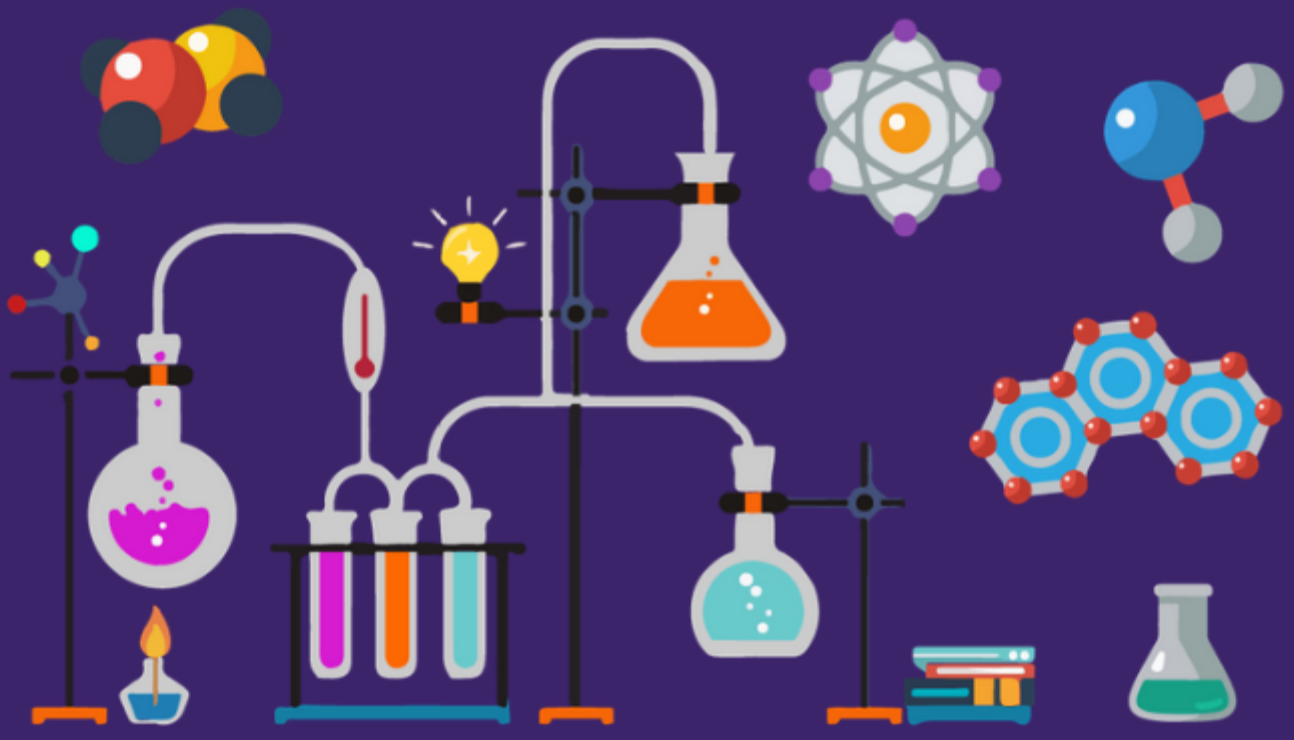
CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

REVISTA PIBIC 2018



Universidade Federal Fluminense

CNPq

proppi uff
Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-graduação e Inovação

Ciências Exatas e da Terra

Acoplamento Físico-Biogeoquímico na Plataforma Continental Sudeste do Brasil

Joao Antonio Calazans do Prado Carvalho e André Luiz Belém

Observatório Oceanográfico

Departamento de Engenharia Agrícola e Meio Ambiente
Escola de Engenharia UFF

INTRODUÇÃO:

