

# REVISTA

# IPT

Tecnologia  
e inovação

# 20

ipt<sup>®</sup>  
INSTITUTO DE  
PESQUISAS  
TECNOLOGICAS

Setembro/2022



Foto: Parque Municipal Pedra Montada, Guararema, 2009. Autor: Eduardo Luiz Machado

## MODELAGEM MATEMÁTICA

Solução ótima de  
dieta nutricional pode  
minimizar desenvolvimento  
de doenças

## INDÚSTRIA QUÍMICA

Simulação para mensurar  
calor liberado durante  
polimerização diminui riscos  
em processos

## ANÁLISE DE COMBUSTÍVEIS

Metodologia alternativa  
para processos de  
triagem traz bons  
resultados



## REVISTA IPT | Tecnologia e Inovação

v.6, n.20, setembro, 2022

Quadrimestral

### Editores-chefes

Eduardo Luiz Machado

Andreia Longuinho da Silva

José Maria de Camargo Barros

### Conselho Editorial

Eduardo Luiz Machado

Silas Derenzo

### Assistentes Editoriais

Augusto Max Colin

Bruno D. Francisco da Silva

Ester Garcia Ferreira da Silva

Hamilton Lelis Ito

João Antonio Rodrigues Garcia

Luiz Silviano

Silvia Megumi Mizoguti Padovani

ISSN 2526-5830

Copyright© IPT. Todos os direitos reservados. Todos os textos, imagens, gráficos, e outros materiais são protegidos por direitos autorais e outros direitos de propriedade intelectual pertencentes ao IPT. A reprodução dos textos da Revista IPT somente será permitida para fins didáticos e de pesquisa, desde que com a citação deste material. Proibida a reprodução total ou parcial, com intuito de lucro direto ou indireto, por qualquer meio ou processo.

## Créditos técnicos

### DIAGRAMAÇÃO E ARTE:

Silvia Megumi Mizoguti Padovani

### REVISÃO:

Eduardo Luiz Machado

José Maria de Camargo Barros

Av. Prof. Almeida Prado, 532 - Cidade Universitária - Butantã  
05508-901 - São Paulo - SP

ISSN 2526-5830

# #20

Revista IPT:  
Tecnologia  
e inovação

ipt

## SUMÁRIO

### Artigos técnicos

p.06

Análise de risco de processo de polimerizações a partir da simulação térmica.

Autores: Juliana Issa Affonso, Andre Luiz Nunis da Silva e Adriano Marim Oliveira

p.23

Consumo de alimentos industrializados e modelagem matemática: uma abordagem focada no desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis.

Autores: Tiaya Gallo Alvarez, Marcel Joly

p.44

Predição da octanagem de gasolina utilizando técnica rápida e não destrutiva.

Autores: Pâmela Coelho Tambani, Renata Moreira, Danilo Eiji Hirayama, Rafael Augusto Camargo, Marcelo Aparecido Mendonça, Karina Meschini Batista G. Porto, Jorge Luís Dias dos Santos

p.59

A dosagem de material carbonático em relação ao metacaulim em cimento CP II-Z.

Autores: Sérgio Soares de Lima, Valdecir Angelo Quarcioni

## PREVISIBILIDADE FUNDAMENTAL



**Eduardo Luiz Machado**  
Diretor Técnico em Ensino Tecnológico

Chega agora a vigésima edição da 'Revista IPT, Tecnologia e Inovação', às portas de um evento que muito dirá sobre o futuro do país: as eleições gerais. Neste contexto, duas preocupações mundiais decorrentes dos conflitos internacionais emergem na pauta de propostas dos candidatos: a insegurança alimentar e a crise energética. Os dois temas estão presentes nos artigos técnicos selecionados para esta edição.

A começar pelo artigo intitulado "Consumo de alimentos industrializados e modelagem matemática: uma abordagem focada no desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis". A autoria é de Tiaya Gallo Alvarez e Marcel Joly, respectivamente, mestranda e docente do Mestrado Profissional em Processos Industriais do IPT. Apresenta-se uma análise do consumo de alimentos no Brasil e um modelo de otimização baseado em programação matemática, para fornecer uma dieta nutricional que minimize o desenvolvimento de doenças crônicas relacionadas a alimentos industrializados.

Na sequência "Predição da octanagem de gasolina utilizando técnica rápida e não destrutiva", cujos autores são Pâmela Coelho Tambani, Renata Moreira, Danilo Eiji Hirayama, Rafael Augusto Camargo, Marcelo Aparecido Mendonça, Karina Meschini Batista G. Porto, do Laboratório de Bioenergia e Eficiência Energética do IPT; e Jorge Luís Dias dos Santos, do Laboratório de Química e Manufaturados do IPT. Os resultados evidenciam possibilidade do uso de metodologia alternativa, com espectroscopia no infravermelho médio associada a análise multivariada para processos de triagem, recomendando otimizações dos modelos.

"Análise de risco de processo de polimerizações a partir da simulação térmica" é de autoria de Juliana Issa Affonso, André Luiz Nunis da Silva, do Laboratório de Processos Metalúrgicos; e Adriano Marim Oliveira, diretor de Operações, ambos do IPT. Respectivamente, mestranda e docentes do Mestrado em Processos Industriais do Instituto. Polimerização acrílica é uma reação de grande potencial energético, cuja operação deve ter controle de temperatura. A modelagem proposta estima o calor que será liberado no caso de desvios da condição padrão.

O artigo intitulado "A dosagem de material carbonático em relação ao metacaulim em cimento CP II-Z" fecha esta edição. Seus autores Sérgio Soares de Lima e Valdecir Angelo Quarcioni são, respectivamente, mestrando e docente do Mestrado Profissional em Habitação: Planejamento e Tecnologia, e ambos do Laboratório de Materiais para Produtos de Construção do IPT. Visando reduzir as emissões na produção de cimento Portland com uso de aditivos, o estudo indicou que maior proporção de material carbonático em relação ao metacaulim manteve a resistência à compressão nos limites da norma vigente.

Boa leitura!

## Artigo técnico

## Análise de risco de processo de polimerizações a partir da simulação térmica.

*Process safety analysis of polymerizations from thermal energy profile*

Juliana Issa Affonso<sup>a\*</sup>, Andre Luiz Nunis da Silva<sup>bc</sup> e Adriano Marim Oliveira<sup>bd</sup>

<sup>a</sup> Mestrado em Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

<sup>b</sup> Docente do Mestrado Profissional em Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

<sup>c</sup> Laboratório de Processos Metalúrgicos, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

<sup>d</sup> Diretoria de Operações, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

\* E-mail: julianaissa@yahoo.com.br

Palavras-chave: reação descontrolada; modelagem; polimerização acrílica.

*Keywords: runaway reaction; modeling; acrylic polymerization.*

## Resumo

Análises de risco de processos são feitas periodicamente em indústrias químicas, para identificar os perigos existentes e classificar os riscos envolvidos. As análises podem utilizar ferramentas para auxiliar o estudo dos riscos, porém para estimar o calor que será liberado durante uma reação química e as consequências envolvidas, essas ferramentas de análise possuem limitações. Uma opção é utilizar os dados cinéticos da reação e realizar a modelagem computacional, para realizar simulações de desvios da condição padrão de operação. Como exemplo de estudo de modelagem e simulação foi escolhida a polimerização do poli(metacrilato de metila) (PMMA) para a análise do perfil de energia térmica no cenário de aumento de 10, 50 e 100% na concentração do metacrilato de metila, e no cenário de falta de água de resfriamento. A polimerização acrílica é uma reação exotérmica com grande potencial energético, que deve ser realizada controlando a temperatura da reação. O objetivo da modelagem e simulação é mensurar o calor liberado durante a polimerização e propor barreiras de segurança para evitar reações fora de controle, ou mitigar os efeitos causados por ela. A modelagem proposta no trabalho, realizada no software Octave, mostrou-se eficaz para estimar o calor que será liberado no caso de

desvios da condição padrão de operação, pois foi identificado que o aumento de temperatura estimado é de 1,6 a 2,6°C/min, portanto foi possível estabelecer que as barreiras de proteção deveriam atuar com aumentos de temperatura a partir de 5°C/min para prevenir reações fora do controle.

## Abstract

*Process hazard analyzes are carried out periodically in chemical industries to identify existing hazards and classify the risks involved. These analyses often use tools to assist in the study of risks, but to estimate the heat that will be released during a chemical reaction and the consequences involved, these tools have limitations. One option is to use the reaction kinetic data and perform computational modeling to simulate deviations from the standard operating condition. As an example of a modeling and simulation study, the polymerization of poly(methyl methacrylate) (PMMA) was chosen for the analysis of the thermal energy profile in the scenario of a 10, 50 and 100% increase in methyl methacrylate concentration, and on the scenario of lack of cooling water. Acrylic polymerization is an exothermic reaction with great energy potential, which must be carried out by controlling the reaction temperature. The objective of modeling and simulation is to measure the heat released during polymerization and to propose safety barriers to avoid runaway reactions, or to mitigate the effects caused by it. The modeling proposed in the work, performed in the Octave software, proved to be effective in estimating the heat that will be released in case of deviations from the standard operating condition, as it was identified that the estimated temperature increase is 1.6 to 2.6°C/min, therefore, it was possible to establish that the protective barriers should act with temperature increases from 5°C/min to prevent runaway reactions.*

## 1 Introdução

Conhecer os perigos envolvidos nos processos químicos é fundamental para garantir a segurança dos funcionários, dos moradores ao redor da indústria, e do meio ambiente. Para identificar os perigos e analisar os riscos, geralmente as indústrias químicas possuem um gerenciamento de segurança de processos, que tem como principais objetivos: identificar os perigos das matérias primas e reação química, prevenir e mitigar os riscos, garantir procedimentos e treinamentos para os funcionários, investigar incidentes, gerenciar mudanças. Realizar análise de risco de processos também é necessário para atendimento a requisitos legais.

Análise de risco de processo, conforme a CCPS (2021), é o desenvolvimento de uma estimativa do risco de uma determinada instalação com base em uma avaliação de engenharia. O objetivo das análises de risco é identificar cenários perigosos, classificar o risco desse cenário, e propor barreiras de proteção caso necessário, tornando o risco aceitável e sob controle. Foram identificadas 40 dife-

rentes metodologias de identificação e análise de riscos por Gould, et.al. (2005). As mais utilizadas na indústria são: análise de perigos e operabilidade (HAZOP), análise de modos de falhas e efeitos (FMEA), análise What if, análise de barreiras de proteção (LOPA) e análise de árvore de falhas (FTA).

Dos 167 incidentes reportados nos Estados Unidos de 1980 a 2001, 130 foram classificados como reações conhecidas, e a polimerização é o terceiro tipo de reação mais frequente, representando 21 incidentes. Sete deles são atribuídos a polimerizações envolvendo monômeros acrílicos (ésteres de acrilato e ésteres de metacrilato) ou estireno (KALFAS; KRIEGER; WILCOX, 2009). No presente trabalho são propostas barreiras de segurança através da modelagem de polimerizações acrílicas e simulações de desvios durante o processo, com o objetivo de evitar reações fora do controle, ou mitigar as possíveis consequências delas.

Polímeros acrílicos são produzidos a partir de ácido metacrílico, ácido acrílico e outros componentes. Essa classe de polímeros possui características de boa dureza, ductilidade, aparência estética e resistência a intempéries, sendo utilizados para diversos produtos como tintas, revestimentos, na construção civil, ligantes e revestimento para papel (MARKET RESEARCH, 2020). Os monômeros acrílicos são altamente reativos e capazes de sofrer uma rápida polimerização, gerando calor excessivo se não controlados adequadamente. Para controle do processo é fundamental que tenham instrumentos de controle e automação, para conter a exotermia que é gerada em um curto espaço de tempo, não podendo depender da ação humana para conter o calor gerado.

A polimerização via radical livre é uma das vias de síntese mais importantes para a obtenção de polímeros acrílicos. Para que haja a polimerização via radical livre, segundo Canevarolo (2002), é necessário que exista pelo menos uma insaturação. Durante esse tipo de polimerização há a abertura da dupla ligação para formação de ligações simples, durante essa ruptura de ligação dupla e formação de ligações simples é liberada energia, tratando-se de um processo exotérmico.

Esse tipo de polimerização acontece em diversas etapas, podendo-se destacar: a iniciação onde há a geração do centro ativo, a propagação onde há crescimento de cadeia com a transferência do centro ativo de monômero para monômero, e a terminação onde ocorre o desaparecimento do centro ativo. Se as reações de transferência de cadeia forem negligenciadas, o mecanismo geral de polimerização pode ser resumido na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Mecanismo geral de polimerização via radical livre

<b>Iniciação</b>	$I_2 \xrightarrow{k_I} 2I$ $I + M \xrightarrow{k_1} P_1$
<b>Propagação</b>	$P_n + M \xrightarrow{k_{pn}} P_{n+1}, \quad n = 1, 2, \dots$
<b>Terminação</b>	$P_n + S \xrightarrow{k_s} P_n + R_1$ $P_m + P_n \xrightarrow{k_{tc}} M_{n+m}$ $P_m + P_n \xrightarrow{k_{td}} M_m + M_n$

Fonte: Kumar; Gupta (2003)

As constantes  $k$  são dependentes da temperatura e seguem a lei de Arrhenius (FOGLER, 2004):

$$k_A(T) = Ae^{[-E/RT]} \quad (1)$$

Em que  $A$  é o fator pré-exponencial ou fator de frequência e  $E$  é a energia de ativação. Seus valores podem ser encontrados na literatura ou experimentalmente em laboratório com o uso de calorímetros. Esses parâmetros cinéticos são úteis para avaliar a energia térmica produzida por essas reações para projetar sistemas de resfriamento e reduzir o risco de uma reação fora de controle (TALOUBA; *et al.*, 2017).

Conhecendo-se a cinética da reação, dados de entalpia e do sistema reacional, é possível modelar o processo químico e realizar simulações de eventos perigosos. Os dados cinéticos podem ser obtidos experimentalmente em laboratório ou na literatura. Com os resultados das simulações, a análise de risco fica mais confiável, pois os cenários são avaliados quantitativamente e podem ser propostas barreiras de segurança mais eficazes para evitar reações fora do controle.

## 2 Procedimento metodológico

Para mensurar cenários de eventos perigosos e auxiliar na avaliação da consequência durante análises de riscos de processos, foi modelada a cinética de uma polimerização acrílica e simulado erro de carregamento e falta de refrigeração, utilizando o software Octave. Com os dados cinéticos é possível propor barreiras de segurança para tornar o risco do processo aceitável.

A modelagem matemática foi realizada utilizando como base o modelo proposto por Law, Ibrahim e Gim bun (2016) da polimerização de metacrilato de metila (MMA) com tolueno na presença de azobisisobutironitrila (AIBN) cujo objetivo foi otimizar a concentração inicial do iniciador e a temperatura do reator para atingir uma conversão máxima do monômero em um tempo mínimo de batelada.

O processo de polimerização via radical livre em solução consiste na adição de iniciador e monômero no reator, na presença de solvente. Para dar início à reação, é necessário aquecer o reator, e ao iniciar a reação exotérmica, iniciar o resfriamento do sistema. Portanto as variáveis de entrada utilizadas foram:

- Temperatura inicial do reator ( $T_o$ ): 346 K;
- Temperatura da jaqueta do reator ( $T_{jo}$ ): 330 K;
- Concentração inicial do iniciador ( $C_{io}$ ): 0,126 kmol/m<sup>3</sup>;
- Concentração inicial monômero ( $C_{mo}$ ): 6,01 kmol/m<sup>3</sup>;
- Zero, primeiro e segundo momentos para cadeias mortas de polímero ( $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$ ): 0,1; 0,15 e 100 kmol/m<sup>3</sup>.

Os parâmetros que foram alterados para simulação proposta foram a concentração inicial do monômero, que foi aumentada em 10%, 50% e 100%, e o fluxo de água de resfriamento que foi igual a zero.

Para tornar o processo mais próximo do que ocorre em escala industrial, os efeitos gel, vítreo e gaiola foram simulados. Na **Tabela 2** estão descritos os parâmetros utilizados no modelo.

**Tabela 2 – Parâmetros para o modelo do MMA**

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade
B	Parâmetro constante de efeito de gel	0,03	-
$C_{so}$	Concentração inicial de solvente	8,547	kmol/m <sup>3</sup>
c	Capacidade térmica da mistura de reação	2,2	kJ/kgK
$c_w$	Capacidade térmica da água	4,2	kJ/kgK
$D_{io}$	Coefficiente de difusão	2,69E-07	m <sup>2</sup> /s
$E_{fm}$	Energia de ativação para transferência de cadeia para o monômero	7,4479E+04	kJ/kmol
$E_i$	Energia de ativação para iniciação	1,2877E+05	kJ/kmol
$E_{po}$	Energia de ativação para coeficiente de taxa $k_{po}$	1,8283E+04	kJ/kmol
$E_{to}$	Energia de ativação para coeficiente de taxa $k_{to}$	2,9442E+03	kJ/kmol

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade
$E_{\theta p}$	Energia de ativação para parâmetro $k_{\theta p}$	1,1700E+05	kJ/kmol
$E_{\theta t}$	Energia de ativação para parâmetro $k_{\theta t}$	1,4584E+05	kJ/kmol
$F_{cw}$	Fluxo de água de resfriamento	2,00E-06	m <sup>3</sup> /s
$f_o$	Eficiência do iniciador do tempo $t=0$	0,58	
$\Delta H_p$	Calor da reação	5,78E+04	kJ/kmol
$M_i$	Massa molecular do iniciador	68	kg/kmol
$M_m$	Massa molecular do monômero	100,13	kg/kmol
$M_p$	Massa molecular do polímero	150	kg/kmol
$M_s$	Massa molecular do solvente	92,14	kg/kmol
$m$	Massa da mistura reacional	1,257	kg
$N_A$	Número de Avogrado	6,023E+23	1/mol
$P$	Entrada de energia do aquecedor	0,55	kJ/s
$R$	Constante universal dos gases	8,345	kJ.kmol/K
$T_{cw}$	Temperatura da água de resfriamento	279,7	K
$T_{gp}$	Temperatura de transição vítrea do PMMA	387,2	K
$T_{\infty}$	Temperatura ambiente	293,2	K
$V_i^*$	Volume crítico de iniciador	9,13E-04	m <sup>3</sup> /kg
$V_m^*$	Volume crítico de monômero	8,22E-04	m <sup>3</sup> /kg
$V_o$	Volume inicial da mistura reacional	1,50E-03	m <sup>3</sup>
$V_p^*$	Volume crítico de polímero	7,70E-04	m <sup>3</sup> /kg
$Z_{fm}$	Fator de frequência para transferência de cadeia para monômero	4,6610E+09	m <sup>3</sup> /kmol.s
$Z_i$	Fator de frequência para transferência de cadeia para iniciador	1,0533E+15	1/s
$Z_{po}$	Fator de frequência para coeficiente de taxa $k_{po}$	4,9167E+05	m <sup>3</sup> /kmol.s
$Z_{to}$	Fator de frequência para coeficiente de taxa $k_{to}$	9,8000E+07	m <sup>3</sup> /kmol.s
$Z_{\theta p}$	Fator de frequência para $k_{\theta p}$	3,0233E+13	1/s
$Z_{\theta t}$	Fator de frequência para $k_{\theta t}$	1,4540E+20	1/s
$\alpha_1$	Parâmetro de processo	0,0038	1/s
$\alpha_2$	Parâmetro de processo	0,0008	1/s
$\alpha_3$	Parâmetro de processo	0,00037	1/s
$\alpha_4$	Parâmetro de processo	0,0664	K/kJ
$\rho_m$	Densidade do monômero	915,1	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_s$	Densidade do solvente	842	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_p$	Densidade do polímero	1200	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_w$	Densidade da água	1000	kg/m <sup>3</sup>
$e_i$	Coefficiente de proporcionalidade	1	-
$v$	Fator de sobreposição	0,763	-

Fonte: Law, Ibrahim e Gim bun (2016)

