

**Teses e Dissertações
Orientadas pela Embrapa
Instrumentação
Agropecuária em 2004**



Embrapa

Instrumentação Agropecuária

República Federativa do Brasil

Luiz Inácio Lula da Silva
Presidente

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA

Roberto Rodrigues
Ministro

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa

Conselho de Administração

José Amauri Dimárzio
Presidente

Clayton Campanhola
Diretor-Presidente

Alexandre Kalil Pires
Hélio Tollini
Ernesto Paterniani
Luis Fernando Rigato Vasconcellos
Membros

Diretoria Executiva da Embrapa

Clayton Campanhola
Diretor-Presidente

Gustavo Kauark Chianca
Hebert Cavalcante de Lima
Mariza Barbosa
Diretores

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Ladislau Martin Neto
Chefe-Geral

Álvaro Macedo da Silva
Chefe-Adjunto de Administração

Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Chefe-Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento

Ricardo Yassushi Inamasu
Gerente da Área de Comunicação e Negócios



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura e do Abastecimento*

ISSN 1518-7179

Dezembro, 2004

Documentos 11

Teses e Dissertações Orientadas pela Embrapa Instrumentação Agropecuária em 2004

Rubens Bernardes Filho
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Ladislau Martin-Neto

São Carlos, SP
2004

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452

Caixa Postal 741

CEP 13560-970 - São Carlos-SP

Fone: (16) 3374 2477

Fax: (16) 3372 5958

www.cnpdia.embrapa.br

E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Secretária-Executiva: Valéria de Fátima Cardoso

Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,

Dr. João de Mendonça Naime,

Dr. Washington Luiz de Barros Melo

Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Rubens Bernardes Filho

Revisor de texto: Valéria de Fátima Cardoso

Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso

Tratamento de ilustrações: Valentim Monzane

Loga da Capa: Moacyr José Vaz de Souza

Editoração eletrônica: Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2004): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

**A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).**

CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Bernardes Filho, Rubens

Teses e Dissertações orientadas pela Embrapa Instrumentação Agropecuária em 2004 / Rubens Bernardes Filho, Luiz Henrique Capparelli Mattoso, Ladislau Martin-Neto. -- São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2004. 17 p. -- (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos; n.11).

1. Instrumentação Agropecuária Publicações. I. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. II. Martin-Neto, Ladislau. III. Título. IV. Série.

CDD (21. Ed.) 681.763

© Embrapa 2004

Autores

Rubens Bernardes Filho

Doutor, Físico, Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1452, Caixa Postal 741,
CEP 13560-970, São Carlos, São Paulo,
rubens@cnpdia.embrapa.br

Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Doutor, Eng. Materiais, Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1452, Caixa Postal 741,
CEP 13560-970, São Carlos, São Paulo,
mattoso@cnpdia.embrapa.br

Ladislau Martin Neto

Doutor, Físico, Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1452, Caixa Postal 741,
CEP 13560-970, São Carlos, São Paulo,
martin@cnpdia.embrapa.br

Apresentação

A Embrapa Instrumentação Agropecuária, é um dos centros temáticos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), caracterizando-se como uma instituição de ciência e tecnologia em instrumentação, voltada principalmente para a geração de resultados que possam contribuir para o agronegócio brasileiro, por meio de geração, adaptação e transferência de conhecimentos e tecnologias em instrumentação.

Desde sua criação em novembro de 1984, na cidade de São Carlos - SP, a Embrapa Instrumentação Agropecuária tem se caracterizado pela interdisciplinaridade na utilização e produção de conhecimentos de fronteira. As aplicações são em variados temas como ciência do solo, meio ambiente, biotecnologia, fruticultura, pós-colheita, novos materiais, agricultura de precisão, agricultura e agroindústria familiar, automação de processos e qualidade de produtos e matérias-primas.

A maioria de seus pesquisadores é constituída por doutores credenciados como orientadores externos nos diversos programas de pós-graduação da Universidade de São Paulo - USP, campus São Carlos, e Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, o que possibilita a orientação e formação de recursos humanos em área inovadora como a instrumentação agropecuária.