Para compreender o ambiente marinho, entre seus compartimentos físicos, biológicos, geológicos e químicos, é necessária uma visão sistêmica e integrada (Libes, 1992). Ao longo dos últimos anos, algum esforço tem sido empregado no entendimento das diferentes esferas (atmosfera, hidrosfera, criosfera, biosfera, geosfera) e sua interação através da modelagem numérica de sistemas e processos, desde a escala global (Gruber e Sarmiento, 2002; Doney et al., 2004) até a regional (Fennel et al., 2009; Fennel, 2010; Bianucci et al., 2012). A região da plataforma continental sudeste do Brasil é singular em sua fisiografia em todo litoral brasileiro devido a mudança abrupta de alinhamento da costa e das dimensões da plataforma continental adjacente. Especialmente na região norte-fluminense, a Ilha de Cabo Frio marca o ponto da costa onde o padrão de circulação oceanográfica é complexo e peculiar, marcado pela presença do fenômeno semi-permanente de ressurgimento das Águas Centrais do Atlântico Sul (ACAS) sobre a plataforma continental, e pela mudança súbita do eixo da corrente do Brasil (CB) que segue a borda da plataforma continental, e tornando-se um limite sedimentológico, biológico e oceanográfico entre as duas principais bacias produtoras de petróleo e gás natural do Brasil, as bacias de Campos e Santos.

Embora a dinâmica oceanográfica desta região tenha sido bastante discutida na literatura desde a década de 70 (Mascarenhas et al., 1971; Ikeda et al., 1974; Miranda & Castro Filho, 1979; Carbonel, 1998; Rodrigues & Lorenzetti, 2001; Castelao & Barth, 2006; Franchito et al., 2008; Castelao, 2012; Belem et al, 2013), pouco tem sido realizado em relação ao acoplamento dos processos físicos e biogeoquímicos. Fisicamente, os mecanismos que possibilitam a ocorrência de um sistema de ressurgência costeira de borda oeste nesta região são conhecidos (Fig. 1). São eles: (1) a mudança brusca da orientação da costa que passa de uma direção norte-sul para leste-oeste e consequentemente alterando a geometria da plataforma continental adjacente; (2) o regime de ventos na região e sobre a plataforma, com foco sobre o divergente do vento na região; (3) instabilidades do eixo da Corrente do Brasil (CB) que permitem a entrada das Águas Centrais do Atlântico Sul (ACAS) sobre a plataforma (“enchroachment)”; e (4) a presença de vórtices ciclônicos sobre a plataforma (bombeamento positivo).

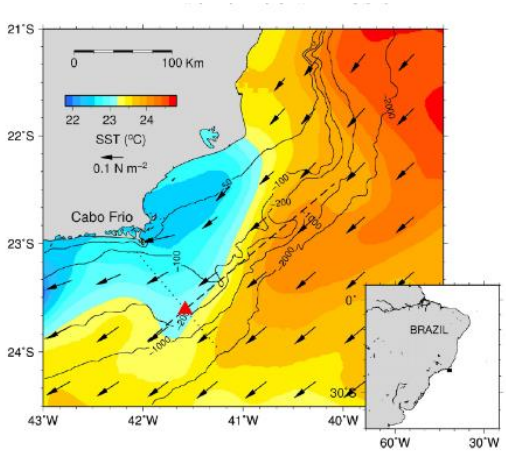


Figura 1- Campo médio de temperatura da superfície do mar (TSM) (em cores) do Group for High Resolution Sea Surface Temperature (GHRSST) / Operational Sea Surface Temperature and Sea Ice Analysis (OSTIA) ao largo de Cabo Frio, litoral do Rio de Janeiro. Os vetores representam o campo de tensão de cisalhamento do vento médio extraído do Advanced Scatterometer (ASCAT) Data Products. O triângulo vermelho define a localização do ponto de monitoramento (fundeio) do Projeto Ressurgência. Extraído de Belém et al. (2013). A extensão da pluma de ressurgência costeira (cores azuis) gerada a partir de Cabo Frio corrobora a hipotese de Kampel et al. (1997).