Para calcular o calor liberado, foi necessário calcular o balanço de massa e energia. O balanço de massa para o iniciador, monômero e cadeia de polímero morto, pode ser demonstrado pelas equações diferenciais:

$$\frac{dC_i}{dt} = R_i + \varepsilon \left( \frac{C_i}{C_{mo}} \right) R_m \quad (2)$$

$$\frac{dC_m}{dt} = \left( 1 + \varepsilon \left( \frac{C_m}{C_{mo}} \right) \right) R_m \quad (3)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = \left( 1 - Q - \frac{\varepsilon\lambda_0}{C_{mo}} \right) k_p C_m \xi_o \quad (4)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \left( 2 - Q - \frac{\varepsilon\lambda_1}{C_{mo}} \right) k_p C_m \xi_o \quad (5)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \left( \frac{4 - 3Q + Q^2}{1 - Q} - \frac{\varepsilon\lambda_2}{C_{mo}} \right) k_p C_m \xi_o \quad (6)$$

em que  $C_i$  é a concentração do iniciador,  $C_m$  a concentração do monômero e  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são os pontos zero, primeiro e segundo momentos para as cadeias mortas de polímero. Devido à mudança de massa específica durante a conversão do monômero em polímero, o efeito da mudança de volume é considerado:

$$V = V_o (1 + \varepsilon x_m) \quad (7)$$

$$\varepsilon = \phi_{mo} \left( \left( \frac{\rho_m}{\rho_p} \right) - 1 \right) \quad (8)$$

$$\phi_{mo} = C_{mo} M_m / \rho_m \quad (9)$$

em que  $V_o$  é o volume inicial da mistura reagente,  $\varepsilon$  é o fator de expansão de volume e  $\phi_{mo}$  é a fração de volume inicial do monômero. A conversão do monômero em relação ao tempo de polimerização é formulada como:

$$\frac{dx_m}{dt} = -R_m \left( \frac{1 + \varepsilon x_m}{C_{mo} + \varepsilon C_m} \right) \left( 1 + \varepsilon \left( \frac{C_m}{C_{mo}} \right) \right) \quad (10)$$

A concentração da cadeia de polímero ( $\xi_o$ ) e a probabilidade de propagação ( $Q$ ) são dadas (SOROUSH; KRAVARIS, 1992) como:

$$\xi_o = (2fk_i C_i / k_t)^{0,5} \quad (11)$$

$$Q = \frac{k_p C_m}{k_p C_m + k_{fm} C_m + k_t \xi_o} \quad (12)$$

em que  $f$  é a eficiência do iniciador,  $k_i$ ,  $k_p$  e  $k_t$  são os coeficientes de taxa de iniciação, propagação e terminação. A probabilidade de propagação ( $Q$ ) é a possibilidade de um radical ativo se propagar ao invés de terminar e, portanto,  $Q$  afeta a distribuição das cadeias poliméricas. Uma cadeia de polímero formada a partir de uma reação de iniciação pode sofrer propagação ou término.  $R_i$ ,  $R_m$  e  $R_t$  são dados (SOROUSH; KRAVARIS, 1992) como:

$$R_i = -k_i C_i \quad (13)$$

$$R_m = -C_m \xi_o (k_p + k_{fm}) \quad (14)$$

$$R_t = -\xi_o^2 k_t \quad (15)$$

A taxa de consumo do iniciador, propagação e terminação são representados por  $R_i$ ,  $R_m$  e  $R_t$ , respectivamente. Considerando o efeito gel, a eficiência do iniciador pode ser descrita como:

$$f = f_0 / (1 + (\frac{\tau_{DI}}{\tau_{RI}})) \quad (16)$$

em que  $f$  e  $f_0$  são a eficiência do iniciador no tempo  $t$  e  $t = 0$ .  $\tau_{DI}$  e  $\tau_{RI}$  são os tempos característicos correspondentes à difusão radical e ao início da cadeia, respectivamente (ACHILLAS; KIPARISSIDES, 1992).

$$\tau_{DI} = r_2^3 / 3r_1 D_I \quad (17)$$

$$\tau_{RI} = (k_{io} C_m)^{-1} \quad (18)$$

$$r_1 = (\frac{6V_m}{\pi N_A})^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

$$r_2 = 2r_H \quad (20)$$

$$D_I = \frac{D_{I0} \exp[-\gamma V_f^* M_I (\frac{w_m}{M_m}) + (\frac{w_p}{M_p})]}{V_f} \quad (21)$$

$$V_f = w_m V_m^* V_{fm} + w_p V_p^* V_{fp} \quad (22)$$

$$V_{fm} = 0,149 + 2,9 \times 10^{-4} (T - 273,15) \quad (23)$$

$$V_{fp} = 0,0194 + 1,3 \times 10^{-4} (T - 378,15) \quad (24)$$

$$k_{io} = \epsilon_i k_{po} \quad (25)$$

em que  $r_1$  e  $r_2$  são o raio de reação efetivo na gaiola de difusão interna e externa, respectivamente,  $D_I$  é um coeficiente de difusão radical,  $V_f$  é o volume livre específico da mistura,  $V_{fm}$  e  $V_{fp}$  são o volume livre de monômero e polímero,  $k_{io}$  é o coeficiente da taxa de iniciação da cadeia intrínseca e  $\epsilon_i$  é o coeficiente de proporcionalidade. Teoricamente, a gaiola radical é assumida como uma esfera. O diâmetro hidrodinâmico inicial do PMMA é calculado como:

$$r_H = 1,3 \times 10^{-11} M_w^{0,574} \quad (26)$$

A massa molecular média ponderal ( $M_w$ ), a massa molecular média numérica ( $M_n$ ) da cadeia de polímero morto e a polidispersidade são dados por:

$$M_w = M_m \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) \quad (27)$$

$$M_n = M_m \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right) \quad (28)$$

$$PDI = M_w/M_n \quad (29)$$

Modelos de efeito de gel e vítreo são modelados (BAILLAGOU; SOONG, 1984) como:

$$k_p = \frac{k_{po}}{1 + \frac{\xi_o k_{po}}{D k_{\theta p}}} \quad (30)$$

$$k_t = \frac{k_{to}}{1 + \frac{\xi_o k_{to}}{D k_{\theta t}}} \quad (31)$$

$$D = \exp \left( \frac{2,3(1-\phi_p)}{A+B(1-\phi_p)} \right) \quad (32)$$

$$A = 0,168 - 8,21 \times 10^{-6} (T - T_{gp})^2 \quad (33)$$

$$\phi_p = \frac{\mu_1/\rho_p}{\frac{\mu_1}{\rho_p} + \frac{C_m M_m}{\rho_m} + \frac{C_s M_s}{\rho_s}} \quad (34)$$

$$\mu_1 = (M_m/(1 + \varepsilon))(C_{mo} - C_m) \quad (35)$$

$$C_s = C_{so} \left( \frac{1 + \varepsilon \left( \frac{C_m}{C_{mo}} \right)}{1 + \varepsilon} \right) \quad (36)$$

$$k_{\theta p} = Z_{\theta p} \exp \left( -\frac{E_{\theta p}}{RT} \right) \quad (37)$$

$$k_{\theta t} = C_{io} Z_{\theta t} \exp \left( -\frac{E_{\theta t}}{RT} \right) \quad (38)$$

A lei de Arrhenius para as etapas de iniciação, propagação e terminação de cadeia é dada como:

$$k_i = Z_i \exp \left( -\frac{E_i}{RT} \right) \quad (39)$$

$$k_{po} = Z_{po} \exp \left( -\frac{E_{po}}{RT} \right) \quad (40)$$

$$k_{to} = Z_{to} \exp \left( -\frac{E_{to}}{RT} \right) \quad (41)$$

Os balanços de energia são a solução esperada com a modelagem, pois neles irá se verificar se ocorrerá uma reação fora de controle, e podem ser escritos:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\alpha_0 k_p \xi_0 C_m}{1 + \varepsilon \left(\frac{C_m}{C_{m0}}\right)} + \alpha_1 (T_j - T) \quad (42)$$

$$\frac{dT_j}{dt} = \alpha_2 (T - T_j) + \alpha_3 (T_\infty - T_j) + \alpha_4 u \quad (43)$$

em que  $T$  é a temperatura do reator e  $T_j$  a temperatura da jaqueta. A taxa geral de transferência de calor adicionada à camisa pelo fluido de transferência de calor é dada (SOROUSH; KRAVARIS, 1992) por:

$$u = P - F_{cw} c_w \rho_w (T_j - T_{cw}) \quad (44)$$

em que  $P$  é a entrada de energia para o aquecedor,  $F_{cw}$  e  $T_{cw}$  são a vazão de entrada e a temperatura da água de resfriamento e  $c_w$  e  $\rho_w$  são a capacidade de calor e massa específica da água.

Para realizar a modelagem matemática foi assumido (SOROUSH; KRAVARIS, 1992) que:

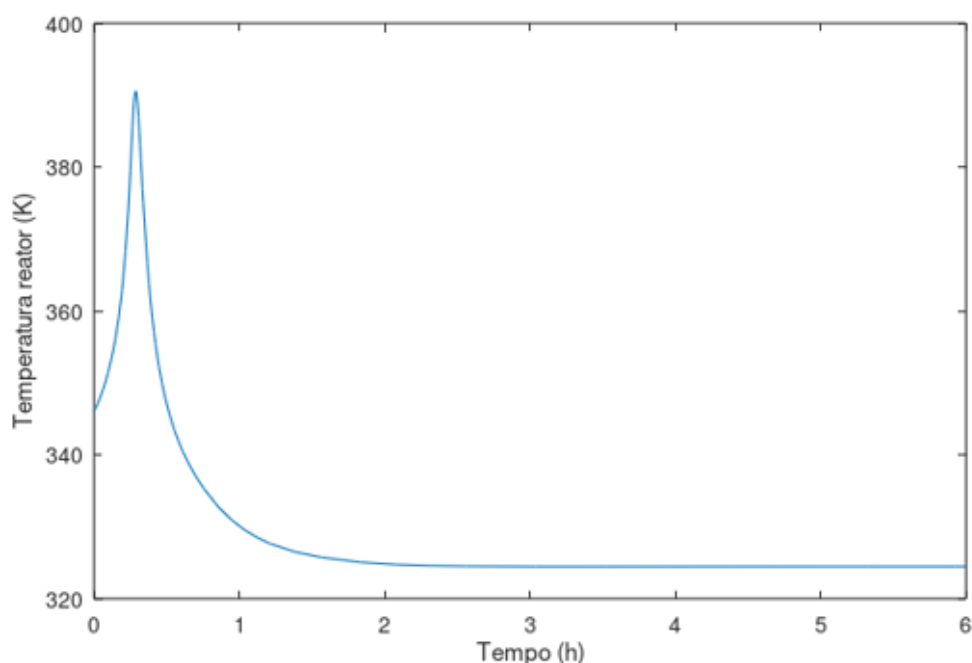
- Todas as reações são elementares e irreversíveis;
- Uma mistura perfeita é assumida, porém o refluxo não é simulado;
- O modelo foi desenvolvido desconsiderando a mudança de viscosidade do meio;
- A taxa de transferência de cadeia para as reações de solvente é insignificante;
- A taxa da etapa de reação é independente do comprimento da cadeia do polímero vivo.

O modelo matemático é composto de equações diferenciais ordinárias e para a resolução dos cálculos cinéticos e a simulação da liberação de calor, foi utilizado como ferramenta computacional o Octave, onde foram inseridos os parâmetros do modelo, as condições iniciais, e as equações de balanço de massa e energia. O solver utilizado foi o ode15s que integra um sistema de equações diferenciais ordinárias rígidas. O ode15s é um método de ordem variável com base em fórmulas de diferença reversa.

### 3 Resultados e discussão

O modelo proposto por Law, Ibrahim e Gim bun (2016) mostrou que o pico exotérmico para reação entre MMA e AIBN foi de 387,7 K em 25 minutos. Esse modelo foi reproduzido utilizando o *software* Octave (**Figura 1**), mostrando que houve uma diferença de 2,9 K e 7,7 minutos no pico exotérmico. Para a indústria trata-se de uma diferença considerável, porém o modelo aqui proposto está mais conservador, pois está obtendo um pico exotérmico maior em um tempo menor, demandando uma ação mais rápida das barreiras de proteção.

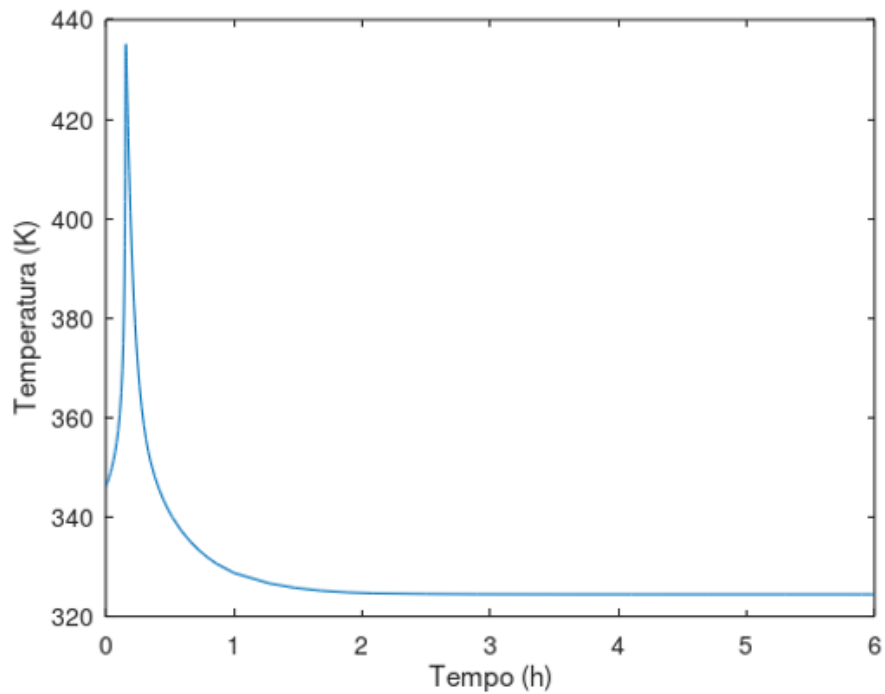
**Figura 1 – Aumento de temperatura na reação entre MMA e AIBN no modelo aqui proposto**



Fonte: elaborado pelo autor

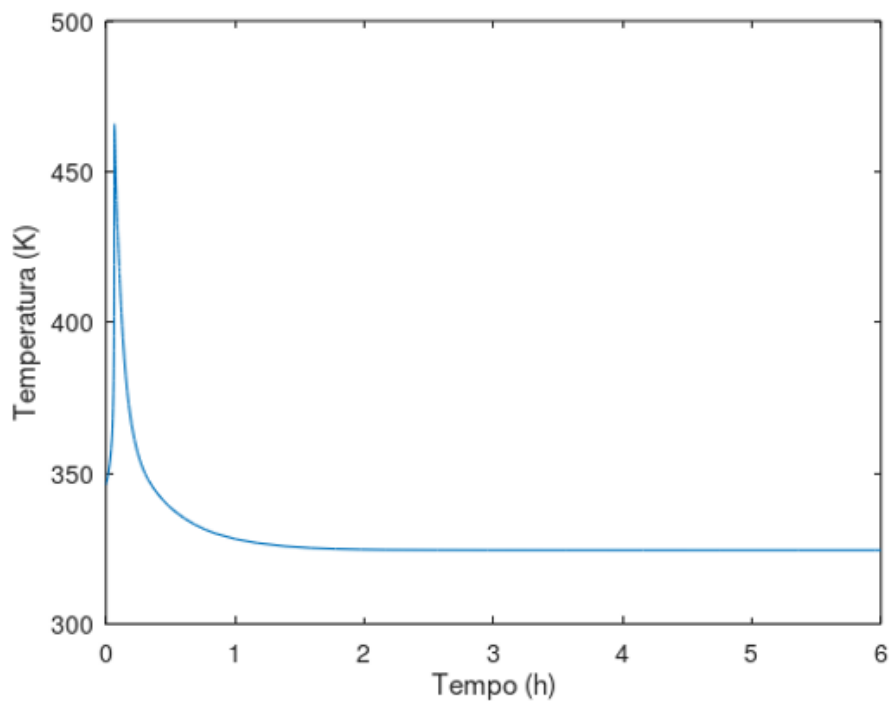
Após comparar a modelagem aqui proposta com a modelagem do artigo estudado, e validar que para segurança os valores estão aceitáveis, foram feitas as simulações com adição de 10%, 50% e 100% a mais da quantidade prevista de monômero e, posteriormente, simulada a falta de água de resfriamento para as proporções padrões de reagentes. Os gráficos obtidos estão nas **Figuras 2 a 5** e um resumo dos resultados pode ser verificado na tabela 3.

Figura 2 – Temperatura da reação com 10% a mais de monômero



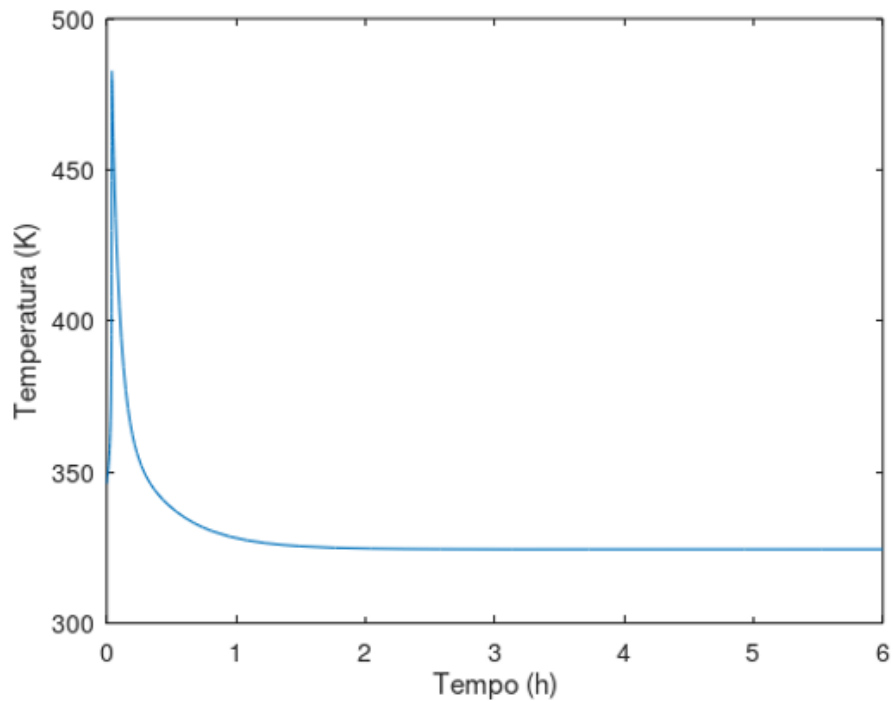
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 3 – Temperatura da reação com 50% a mais de monômero



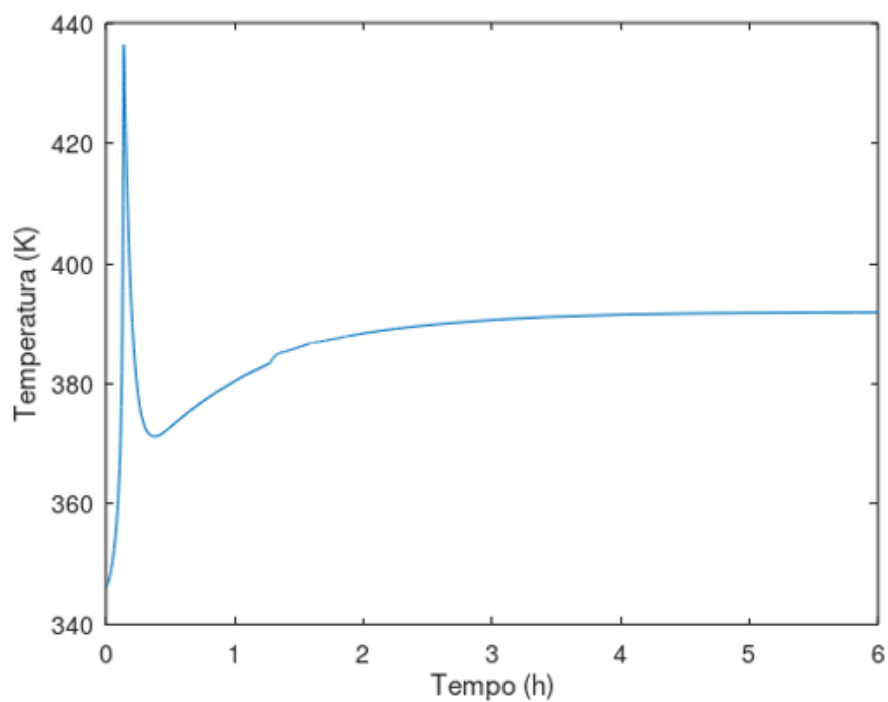
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 4 – Temperatura da reação com 100% a mais de monômero



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 5 – Temperatura da reação sem fluxo de água de resfriamento



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 3 – Resumo dos resultados das simulações

Simulações	T (K)	T (°C)	tempo (min)	$\Delta T$	°C/min
1) Condição padrão	390,6	117,4	17,32	45	2,6
2) +10% monômero	435,2	162,0	9,42	89	9,5
3) +50% monômero	465,9	192,7	3,99	120	30,1
4) +100% monômero	482,7	209,6	2,40	137	56,9
5) Falta resfriamento	436,4	163,3	8,27	90	10,9

Fonte: elaborado pelo autor

A partir dos resultados das simulações foi possível verificar que o aumento esperado era de 2,6°C/minuto para as condições propostas pelo artigo estudado, porém se fosse adicionado monômero a mais que o previsto, ou faltasse água de resfriamento durante a reação, o aumento de temperatura seria acima de 5°C/minuto. Com esses dados foi possível complementar a análise de risco e propor barreiras de proteção para evitar uma reação fora de controle. A principal barreira proposta seria um Sistema Instrumentado de Segurança (SIS), ou seja, a combinação de sensores, sistema de lógica e elementos finais, que ao detectar uma situação fora dos limites normais de operação, irá corrigir o sistema, colocando o processo em uma condição segura, chamada de intertravamento do sistema: (TONINI, 2018).