Nesta edição da série Documentos, encontram-se relacionados os títulos e resumos (em português e inglês) das teses e dissertações defendidas por alunos orientados por pesquisadores da unidade ao longo do ano de 2004 (listadas em ordem cronológica de data de defesa). Esta relação possibilita uma visão da abrangência, relevância e conteúdos dos temas e estudos realizados.

Ladislau Martin Neto
Chefe Geral

Sumário

| | |
|--|----|
| Introdução | 7 |
| Desenvolvimento de blendas poliméricas de zeína e amido de milho | 8 |
| Estudos espectroscópicos da fotólise de pesticidas em água na presença de substâncias húmicas | 9 |
| Estudos espectroscópicos da dinâmica da matéria orgânica e complexação com íons metálicos em solos submetidos à adição de lodo de esgoto | 11 |
| Procedimentos eletroanalíticos para a determinação do paration metílico e imazaquin em soluções de solos Estudos de sorção e fotodegradação | 12 |
| Método de avaliação do modelo de processos de negócio do EKD | 14 |
| Estudo da formação de filmes de poli(o-etoxianilina) visando a sua aplicação em Língua Eletrônica | 16 |

Teses e Dissertações Orientadas pela Embrapa Instrumentação Agropecuária em 2004

Rubens Bernardes Filho
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Ladislau Martin-Neto

Introduction

The Embrapa Agricultural Instrumentation Center, one of the thematic centers of the Brazilian Agricultural Research Corporation, is an institution of science and technology in instrumentation. Its purpose is to promote Brazilian agribusiness through the generation, adaptation, and transference of knowledge and technologies in instrumentation.

Since its establishment in November 1984 in São Carlos, SP, the Embrapa Agricultural Instrumentation Center has relied on an interdisciplinary approach in vanguard research in such areas as soil science, the environment, biotechnology, the post-harvest process, new materials, precision agriculture, small-farm agriculture, automation processes, and quality of products and commodities.

The majority of Embrapa researchers hold doctorates and act in an advisory capacity in graduate programs at the São Carlos campus of the University of São Paulo (USP) and the Federal University of São Carlos (UFSCar). This collaboration ensures continuing quality in the human resources locally available for enlistment in the highly innovative area, which is agricultural instrumentation.

This edition of the Embrapa Document Series lists by date of conclusion the titles and summaries (in Portuguese and English) of the theses and dissertations defended by students supervised by Embrapa researchers in 2004. Thus, it provides an overview of the range and relevance of the studies carried out by this institution."

“Desenvolvimento de blendas poliméricas de zeína e amido de milho”

Aluna: Elisângela Corradini.

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso.

Programa: EESC/USP (Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais).

Tese de Doutorado.

Resumo:

O objetivo deste trabalho foi a produção de blendas a partir de zeína e amido de milho, procurando unir de forma otimizada as propriedades dos polímeros e suas características de processabilidade e o entendimento da correlação estrutura-propriedade destas blendas. Misturas de amido/zeína foram preparadas nas proporções de 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 50/50, 80/20 e 100/0 massa/massa %, utilizando glicerol como plastificante nas proporções de 22, 30 e 40% em relação a massa total dos polímeros. As formulações foram processadas em um misturador interno, tipo Haake, conectado ao reômetro de torque a 160°C. As propriedades das blendas foram avaliadas por ensaios de absorção de umidade, difração de raios X, ensaios mecânicos (tração), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), análise termo dinâmica-mecânica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica. As blendas com 22%, de glicerol foram avaliadas também quanto a biodegradabilidade, utilizando a técnica de biodegradação aeróbia. A adição da zeína facilitou o processamento das misturas, conforme o observado durante o processamento no reômetro de torque. A presença da zeína não afeta a cristalinidade do amido nas blendas e não ocorre a formação de novas estruturas cristalinas devido a mistura. As blendas amido/zeína apresentaram menor estabilidade térmica que o amido termoplástico e zeína plastificada separadamente e a estabilidade térmica das blendas diminuiu com o aumento do teor de glicerol. As propriedades mecânicas das blendas foram dependentes do teor de zeína e de glicerol. A adição de zeína na blenda provocou aumento no módulo de elasticidade e na resistência a tração e diminuição da deformação, enquanto que o glicerol provocou diminuição em todas estas propriedades. As blendas apresentaram-se imiscíveis em todas as composições estudadas. A zeína plastificada mostrou biodegradação mais acentuada que o amido termoplástico e as blendas apresentaram biodegradação intermediária entre o amido e a zeína.