Este projeto de pesquisa de Iniciação Científica foi motivado especialmente pelo enorme e significativo conhecimento já adquirido na

região, mas com uma carência de integração interdisciplinar, como se espera nas ciências ambientais. O foco de trabalho é no registro integrado e o entendimento dos padrões, dos processos e principalmente da variabilidade espacial, em um gradiente cross-shelf da plataforma sudeste do Brasil, respeitando ainda as diferenças along-shelf, além da análise comparativa de sua (parâmetros geoquímicos) variabilidade temporal, sazonal e interanual, com vistas a construção de um modelo simples e unidimensional que acople os aspectos físicos e biogeoquímicos da coluna d'água.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Para uma análise inicial foi utilizado o modelo computacional Upper Ocean 1D Seasonal Model para calcular as propriedades físicas do oceano. O modelo considera como padrão a camada de mistura homogênea dentro da qual as propriedades incluídas: elementos químicos, temperatura, salinidade e momento físico são uniformemente distribuídos. O objetivo principal é entender o caráter e as taxas dos processos biogeoquímicos. A resposta biogeoquímica é observada na camada superior de acordo com as forças atuantes. Essa resposta mostra que é possível descobrir quais mecanismos e taxas estão atuando nessa camada de mistura. A estrutura física do modelo se baseia principalmente em três fatores: histórico de temperatura, profundidade da camada de mistura e mistura vertical. O histórico da temperatura é essencial, pois é possível montar um gráfico temperatura versus tempo (Fig. 2 e 3) estimando a solubilidade dos gases dissolvidos. A profundidade é importante porque interfere no tempo que demora em ocorrer o equilíbrio de troca de gases na coluna d'água. Enquanto a mistura vertical vai ser influenciada pelo vento, e energia térmica atuante sobre a superfície do oceano, já que esses fatores interferem nos movimentos turbulentos, favorecendo ou não a mistura. O modelo utiliza uma análise unidimensional, chamada de PWP, onde foi pré-definida a profundidade de 500 metros e a resolução vertical de 2 metros. Tendo em vista que a convecção de inverno ocorre numa profundidade de 150 a 200 metros, o limite de 500 metros é suficientemente longe dessa região onde há mais arbitrariedade de ação e condição de barreiras irreais, não influenciando na simulação. A escolha da resolução vertical é um compromisso entre uma camada de mistura fina e conveniência computacional. A estabilidade numérica vai ser limitada principalmente pela mistura vertical, então o tempo computacional aumenta drasticamente ao quadrado do inverso da variação de profundidade. O modelo envolve um domínio vertical e unidimensional que foi ajustado com mudança de temperatura e vento para ajustar a profundidade da camada de mistura usando a advecção e a difusão (temperatura, salinidade e momento).

Os dados utilizados foram coletados no período de 2010 a 2018 na plataforma continental do sudeste do Brasil.

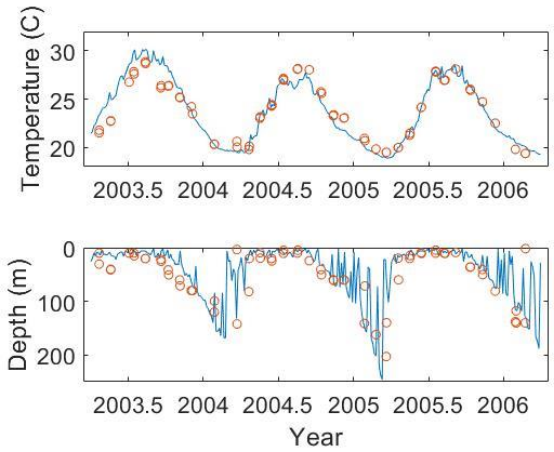


Figura 2: Serie temporal de resultado do modelo, temperatura e profundidade em um período específico.