- Aumento de temperatura 5°C/min: com os dados da modelagem foi possível especificar corretamente os intertravamentos de temperatura. É fundamental que sejam instalados dois sensores de temperatura em locais diferentes da massa reacional, para redundância de medição. Baseado nas condições de processo da modelagem, era esperado um aumento de no máximo 2,6°C/min, portanto uma proposta de intertravamento seria quando os sensores medirem 5°C/min o sistema feche a válvula de vapor para a camisa, abra a válvula de entrada de água para a camisa e o condensador, aumente a vazão de água na camisa (para isso é indicado ter uma bomba *back up* para ajudar no aumento de vazão), feche as válvulas de entrada de reagente e ligue o agitador. O mesmo intertravamento deve ser realizado no caso de divergência entre os sensores de temperatura.
- Aumento de temperatura 10°C/min: caso a temperatura continue subindo mesmo com os intertravamentos citados acima, uma proposta seria a injeção de uma solução inibidora chamada de *kill solution*, que são sequestrantes de radicais livres, por exemplo: benzoquinonas, naftoquinonas e antraquinonas, que em quantidades suficientes interrompem a reação de polimerização. Para garantir que a solução será injetada a tempo suficiente para conter a liberação de calor, a solução inibidora deve ficar armazenada em tanques pressurizados com nitrogênio, além do fato de o sistema estar com elevadas pressões devido à liberação de vapores. A injeção da solução deve ser realizada automaticamente pela abertura de válvulas, portanto o sistema de *kill solution* deve contar com instrumentos de controle, como medição da pressão do tanque de solução inibidora, válvula controladora de vazão de nitrogênio, válvulas automáticas do tanque de armazenamento para o reator, controle de nível do tanque de armazenamento.

A modelagem proposta, além de permitir a proposição de barreiras de segurança, também pode ser utilizada para compor um *digital twin* do processo. Rasheed, San e Kvamsdal (2020) definem *digital twin* como uma representação virtual de um ativo físico por meio de dados e simuladores para previsão em tempo real, otimização, monitoramento e controle de processo. Através do *digital twin* seria possível explorar cenários possíveis com segurança, sem colocar pessoas ou ativos em risco, além de fornecer um modelo valioso de integridade de ativos, prevendo e recomendando ações para evitar a degradação de equipamentos e eventos de falha (BECK, 2020). Portanto, com o modelo proposto rodando continuamente e recebendo dados de entrada dos instrumentos de processo, caso algum parâmetro esteja fora do intervalo especificado, será possível prever quando uma taxa de aumento de temperatura for acima de 5 °C/min e, assim, atuar para evitar algum tipo de incidente.

Conhecer a cinética da reação para modelar processos químicos pode contribuir muito com as análises de risco durante o desenvolvimento de novos produtos, mudança nas condições operacionais, ou mudança em equipamentos, de um modo rápido pois cada simulação leva segundos para obter-se os resultados, e sem custo, pois o *software* proposto é aberto e gratuito. Porém, se os dados cinéticos não forem conhecidos, será necessário estudo em calorímetro para obtenção deles, e posterior modelagem e simulação. Como sugestões de futuros trabalhos relacionados à modelagem matemática de processos químicos na gestão de risco de processos é indicado realizar um experimento em calorímetro com um polímero acrílico, e comparar a liberação de calor medida em laboratório com a simulada na modelagem proposta.

## 4 Sumário

Na modelagem desenvolvida, e comparada com dados experimentais de artigos publicados, foi possível comprovar que a polimerização acrílica do poli(metacrilato de metila) possui alta exotermia. Com as simulações foi evidenciado que um desproporcionamento na razão de monômero e iniciador, ou a falta de água de resfriamento, podem liberar altas taxas de calor em um curto espaço de tempo, levando a cenários de reações fora de controle, seguido de sobrepressão e possível explosão.

Com a modelagem foram simulados eventos de aumento da concentração de monômero e a falta de água de resfriamento. Esses dois cenários foram escolhidos por serem o motivo de acidentes que já ocorreram na indústria química. O resultado da simulação permitiu a proposição de barreiras de segurança para evitar reações fora de controle, ou mitigar os possíveis efeitos que elas podem causar. A principal barreira proposta através dos dados obtidos pela simulação, foi a detecção do aumento de temperatura por tempo, com essa quantificação os instrumentos de controle podem ser ajustados para realizar os intertravamentos necessários para controlar a liberação de calor. E além de permitir a proposição de barreiras de segurança, o modelo também pode ser utilizado para compor um *digital twin* do processo, prevendo situações que podem gerar reações fora de controle, através da medição dos parâmetros de processo feita por instrumentos em campo.

## 5 Referências

- ACHILLAS, D. S.; KIPARISSIDES, C. Development of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions. **Macromolecules**, v. 25, n. 14, p. 3739-3750, 1992.
- BAILLAGOU, P. E.; SOONG, D. S. Molecular weight distribution of products of free radical nonisothermal polymerization with gel effect. Simulation for polymerization of poly(methyl methacrylate). **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 1, p. 87-104, 1985.
- BECK, R. Digital Twin y la empresa inteligente. Aspen Technology, Inc. **Consulta geral a homepage**. Disponível em: <https://www.aspentech.com/en/resources/white-papers/digital-twin-y-la-empresa-inteligente>. Acesso em: 03 de janeiro de 2021.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- CCPS Process Safety Glossary. **Consulta geral a homepage**. Disponível em: <https://www.aiche.org/ccps/resources/glossary>. Acesso em 26/07/2021.
- FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3 ed. New Jersey: Prentice-Hall of India, 2004. 967 p.
- GOULD, J. *et al.* Review of hazard identification techniques. HEALTH AND SAFETY LABORATORY. **Consulta geral a homepage**. Disponível em: [https://www.hse.gov.uk/research/hsl\\_pdf/2005/hsl0558.pdf](https://www.hse.gov.uk/research/hsl_pdf/2005/hsl0558.pdf). Acesso em: 18 de julho de 2021.
- KALFAS, G.; KRIEGER, T.; WILCOX, R. Improvements in the safety screening of resin manufacturing processes. **Process Safety Progress**, v. 28, n. 3, p. 275-281, 2009.
- KUMAR, A.; GUPTA, R. K. **Fundamentals of Polymer Engineering**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
- LAW, W. P.; IBRAHIM, W. H. W.; GIMBUN, J. Modeling of Methyl Methacrylate Polymerization Using MATLAB. **Chemical Product And Process Modeling**, v. 11, n. 3, p. 185-196, 2016.
- MARKET RESEARCH FUTURE. **Consulta geral a homepage**. Disponível em: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/acrylic-resins-market-5138>. Acesso em: 05 maio 2020.
- RASHEED, A; SAN, O; KVAMSDAL, T. Digital Twin: Values, Challenges and Enablers From a Modeling Perspective. **IEEE Access**. v. 8, p. 21980- 22012, 2020.

SOROUSH, M; KRAVARIS, C. Nonlinear Control of a Batch Polymerization Reactor: an Experimental Study. **AICHE Journal**, v. 38, n. 9, p. 1429-1448, 1992.

TALOUBA, I. B.; *et al.* Thermokinetic parameter determination of methacrylates radical polymerization by using real-time reaction calorimetry. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, v. 130, n. 3, p. 2341-2349, 2017.

TONINI, G. A. **Determinação da criticidade em by-pass de barreiras de proteção em processos industriais com a utilização da metodologia semiquantitativa LOPA (Layer of Protection Analysis)**. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) IPT, São Paulo. 2018.

10.34033/2526-5830-v6n20-1



## Artigo técnico

# Consumo de alimentos industrializados e modelagem matemática: uma abordagem focada no desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis.

*Consumption of industrialized foods and mathematical modeling: An approach focused on the development of chronic non-communicable diseases.*

Tiaya Gallo Alvarez<sup>a</sup>, Marcel Joly<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> Mestrado em Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

<sup>b</sup> Docente do Mestrado Profissional em Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

\* E-mail: mjoly@sp.gov.br

Palavras-chave: alimentos industrializados; alimentos ultraprocessados; NOVA; nutrição; doenças crônicas não transmissíveis; programação matemática.

*Keywords: industrialized food; ultraprocessed food; NOVA; nutrition; non-communicable diseases; mathematical programming.*

## Resumo

A mudança dos hábitos alimentares desde o final do século XX é preocupante, visto a crescente substituição do consumo de alimentos in natura e minimamente processados por alimentos industrializados. Se, por um lado, quanto maior o consumo de alimentos industrializados menor o custo com alimentação, por outro lado, maior o risco de desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis, tais como câncer, obesidade e cardiovasculares. Neste sentido, a precariedade de recursos das classes sociais economicamente menos favorecidas traz uma reflexão sobre o direito humano à alimentação adequada. Este artigo apresenta uma análise do consumo de alimentos no Brasil e um modelo de otimização multiperíodo baseado em programação matemática com objetivo de fornecer uma solução matemática ótima de dieta nutricional que minimize o desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis relacionadas aos alimentos industrializados. Para determinar a solução matemática ótima de dieta, utilizou-se a plataforma de modelagem baseada em linguagem de alto nível General Algebraic Modeling System (GAMS). Para a parametrização do modelo de otimização, adotou-se a classificação NOVA. Concluiu-se que a modelagem matemática proposta representou uma ferramenta eficaz no

apoio à decisão relacionada ao mapeamento de uma dieta mais saudável, que atenda aos requisitos nutricionais recomendados pelos profissionais de saúde e que minimize os possíveis riscos de desenvolvimento dessas doenças.

## Abstract

*The change in eating habits since the end of the 20th century is worrying, given the increasing replacement of the consumption of fresh and minimally processed foods by industrialized foods. If, on the one hand, the greater the consumption of processed foods, the lower the cost of food, on the other hand, the greater the risk of developing chronic non-communicable diseases, such as cancer, obesity and cardiovascular diseases. In this sense, the precariousness of resources of the less favored social classes brings a reflection on the human right to adequate food. This article presents an analysis of food consumption in Brazil and proposes a mathematical programming-based optimization model in order to provide an optimal mathematical solution for the nutritional diet that minimizes the development of non-communicable chronic diseases related to processed foods as well as the diet cost. The high-level modeling language platform General Algebraic Modeling System (GAMS) was used to implement the optimization model (which relies on the NOVA classification) and its solution method. We conclude that the proposed mathematical modeling represented an effective tool to support decision-making in determining a healthier diet, which meets the nutritional requirements recommended by health professionals and which minimizes the possible risks of developing these diseases.*

## 1 Introdução

Impulsionada pelo desenvolvimento industrial, aqui incluídos o advento dos sistemas de refrigeração pelos cientistas Jacob Perkins e James Harrison em 1834 e 1857, e o desenvolvimento dos transportes e equipamentos movidos a vapor (MCMICHAEL, 2009; BAKER *et al.*, 2020), a indústria alimentícia começou a tomar forma durante os períodos colonial e mercantil-industrial, com a consolidação da produção em massa e o comércio global de commodities alimentares não perecíveis (como açúcar, café, chás, temperos e cacau) (KIPLE; ORNELAS, 2000). Foi neste contexto que se deu, por exemplo, o desenvolvimento dos produtos enlatados.

A partir da década de 1950, os alimentos industrializados, aqui caracterizados por alimentos processados (AP) e ultraprocessados (AUP) conforme o sistema NOVA, tornaram-se parte significativa da dieta populacional de diversos países, em especial nos países de alta renda como os Estados Unidos da América (EUA). Entretanto, o consumo de alimentos industrializados expandiu-se mundialmente somente a partir da década de 1970 com a globalização dos sistemas de produção e distribuição de

alimentos para países de mais baixa renda como o Brasil, China, Índia e África do Sul, que juntos representam hoje mais de dois terços da população mundial (BAKER; FRIEL, 2014; BAKER *et al.*, 2020).

Essa "transição nutricional", de uma dieta tradicional para uma dieta com relativo consumo de produtos processados e ultraprocessados, tem importantes implicações para a saúde global, visto que esses novos hábitos alimentares estão correlacionados a diversas doenças crônicas não transmissíveis (DNTs), como:

- Obesidade (precursora) (LOUZADA *et al.*, 2015; MENDONÇA *et al.*, 2016; BLEICH; VERCAMMEN, 2018; HALL *et al.*, 2019; BESLAY *et al.*, 2020; CANHADA *et al.*, 2020; SANDOVAL-INSAUSTI *et al.*, 2020);
- Doenças cardiovasculares (RANJBAR *et al.*, 2015; RAUBER *et al.*, 2015; MENDONÇA *et al.*, 2017; SROUR *et al.*, 2019; OTENG; KERSTEN, 2020);
- Câncer (FIOLET *et al.*, 2018; SROUR *et al.*, 2019);
- Diabetes (MALIK *et al.*, 2010; BASU *et al.*, 2013; HU, 2013; IMMAMURA *et al.*, 2015; SROUR *et al.*, 2020);
- Depressão (ADJIBADE *et al.*, 2019; GOMEZ-DONOSO *et al.*, 2020);
- Distúrbios gastrointestinais (SCHNABEL *et al.*, 2019), entre outras.

No entanto, é de extrema importância reconhecer que o processamento de alimentos tem proporcionado muitos benefícios à sociedade: há alimentos industrializados nutritivos e saudáveis no mercado; processos como a pasteurização, por exemplo, diminuem o risco de contaminação microbiana; a aplicação de calor à comida antes do consumo torna muitos alimentos mais fáceis de digerir, além do fato de que o preparo dos alimentos com o fogo contribuiu significativamente para a evolução humana; o enriquecimento e fortificação de alimentos processados fornece micronutrientes que certas populações vulneráveis podem ter dificuldades para consumir em suas quantidades ideais (MONTEIRO *et al.*, 2010; MONTEIRO *et al.*, 2019; BAKER *et al.*, 2020).

Estima-se, segundo o relatório de acompanhamento da Organização Mundial da Saúde (OMS), que 71% das principais causas de óbitos no mundo são decorrentes de DNTs, o que equivale à morte anual de cerca de 41 milhões de pessoas (WHO, 2021). No Brasil, o cenário é semelhante: dados informam que 74% dos óbitos ocorrem devido às DNTs, o que representa aproximadamente 975.000 óbitos anuais (WHO, 2020).

Claramente, aspectos comportamentais tais como dietas pouco saudáveis, falta de atividade física e consumo prejudicial de tabaco ou álcool, por sua vez, também contribuem para o excesso de peso e obesidade, aumentos da pressão arterial e níveis de colesterol, assim favorecendo o aparecimento de uma DNT (WHO, 2020).

Este artigo aborda estudos científicos relacionados ao desenvolvimento de câncer, obesidade e doenças cardiovasculares, reportadas como principais DNTs segundo a OMS (WHO, 2020), e extrai, de uma literatura mais ampla, um conjunto abrangente de dados para o desenvolvimento de um modelo matemático baseado em programação linear com objetivo de apoiar decisões relativas à composição de uma dieta mais saudável.

## 2 Procedimento metodológico

Inicialmente realizou-se uma revisão bibliográfica considerando artigos científicos, resenhas e relatórios oficiais relacionados às DNTs e alimentação. Identificou-se que a produção de evidências sobre o impacto de alimentos industrializados no desenvolvimento de DNTs é recente, com publicações a partir dos anos 2000 com a proposta do Sistema de classificação NOVA por Monteiro *et al.* (2010). Em seguida, a partir dos dados da Pesquisa de Orçamentos Familiares (POF, 2019), analisou-se o perfil da dieta brasileira no período para compor os dados a serem inseridos no modelo matemático. O detalhamento do problema a ser otimizado, bem como as informações nutricionais, custo e estimativa de risco de desenvolvimento de DNTs por alimento também são parte do procedimento metodológico. Por fim, desenvolveu-se um modelo matemático baseado em programação linear (PL) para obtenção de uma dieta mais saudável, ou seja, cuja função objetivo a ser minimizada é o risco de desenvolvimento de DNTs, respeitando as restrições orçamentárias e energéticas envolvidas, ponderando-se o aspecto inflacionário que, novamente, passa a ser relevante no contexto econômico nacional.

## 3 Resultados

### 3.1 Análise de consumo de alimentos no Brasil

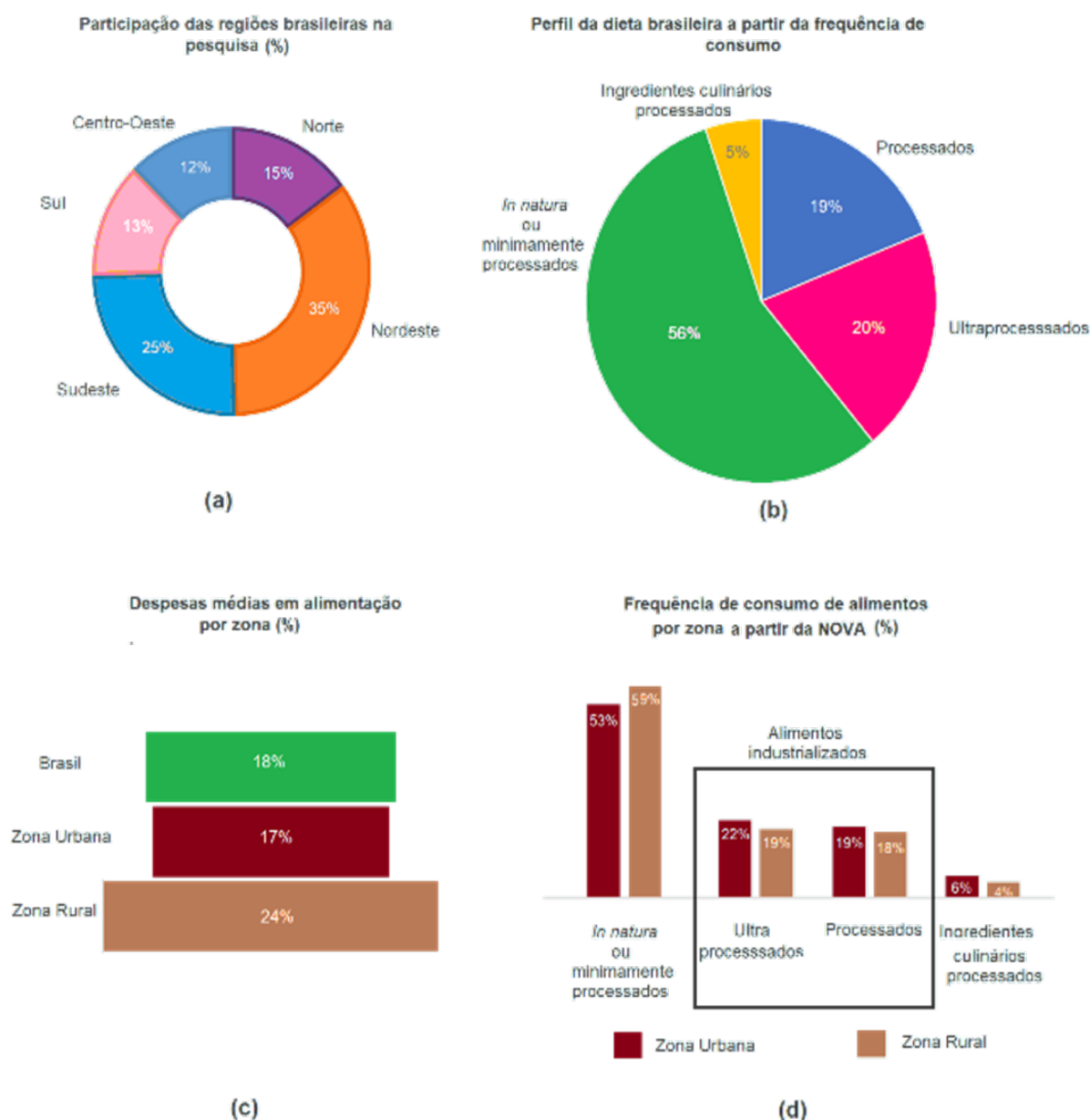
O cenário socioeconômico brasileiro tem passado por diversas mudanças, com transformações que influenciam os hábitos alimentares da população, principalmente durante o período pandêmico decorrente da doença Covid-19.

A Pesquisa de Orçamentos Familiares (POF) (POF, 2019) foi realizada nas diferentes regiões brasileiras e considerou o número de sujeitos por domicílio (**Figura 1a**). Verificou-se que a dieta brasileira em geral é formada por um consumo de 56% de alimentos in natura ou minimamente processados, 20% de alimentos ultraprocessados, 19% de alimentos processados e 5% de ingredientes culinários processados (**Figura 1b**).

