologia, vol.22 no.3. São Paulo, 2007.

SANTOS, K. P. C, CUNHA, A.C., SOUZA, E.B e COSTA, A. C. L. Índices de tendências climáticas associadas à Ilhas de Calor em Macapá (1968-2010). RBCIAM (Submetido). 2011.

SOUZA, L. R. et al. Aplicação do Sistema Hidrológico IPHS1 no Estudo de Chuva-Vazão em Aproveitamentos Hidrelétricos na Bacia Hidrográfca do Alto e Médio Araguari. In: CUNHA, A. C; SOUZA E. B., CUNHA H. F. A. Tempo, Clima e Recursos Hídricos. Resultados do Projeto REMETAP no Amapá. Macapá – IEPA, 2010. p. 97 – 118.

ZHANG, X. ; YANG, F. **RClimDex (1.0) User Guide**. Climate Research Branch Environment Canada. Downsview (Ontario, Canada), 2004, 24p

ZHANG, X. et al., **RClimdex Software**. Disponível em: http://cccma.seos.uvic.ca/ ETCCDMI/ software.html. (2005). Acessado em Março de 2011.