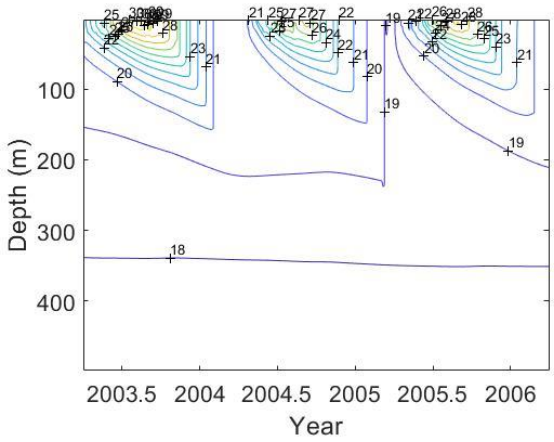


Figura 3: Distribuição da temperatura ao longo da profundidade.

Já os dados físicos, foram realizadas análises combinadas de todos os fundeios do projeto Ressurgência. A Figura 4 mostra que, embora a variabilidade de alta frequência seja dominante nos perfis de temperatura, é possível ainda notar uma tendência de longo período, caracteristicamente sazonal, principalmente sobre a isoterma de 18°C. Nesta figura, os gaps (áreas em branco) foram períodos onde o

fundeio oceanográfico não esteve instalado. Mais importante ainda, notar que o período final (de Nov. 2016 a Out. 2017) foi possível realizar uma série de experimentos quase de forma contínua. A análise imediata dos dados de correntômetros mostrou que a variabilidade encontrada nas velocidades e direções de corrente está associada as condições de fluxo lateral na plataforma continental, como já apontado nos relatórios anteriores e descritos em Belem et al (2013). Os dados de correntometria foram obtidos, em sua maioria, com a seguinte configuração: um ADP Aquadopp de 400 KHz, apontado para baixo (para monitorar a camada limite de fundo) e um ADP Sontek de 250 KHz, apontando para cima e recuperando a maior parte das velocidades da coluna d'água. A resolução espacial em praticamente todos os fundeios foi de 3 m e a resolução temporal de 20 minutos. Nesta configuração, foi possível observar em todos os fundeios, o sinal de maré muito bem definido pelo sensor de pressão (Fig. 5 e 6) intercalados por perturbações associadas a passagens de frentes frias.

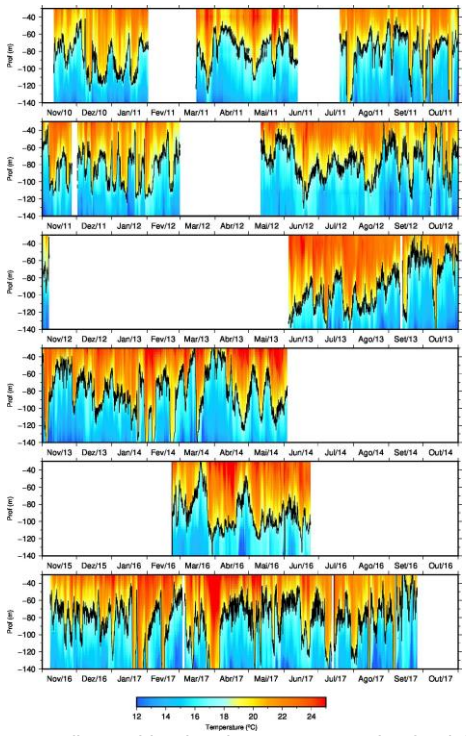


Figura 4: Perfis combinados de temperatura dos fundeios 01 a 11.O intervalo vertical de amostragem nesta imagem é de 3 m e temporal de 1 hora. As áreas em branco são gaps operacionais.

Desta mesma forma, os resultados dos últimos 3 fundeios mostraram uma forte variabilidade nas componentes Leste e Norte, mas um gradiente vertical pequeno (lembrando ainda que o ADP Nortek de 400 KHz aponta para a camada limite de fundo).

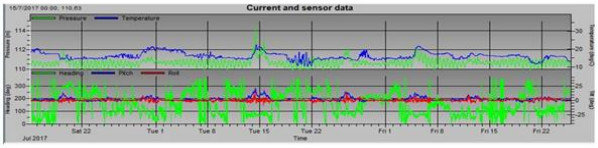


Figura 5: Sensores de atitude do correntômetro ADP Nortek de 400 KHz do fundeio 11. Note a escala de pressão do lado esquerdo.