Abstract:

In this work were investigated blends from zein, which is a corn protein, with corn starch. The objective of this work was optimizing the polymers properties and their processing characteristics and looking for a structure-properties correlation of these blends. The mixtures of pure polymers and starch/zein blends were prepared using glycerol as plasticizer in a batch mixer connected to a torque rheometer. The zein content varied from 20 to 80% and three levels of

glycerol were used, 22, 30 and 40% of total starch plus zein weight, on a dry basis. The mixtures obtained were molded by compression at 160°C. The blends were characterized by water absorption experiments, wide-angle X-ray diffraction, thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), tensile test, dynamical mechanical thermal analysis (DMTA), scanning electron microscopy (SEM), and optical microscopy. Additionally the biodegradability of starch/zein blends were evaluated by aerobic test. The torque behavior of the starch/zein blends shows that zein acts as a processing agent, reducing the melt viscosity of the mixture and facilitating the plasticization of starch. No evidence of the zein affecting the type or amount of crystal structure of thermoplastic starch was observed. The zein proved to be effective to reduce the water absorption of the blends. Mechanical properties of blends depends on the glycerol and zein contents. Young's modulus and ultimate tensile strength increasing zein content, while that the glycerol caused reduction on these properties. The blends were immiscible and phase inversion was observed. The results of biodegradation aerobic showed that after 45 days the zein unfastened greater CO₂ mass than the starch. This indicates that the zein biodegradation occurs more easily than the starch. The blends presented intermediate biodegradation between the starch and the zein.

“Estudos espectroscópicos da fotólise de pesticidas em água na presença de substâncias húmicas”

Aluno: José Roberto Garbin

Orientador: Dr. Ladislau Martin Neto

Programa: EESC/USP (Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais)

Tese de Doutorado

Resumo:

A presença de resíduos de pesticidas orgânicos em águas subterrâneas e de superfície tem se tornado cada vez mais comum ao longo das últimas décadas. Ao mesmo tempo, métodos alternativos de tratamento para estes resíduos vem sendo propostos e testados em experimentos de laboratório. Dentre estes métodos, destaca-se o uso de processos fotoquímicos para promover a mineralização destes resíduos trazendo, entre outras vantagens, a possibilidade do uso da radiação solar no tratamento de água. As substâncias húmicas (SHs) são compostos orgânicos, naturalmente presentes na água, que podem influenciar significativamente nos tratamentos à base de luz.

Neste trabalho, foi investigada a influência de ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) sobre a fotólise e fotocatalise com TiO₂, de resíduos dos pesticidas Atrazina, Imazaquin e Iprodione, em solução aquosa. Foram utilizados AH e AF padrões, adquiridos da IHSS e TiO₂ comercial do tipo rutilo. A irradiação das soluções foi feita com uma lâmpada HgXe 200W, emitindo entre 280 e 480 nm.

Os resultados mostraram uma redução de até 30 % na eficiência da fotólise e fotocatalise, como consequência do tipo e concentração da SH presente. A alta absorvância destas substâncias na região UV e sua capacidade de reagir com os radicais $\cdot\text{OH}$ fotogerados pelo TiO_2 são as principais causas do efeito observado, muito embora estas mesmas SHs também tenham sido capazes de fotogerar radicais $\cdot\text{OH}$ sob as mesmas condições experimentais.

Finalmente, este trabalho permitiu concluir que a capacidade de fotogeração e supressão destes radicais pelas SHs está associada com as concentrações de grupos fenólicos, carboxílicos e radicais livres do tipo semiquinona presentes em suas moléculas. Outros detalhes dos mecanismos envolvidos nestes processos continuam sendo estudados.