Ao analisar a diferença de despesas entre as zonas urbana e rural, verificou-se que a zona urbana apresentou menor dispêndio com alimentação e tem um maior consumo de alimentos processados e ultraprocessados, que tipicamente são alimentos de menor custo. Da mesma forma, a zona rural

tem maior dispêndio com alimentação e maior consumo de alimentos in natura e minimamente processados (**Figuras 1c e 1d**). Isto evidencia que o custo geral de dietas com maiores quantidades de alimentos industrializados é mais baixo do que a dieta com maiores quantidades de alimentos in natura e minimamente processados.

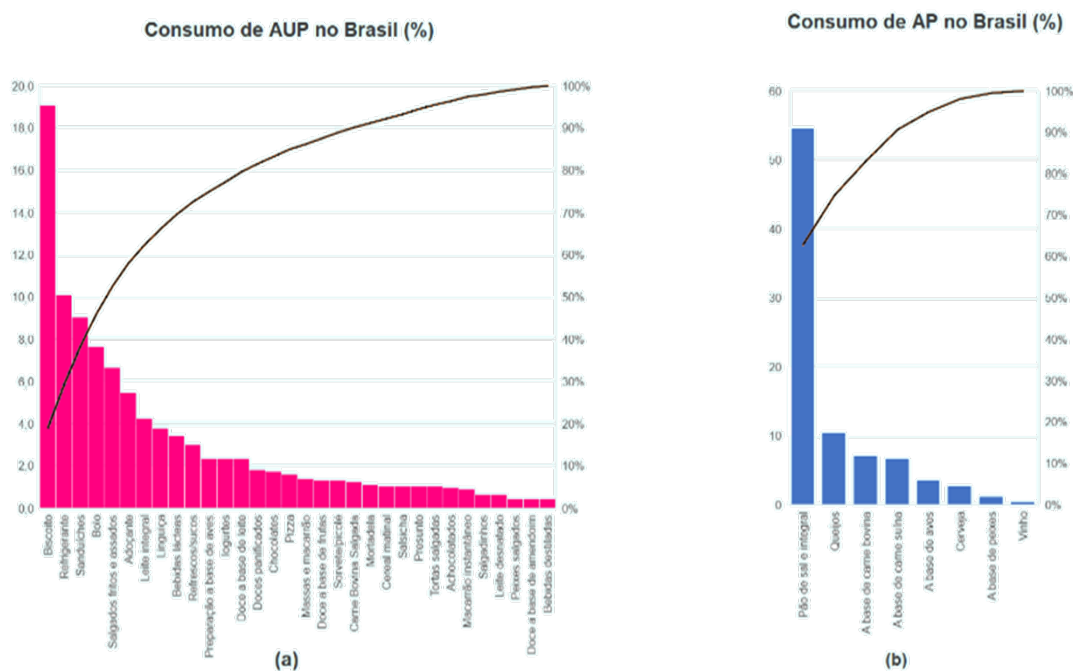
Figura 1 – Análise preliminar de consumo e despesa a partir da NOVA.



Fonte: elaborado pelos autores

A partir do cálculo médio ponderado do consumo de alimentos industrializados (AI), obteve-se a relação dos AUPs (Figura 2a) e APs mais consumidos no país (Figura 2b). Nesta análise, destacaram-se: biscoito, refrigerante, sanduíche, pão de sal e queijos.

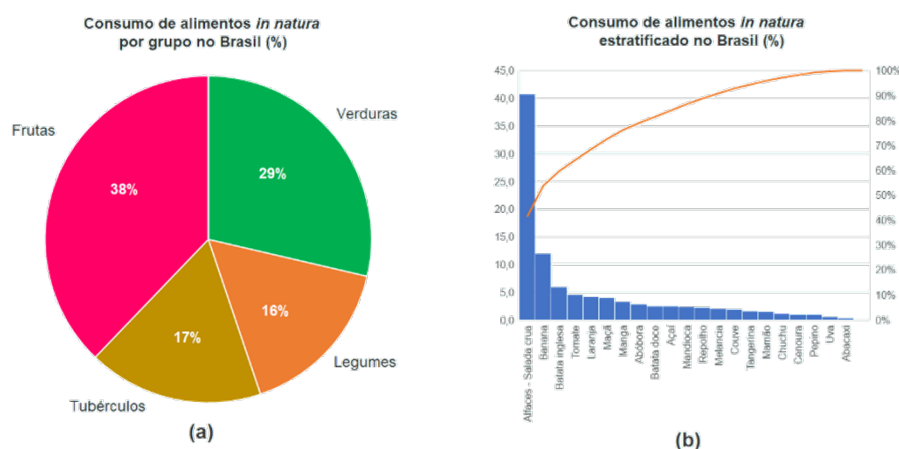
Figura 2 – Análise de consumo de industrializados a partir da NOVA.



Fonte: os autores.

Da mesma forma, identificou-se que os alimentos in natura mais consumidos no país (Figura 3a e 3b) são alface, banana, batata, tomate e laranja.

Figura 3 – Análise de consumo de alimentos in natura a partir da NOVA.



Fonte: os autores.

Com base em POF (2019), determinou-se que os alimentos da cesta básica mais consumidos são: café, arroz, feijão, carne e farinha. Por outro lado, os alimentos de consumo sazonal mais consumidos no país (a partir das comemorações típicas brasileiras) são: cerveja, espumante, chocolate e panetone.

### 3.2 Modelo de otimização.

Para criar o modelo de otimização no GAMS, o problema foi representado na forma algorítmica. Presupondo-se a relação linear entre as características do problema, utilizou-se a PL para obtenção da solução matemática ótima de dietas mais saudáveis e viáveis economicamente. Assim, as características do problema foram representadas e relacionadas por meio de equações e inequações lineares, definindo-se os: sets, parameters, scalars, variables, equations e o solver. Utilizou-se o Microsoft Excel para representar os dados graficamente.

Na parametrização do modelo, foram adotadas as médias de preço dos alimentos selecionados a partir do ano base de 2021 (AGROLINK, 2021; PRECIOSMUNDI, 2021). Já as informações nutricionais de cada alimento foram baseadas na **Tabela** Brasileira de Composição de Alimentos (TBCA, 2021), desenvolvida de forma integrada pela Rede de Sistemas de Dados de Alimentos (Infoods/Brasilfoods), Universidade de São Paulo (USP) e Centro de Pesquisa em Alimentos (FoRC) (INFOODS, 2021; FORC, 2021; USP, 2021).

Como restrições do modelo de otimização, considerou-se que a ingestão energética (kcal) associada ao período de inverno deve ser, no mínimo, 40% superior ao limite inferior especificado para o consumo energético relativo ao período de verão, que foi adotado como valor de referência para os demais períodos do ano. Para a primavera, o limite inferior para a necessidade calórica foi assumido como sendo 10% superior àquele especificado para o verão ao passo que, para o outono, considerou-se o aumento da necessidade calórica em 20% com relação ao verão.

O cálculo dos riscos de desenvolvimento de DNTs por alimento e por doença foi realizado com base nos estudos de Fiolet *et al.* (2018), Dutra *et al.* (2020), Beslay *et al.* (2020) e Srour *et al.* (2019).

Definiu-se o orçamento destinado à alimentação como 18% da renda, conforme estabelecido em POF (2019), e analisaram-se os resultados da modelagem matemática para três situações, considerando:

- Variação orçamentária destinada à alimentação trimestral das classes sociais A/B (média de R\$11.880,00), C (R\$3.564,00), D (R\$ 1.782,00) e E (R\$ 594,00), considerando o consumo médio de 2000 kcal/dia e o aumento da inflação de 5% por período;
- Variação inflacionária correspondente à classe D nos cenários de 5% e 15% por trimestre para simulação de um cenário comparativo de dieta numa crise econômica da classe baixa, devido ao fato de que a renda da classe E é um aspecto restritivo, e à questão de viabilidade do modelo matemático para o orçamento estabelecido;

### 3.2.1 Formulação matemática.

Na formulação do modelo matemático de otimização, foi adotada a seguinte nomenclatura:

$c$	Conjunto dos nutrientes;
$a$	Conjunto dos alimentos, aqui incluídos alimentos da cesta básica, in natura, industrializados e de consumo sazonal;
$t$	Conjunto dos intervalos de tempo (cada intervalo correspondendo a um trimestre);
$d$	Conjunto das doenças crônicas não transmissíveis.
$precoa$	Preço de cada alimento $a$ por unidade de massa (R\$/kg);
$preco\_pera,t$	Preço do alimento $a$ , por unidade de massa, no período $t$ , considerando a inflação (R\$/kg);
$orcamentot$	Orçamento destinado à alimentação por período $t$ (R\$);
$qct$	Limite inferior energético da dieta para o período $t$ (kcal);
$lmc\_dc,t$	Limite inferior para o consumo diário de cada nutriente $c$ no período $t$ (mg);
$lmc\_pc,t$	Limite inferior para o consumo trimestral de cada nutriente $c$ no período $t$ (mg);
$CAa,c$	Quantidade do nutriente $c$ no alimento $a$ por unidade de massa (mg/kg), e
$PAa,d$	Probabilidade de risco (%) para a doença $d$ provocado pelo consumo do alimento $a$ por unidade de massa (%/kg).

Uma taxa de inflação trimestral foi considerada com vistas a incorporar aspectos econômicos ao modelo, especificamente para se avaliar o impacto que este índice tem sobre a dieta (degradação do poder de compra). Entretanto, nesta análise foi admitido o cenário hipotético em que o valor da cesta básica é fixo ao longo do ano, com o objetivo de simular uma política pública voltada à segurança alimentar. Claramente, esta hipótese pode ser removida do modelo através da consideração da inflação sobre o preço da cesta básica.

Expressa em termos da linguagem de alto nível da plataforma de modelagem adotada (GAMS), tem-se que o parâmetro  $preco\_pera,t$  fica definido como abaixo, sendo que, por premissa, o índice dos alimentos da cesta básica é 1:

$$preco\_per(a,t) \$(ord(t) \ge 2) = preco(a) * ((100 + inflacao) / 100) ** ord(t);$$

$$preco\_per(a,t) \$(ord(t) \text{ eq } 1) = preco(a);$$

As variáveis de decisão do modelo de otimização estão apresentadas abaixo:

$x_{a,t}$  Variável positiva que representa a quantidade do alimento  $a$  que compõe a dieta do período  $t$  (kg);

A variável de otimização é descrita a seguir:

$z$  Risco total para o conjunto de doenças não transmissíveis em função da dieta (%).

As restrições do modelo de otimização, já expressas em termos da linguagem de código do ambiente de modelagem GAMS, são como segue:

- Restrição orçamentária para aquisição de alimentos no período 't'

$$\sum_a x_{a,t} \cdot \text{preco\_per}_{a,t} \leq \text{orcamento}_t \quad \forall t \quad (1)$$

- Restrição de consumo mínimo de energia no período 't':

$$\sum_a x_{a,t} \cdot CA_{a,t} \geq QC_{p_t} \quad \forall t \quad (2)$$

- Restrição de consumo mínimo de cada nutriente por período 't'

$$\sum_a x_{a,t} \cdot CA_{a,t} \geq LMC_{p_{c,t}} \quad \forall t \quad (3)$$

A função objetivo adotada correlaciona as características nutricionais, temporais, de saúde e financeiras para obtenção de uma dieta ótima que atenda todas as restrições estabelecidas acima, minimizando o risco de desenvolvimento das doenças crônicas, ainda observando o orçamento disponível para aquisição dos alimentos.

$$z = \sum_{a,d,t} x_{a,t} \cdot PA_{a,d} \quad (4)$$

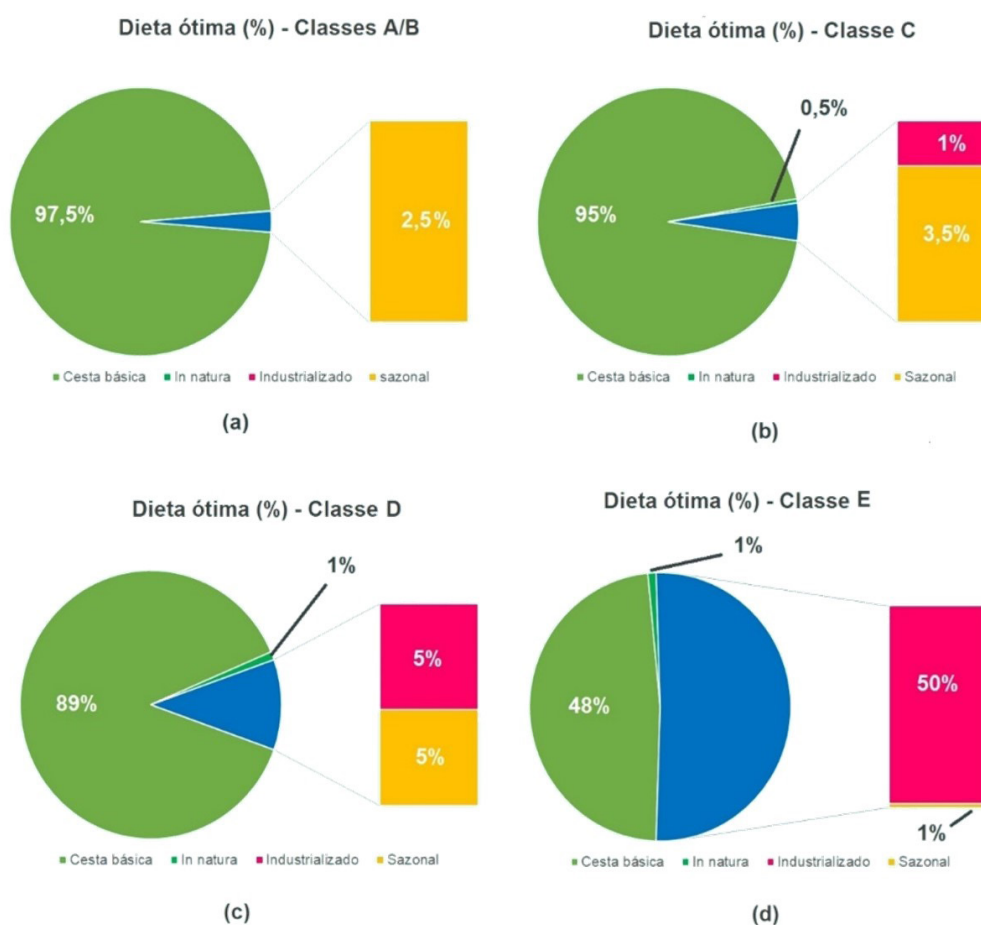
Note-se que as restrições pontuais de consumo de determinado alimento por período  $t$  podem ser expressas simplesmente como limites sobre as variáveis.

Como mencionado, o ambiente de modelagem GAMS foi empregado para implementação do modelo e da técnica de solução, sendo utilizado o solver CPLEX para a resolução do modelo de otimização baseado em programação linear.

### 3.2.2 Cenário de variação orçamentária.

As dietas ótimas do modelo para cada classe social considerando as premissas e restrições operacionais citadas estão esquematicamente apresentadas na **Figura 4**.

Figura 4 – Dieta ótima (%) por classe social.



Fonte: os autores.

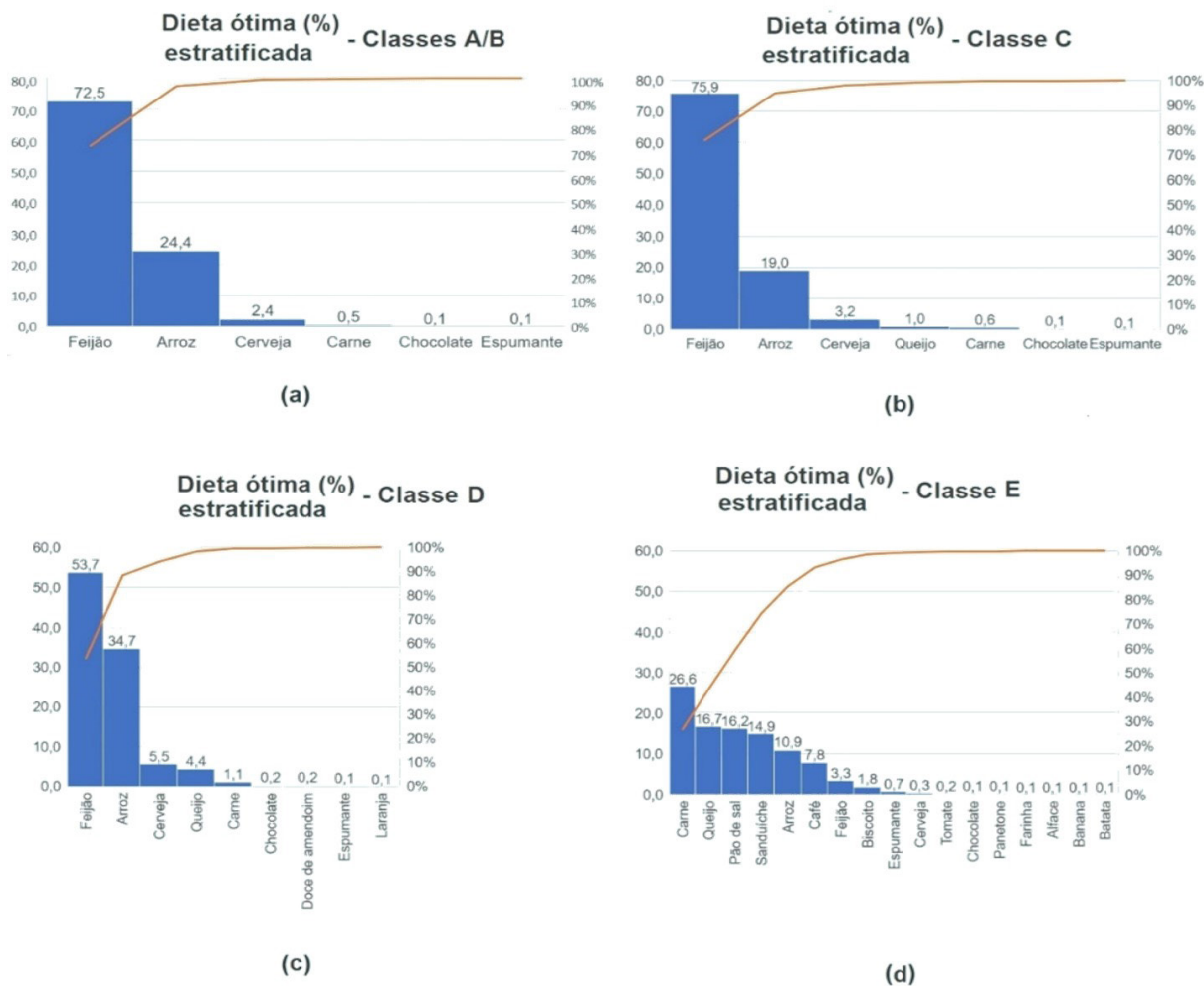
Os experimentos computacionais mostraram que as classes A/B, C e D devem consumir, respectivamente, 0%, 1% e 5% de alimentos industrializados, enquanto a classe E, que possui menor orçamento disponível para a alimentação comparada às demais, tem sua dieta ótima caracterizada pelo alto consumo de alimentos industrializados, com 50% da dieta composta por estes (**Figuras 4a, 4b, 4c e 4d**).

Já em relação aos alimentos da cesta básica, os resultados computacionais indicam que, quanto maior o orçamento disponível para compra, maior o consumo desses itens. As classes A/B, C e D destacam-se pela dieta majoritariamente formada desses alimentos minimamente processados com consumos de, respectivamente, 97,5%, 95% e 89%, enquanto a Classe E consta com 48% da dieta destes alimentos.

No entanto, observa-se que a solução ótima fica caracterizada pelo baixo consumo de alimentos in natura em todas as classes sociais. Isto se dá pelo fato de a complexidade da matriz alimentar não ser um item mensurável para ser inserido ao modelo. Ou seja, estes resultados indicam a oportunidade para aprimoramentos da presente modelagem matemática a fim de incorporar novos aspectos que podem ser relevantes para o problema real.

Estratificando as dietas por itens (**Figura 5**), observou-se que a solução ótima sugere o alto consumo de alimentos minimamente processados pelas classes A/B, C e D, em especial o feijão, com consumos de, respectivamente, 72,5%, 75,9% e 53,7%, e arroz, com consumos de, respectivamente, 24,4%, 19,0% e 34,7% (**Figuras 5a, 5b e 5c**). Já a classe E caracteriza-se pela maior diversidade de itens como queijo (16,7%), pão de sal (16,2%), sanduíche (14,9%), arroz (10,9%), café (7,8%), feijão (3,3%), biscoito (1,8%), entre outros, apesar do alto percentual de alimentos industrializados (50%) (**Figura 5d**).