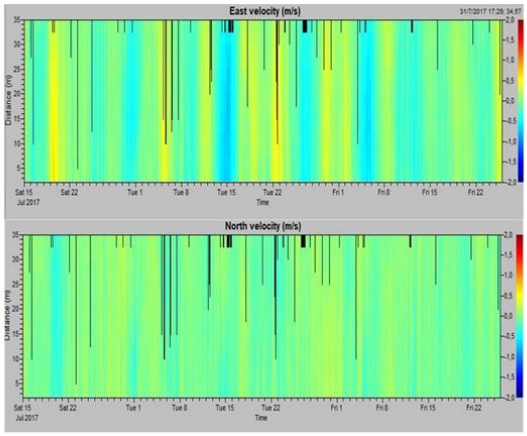


Figura 6: Componentes Leste e Norte do ADP Nortek 400 KHz apontando para baixo no Fundeio 11. Note a intensa variabilidade do sinal de corrente (temporal) mas com um gradiente relativamente baixo na vertical..

Os resultados de todos os fundeios corroboram a hipótese (incluem os experimentos realizados na Fase I e II do Projeto Ressurgência), de que boa parte do material depositado nas armadilhas é proveniente do fluxo advectivo associado a Corrente do Brasil. A análise do fluxo médio baseado nos retro-vetores, obtidos pelos correntômetros instalados no fundeio, e integrados para cada garrafa/período de coleta das armadilhas de sedimentação, mostram que o raio de deriva do material particulado capturado pelas armadilhas pode atingir até 300 km, embora o fluxo principal possa variar para os quadrantes W, S e SE em alguns momentos (este gráfico foi apresentado no último relatório parcial). Com a análise combinada de todos os fundeios será possível determinar os traçados preferenciais de deriva do material particulado para todas as épocas do ano, considerando obviamente os erros associados a análise com retrovetores, permitindo assim que estas estimativas possam elucidar a principal área de formação do material particulado em sedimentação na área e seu acoplamento com os processos físicos sob a ação da Corrente do

Brasil, o transporte de Ekman controlando o fluxo lateral cross-shelf e o bombeamento de Ekman sobre a plataforma, no ponto de fundeio. Além destes resultados, padrões semelhantes para todos os experimentos foram encontrados. Diferentes mecanismos combinam para agir sinergicamente na borda da plataforma continental de Cabo Frio embora o transporte médio seja efetivamente realizado “along-shelf”, e controlam a magnitude dos fluxos de partículas e sua composição orgânica e inorgânica. A presença praticamente intermitente da ACAS (Água Central do Atlântico Sul) na camada profunda e suas intrusões na zona eufótica, e ainda o claro sinal de águas mais quentes transportadas pela corrente do Brasil e que invadem a plataforma em diferentes períodos, indicam o “interplay” entre os diferentes mecanismos de transporte sobre a plataforma.

CONCLUSÕES:

Este trabalho serviu como base para o aprendizado de diversas ferramentas de análise e implementação de um modelo biogeoquímico acoplado a análise oceanográfica física, tendo como proposta de 1 ano a a revisão bibliográfica e o treinamento na utilização das ferramentas de análise (softwares para extração de dados de reanálise bem como linguagem de programação – Matlab, para as análises estatísticas). Em uma próxima fase será focada na análise e correlação entre as variáveis, e por fim, construção do modelo conceitual para identificação dos processos físicos envolvidos na assinatura geoquímica do material capturado pelas armadilhas de sedimentação.

Agradecimentos: Ao CNPQ pelo apoio ao projeto IC178784. Este trabalho foi desenvolvido com recursos computacionais e infraestrutura do Observatório Oceanográfico, no Departamento de Engenharia Agrícola e Meio Ambiente, da Universidade Federal Fluminense.

Referências:

Belém, A. L., Castelão, R. M. e Albuquerque, A. L. S., 2013. Controls of subsurface temperature variability in a western boundary upwelling system. Geophysical Research Letters, 40, doi:10.1002/grl.50297.