Os conhecimentos adquiridos ao longo do trabalho possibilitaram a construção de dois protótipos de fotorreatores para serem utilizados no tratamento de água contaminada com resíduos de pesticidas.

Abstract:

During the last decades, organic pesticides have been commonly found as pollutants in rivers, lakes and ground-waters. At the same time, alternative methods of contaminant treatments have been proposed and tested in laboratory. Among them, the residues mineralization by photochemical processes exhibits some advantages, as the possibility of using solar light in water treatments. Humic Substances (HS) are organic compounds present in natural waters that can significantly influence on these light-based treatments. In this work there was investigated the Humic and Fulvic Acids (HA and AF, respectively) influence over pesticide photolysis and photocatalysis, in aqueous solution. It were used pesticides as Atrazine, Imazaquin and Iprodione, and also HA and HF standard purchased by International Humic Substances Society (IHSS), and commercial rutile TiO_2 . Sample irradiation was carried out using a HgXe-200W lamp, emitting over 280 480 nm.

The results show up to 30% of reduction on photolysis efficiency, as consequence of type and concentration of added HS. This effect is mainly associated to high HS absorbance in UV range and its reactivity towards photogenerated hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$). HS also can photogenerate $\cdot\text{OH}$ in the experiment, even so its quantum yield is very low.

Finally, this work let to conclusion that the HS capacity to photogenerate and suppress $\cdot\text{OH}$ is associated to concentration of semiquinone type free radicals, as much as to phenolic and carboxylic group concentrations in HS molecules. Another details of involved mechanisms are still under investigation.

The knowledge acquired during this research work enable the projection and construction of two photoreactors for water decontamination treatments from pesticide residues.

“Estudos espectroscópicos da dinâmica da matéria orgânica e complexação com íons metálicos em solos submetidos à adição de lodo de esgoto”

Aluna: Martha González Pérez

Orientador: Dr. Ladislau Martin Neto

Programa: IQSC/USP (Ciências Químicas Analíticas)

Tese de Doutorado

Resumo:

No presente trabalho foram caracterizadas amostras de solo intato obtidas de solo Latossolo Vermelho Amarelo tratado com lodo de esgoto de origem urbana (doméstica), assim como suas frações químicas e granulométricas, utilizando Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Fluorescência Induzida por Laser (FIL) e Fluorescência de luz ultra-violeta (UV-Vis). Os menores níveis de radicais livres do tipo semiquinona $1,7 \times 10^{18}$ e $1,24 \times 10^{18}$ spins/g AH foram observados nos tratamentos onde foram aplicadas doses de lodo correspondentes a 4 (N4) e 8 (N8) doses de nitrogênio de adubação mineral (formulação NPK), sendo que para a maioria dos tratamentos as concentrações foram $2,0 \times 10^{18}$ spins/g AH. Este fato pode ser atribuído à incorporação de compostos menos humificados procedentes do lodo de esgoto. Os resultados de fluorescência de UV-Vis das frações de AH obtidas através da cromatografia de exclusão por tamanho, mostraram que a fração de menor tamanho molecular está constituída por compostos com maior grau de conjugação e/ou substituição por grupos contendo oxigênio. Os resultados da avaliação do efeito do solvente e do pH, confirmam a hipótese de que em meio básico os AH apresentam uma estrutura constituída por associações de pequenas moléculas unidas por interações intermoleculares hidrofóbicas e forças de van der Waals, que são quebradas em meio ácido induzindo a formação de ligações de hidrogênio. A FIL possibilitou o estudo da humina e dos solos intactos, ressaltando que a contribuição da humina à intensidade relativa de fluorescência do solo intato é significativa. A FIL revelou-se uma boa ferramenta nos estudos de solos incluindo solos Latossolos com altos conteúdos de óxidos de ferro e permitindo o estudo da distribuição da matéria orgânica (MO) na matriz mineral do solo. Esta técnica também mostrou que a fração 2 - 20 μ m apresentou maior intensidade de fluorescência, sendo isto relacionado com o seu maior conteúdo de carbono (~5%) indicando que é nesta fração onde se ligam preferencialmente os compostos orgânicos provenientes do lodo na MO. A avaliação dos teores totais de metais pesados do solo mostrou que a adição de lodo não provocou contaminação por estes elementos no solo intacto, sendo que os teores totais não ultrapassaram os limites máximos permissíveis determinados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). Foi observado que os metais possuem maior afinidade pelas frações granulométricas de menor tamanho (< 2 μ m e 2 - 20 μ m), isto provavelmente é devido à maior área