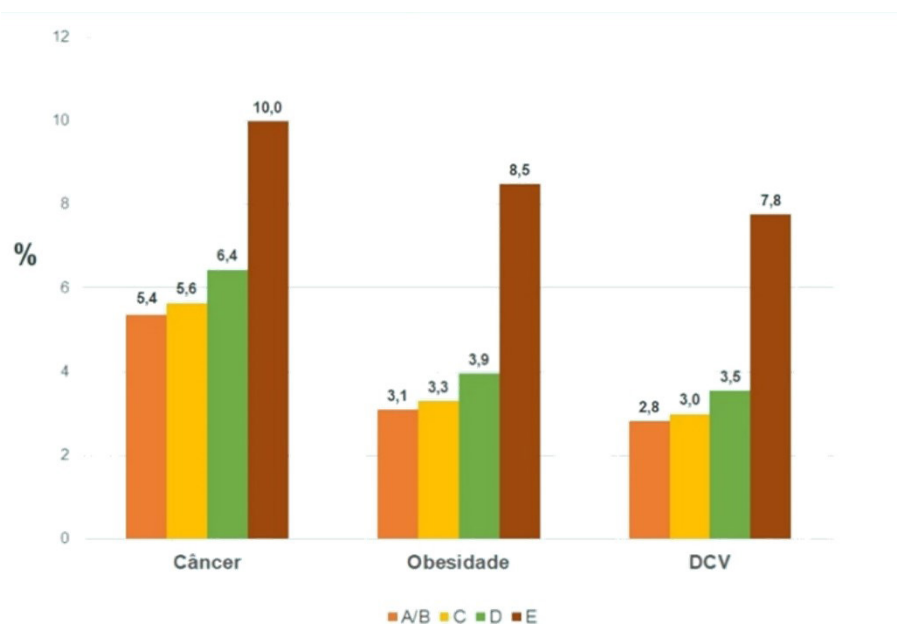
Figura 5 – Dieta ótima (%) por classe social.



Fonte: os autores.

A análise dos riscos de desenvolvimento de DNTs em função da dieta mostrou que, quanto menor o orçamento disponível para alimentação, maior o consumo de alimentos industrializados e maior o risco associado ao desenvolvimento de DNTs (Figura 6).

Figura 6 – Dieta ótima (%) por classe social.



Fonte: os autores.

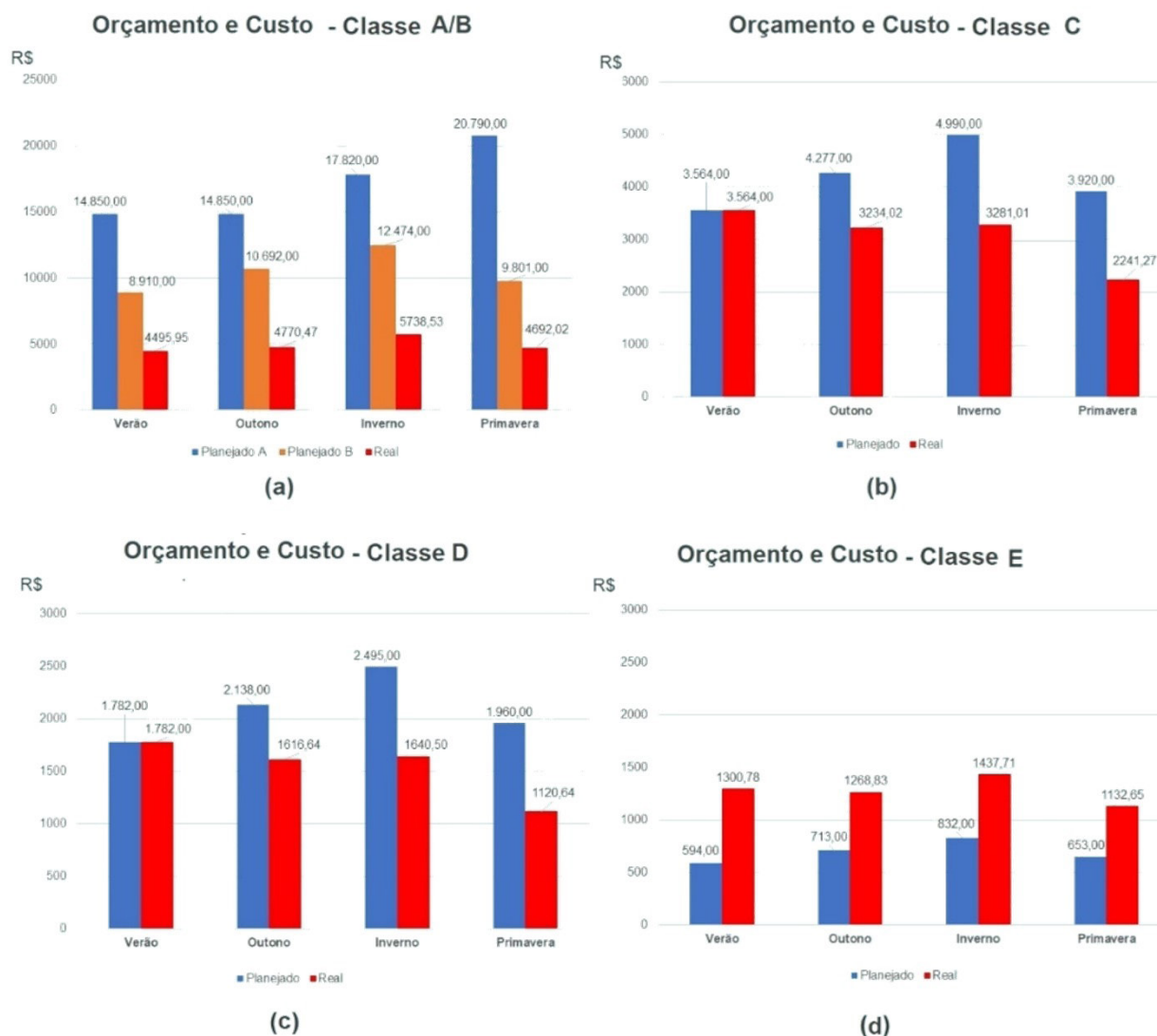
Em relação ao câncer, as soluções ótimas indicaram que a classe A/B apresentou risco de desenvolvimento de 5,4%, enquanto para a classe C o risco é de 5,6%, para a classe D de 6,4% e para a classe E de 10%. Ou seja, a classe E apresentou aproximadamente o dobro do risco médio comparado às demais classes sociais.

Em relação à obesidade, a classe A/B apresentou risco de desenvolvimento de 3,1%, enquanto para a classe C o risco é de 3,3%, para a classe D de 3,9% e para a classe E de 8,5%. Nota-se aqui que a classe E apresentou um aumento de aproximadamente 5% do risco médio de desenvolvimento de obesidade comparado às demais classes sociais.

Já em relação às doenças cardiovasculares (DCV), a classe A/B apresentou risco de desenvolvimento de 2,8%, a classe C de 3,0%, a classe D de 3,5% e a classe E de 7,8%. Novamente, a classe E se caracterizou por um cenário dietético mais crítico quando comparado às demais classes sociais, com aumento de aproximadamente 4,5% do risco médio de desenvolvimento de DCV comparado às demais classes sociais.

Para cada classe social, a diferença entre o orçamento planejado para gastos com alimentação (de 18% da renda) e o custo real necessário para uma alimentação mais saudável (calculado pelo modelo matemático), por período, é apresentada na **Figura 7**.

Figura 7 – Orçamento versus custo das dietas por classe social.



Fonte: os autores.

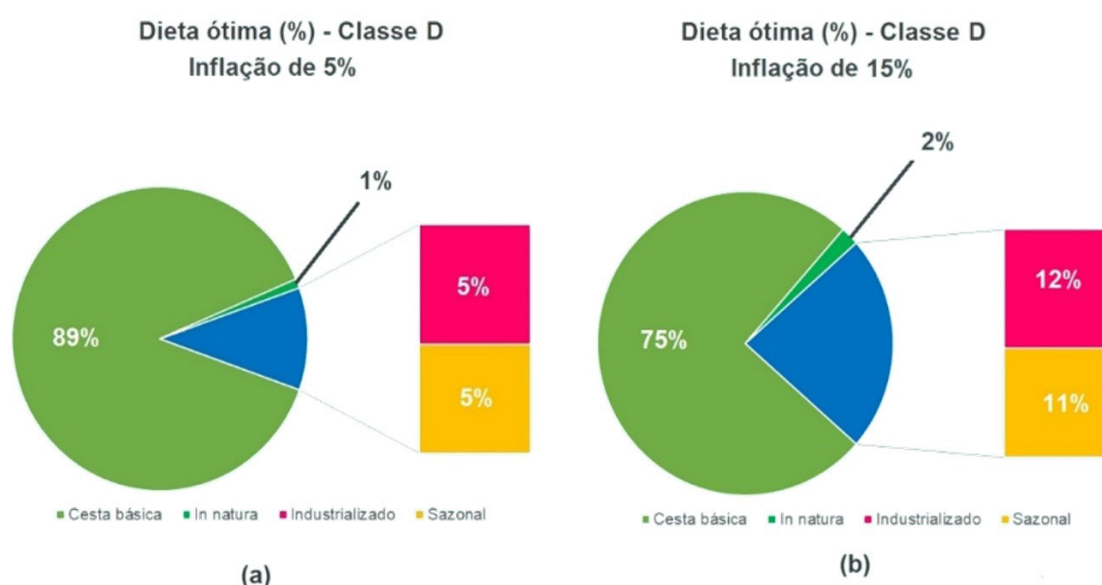
A dieta das classes A/B apresentou dispêndio com a alimentação (considerados de dentro do lar) significativamente inferiores ao custo planejado destinado à alimentação (**Figura 7a**). Por outro lado, as dietas das classes C e D apresentaram valores próximos ao orçamento real calculado pelo modelo para obtenção de uma dieta mais saudável (**Figura 7b e 7c**). Para a classe E, nenhuma solução viável foi obtida considerando-se os orçamentos planejados. Neste sentido, foi necessário aumentar os aludidos valores para que o modelo se tornasse viável e, assim, produzisse uma solução ótima (**Figura 7d**).

A análise do problema focada na classe E enfatizou a criticidade que o orçamento tem sobre a dieta, motivando uma reflexão sobre o direito humano à alimentação adequada e o sistema nacional de segurança alimentar e nutricional brasileiro, bem como questionamentos sobre o aumento dos custos da cesta básica por região.

### 3.2.3 Cenário de variação inflacionária.

A análise da dieta associada à classe D, que também faz parte do grupo da classe baixa, considerou diferentes cenários inflacionários. Para cada um deles, a dieta ótima e os riscos de desenvolvimento de DNTs em cada situação são, respectivamente, apresentados nas Figuras 8a e 8b e na Figura 9.

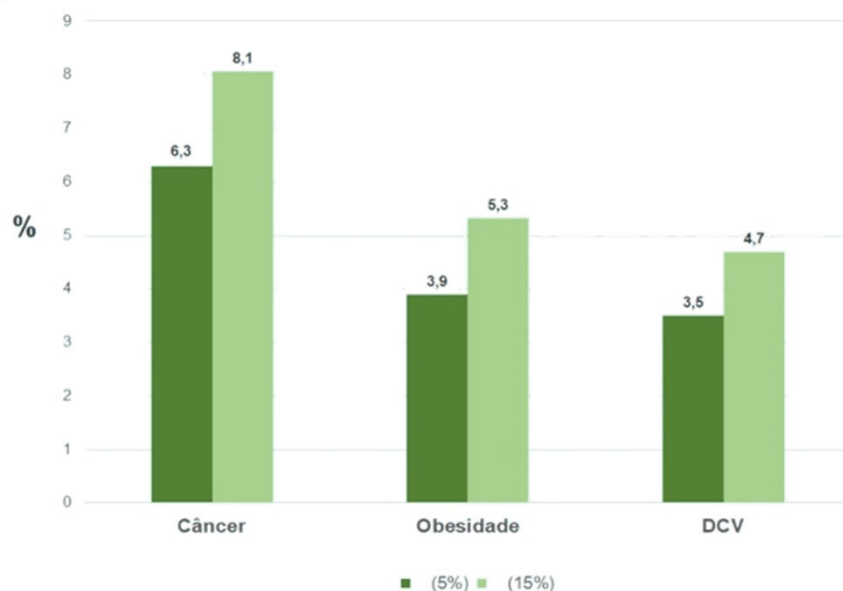
Figura 8 – Dieta ótima a partir da variação da inflação na classe D.



Fonte: os autores.

Dessa forma, observou-se que, quanto maior a inflação, maior o consumo de alimentos industrializados, em virtude do menor custo associado a estes.

Figura 9 – Dieta ótima a partir da variação da inflação na classe D.



Fonte: os autores.

Apesar da comodidade que é inerente à substituição dos alimentos in natura e minimamente processados por alimentos industrializados, o resultado acima também pode ser associado ao aumento do risco de desenvolvimento de DNTs, conforme mostra a **Figura 9**, com aumento de 1,8% do risco de desenvolvimento de câncer, 1,4% do risco de desenvolvimento de obesidade e 1,2% do risco de desenvolvimento de DCV. Destaca-se, ainda, o desenvolvimento de câncer (com 8,1% de risco), o que impacta diretamente as políticas de saúde pública.

## 4 Conclusões.

Os resultados obtidos indicam que, quanto menor o orçamento disponibilizado para alimentação, seja este devido à classe social ou ao cenário inflacionário, maior é o consumo de alimentos processados e ultraprocessados (e.g., pão de sal, sanduíche, queijo, farinha e cerveja) e, por conseguinte, maiores são os riscos de desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis, com destaque para câncer, seguido de obesidade e doenças cardiovasculares nestas soluções ótimas de modelo. Não obstante, quanto maior o percentual da dieta de alimentos in natura e minimamente processados, maior o custo com alimentação.

Considerando-se que o aumento do consumo de alimentos industrializados, principalmente no cenário pandêmico de instabilidade econômica, social e política no Brasil – considerando o cenário do novo coronavírus em 2019 a 2022 – pode estar intimamente relacionado com o menor custo de aquisição de alimentos, isto pode implicar maiores riscos de desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis, o que se configura como um problema de saúde pública relevante.

Por fim, este estudo demonstrou que a modelagem matemática proposta pode ser uma ferramenta valiosa e poderosa para apoio a decisões relacionadas à formulação de uma dieta mais saudável, que atenda aos requisitos nutricionais recomendados pela área de saúde e que minimize os possíveis riscos de desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis.

Uma importante extensão desta pesquisa é o desenvolvimento de modelos baseados em programação não linear, de forma a capturar outros aspectos salientes do problema, como relações sinérgicas ou competitivas entre alimentos e suas propriedades, de forma a produzir soluções matemáticas que representem mais precisamente o complexo funcionamento da dieta humana e suas implicações na saúde.

## 5 Agradecimentos.

Agradecimento a todos os professores, mestres e doutores que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial ao Prof. Dr. Marcel Joly, ao Prof. Dr. Eduardo Luiz Machado, Profa. Dra. Roberta Jimenez De Almeida Rigueira, a Dra. Izabela Alvim e o Prof. Dr. Silas Derenzo. Agradecimento também a todos os profissionais do IPT, em especial à Mary, à Andreia, ao Adilson e ao Bruno.

## 6 Referências.

ADJIBADE, M., *et al.* **Prospective association between ultra-processed food consumption and incident depressive symptoms in the French NutriNet-Santé cohort.** BMC medicine, v.17:78, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s12916-019-1312-y>. Acesso em 15 abr. 2021.

AGROLINK (ed.). **Hortalças.** 2021. Ceasa. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/cotacoes/ceasa/hortalicas/>. Acesso em 18 set. 2021.

BAKER, P., *et al.* **Ultra-processed foods and the nutrition transition:** Global, regional and national trends, food systems transformations and political economy drivers. Obesity Reviews, v. 21, n.12, p. 1-22, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/obr.13126>. Acesso em 12 mar. 2021.

BAKER, P.; FRIEL, S. **Processed foods and the nutrition transition:** evidence from Asia. Obesity Reviews, v. 15, n.7, p. 564-77, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/obr.12174>. Acesso em 6 mar. 2021.

BASU, S; *et al.* **Relationship of soft drink consumption to global overweight, obesity, and diabetes:** a cross-National Analysis of 75 countries. American Journal of Public Health, v.103, n.11, p. 2071-2077, 2013. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23488503/> . Acesso em 2 mar. 2021.

BESLAY, M., *et al.* **Ultra-processed food intake in association with BMI change and risk of overweight and obesity:** A prospective analysis of the French NutriNet-Santé cohort. PLoS Medicine, v.17, n.8, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pmed.1003256>. Acesso em 10 mai. 2021.

BLEICH, S.N, VERCAMMEN, K.A. **The negative impact of sugar-sweetened beverages on children's health:** an update of the literature. BMC Obesity, v. 5: 6, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40608-017-0178-9>. Acesso em 25 jun. 2021.

CANHADA, S.L.; *et al.* **Ultra-processed foods, incident overweight and obesity, and longitudinal changes in weight and waist circumference:** the Brazilian Longitudinal Study of Adult Health (ELSA-Brasil). Public Health Nutrition, v. 23, n.6, p. 1076-1086, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/S1368980019002854>. Acesso em 29 mai. 2021.

FOOD RESEARCH CENTER (FORC). **Website.** Disponível em: <http://forc.webhostusp.sti.usp.br/>. Acesso em 12 dez. 2021.

FIOLET, T.; *et al.* **Consumption of ultra-processed foods and cancer risk:** results from NutriNet-Santé prospective cohort. BMJ, v. 360, k322, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1136/bmj.k322>. Acesso em 15 abr. 2021.

GOMEZ-DONOSO, C.; *et al.* **Ultra-processed food consumption and the incidence of depression in a Mediterranean cohort: the SUN project.** European Journal of Nutrition, n. 59, p. 1093-1103, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00394-019-01970-1>. Acesso em 05 mai. 2021.

HALL, K. D; *et al.* **Ultra-Processed Diets Cause Excess Calorie Intake and Weight Gain: An Inpatient Randomized Controlled Trial of Ad Libitum Food Intake.** Cell Metabolism, v. 30, n. 1, p. 67 – 77, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cmet.2019.05.008> . Acesso em 10 jul. 2021.

HU, F.B. Resolved: **there is sufficient scientific evidence that decreasing sugar-sweetened beverage consumption will reduce the prevalence of obesity and obesity-related diseases.** Obesity Reviews, v. 14, n. 1, p. 606 – 619, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/obr.12040>. Acesso em 10 de jun. 2021

IMAMURA, F.; *et al.* **Dietary quality among men and women in 187 countries in 1990 and 2010: a systematic assessment.** The Lancet Global Health, v.3, n.3, p.132-142, 2015. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S2214-109X\(14\)70381-X](https://doi.org/10.1016/S2214-109X(14)70381-X). Acesso em 14 abr. 2021

INFOODS. **Food and Agriculture Organization of the United Nations – Infoods.** 2021. Disponível em: <https://www.fao.org/infoods/en/> . Acesso em 26 out. 2021.

KIPLE, K.; ORNELAS, K. (Eds.). **The Cambridge World History of Food**, p.730-738, 2000. Cambridge University Press. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=RSSkDNzKQacC&printsec=frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false>. Acesso em 02 abr. 2021.

LOUZADA, M.L., *et al.* **Consumption of ultraprocessed foods and obesity in Brazilian adolescents and adults.** Preventive Medicine, v. 81, p. 9-15, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpmed.2015.07.018>. Acesso em 02 jun. de 2021.

MALIK, V.S.; *et al.* **Sugar sweetened beverages, obesity, type 2 diabetes mellitus, and cardiovascular disease risk.** Circulation, v. 121, n. 11, p. 1356–1364, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.109.876185> . Acesso em 12 mai. 2021.

MCMICHAEL, P. A **Food Regime Genealogy.** Journal of Peasant Studies, v.36, p. 139- 170, 2009. Cornell University. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03066150902820354>. Acesso em 12 nov. 2021.

MENDONÇA, R.D.; *et al.* **Ultraprocessed food consumption and risk of overweight and obesity: the University of Navarra Follow-Up (SUN) cohort study.** The American Journal of Clinical Nutrition, v. 104:5, p. 1433–1440, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3945/ajcn.116.135004>. Acesso em 18 mai. 2021.

MENDONÇA, R.D.; *et al.* **Ultra-processed food consumption and the incidence of hypertension in a Mediterranean cohort:** The Seguimiento Universidad de Navarra Project. *American Journal of Hypertension*, v.30, n.4, p. 358–366, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/ajh/hpw137> . Acesso em 18 mai. 2021.

MONTEIRO, C. A.; *et al.* **A new classification of foods based on the extent and purpose of their processing.** *Cadernos de Saúde Pública*, v. 26, n. 11, p. 2039–2049, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0102-311x2010001100005>. Acesso em 14 de jun. 2021.

MONTEIRO, C.A.; *et al.* **Ultra-processed foods, diet quality, and health using the NOVA classification system.** Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2019. Disponível em: <http://www.fao.org/3/ca5644en/CA5644EN.pdf>. Acesso em 14 abr. 2021.