Bianucci, L., Fennel, K. e Denman, K. L., 2012, Role of sediment denitrification in water column oxygen dynamics: comparison of the North American East and West Coasts, Biogeosciences, 9, 2673 – 2682.

Carbonel, C. A. A. e Valentin, J. L., 1999, Numerical modelling of phytoplankton bloom in the upwelling ecosystem of Cabo Frio (Brazil), Ecological Modelling, 116, 135 – 148.

Castelão, R. M. e Barth, J. A., 2006, Upwelling around Cabo Frio, Brazil: the importance of wind stress curl, Geophysical Research Letters, 33, L03602, doi: 10.1029/2005GL025182.

Castelão, R. M., 2012, Sea surface temperature and wind stress curl variability near a Cape, Journal of Physical Oceanography, 42, 2073 – 2087.

Doney, S.C., Lindsay, K., Caldeira, K., Campin, J.-M., Drange, H., Dutay, J.-C., Follows, M.,Gao, Y., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Madec, G., Maier-Reimer, E., Marshall, J. C., Mataer, R. J., Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R., Orr, J.C., Plattner, G.-K., Sarmiento, J., Schlitzer, R., Slater, R., Totterdell. I. J., Weirig, M.-F., Yamanaka, Y. e Yool, A., 2004, Evaluating global ocean carbon models: The importance of realistic physics. Global Biogeochemical Cycles, 18, GB3017, doi:10.1029/2003GB002150.

Fennel, K., 2010, The role of continental shelves in nitrogen and carbon cycling: Northwestern North Atlantic case study, Ocean Science, 6, 539 – 548.

Fennel, K., Brady, D., DiToro, D., Fulweiler, R. W., Gardner, W. S., Giblin, A., McCarthy, M. J., Rao, A., Seitzinger, S., Thouvenot-Korppoo, M., Tobias, C., 2009, Modeling denitrification in aquatic sediments, Biogeochemistry, 93, 159 – 178.

Franchito, S.H., Oda T.O., Rao, V.B., Kayano, M.T., 2008. Interaction between Coastal Upwelling and Local Winds at Cabo Frio, Brazil: An Observational Study. Journal of Applied Meteorology and Climatology, 47 (6), 1590-1598.

Gruber, N. e Sarmiento, J. L., 2002. Large-scale biogeochemical-physical interactions in elemental cycles. Em: The Sea, vol. 12. Editado por Robinson, A. R., McCarthy, J. J. e Rothschild, B. J.. John Wiley & Sons, Inc.

Ikeda, Y., Miranda, L. B. de e Rock, N. J., 1974. Observations on stages of upwelling in the region of Cabo Frio (Brazil) as conducted by continuous surface temperature and salinity measurements *. Boletim do InstitutoOceanográfico, 23, 33 – 46.

Kampel, M., Lorenzetti, J. A, Silva JR.; C. L. Observação por satélite de ressurgências na costa S-SE brasileira. In: CONGRESSO LA TINO-AMERICANO SOBRE CIÊNCIAS DO MAR (COLACMAR), 7, 1997,Santos, SP. p.38-40, 1997.

Libes, S. M., 1992. An introduction to marine biogeochemistry. John Wiley & Sons, Inc. 734 p.

Mascarenhas Jr, A. Da S., LB de MIRANDA, and N. J. Rock. "A study of the oceanographic conditions in the region of Cabo Frio." Fertility of the sea. New York, Gordon & Breach 1 (1971): 285-308.

Miranda, L. B. de e Castro Filho, B. M. de, 1979, Condições do movimento geostrófico das águas adjacentes a Cabo Frio (RJ), Boletim do Instituto Oceanográfico, 28 (2), 79 – 93.

Rodrigues, R. R. e Lorenzzetti, J. A., 2001, A numerical study of the effects of bottom topography and coastline geometry on the Southeast Brazilian coastal upwelling, Continental Shelf Research, 22, 2551 – 2572.