superficial destes minerais, e seu maior conteúdo de MO e de óxidos de ferro.

Abstract:

Whole soil samples, extracted from an Oxisol under different urban sewage sludge applications, and their chemical and particle size fractions, were characterized by Electron Paramagnetic Resonance (EPR), Laser Induced Fluorescence (LIF), Fluorescence of Ultraviolet and Visible (UV-Vis) Light and Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopies. The semiquinone-type free radical concentration, measured by EPR in humic acids (HA), $1,7 \times 10^{18}$ and $1,24 \times 10^{18}$ spins/g HA for sewage sludge treatments corresponding to 4(N4) and 8 (N8) nitrogen mineral fertilization doses was lower than for the others (at around $2,0 \times 10^{18}$ spins/g HA). The decrease of free radicals can be associated to the incorporation of the less aromatic components from sewage sludge. The combined use of HA fractionation and UV-Vis Fluorescence Spectroscopy shows that the smallest molecular size fraction is composed of structures with higher degree of conjugation and/or substitution by oxygenated groups. The solvent and pH effect was also analyzed, confirming the hypotheses that HA structure occurs as associations of small molecules held together by weak disperse forces, such as intermolecular hydrophobic interactions and van der Waals forces in basic or neutral solutions, which can be disrupted in acid solutions inducing formation of hydrogen bonds. LIF spectroscopy allows evaluation of humin and whole soils, showing that humin contribution to relative fluorescence intensity is meaningful. LIF spectroscopy is a sensitive technique that can be used in soil organic matter (OM) studies using whole soils, including those with high iron contents as Oxisols and thus, the elucidation of interactions between OM and soil minerals is feasible. The 2 - 20 μ m fraction shows the highest relative fluorescence intensity, which is related to the highest carbon content (about 5%) of this fraction, probably pointing out to an incorporation into this fraction of compound from sewage sludge. The total heavy metal concentration in whole soils do not exceed the limits established by the Company of Environmental Sanitation Technology of State of Sao Paulo. It was noticed that metals show a great affinity for the finer particle size fractions (< 2 μ m and 2 - 20 μ m), probably due to its increased surface areas, higher clay minerals and OM content, as well as the presence of iron oxides.

“Procedimentos eletroanalíticos para a determinação do paration metílico e imazaquin em soluções de solos Estudos de sorção e fotodegradação”

Aluna: Giuliane de Mello Castanho.

Orientador: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz .

Programa: IQSC/USP.

Dissertação de Mestrado .

Resumo:

A sorção de pesticidas nos solos é um dos principais parâmetros que influenciam no destino dessas substâncias quando aplicadas no ambiente. Os coeficientes de sorção são geralmente determinados por meio de experimentos de equilíbrio, onde as concentrações dos pesticidas em amostras de solos são determinadas por técnicas cromatográficas ou de cintilação líquida com o produto radiomarcado. O objetivo deste trabalho é determinar os coeficientes de sorção do inseticida paration metílico e do herbicida imazaquin, nas principais classes dos solos de maior ocorrência no Estado de São Paulo, utilizando técnicas eletroanalíticas em eletrodo de mercúrio para a medida da concentração dos pesticidas nas amostras de solo. As principais vantagens dessas técnicas são o baixo custo das análises, rapidez e simplicidade, uma vez que não requerem extração química, separação ou pré-tratamentos. Foram realizados estudos das técnicas eletroanalíticas para a otimização das condições de análise de modo a se obter o menor limite de detecção e a maior sensibilidade para uma ampla faixa de concentrações (0,1 a 20 mg L⁻¹). Para tanto, foram realizados experimentos variando-se o pH, tipo de técnica (polarografia e voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada) e velocidade de varredura, dentre outros. As curvas analíticas foram obtidas por meio de adição padrão dos pesticidas em água pura e CaCl₂ (eletrólito suporte), de onde obteve-se os limites de detecção e em amostras do solo, de onde obteve-se as curvas de calibração utilizadas nos experimentos de sorção. Os solos estudados foram: Argiloso Vermelho Amarelo distrófico (30% da área total do Estado), Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (24%), Latossolo Vermelho distroférico (14%), Latossolo Vermelho distrófico (13%), Neossolo Quartzarênico (5%) e Nitossolo Vermelho eutroférico. Os resultados obtidos mostraram que o paration metílico apresenta coeficientes de sorção de Freundlich (K_F) de baixo (1 - 24 L Kg⁻¹) a médio (25 - 49 L Kg⁻¹) segundo o critério do IBAMA, influenciando principalmente pelo teor de matéria orgânica dos solos e do teor de argila. Valores de K_F entre 6,7 (NQo) e 36 L Kg⁻¹ (NVef) foram obtidos para esses solos. Já o imazaquin apresentou, em geral, K_F menores, variando de 2 (NVef) e 42 L Kg⁻¹ (LVAd), mostrando alta dependência com o pH da amostra. Estudos de fotodegradação realizados para verificar a eletroatividade dos subprodutos da fotodegradação mostraram que para o caso do paration metílico os produtos gerados podem influenciar na determinação eletroanalítica do produto original, mas o mesmo não ocorre para o imazaquin e o herbicida atrazina, também avaliado neste estudo.

Abstract:

The sorption of pesticides on soils is one of the most important parameter influencing the fate of such substances in the environment. Sorption coefficients are determined by means of batch experiments, where the pesticide concentrations in the soil samples are determined by chromatographic techniques or by liquid scintillation with the radiolabeled product. The objective of

this work is to determine sorption coefficients of the insecticide methylparathion and the herbicide imazaquin, in the major soil classes occurring in the State of São Paulo, using electroanalytical techniques with mercury electrode for the measurement of the pesticide concentration in the soil samples. The main advantages of such techniques are low cost of the analyses, time saving and simplicity, since no chemical extration, separation or pre-treatments are required. Studies of the electroanalytical techniques for the optimization of the analysis were carried out in order to obtain the lowest limit of detention and highest sensitivity for a large concentration range (0,1 the 20 mg L⁻¹). In such way, the variation of pH, technique (differential pulse polarography and voltammetry and square wave voltammetry) and scanning velocity were studied. Analytical curves were obtained by means of standard addition of the pesticides in pure water and CaCl₂ (supporting electrolyte), in order to obtain the limit of detention and standard addition in soil samples provided the calibration curves. The following soils were studied: Argiloso Vermelho Amarelo distrófico (30% of the total area of the State), Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (24%), Latossolo Vermelho distroférico (14%), Latossolo Vermelho distrófico (13%), Neossolo Quartzarênico (5%) and Nitossolo Vermelho eutroférico. Results showed that methylparathion present Freundlich sorption coefficients (K_F) from low (1 - 24 L Kg⁻¹) to medium (25 - 49 L Kg⁻¹) according to the IBAMA criteria, and they were influenced mainly by the amount of organic matter and clay content. Values of K_F between 6,7 (for NQo) and 36 L Kg⁻¹ (for NVef) were obtained for sorption of methylparathion for in such soils. Imazaquin presented, in general, lower K_F values, varying from 2 (for NVef) to 42 L Kg⁻¹ (for LVAd), showing a significant dependence with the pH of the soil. Studies of photodegradation carried out to verify the electroactivity of photodegradation by-products showed that for the metylparathion those products interfere in the reduction peak of the original product, but the same do not occur for imazaquin and the atrazina herbicida, also evaluated in this study.