OTENG, A.B, KERSTEN, S. **Mechanisms of action of trans fatty acids.** *Advances in Nutrition*, v. 11, n. 3, p. 697–708, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/advances/nmz125>. Acesso em 14 abr. 2021.

PESQUISA DE ORÇAMENTOS FAMILIARES (POF). **Resultados 2017–2018.** Realizado em parceria com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). 2019. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/saude/24786-pesquisa-de-orcamentos-familiares-2.html?=&tt=publicacoes>. Acesso em: 14 jun. 2021.

PRECIOSMUNDI (comp.). **Preços dos alimentos nos supermercados no Brasil.** 2021. Disponível em: <https://pt.preciosmundi.com/brasil/precos-supermercado>. Acesso em: 06 set. 2021.

RANJBAR, M., *et al.* **Urinary biomarkers of polycyclic aromatic hydrocarbons are associated with cardiometabolic health risk.** *PLOS ONE*, v. 10(9): e0137536, 2015. Disponível em: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0137536>. Acesso em: 23 mai. 2021.

RAUBER, F.; *et al.* **Consumption of ultra-processed food products and its effects on children's lipid profiles:** A longitudinal study. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, v. 25(1), p. 116–122, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.numecd.2014.08.001>. Acesso em: 14 jun. 2021.

SANDOVAL-INSAUSTI, H.; *et al.* **Ultra-processed food consumption is associated with abdominal obesity: A prospective cohort study in older adults.** *Nutrients*, v. 12, n.8, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nu12082368>. Acesso em: 2 de mar. 2021.

SCHNABEL, L.; *et al.* **Association between ultraprocessed food consumption and risk of mortality among middle-aged adults in France.** *JAMA internal medicine*, p. 490–498, 2019. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30742202/>. Acesso em 16 de mai. 2021.

SROUR, B.; *et al.* **Ultra-processed food intake and risk of cardiovascular disease: prospective cohort study (NutriNet-Santé).** BMJ, v. 365, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1136/bmj.l1451>. Acesso em 26 jun. 2021.

SROUR, B.; *et al.* **Ultra-processed Food Consumption and Risk of Type 2 Diabetes Among Participants of the NutriNet-Santé Prospective Cohort.** JAMA Intern Med, v. 180, n.2, p.283-291, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1136/bmj.l1451>. Acesso em 26 jun. 2021.

TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DE ALIMENTOS (TBCA). **Composição de Alimentos.** 2021. Disponível em: [http://www.tbca.net.br/base-dados/composicao\\_alimentos.php](http://www.tbca.net.br/base-dados/composicao_alimentos.php). Acesso em 22 jun. 2021

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP). **Website.** Disponível em: <https://www5.usp.br/>. Acesso em 12 dez. 2021.

WHO. **Noncommunicable Diseases.** Progress Monitor 2020. Geneva: World Health Organization, 2020. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/330805/9789240000490-eng.pdf>. Acesso em 18 de mai. 2021.

WHO. **Non Communicable diseases.** Geneva: World Health Organization, 2021. Disponível em: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/noncommunicable-diseases>. Acesso em 18 de mai. 2021.

10.34033/2526-5830-v6n20-2



## Artigo técnico

# Predição da octanagem de gasolina utilizando técnica rápida e não destrutiva.

*Prediction of gasoline octane using fast and non-destructive technique*

Pâmela Coelho Tambani<sup>a\*</sup>, Renata Moreira<sup>a</sup>, Danilo Eiji Hirayama<sup>a</sup>, Rafael Augusto Camargo<sup>a</sup>, Marcelo Aparecido Mendonça<sup>a</sup>, Karina Meschini Batista G. Porto<sup>a</sup>, Jorge Luís Dias dos Santos<sup>b</sup>

## Resumo

O número de octanas corresponde a propriedade antidetonante da gasolina automotiva. A determinação dos parâmetros RON (número de octanas pesquisa) e MON (número de octanas motor) da gasolina é realizada utilizando o método de teste padrão do motor CFR (*Cooperative Fuels Research*) especificado pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Por ser um método de alta complexidade e elevados custos de operação do motor, metodologias alternativas utilizando a espectroscopia no infravermelho médio associada a análise multivariada, poderiam servir tanto para predição, em linha, dos parâmetros de octanagem, como para colaborar na etapa de ajustes funcionais do motor CFR. Este trabalho tem como objetivo apresentar a correlação entre os métodos de análise disponíveis no Laboratório de Bioenergia e Eficiência Energética (LBE), do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), utilizando o motor CFR (método normalizado) e o analisador portátil de medição por infravermelho médio, Petrospec GS1000 Plus VOC (método alternativo). Embora, estatisticamente, os resultados obtidos pelas duas metodologias não tenham apresentado diferenças significativas, foram observadas para algumas amostras diferenças superiores a reprodutibilidade dos métodos de referência. Os resultados evidenciam que é possível utilizar a metodologia alternativa para processos de triagem e que ainda são necessárias otimizações dos modelos para elevar a precisão das predições.

<sup>a</sup> Laboratório de Bioenergia e Eficiência Energética, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

<sup>b</sup> Laboratório de Química e Manufaturados, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., Franca-SP, Brasil.

\* E-mail: ptambani@ipt.br

Palavras-chave: octanagem; gasolina; motor CFR; infravermelho médio; análise multivariada.

*Keywords: octane; gasoline; CFR engine; medium infrared; multivariate analysis.*

## Abstract

*The octane number corresponds to the antiknock property of gasoline. The determination of the RON (research octane number) and MON (motor octane number) parameters of gasoline is performed using the standard CFR (Cooperative Fuels Research) engine test method specified by the American Society for Testing and Materials (ASTM). As a method of high complexity and high engine operating costs, alternative methodologies using mid-infrared spectroscopy associated with multivariate analysis could serve both for online prediction of octane parameters, as well as for collaborating in the functional adjustments parameters of the CFR engine. This work aims to present the correlation between the analysis methods available at the Laboratory of Bioenergy and Energy Efficiency (LBE), of the Institute for Technological Research (IPT), using the CFR engine (reference method) and the portable infrared measurement analyzer medium, Petrospec GS1000 Plus VOC (alternative method). Although, statistically, the results obtained by the two methodologies did not show significant differences, differences were observed for some samples that were higher than the reproducibility of the reference methods. The results show that it is possible to use the alternative methodology for screening processes and that model optimizations are still needed to increase the accuracy of predictions.*

## 1 Introdução

A octanagem ou número de octanas é um importante parâmetro de qualidade da gasolina e está relacionada ao desempenho e eficiência do motor (SAYIN, 2012). É um parâmetro empírico que mede a capacidade de resistência do combustível à detonação em motores de combustão interna (SILVA *et al.*, 2019). Quanto maior a octanagem da gasolina, melhor será a resistência à explosão do motor e maior será a capacidade de compressão na câmara de combustão, a altas temperaturas, sem que ocorra a detonação (SHUTAO *et al.*, 2020).

Dois valores de octanagem são utilizados para descrever a resistência de detonação dos combustíveis: *Research Octane Number (RON)* e *Motor Octane Number (MON)*, em português, número de octanas pesquisa e número de octanas motor, respectivamente. O valor de RON é medido em rotação mais lenta (600 rpm) e temperaturas iniciais mais baixas, enquanto MON enfatiza a ignição de combustível em temperaturas mais altas e maior rotação (900 rpm) (WESTBROOK *et al.*, 2018). A média aritmética de RON e MON indica a tendência do combustível a suportar a pré-ignição na câmara de combustão, conhecido como Antiknock Index (AKI), em português, índice antidetonante (IAD). A pré-ignição é indesejada porque reduz a eficiência do motor, podendo danificá-lo (STIKKERS, 2002).

A octanagem é determinada por ensaios padronizados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) utilizando motores monocilíndricos CFR (*Cooperative Fuel Research*) (SANTOS, 2018). Sob condições rigorosas de teste no motor CFR, o número de octanas da gasolina compara seu comportamento de detonação com um padrão de referência primário, do inglês PRF (*Primary Reference Fuel*). Basicamente, o PRF é uma mistura binária de n-heptano e iso-octano preparada de acordo com o número de octanas esperado da amostra de gasolina que será testada (KIM *et al.*, 2019).

O Laboratório de Bioenergia e Eficiência Energética (LBE), do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), é um dos poucos laboratórios brasileiros com infraestrutura que possibilita a determinação de RON, MON e IAD, de acordo com as normas de referência ASTM D2699: *Standard Test Method for Research Octane Number of spark-ignition engine fuel* e ASTM D2700: *Standard Test Method for Motor Octane Number of spark-ignition engine fuel*, possibilitando atender as especificações da Resolução da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para gasolina.

Devido à alta complexidade e elevado custo operacional do motor CFR (MENDES *et al.*, 2012), o LBE também dispõe de um analisador portátil que permite a predição da octanagem da gasolina por espectroscopia no infravermelho médio, de forma rápida, não destrutiva e de baixo custo operacional, podendo auxiliar nos ajustes dos parâmetros de funcionalidade do motor CFR. O método consiste em correlacionar os espectros da amostra teste com um banco de dados de amostras analisadas em motor CFR, associado a um modelo matemático (BRANDÃO, 2017).

Métodos espectroscópicos utilizando infravermelho médio costumam ser utilizados para prever as propriedades de combustíveis. Andrade *et al.* (1997) estudaram a espectroscopia no infravermelho médio combinada à análise de regressão parcial de mínimos quadrados (PLS) demonstrando que modelos úteis podem ser obtidos e usados para prever os índices RON e MON das naftas de plataforma e, assim, controlar o fluxo do processo de reforma catalítica. Kalligeros *et al.* (2003) avaliaram a qualidade da gasolina adulterada com chumbo e gasolina sem chumbo, utilizando o analisador portátil de medição por infravermelho médio. Com o objetivo de simplificar o processo de avaliação da qualidade analítica da gasolina, bem como redução dos custos, Mendes *et al.* (2012), utilizando um analisador portátil de medição por infravermelho médio, compararam os resultados obtidos por esta técnica analítica em conjunto com as curvas de destilação e calibração multivariada PLS para determinação dos parâmetros MON e RON da gasolina.

O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial da espectroscopia no infravermelho na predição dos parâmetros RON, MON e IAD de gasolina.

## 2 Procedimento metodológico

### 2.1 Amostras

Foram analisadas 108 amostras, sendo: 2 gasolinas formuladas que consistem em uma mistura química com características iguais à refinada, 4 gasolinas com aditivo e 102 gasolinas comuns (gasolina C). As amostras foram armazenadas em frascos âmbar de vidro e acondicionadas em temperatura de 2°C a 10°C para análise em motor CFR. Para a obtenção do espectro no infravermelho foi separada uma alíquota de aproximadamente 100 mL de cada uma das amostras e acondicionada em temperatura de 15°C a 38°C.

### 2.2 Analisador portátil de infravermelho médio

As determinações de RON, MON e IAD das gasolinas foram realizadas utilizando o analisador portátil Petrospec GS1000 Plus VOC, **Figura 1**. O espectro infravermelho de cada amostra de gasolina foi comparado a espectros de referência. Para a elaboração do modelo de predição foram utilizadas aproximadamente 320 amostras de gasolina ( $R^2 = 0,9870$  para RON e  $R^2 = 0,9832$  para MON).

Antes da análise, foi realizado o pré-aquecimento (warm-up) e estabilização térmica do sistema óptico do equipamento por 30 minutos. A vazão do equipamento foi ajustada para 3,5 mL com tempo de sucção de 50 s. Aproximadamente 20 mL de amostra de gasolina foram homogeneizados e inseridos no frasco de amostra do equipamento para pressurização do sistema seguido do bombeamento e purga do combustível para preenchimento da célula. Os valores de RON, MON e IAD foram obtidos após, aproximadamente, 3 minutos de análise.

**Figura 1 – Analisador portátil Petrospec GS1000 Plus VOC.**



Fonte: elaborada pelos autores

### 2.3 Motor CFR

Para a determinação de MON e RON pelas metodologias de referência (ASTM D2699 e ASTM D2700), foi utilizado o motor CFR F-2, da CFR Engines Inc., **Figura 2**.

**Figura 2** – Motor CFR F-2, CFR Engines Inc.



Fonte: elaborada pelos autores

Antes de iniciar a operação do motor foi realizada a lubrificação do sistema, utilizando óleo lubrificante aquecido SAE 30 com viscosidade entre  $9,3 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  (cSt) e  $12,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  (cSt) a  $100^\circ\text{C}$  ( $212^\circ\text{F}$ ) e índice de viscosidade superior a 85. Foram ajustados os parâmetros de operação do motor conforme as especificações apresentadas na **Tabela 1**.

**Tabela 1 – Parâmetros de ajuste para início da operação do motor CRF F-2 para as metodologias RON e MON.**

Parâmetro	RON	MON
Rotação do motor	(600 ± 6) rpm	(900 ± 9) rpm
Ângulo da centelha	13°	-
Dimensão do Venturi	9/16 in (14,3 mm)	19,32 in (15,1 mm)
Gargulante (glicleur) recomendado	86	68
Temperatura do ar de entrada	-	(38 ± 2,8) °C
Temperatura de entrada da mistura	-	(149 ± 1) °C
Temperatura da mistura	(300 ± 2) °F	-
Ponto de ignição	13° APMS	26° APMS <sup>a</sup>
Pressão do óleo	25 psi a 30 psi	
Temperatura do óleo	(135° ± 15) °F	
Temperatura do líquido refrigerante	(212° ± 3) °F	
Temperatura do ar de admissão	(100° ± 5) °F	

a. Leitura do contador digital de 264 ou leitura do relógio comparador de 0.825 in.

**Fonte:** elaborada pelos autores e adaptada de ASTM D2699-19<sup>E1</sup> e ASTM D2700-19<sup>E1</sup> da *American Society for Testing and Materials*.

A estabilização do motor foi realizada utilizando gasolina comercial por um período de aquecimento de 1 hora. Antes de iniciar a análise das amostras, foi necessário realizar o enquadramento do motor utilizando misturas de combustível padrão de tolueno, preparadas de acordo com as normas ASTM D2699 e ASTM D2700 como evidenciado nas **Tabelas 2 e 3**.

**Tabela 2 – Misturas de combustível padrão de tolueno para enquadramento do motor (RON).**

Mistura combustível padrão de tolueno	Composição da mistura de combustível padrão de tolueno (% volume)			Faixa de uso para amostra de combustível
	RON	Tolueno	Iso-octano	n-Heptano
85,2 ± 0,3	66	0	34	80,2 – 87,4
89,3 ± 0,3	70	0	30	87,1 – 91,5
93,4 ± 0,3	74	0	26	91,2 – 95,3
96,9 ± 0,3	74	5	21	95,0 – 98,5
99,8 ± 0,3	74	10	16	98,2 – 100,0
103,3 ± 0,9	74	15	11	100,0 – 105,7

**Fonte:** adaptado de ASTM D2699-19<sup>E1</sup> da *American Society for Testing and Materials*, tabelas 2 e 3 dos itens 12.3 e 12.4 respectivamente (2021, tradução elaborada pelos autores)

Tabela 3 – Misturas de combustível padrão de tolueno para enquadramento do motor (MON).

Mistura combustível padrão de tolueno	Composição da mistura de combustível padrão de tolueno (% volume)			Faixa de uso para amostra de combustível
	MON	Tolueno	Iso-octano	n-Heptano
78,2 ± 0,3	70	0	30	76,4 – 79,9
81,5 ± 0,3	74	0	26	79,6 – 83,5
85,2 ± 0,3	74	5	21	83,2 – 87,1
88,7 ± 0,3	74	10	16	86,8 – 90,8
92,6 ± 0,3	74	15	11	90,5 – 94,7

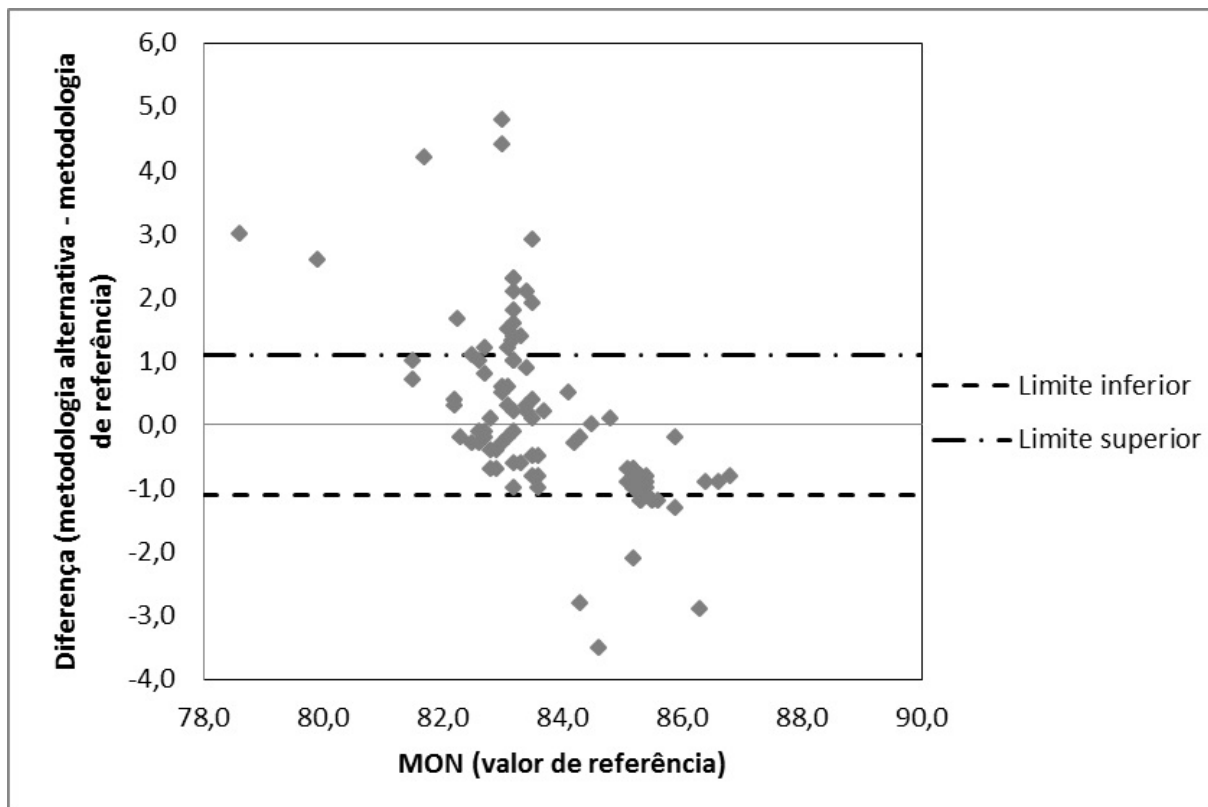
Fonte: adaptado de ASTM D2700–19<sup>E1</sup> da *American Society for Testing and Materials*, tabela 4 do item 12.3 (2021, tradução elaborada pelos autores)

Após o enquadramento do motor foi realizada a leitura da amostra e dos padrões de referência primária (mistura de iso-octano em n-heptano). O número de octanas da amostra de gasolina, por definição, é igual à porcentagem de iso-octano do padrão de referência primária.