Ciências Exatas e da Terra

Variação pigmentar no coral *Pocillopora damicornis* sob a ação de "stress" térmico controlado em mesocosmo

Vanessa Maria Monteiro de Lacerda, Cássia Cristina Cubas Jonck, Silvana Vianna Rodrigues.

Laboratório de Cromatografia (LACRO)/ Departamento de Química Analítica / Instituto de Química / UFF

INTRODUÇÃO:

Devido à restrita tolerância dos corais às variações de temperatura da água do mar, estes organismos são utilizados como bioindicadores de mudanças globais atuais no clima (Villaça, 2002). Dentro dos tecidos dos corais, habitam as zooxantelas, microalgas simbiontes, fundamentais para a estabilidade dos recifes, que, em geral, sofrem branqueamento devido à elevada taxa de variação da temperatura e/ou irradiância solar (Brown, 1997). A quantificação das densidades de simbiontes e as medidas de degradação dos pigmentos das algas fornecem evidências irrefutáveis da gravidade do branqueamento e estresse por temperatura e raios UV (Fitt *et al*., 2001). Neste estudo, o coral *Pocillopora damicornes* foi submetido a um experimento realizado em mesocosmo (montado na Armação de Búzios, RJ), sob duas condições de temperatura (25 e 30 °C). Foram feitas coletas em três tempos (T1, T2 e T3), com o objetivo de avaliar o efeito do "stress" térmico sobre o perfil pigmentar das zooxantelas holobiontes e correlacionar esses resultados com variações na sua comunidade algal. Antes de se proceder à extração dos pigmentos dos corais do experimento de mesocosmo, foram realizados estudos de otimização do método de extração, com exemplares de *Pocillopora damicornes* adquiridos no comércio local.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Para otimizar a extração dos pigmentos das zooxantelas, os tecidos retirados dos corais foram submetidos alternativamente a dois métodos de separação mecânica: centrifugação ou filtração) e a três tipos de solvente de extração: acetona, metanol ou metanol:tetrahidrofurano (THF) (80:20). As concentrações dos pigmentos foram normalizadas pela área do coral, para comparação dos resultados. Os testes foram feitos com três amostras de *Pocillopora damicornes* adquiridas no comércio local. Observou-se uma melhor eficiência do solvente de extração MeOH para a recuperação da maioria dos pigmentos. As recuperações dos pigmentos não foram afetadas significativamente pelo método de separação mecânica.

As amostras do coral *P. damicornes* obtidas no experimento de mesocosmo foram então extraídas pelo método otimizado. Os principais pigmentos observados formam o núcleo de pigmentos característicos de zooxantelas: peridinina (Per) e isômero-peridinina (Iso-Per), β-caroteno (β-Car), diadinoxantina (Diadino), dinoxantina (Dino) e peridininol (Perid-OH) juntamente com a clorofila *a* (Cl*a*) e clorofila *c2 (*Cl *c2)* (Jeffrey et al., 1975; Johansen et al.,1974). Perid-OH, pigmento específico da zooxantela, foi quantificado pela curva de calibração da Per e pelo espectro apresentado no trabalho de Sugawara et al. (2009). Os pigmentos diadinocromo (Diadinocr) e dinoxantina (Dino), específicos de dinoflagelados, foram quantificados pela curva de calibração da Diadino e pelo espectro apresentado por Roy, et al. (2011). MgDVP, considerado um pigmento-traço que não ocorre somente em dinoflagelados, apareceu em baixas concentrações ou abaixo do limite de detecção. Também foram identificados, em concentrações bem mais baixas, pigmentos que não compõem o núcleo pigmentar da zooxantela, indicando a presença de outros grupos filogenéticos além da zooxantela: clorofila *b* (pigmento típico de alga verde), zeaxantina (pigmento presente em cianobactérias), fucoxantina (presente nas diatomáceas), violaxantina (presente em algumas algas vermelhas) e luteína (presente em algas verdes) (Roy, et al.; 2011).