“Método de avaliação do modelo de processos de negócio do EKD”

Aluna: Silvia Inês Dallavalle da Pádua.

Orientador: Dr. Ricardo Yassushi Inamasu.

Programa: Engenharia Mecânica EESC/USP.

Tese de Doutorado.

Resumo:

Atualmente as empresas precisam de sistemas ágeis a mudanças constantes do ambiente do negócio e para garantir que os sistemas cumpram com sua finalidade, os desenvolvedores devem possuir uma compreensão mais aprofundada sobre a organização, seus objetivos, metas e estratégias de mercado. O principal problema para o desenvolvimento de sistemas de software

tem sido a dificuldade em se obter informações sobre o domínio da aplicação. Essa dificuldade levou ao surgimento de técnicas de modelagem organizacional, sendo uma atividade valiosa para a compreensão do ambiente empresarial. O EKD Enterprise Knowledge Development é uma metodologia que fornece uma forma sistemática e controlada de analisar, entender, desenvolver e documentar uma organização. Infelizmente não possui uma sintaxe e semântica bem definidas, dificultando análises mais complexas dos modelos. Como resultado, o modelo de processos de negócio do EKD pode ser ambíguo e de difícil análise, principalmente em sistemas mais complexos, não sendo possível verificar a consistência e completude do modelo. Neste trabalho, esses problemas serão estudados sob uma abordagem baseada em redes de Petri. O formalismo de redes de Petri a torna uma importante técnica de modelagem para a representação de processos. Além disso, redes de Petri permitem rastrear cada etapa da operação sem ambigüidade e possuem métodos eficientes de análise que garantem que o modelo está livre de erros. Assim, este trabalho tem como objetivo desenvolver um método de avaliação do modelo de processos de negócio do EKD (MPN-EKD). Por meio desse método é possível verificar se o modelo tem erros de construção e travamentos. Este método pode ser aplicado em modelos direcionados para o desenvolvimento de sistema de informação ou de controle do fluxo de trabalho, e pode ser utilizado também para o estudo de estratégias de trabalho e simulação do fluxo de trabalho.

Abstract:

Nowadays all companies need fast systems and frequent changes on the business environment and to guarantee that the systems are reaching their goals, the developers must have a deeper comprehension of the enterprise, its goals and market strategies. The main problem to the development of software systems has been the difficulty to obtain information about the application domain. This difficulty led to the creation of Enterprise Modeling techniques, which is a valuable activity for the comprehension of business environment. The EKD Enterprise Knowledge Development is a methodology that gives a systematic and controlled way to analyze, understand, develop, and document an Enterprise. Unfortunately it doesn't have syntax neither a semantic well defined, which doesn't help on more complex analyses of the models. As a result, the Enterprise Process model of EKD can be ambiguous and hard to analyze, especially on more complex systems, and also it is not possible to verify the consistency and entireness of the model. On this paper, these problems will be studied under an approach based on Petri Nets. Because of the Petri Nets formalism this is an important modeling technique to process representation. Furthermore, Petri Nets allow the tracking of each step of the operation without ambiguity and also they have efficient methodology for analyses, which guarantee the accuracy of the model. Therefore, this paper (work) has the objective to develop an evaluation methodology of the business process model of EKD (MPN-EKD). Such methodology will make possible the verification of possible building and locking model errors. This methodology can

be applied to information systems or workflow, and also can be used to study the strategies of work and workflow simulations.

“Estudo da formação de filmes de poli(o-etoxianilina) visando a sua aplicação em Língua Eletrônica”

Aluno: Humberto Hissashi Takeda.

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso.