### 3 Resultados e discussões

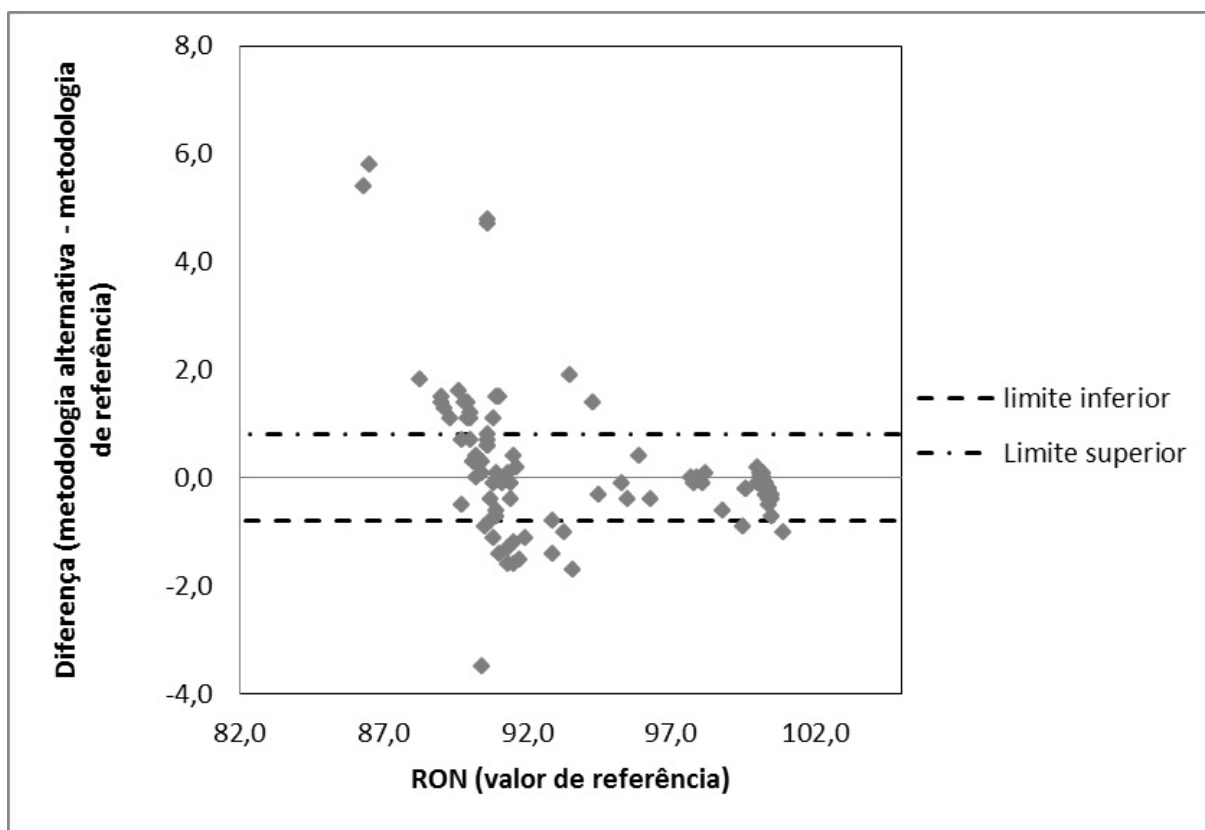
Os valores de RON, MON e IAD das 108 amostras de gasolina obtidas pelos dois métodos estudados (metodologia de referência – CFR-F2 e metodologia alternativa – MID) estão apresentados na **Tabela 4** do Anexo A. Os resultados apresentados são referentes a uma única determinação de cada amostra de gasolina para ambos os métodos. Para a comparação das metodologias, foi utilizado o teste t a um nível de confiança de 95%, utilizando o procedimento de blocagem. Nas **Figuras 3 e 4** são apresentadas as diferenças entre os resultados obtidos pelas metodologias de referência e alternativa para RON e MON, respectivamente.

Figura 3 – Diferença entre os resultados obtidos pelas metodologias de referência e alternativa para determinação de RON em gasolinas. Limites inferior e superior estabelecidos em função da reprodutibilidade do método de referência ASTM D2699.



Fonte: elaborada pelos autores

Figura 4 – Diferença entre os resultados obtidos pelas metodologias de referência e alternativa para determinação de MON em gasolinas. Limites inferior e superior estabelecidos em função da reprodutibilidade do método de referência ASTM D2700.



Fonte: elaborada pelos autores

Os valores de  $t$  calculados para MON e RON ( $t_{\text{calculado para MON}} = 0,001$  e  $t_{\text{calculado RON}} = 0,01$ ) foram muito inferiores ao  $t$  crítico ( $t_{107, 95\%} = 1,98$ ), evidenciando que não há diferença significativa entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos. Embora estatisticamente não haja diferença significativa entre os resultados obtidos por ambas as metodologias, algumas amostras apresentaram diferenças superiores aos limites considerando a reprodutibilidade especificada pelos métodos de referência para os parâmetros MON (reprodutividade: 1,1) e RON (reprodutividade: 0,8).

Essas discrepâncias podem estar relacionadas com as variações nas matrizes, pois elas exercem forte influência na modelagem que envolve os espectros na região do infravermelho para determinação de suas propriedades (CÔCCO *et al.*, 2005). Sendo assim, é sempre importante avaliar se o modelo matemático utilizado na predição abrange informações espectrais suficientes de amostras desconhecidas (SHUTAO *et al.*, 2020).

Outra forma de avaliar a predição do modelo é utilizando o RER (razão de intervalo de erro). O RER corresponde à razão entre a faixa de resultados obtidos (metodologia de referência) pela variação do erro de predição RMSE (Root Mean Standard Error). Segundo WILLIAMS, P.C. *et al.*, 1996 apud VELVARSKÁ, *et al.*, 2020, valores de RER superiores a 10 indicam que o modelo pode ser utilizado em operações de triagem. Com base nessas informações, os modelos obtidos para RON (RER=11) e IAD (RER=11) podem ser utilizados em operações de triagem. Já a predição do MON (RER = 6) ainda precisa ser melhorada. Mesmo com a necessidade de ajuste dos modelos as predições já permitem a estimativa da octanagem visando otimizar a etapa de enquadramento do motor, reduzindo tempo e custo da análise realizada pelos métodos de referência.

## 5 Conclusões

Os resultados demonstraram que é possível prever a octanagem de gasolina utilizando a espectroscopia no infravermelho. Para as características RON e IAD os modelos testados apresentaram precisões adequadas para processos de triagem e o modelo aplicado para quantificação de MON ainda precisa ser melhorado. A predição de MON e RON pela metodologia alternativa também auxilia na execução da octanagem pelos métodos de referência, pois indica a faixa na qual o motor deve ser enquadrado, otimizando tempo e custo do ensaio.

## 6 Referências

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D2699-19<sup>E1</sup>**: For Research Octane Number of spark-ignition engine fuel. 2019. doi: 10.1520/D2699-19E01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D2700-19<sup>E1</sup>**: For Motor Octane Number of spark-ignition engine fuel. 2019. doi: 10.1520/D2700-19E01.

ANDRADE, J.M. *et al.* Prediction of clean octane numbers of catalytic reformed naphthas using FT-m.i.r. and PLS. **Fuel**, v. 76, no. 11, p. 1035-1042, 1997. ISSN 0016-2361. doi: <[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00095-1)>.

BRANDÃO, L.F.P. **Estudo do 1-Butanol e 2-Metil-1-propanol em misturas com a gasolina e o diesel: uma análise sob a perspectiva da especificação brasileira**. 2017. 156 f. Tese (Doutorado) – Universidade de Brasília, Brasília, 2017. Disponível também via World Wide Web <[https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/31599/1/2017\\_LuizFilipePaivaBrand%C3%A3o.pdf](https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/31599/1/2017_LuizFilipePaivaBrand%C3%A3o.pdf)>. Acesso em 05 de abril de 2021.

CÔCCO, L.C.; YAMAMOTO, C.I.; MEIEN, O.F. Study of correlations for physicochemical properties of Brazilian gasoline. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 76, ed. 1, p. 55-63, 2005. ISSN 0169-7439. doi: <<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.09.004>>.

KALLIGEROS, S, *et al.* Fuel adulteration issues in Greece. **Energy**, v. 28, p. 15-26, 2003. ISSN 0360-5442. doi: <[https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(02\)00091-9](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(02)00091-9)>.

KIM, D.; WESTBROOK, C.K.; VIOLI, A. Two-stage ignition behavior and octane sensitivity of toluene reference fuels as gasoline surrogate. **Combustion and Flame**, v. 210, p. 100-113, 2019. ISSN 0010-2180. doi: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.08.019>>.

MENDES, G.; ALEME, H.G.; BARBEIRA, J.S. Determination of octane numbers in gasoline by distillation curves and partial least squares regression. **Fuel**, v. 97, p. 131-136, 2012. ISSN 0016-2361. doi: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.058>>.

SANTOS, D. **Uma contribuição para a avaliação do número de octano de misturas de hidrocarbonetos**. 2018. 184 p. Tese (Doutorado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Curitiba. 2018. Disponível também via World Wide Web <[https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3819/1/CT\\_PPGEM\\_D\\_Santos%2C%20Dinarte\\_2018.pdf](https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3819/1/CT_PPGEM_D_Santos%2C%20Dinarte_2018.pdf)>. Acesso em 05 de abril de 2021.

SAYIN, C. The impact of varying spark timing at different octane numbers on the performance and emission characteristics in a gasoline engine. **Fuel**, v. 97, p. 856-861, 2012. ISSN 0016-2361. doi: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.013>>.

SHUTAO, W.; SHIYU, L.; JINGKUN, Z.; XIANGE, C.; ZHIFANG, W.; DEMING, K. Feasibility study on prediction of gasoline octane number using NIR spectroscopy combined with manifold learning and neural network. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 228, 117836, 2020. ISSN 1386-1425. doi: <<https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117836>>.

SILVA, N.C. *et al.* NIR-based octane rating simulator for use in gasoline compounding processes. **Fuel**, v. 243, p. 381-389, 2019. ISSN 0016-2361. doi: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.145>>.

STIKKERS, D.E. Octane and the environment. **Science of The Total Environment**, v. 299. ed. 1-3, p. 37-56, 2002. ISSN 0048-9697. doi: <[https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00271-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00271-1)>.

WESTBROOK, C.K.; SJÖBERG, M.; CERNANSKY, N.P. A new chemical kinetic method of determining RON and MON values for single component and multicomponent mixtures of engine fuels. **Combustion and Flame**, v. 195, p. 50-62, 2018. ISSN 0010-2180. doi: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.03.038>>.

WILLIAMS, P.C.; SOBERING, D.C. How Do We Do It: A Brief Summary of the Methods We Use in Developing near Infrared Calibrations. A.M.C. Davies, P.C. Williams (Eds.), **Near infrared spectroscopy: the future waves**, NIR Publications, Chichester, p. 185-188, 1996 apud VELVARSKÁ, R.; VRÁBLÍK, A.; HIDALGO-HERRADOR, J.M.; CERNÝM, R. Near-infrared spectroscopy to determine cold-flow improver concentrations in diesel fuel. *Infrared Physics & Technology*, v. 110, 103445, 2020. ISSN 1350-4495. doi: <<https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103445>>.

## ANEXO A

**Tabela 4** - Dados referentes à análise de amostras de gasolina pelas metodologias alternativa (GS1000) e de referência (motor CFR).

Sequência	Tipo de amostra	GS1000			Motor CFR		
		MON	RON	IAD	MON	RON	IAD
1	Gasolina formulada	81,5	95,7	88,6	84,3	94,3	89,3
2	Gasolina formulada	81,1	95,4	88,3	84,6	93,5	89,1
3	Gasolina (c/aditivo)	86,0	99,9	93,0	86,8	100,9	93,9
4	Gasolina (c/aditivo)	85,7	99,8	92,8	86,6	100,5	93,6
5	Gasolina (c/aditivo)	85,5	99,9	92,7	86,4	100,4	93,4
6	Gasolina (c/ aditivo)	84,2	99,4	91,8	85,2	99,6	92,4
7	Gasolina C	83,9	91,3	87,6	83,7	90,6	87,2
8	Gasolina C	83,9	91,2	87,6	83,5	90,6	87,1
9	Gasolina C	82,2	97,7	90,0	83,2	97,7	90,5
10	Gasolina C	83,6	91,0	87,3	83,4	91,4	87,4
11	Gasolina C	83,6	91,0	87,3	83,5	90,9	87,2
12	Gasolina C	83,0	98,0	90,5	83,5	98,1	90,8
13	Gasolina C	83,1	98,3	90,7	83,6	98,2	90,9
14	Gasolina C	84,6	99,4	92,0	85,9	99,6	92,8
15	Gasolina C	82,5	90,4	86,5	82,9	89,7	86,3
16	Gasolina C	84,2	-	-	83,2	-	-
17	Gasolina C	84,3	91,2	87,8	83,1	89,6	86,4
18	Gasolina C	82,7	90,4	86,6	83,0	89,0	86,0
19	Gasolina C	82,5	90,5	86,5	82,7	89,0	85,9
20	Gasolina C	82,8	90,4	86,6	83,6	89,3	86,5
21	Gasolina C	82,6	90,7	86,7	83,2	90,4	86,8
22	Gasolina C	82,6	90,4	86,5	82,2	90,1	86,2
23	Gasolina C	82,5	90,4	86,5	82,6	90,1	86,4
24	Gasolina C	82,7	90,2	86,5	83,3	90,2	86,8
25	Gasolina C	82,3	90,5	86,4	82,6	90,4	86,5
26	Gasolina C	85,7	96,3	91,0	85,9	95,9	90,9
27	Gasolina C	82,6	90,6	86,6	82,7	90,2	86,5
28	Gasolina C	82,4	90,7	86,6	82,8	90,8	86,8
29	Gasolina C	82,5	90,7	86,6	82,2	90,0	86,1
30	Gasolina C	82,6	90,5	86,6	83,6	90,2	86,9
31	Gasolina C	83,4	92,5	88,0	83,2	91,0	87,1
32	Gasolina C	83,5	92,4	88,0	83,0	90,9	87,0
33	Gasolina C	82,7	91,5	87,1	83,5	92,9	88,2
34	Gasolina C	83,7	91,3	87,5	83,4	91,4	87,4
35	Gasolina C	82,5	95,2	88,9	81,5	95,3	88,4

Sequência	Tipo de amostra	GS1000			Motor CFR		
		MON	RON	IAD	MON	RON	IAD
36	Gasolina C	82,2	95,1	88,7	81,5	95,5	88,5
37	Gasolina C	83,6	90,4	87,0	82,5	89,1	85,8
38	Gasolina C	84,2	100,2	92,2	85,3	100,2	92,8
39	Gasolina C	84,4	100,2	92,3	85,1	100,2	92,7
40	Gasolina C	84,1	100,2	92,2	85,3	100,0	92,7
41	Gasolina C	84,5	100,3	92,4	85,4	100,2	92,8
42	Gasolina C	84,5	100,1	92,3	85,3	100,3	92,8
43	Gasolina C	84,2	100,2	92,2	85,2	100,2	92,7
44	Gasolina C	84,3	100,2	92,3	85,4	100,1	92,8
45	Gasolina C	84,3	100,1	92,2	85,4	100,1	92,8
46	Gasolina C	84,5	100,2	92,4	85,3	100,3	92,8
47	Gasolina C	84,4	99,9	92,2	85,2	100,0	92,6
48	Gasolina C	84,2	100,1	92,2	85,1	100,4	92,8
49	Gasolina C	84,3	100,2	92,3	85,3	100,3	92,8
50	Gasolina C	84,4	100,0	92,2	85,3	100,4	92,9
51	Gasolina C	84,3	100,2	92,3	85,2	100,4	92,8
52	Gasolina C	84,3	100,0	92,2	85,5	100,3	92,9
53	Gasolina C	84,5	100,2	92,4	85,2	100,4	92,8
54	Gasolina C	84,2	100,1	92,2	85,2	100,3	92,8
55	Gasolina C	84,3	100,2	92,3	85,4	100,4	92,9
56	Gasolina C	84,3	100,2	92,3	85,2	100,4	92,8
57	Gasolina C	84,1	100,2	92,2	85,3	100,4	92,9
58	Gasolina C	84,4	100,1	92,3	85,3	100,5	92,9
59	Gasolina C	84,3	100,2	92,3	85,3	100,4	92,9
60	Gasolina C	84,3	100,2	92,3	85,4	100,4	92,9
61	Gasolina C	84,4	100,1	92,3	85,3	100,3	92,8
62	Gasolina C	84,4	100,2	92,3	85,6	100,4	93,0
63	Gasolina C	84,3	100,0	92,2	85,3	100,3	92,8
64	Gasolina C	84,6	100,2	92,4	85,4	100,4	92,9
65	Gasolina C	84,5	100,2	92,4	85,2	100,4	92,8
66	Gasolina C	84,4	100,1	92,3	85,4	100,4	92,9
67	Gasolina C	84,2	100,2	92,2	85,3	100,5	92,9
68	Gasolina C	82,2	90,8	86,5	82,5	91,9	87,2
69	Gasolina C	83,1	91,8	87,5	83,2	91,6	87,4
70	Gasolina C	84,1	97,9	91,0	84,3	97,9	91,1
71	Gasolina C	83,9	97,7	90,8	84,2	97,8	91,0
72	Gasolina C	82,2	89,6	85,9	82,9	91,0	87,0
73	Gasolina C	82,9	91,4	87,2	83,1	91,3	87,2
74	Gasolina C	82,9	91,4	87,2	82,8	90,6	86,7

Sequência	Tipo de amostra	GS1000			Motor CFR		
		MON	RON	IAD	MON	RON	IAD
75	Gasolina C	83,4	98,6	91,0	86,3	99,5	92,9
76	Gasolina C	83,1	98,2	90,7	85,2	98,8	92,0
77	Gasolina C	82,1	91,9	87,0	82,3	91,5	86,9
78	Gasolina C	82,1	94,2	88,2	82,8	94,5	88,7
79	Gasolina C	81,6	91,7	86,7	78,6	86,3	82,5
80	Gasolina C	82,5	92,3	87,4	79,9	86,5	83,2
81	Gasolina C	86,4	90,3	88,4	83,5	91,5	87,5
82	Gasolina C	84,5	92,1	88,3	84,5	92,9	88,7
83	Gasolina C	84,9	92,3	88,6	84,8	93,3	89,1
84	Gasolina C	-	91,9	-	-	93,6	-
85	Gasolina C	83,5	89,7	86,6	82,7	90,8	86,8
86	Gasolina C	83,6	90,0	86,8	83,0	91,3	87,2
87	Gasolina C	83,4	89,9	86,7	83,1	91,5	87,3
88	Gasolina C	83,7	90,2	87,0	83,1	91,7	87,4
89	Gasolina C	83,9	86,9	85,4	82,7	90,4	86,6
90	Gasolina C	83,6	89,6	86,6	82,6	90,5	86,6
91	Gasolina C	84,3	90,3	87,3	83,4	90,9	87,2
92	Gasolina C	84,8	91,9	88,4	83,2	90,8	87,0
93	Gasolina C	84,2	90,3	87,3	83,2	90,7	87,0
94	Gasolina C	84,7	90,2	87,5	83,3	90,9	87,1
95	Gasolina C	84,6	89,9	87,3	83,1	90,7	86,9
96	Gasolina C	83,9	89,2	86,6	82,3	89,7	86,0
97	Gasolina C	84,6	95,9	90,3	84,1	96,3	90,2
98	Gasolina C	85,9	90,1	88,0	81,7	88,3	85,0
99	Gasolina C	84,5	89,7	87,1	83,2	91,3	87,2
100	Gasolina C	84,6	91,0	87,8	83,2	91,1	87,2
101	Gasolina C	85,4	91,2	88,3	83,5	90,6	87,1
102	Gasolina C	85,0	91,0	88,0	83,2	89,9	86,6
103	Gasolina C	85,5	91,2	88,4	83,4	90,0	86,7
104	Gasolina C	85,5	91,3	88,4	83,2	89,9	86,6
105	Gasolina C	85,3	91,2	88,3	83,2	89,8	86,5
106	Gasolina C	85,5	91,1	88,3	83,2	90,0	86,6
107	Gasolina C	87,8	95,4	91,6	83,0	90,6	86,8
108	Gasolina C	87,4	95,3	91,4	83,0	90,6	86,8

Fonte: elaborada pelos autores

10.34033/2526-5830-v6n20-3



## Artigo técnico

## A dosagem de material carbonático em relação ao metacaulim em cimento CP II-Z.

*The dosage of carbonate material in relation to metakaolin in cement CP II-Z*

Sérgio Soares de Lima<sup>ac\*</sup>, Valdecir Angelo Quarcioni<sup>bc</sup>

## Resumo

Nos últimos anos, pesquisas buscam aumentar o uso de adições minerais no cimento Portland para se reduzir a quantidade de clínquer e possibilitar a redução de emissões atmosféricas que são originárias da sua produção. Nesse contexto, este artigo apresenta os dados provenientes de uma pesquisa de dissertação de mestrado que avaliou cimentos especiais CP II-Z dosados com diferentes teores majoritários de material carbonático em relação ao metacaulim e comparou com resultados de resistência mecânica em argamassas. Os resultados indicaram ser possível dosar CP II-Z com proporção majoritária de material carbonático em relação ao metacaulim, pois os resultados de resistência à compressão se mantiveram nos limites citados pela norma vigente.

## Abstract

*In recent years, research has sought to increase the use of mineral additions in Portland cement to reduce the amount of clinker and enable the reduction of atmospheric emissions that originate from its production. In this context, this article presents data from a master's thesis research that evaluated CP II-Z special cements*

<sup>a</sup> Discente do Mestrado Profissional em Habitação: Planejamento e Tecnologia

<sup>b</sup> Docente do Mestrado Profissional em Habitação: Planejamento e Tecnologia

<sup>c</sup> Laboratório de Materiais para Produtos de Construção, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

\* E-mail: sergiolima@ipt.br

Palavras-chave: cimento composto; material carbonático; metacaulim; material cimentício suplementar (MCS).

*Keywords: Composite cement; carbonate material; metakaolin; supplementary cementitious materials (SCM).*

*dosed with different major amounts of carbonate material in relation to metakaolin and compared them with mechanical strength results in mortars. The results indicated that it is possible to dose CP II-Z with a majority proportion of carbonate material in relation to metakaolin, as the results of compressive strength remained within the limits mentioned by the current standard.*

## 1 Introdução

O principal constituinte do cimento Portland é o clínquer. Para a obtenção desse material são utilizadas matérias-primas, tais como calcário, argila e minério de ferro que são queimadas à 1450 °C, o que utiliza um consumo de combustível considerável e provoca a emissão de gás carbônico proporcional. Logo, a diminuição do fator clínquer no cimento, pela utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS) apresenta vantagens econômicas e ecológicas (SNELLINGS; MERTENS; ELSEEN, 2012).