Programa: EESC/USP (Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais)

Dissertação de Mestrado

Resumo:

A Embrapa Instrumentação Agropecuária tem se dedicado ao desenvolvimento de metodologias, instrumentos, materiais, sensores, automação e tecnologias relacionadas a instrumentação, que contribuam para a melhoria da competência e sustentabilidade do agronegócio brasileiro e preservação do meio ambiente, temas de extrema importância para o país. Neste contexto o objetivo deste trabalho foi a preparação e o estudo de novos materiais, visando a sua aplicação em sensores do tipo língua eletrônica. Para isso, foram necessários estudos de combinações de polímero condutor e dopantes. Filmes ultra-finos foram depositados pela técnica de automontagem e estudados por medidas de Ultra Violeta Visível (UV-VIS), onde verificou-se uma mesma contribuição de material depositado a cada imersão do substrato realizada e também a dopagem dos filmes em certas condições de deposição da solução de poli(o-etoxianilina) (POEA). Utilizando-se POEA alternada com dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSS), poli(estirenosulfonato) de sódio (PSS) e ácido dodecilbenzenosulfônico (ADBS) em pH 5, observou-se a dopagem do filme de POEA, através do aparecimento da banda polarônica devido ao deslocamento do equilíbrio de Donnan. Para a dopagem das soluções de POEA utilizando-se ADBS, DBSS e NaCl, verificou-se a dopagem das soluções tanto para pH 5 como para pH 3, com exceção do NaCl em pH 3. No entanto, com essas soluções não conseguiu-se a formação de filmes por automontagem sendo necessário a utilização de uma solução de POEA-EB contendo 20% de solvente orgânico dimetil acetamida (DMAC), dopante (ADBS) e 80% de água em pH 3,25. Por medidas de UV-VIS, observou-se a dopagem dessa solução, devido ao aparecimento da banda polarônica acima de 800 nm. Sendo assim, estudou a formação de filmes utilizando essa nova solução, onde verificou-se que há uma mesma contribuição de material depositado no substrato a cada imersão realizada. Para a montagem da língua eletrônica todos os filmes foram depositados por automontagem em eletrodos interdigitados de ouro. Através de medidas de capacitância foram analisadas soluções dos paladares padrões, ácido clorídrico para paladar azedo, sacarose para doce, cloreto de sódio para salgado e água destilada e com os resultados obtidos foi realizado a análise de componentes principais (PCA) onde verificou-se uma boa capacidade da língua eletrônica em distinguir os diferentes paladares e a água destilada. Após essas

medidas, foram analisadas combinações de edulcorantes em solução e através do PCA e observou-se também uma boa capacidade da língua eletrônica em distinguir os diferentes edulcorantes.

Abstract:

Embrapa Agricultural Instrumentation Center has been dedicated to the development of methodologies, instruments, materials, sensors, automation and technology related to instrumentation that contributes to the improvement of Brazilian agrobusiness and to environmental preservation, which are extremely important to our country. In this sense, the aim of this work was the preparation and study of novel materials for application in an electronic sensor system. For that, it was necessary to study films made up of combinations of conducting polymers and doping acids. Those films were deposited by the Layer-by-layer method and studied by UV-Vis spectroscopy (UV-Vis) and it was verified that a same amount of polymeric material was deposited onto the films after each immersion of the substrate into the polymeric solutions. By using POEA layers alternated with sodium dodecylbenzene sulfonate (DBSS), sodium polystyrene sulfonate (PSS) and dodecylbenzene sulfonic acid (ADBS) at pH 5 it was observed doping of the film due to the presence of the polaronic band around 800 nm. The doping was attributed to protonation and shift on the Donnan equilibrium. However it was not possible to obtain films from these solution containing just water. In a different approach, POEA in its undoped state was dissolved in a mixture of dimethyl acetamide (DMAc), ADBS and ultra pure water at pH 3.25, and films were deposited. According to UV-Vis data it was observed doping of POEA in this solution as well as in the film deposited. Different films were able to be produced from POEA which were selected and deposited onto interdigitated microelectrodes in order to compose an electronic tongue. With this sensor system, solutions containing different tastes: sour (HCl), sweet (sucrose), salty (NaCl) and ultra pure water were analyzed by electrical capacitance measurements. Solutions containing commercial sweeteners were also analyzed by this electronic tongue. The experimental results have showed that the electronic tongue composed of ultra thin films of POEA doped with different acids was able to distinguish among solutions containing different tastes indicating its potentiality for liquid analysis.