No caso do cimento pozolânico (CP IV) ou do cimento composto com pozolana (CP II-Z), ambos possuem pozolana em sua constituição. No entanto, na produção desses cimentos, observa-se que, embora o CP IV utilize maiores teores de pozolana, a produção desse cimento em 2014 foi de 15 %, enquanto que para cimentos compostos CP II (CP II-Z, CP II-F, CP II-E) foi de 63 % (VISED0; PECCHIO, 2019). Esse fato pode estar ligado a distribuição de matérias primas pelo Brasil e características de cada cimento considerando a sua aplicação.

Atualmente, a indústria busca a produção de um cimento sustentável com relação à emissão de gases de efeitos estufa, ou seja, um cimento mais ecológico. Cimentos com adição de material pozolânico respondem a essa solicitação, pois atuam na redução de emissão de CO<sub>2</sub>. No entanto, para a ativação desses materiais são utilizados combustíveis fósseis para calcinação com temperatura entre 400 °C e 600 °C, provocando a emissão de CO<sub>2</sub> (VISED0; PECCHIO, 2019).

Dessa forma, aumentando-se o teor de material carbonático no CP II-Z, resulta em um produto com maior sustentabilidade, pois o material carbonático é dosado diretamente no moinho de cimento e possui sinergia com o metacaulim. Essa sinergia foi apresentada nas pesquisas de Antoni *et al.* (2012) ao estudar metacaulim e Scrivener *et al.* (2018) estudando metacaulim em argila calcinada associado a material carbonático que obtiveram melhores resultados de resistência mecânica até 28 dias, para uma proporção de 2 : 1 (material carbonático : metacaulim, em massa) em uma substituição equivalente ao CP IV, ou seja, com uma substituição no cimento na ordem de 45 %.

Este artigo apresenta os dados de cimentos especiais que foram dosados em laboratório, com diferentes teores de material carbonático em relação ao metacaulim para quatro cimentos do tipo CP II-Z para avaliar a resistência à compressão citados na norma NBR 16697 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018).

## 2 Procedimento metodológico

Para a dosagem dos quatro cimentos em laboratório, os materiais foram adquiridos no comércio de São Paulo em 2019, sendo um CP II-F, metacaulim e carbonato de cálcio micronizado (LIMA, 2021).

As caracterizações dos materiais foram realizadas conforme as normas (LIMA, 2021):

- Análise química do cimento CP II-F: conforme métodos indicados pela norma NBR 16697 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018);
- Análise química do material carbonático: conforme métodos da norma NBR 6473 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003);
- Análise química do metacaulim: conforme diretrizes gerais da norma NBR 14656 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003) e determinação de atividade pozolânica conforme a norma NBR 15895 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010);
- Análise por granulometria à laser conforme diretrizes gerais da norma ISO 13320 (*INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION*, 2020).

A **Tabela 1** apresenta os dados de caracterização dos materiais utilizados no estudo.

Tabela 1 – Caracterização dos materiais.

Determinações	CP II-F	Material carbonático	Metacaulim
Perda ao fogo (PF), em %	4,69	41,4	2,98
Anidrido silícico (SiO <sub>2</sub> ), em %	18,5	-	63,0
Resíduo Insolúvel (SiO <sub>2</sub> +RI), em %	1,43	5,51	-
Óxidos de ferro e alumínio (R2O <sub>3</sub> ), em %	-	0,40	-
Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), em %	4,03	-	26,2
Óxido férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), em %	4,18	-	2,92
Óxido de cálcio (CaO), em %	58,6	45,5	0,15
Óxido de magnésio (MgO), em %	6,39	7,87	0,17
Anidrido sulfúrico (SO <sub>3</sub> ), em %	2,47	-	-
Óxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ), em %	0,50	-	1,96
Óxido de sódio (Na <sub>2</sub> O), em %	0,07	-	-
Óxido de potássio (K <sub>2</sub> O), em %	0,17	-	2,45
Cal livre (em CaO), em %	1,33	-	-
Anidrido carbônico (CO <sub>2</sub> ), em %	3,06	42,0	-
Atividade pozolânica, em mg Ca(OH) <sub>2</sub> /g de material	-	-	997
Granulometria à laser D(10), em (µm)	6,56	1,97	3,53
Granulometria à laser D(50), em (µm)	20,1	7,84	18,7
Granulometria à laser D(90), em (µm)	51,2	28,3	62,5

Fonte: adaptado pelos autores com dados de Lima (2021).

A **Tabela 2** apresenta as dosagens utilizadas para cada cimento e os limites vigentes para o CP II-Z.

**Tabela 2 – Dosagens dos cimentos especiais CP II-Z em laboratório**

Tipo de Cimento	Composição, em %				Relações e variação da pozolana	
	Clínquer, resíduo insolúvel e sulfato de cálcio	Material carbonático suplementar	Material carbonático (7 % presente no CP II-F e adição suplementar) (A)	Material pozolânico (B)	Relação A : B	Dosagem de pozolana
CP II-Z Especial 1	80	10	17	4	4 : 1	< 6 %
CP II-Z Especial 2	80	7	14	7	2 : 1	Acima do limite mínimo
CP II-Z Especial 3	79	3	10	11	1 : 1	Teor médio de pozolana
CP II-Z Especial 4	79	-	7	14	1 : 2	Máximo de pozolana
Limites da ABNT NBR 16697 para CP II-Z	71-94	-	0-15	6-14	-	-

**Fonte:** Adaptado pelos autores com dados de Lima (2021) e NBR 16697 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (2018).

A seguir esses cimentos foram ensaiados a resistência à compressão, conforme norma NBR 7215 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2019) para as idades 3, 7, 28, 60, 91 e 120 dias.

### 3 Resultados e discussão

Os resultados de resistência à compressão e os limites vigentes para CP II-Z (Classe 32) dos cimentos estão apresentados na **Tabela 3**.

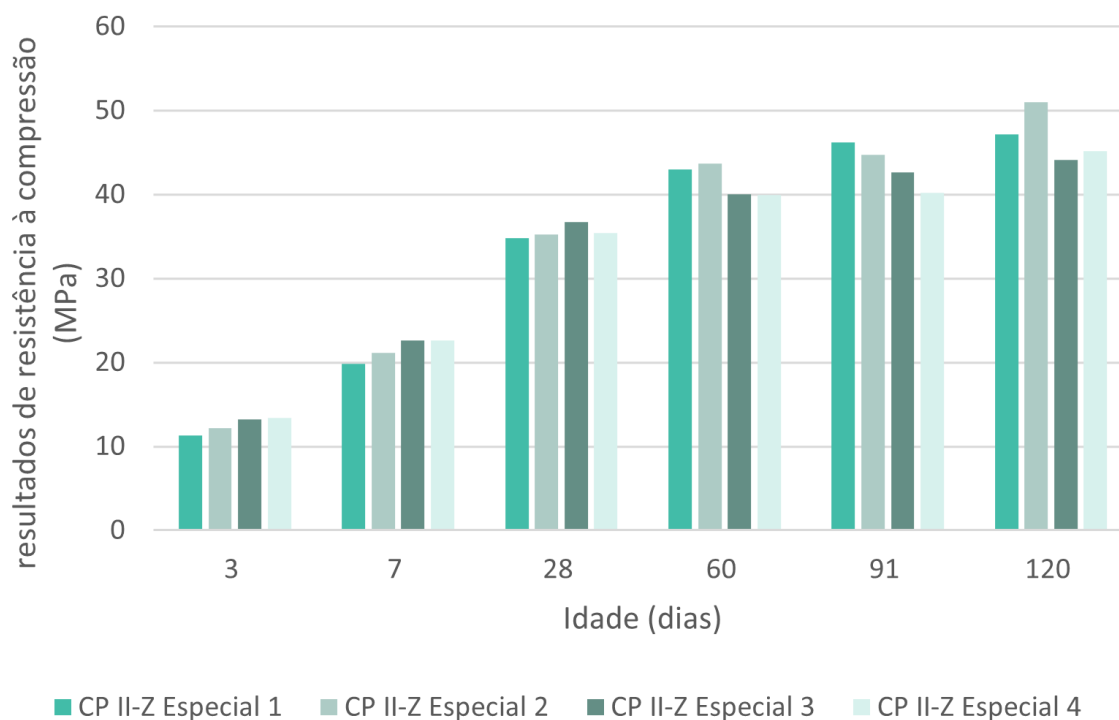
Tabela 3 – Resistência à compressão dos cimentos CP II-Z

Idade (dia)	Resultados de resistência à compressão (MPa) e desvio relativo máximo (DRM) (%)				Limites da ABNT NBR 16697 para CP II-Z Classe 32
	CP II-Z Especial 1	CP II-Z Especial 2	CP II-Z Especial 3	CP II-Z Especial 4	
3	11,3 (3,5)	12,2 (4,9)	13,2 (2,3)	13,4 (2,2)	≥ 10
7	19,8 (4,5)	21,1 (4,7)	22,6 (3,5)	22,6 (1,8)	≥ 20
28	34,8 (1,4)	35,2 (3,4)	36,7 (4,9)	35,4 (5,1)	≥ 32
60	43,0 (4,2)	43,7 (2,1)	40,0 (4,0)	39,9 (3,8)	-
91	46,2 (3,2)	44,7 (4,3)	42,6 (5,6)	40,2 (3,5)	-
120	47,2 (1,9)	51,0 (2,2)	44,1 (3,6)	45,2 (5,8)	-

Fonte: adaptado pelos autores com dados de Lima (2021).

Os resultados de resistência à compressão dos cimentos especiais dosados em laboratório estão apresentados também na **Figura 1**.

Figura 1 – Resistência à compressão dos cimentos CP II-Z

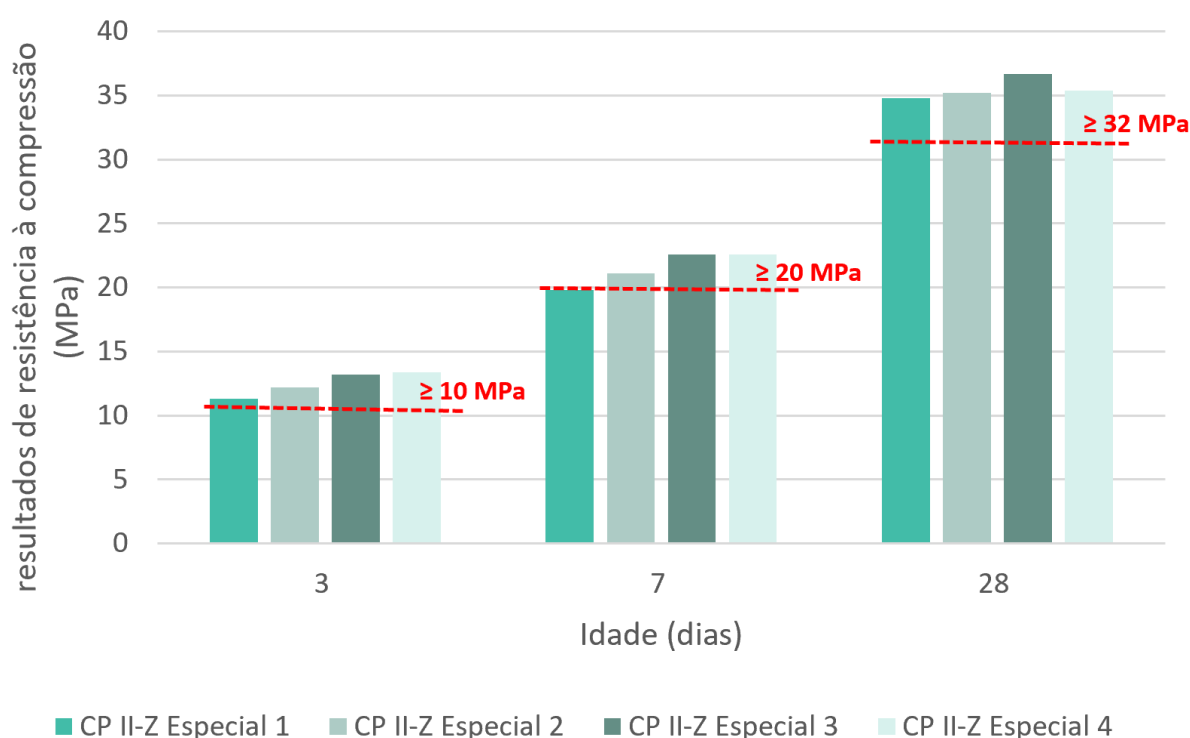


Fonte: elaborado pelos autores com dados de Lima (2021).

Com relação aos resultados de resistência à compressão apresentados na **Tabela 4** e **Figura 1**; dos cimentos com variação de material pozolânico entre 4 e 14 % e material carbonático entre 7 e 17 % pode-se indicar que:

- Na **Figura 2** na qual se apresenta o gráfico com os resultados entre 3 e 28 dias, observa-se que os resultados para os cimentos são próximos, apresentando resistência à compressão de 3 dias entre 11,3 e 13,4 MPa; de 7 dias entre 19,8 e 22,6 MPa; de 28 dias entre 34,8 e 36,7 MPa;

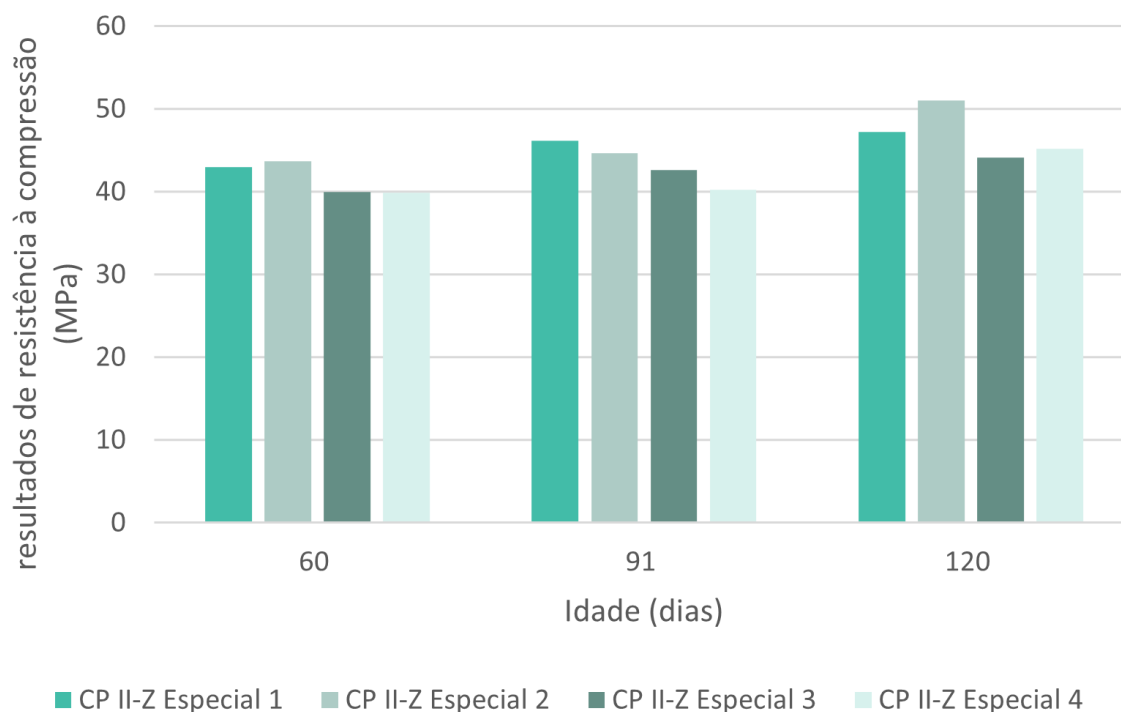
**Figura 2 – Resistência à compressão de 3 a 28 dias dos cimentos CP II-Z e Limites da ABNT NBR 16697 para CP II-Z – Classe 32**



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Lima (2021).

- Esses resultados entre 3 e 28 dias são maiores ou iguais ao citado pela ABNT NBR 16697 para CP II-Z – Classe 32;
- A **Figura 3** apresenta o gráfico com os resultados para as idades entre 60 e 120 dias. Embora não sejam citados limites pela norma, nota-se uma tendência discreta para maiores resultados de resistência à compressão para CP II-Z Especial 1 e CP II-Z Especial 2.

Figura 3 – Resistência à compressão de 60 a 120 dias dos cimentos CP II-Z



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Lima (2021).

Para os cimentos estudados, observaram-se resultados de resistência à compressão próximos. Isso significa que o emprego majoritário de material carbonático no CP II-Z Especial 1 e 2 não provocou prejuízo de resistência à compressão. Embora no CP II-Z Especial 1 com teor 2 % menor em pozolana e maior teor de material carbonático (Tabela 2), o que indica a possibilidade da dosagem dentro dos limites citados pela norma, ou seja, de 6 % para material pozolânico e de 14 % para material carbonático.

Esses resultados, possivelmente, estão relacionados aos efeitos da utilização do metacaulim e sua sinergia com o material carbonático. No caso do metacaulim, por se tratar de um material amorfo e formado de um silicato de alumínio ( $Al_2Si_2O_7$ ), que ao reagir com hidróxido de cálcio, proveniente do clínquer, produz C-(A)-S-H e aluminatos de cálcio hidratados. Já o material carbonático, reage com os aluminatos de cálcio hidratados formando carboaluminatos hidratados, juntamente com os demais produtos de hidratação, provocando o preenchimento de poros e, conseqüentemente, contribuindo na resistência à compressão (ANTONI *et al.*, 2012).

Para uma melhor confirmação desses efeitos, que também foram observados no estudo de Antoni *et al.* (2012) seria necessária a avaliação da microestrutura associada a porosidade pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, que não foi possível no presente estudo, mas que pode ser realizada no futuro.

## 4 Conclusões

Conclui-se que é possível dosar teor majoritário de material carbonático associado a menor teor de metacaulim, ou seja, na proporção de 2 : 1 (material carbonático : metacaulim, em massa) para CP II-Z nas faixas citadas pela norma vigente, ou seja, obtém-se um cimento com maior sustentabilidade. Constatou-se que não houve prejuízo nos resultados de resistência à compressão, considerando limites de dosagens dos materiais e de resistências à compressão apresentados pela norma vigente. Assim, o estudo pode prosseguir no sentido de se verificar o comportamento da mistura frente ao fenômeno da carbonatação, o ganho de resistência com a idade e, de uma maneira mais ampla, os efeitos do meio ambiente na durabilidade da argamassa ou do concreto com a utilização desse cimento.

## 6 Referências

- ANTONI, M., *et al.* substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, [S.l.], v. 42, n. 12, p.1579-1589, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, ABNT, 2019. 12 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14656**: Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios X - Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2001. 6 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6473**: Cal virgem e cal hidratada - Análise química. Rio de Janeiro: ABNT, 2003. 31 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15895**: Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro: ABNT, 2010. 6 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, ABNT, 2018. 12 p.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13320**: Particle size analysis - Laser diffraction methods. Genebra, 2020. 59 p.
- LIMA, S. S. **Influência da mistura de metacaulim com material carbonático em cimento CP II-Z: avaliação a partir de dados de ensaios de laboratório**. 2021. 106p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Habitação: Planejamento e Tecnologia, Área de Concentração: Tecnologia em Construções de Edifícios, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, São Paulo, 2021.

SCRIVENER, Karen; MARTIRENA, Fernando; BISHNOI, Shashank; MAITY, Soumen. Calcined clay limestone cements (LC3). **Cement and Concrete Research**, [S.L.], v. 114, p. 49-56, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>.

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSEN, J.. Supplementary Cementitious Materials. **Reviews In Mineralogy And Geochemistry**, [S.L.], v. 74, n. 1, p. 211-278, 1 jan. 2012. Mineralogical Society of America. <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6>.

VISEDO, Gonzalo; PECCHIO, Marcelo. **ROADMAP tecnológico do cimento**: Potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050. Rio de Janeiro: SNIC, 2019. 64 p. Disponível em: <<http://snic.org.br/noticias-ver.php?id=28>>. Acesso em: 11 jul. 2019.

10.34033/2526-5830-v6n20-4



**IPT**

## Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Av. Prof. Almeida Prado, 532

Cidade Universitária - Butantã - São Paulo - SP

CEP 05508-901

### Central de Relacionamento com o Cliente

(11) 3767-4102/ 4456 / 4091

[ipt@ipt.br](mailto:ipt@ipt.br)

[www.ipt.br](http://www.ipt.br)

### Redes Sociais

[twitter.com/@ipt](https://twitter.com/@ipt)

[youtube.com/IPTbr](https://youtube.com/IPTbr)

[facebook.com/iptsp](https://facebook.com/iptsp)

[instagram.com/ipt\\_oficial](https://instagram.com/ipt_oficial)

<https://bit.ly/LINKEDIN-IPTCURSOS>