O experimento no mesocosmo incluiu uma etapa de aclimatação dos corais a 25 °C

durante dez dias (T0-T1). Iniciou-se então uma suave variação de temperatura, de modo a atingir 30°C em 8 dias (T2). Paralelamente foi mantido um grupo-controle a 25 °C. O experimento continuou por mais 20 dias, até T3, onde foram mantidos em paralelo um grupo a 25 e outro a 30°C. As concentrações (C) dos pigmentos extraídos em cada tempo foram obtidas por calibração externa, com padrões individuais (DHI, Danmark). Os valores de C foram normalizados pela área do coral. As variações de: $C_{pigmento}$/área e $C_{pigmento}/C_{Cla}$ foram avaliadas, para os principais pigmentos, por meio do teste t de Student (bicaudal, intervalo de confiança 95%). A biomassa de Cl*a*, variou significativamente (p=0,006) após a aplicação da rampa de temperatura (T2), quando comparados os valores a 25 e 30 °C. Após manutenção da temperatura por 20 dias (T3), a biomassa diminuiu significativamente (p=0,043) a 30 °C. A Cl*c2* variou de maneira semelhante à Cl*a* (p= 0,008 e 0,046, respectivamente). Para a Per, houve diferença significativa entre as apenas entre as duas condições de T2 (p=0,010). Diadino e Dino variaram como a Per (p=0,007 e 0,008, respectivamente). As razões Per/Cl*a* e Cl*c2*/Cl*a* não apresentaram variação significativa, indicando que não houve variação no sistema fotocoletor das células. Observou-se uma variação significativa entre as razões Diadino/diadino +diato entre os tempos T1 e T2, tanto a 25 quanto a 30 °C. Como a diadinoxantina é um pigmento fotoprotetor, esse resultado indica que, durante a aclimatação, as zooxantelas se adaptaram às condições de luz do mesocosmo. Observou-se uma variação significativa entre as razões Diadino/diadino +diato entre os tempos T1 e T2, tanto a 25 quanto a 30 °C. Como a diadinoxantina é um pigmento fotoprotetor, esse resultado indica que, durante a aclimatação, as zooxantelas se adaptaram às condições de luz do mesocosmos, já que estavam, anteriormente, submetidos a luz semelhante a de águas profundas, com maior intensidade na faixa do azul.

CONCLUSÕES:

A otimização do método de extração de pigmentos de corais, feita com exemplares de *P. damicornis* adquridas no comércio local, revelou que o método de separação mecânica por filtração ou centrifugação das zooxantelas retiradas do coral não foi determinante, mas que, dentre os solvents de extração estudados, MeOH foi mais eficiente do que acetona e methanol:THF 80:20 (v/v). O método foi aplicado à extração dos pigmentos de *P. damicornis* submetida a “stress” térmico em um mesocosmo. Pode-se observer que, após a aclimatação dos corais por 10 dias no mesocosmo a 25 °C, a aplicação de uma rampa suave de temperatura, de 25 a 30 °C em oito dias, aumentou a biomassa de Cl*a* em relação ao controle de 25 °C, porém essa biomassa caiu significativamente ao ser mantida a 30°C durante 20 dias. A variação na razão dos pigmentos fotoprotetores Diadino/diadino+diato revelou uma aclimatação das zooxantelas ao regime de luz do mesocosmo. A queda na concentração de Cl*a* foi acompanhada pela queda de outros pigmentos característicos, não sendo observada alteração na razão entre os principais pigmentos coletores acessórios (Per e Cl*c2)*, corroborando a hipótese de que a biomassa de zooxantelas caiu quando mantida a 30°C, ou seja, que houve perda desses endossimbiontes, com possível conse-quência para a saúde do coral.

Agradecimentos:

CNPq, PIBIC-UFF

Ciências Exatas e da Terra

DATAÇÃO DE SOLOS E SEDIMENTOS POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM ACELERADORES

Renan Rocha, Renata Jou, Fabiana Oliveira, Kita Macario

Departamento de Física/Instituto de Física /LAC-UFF

INTRODUÇÃO: A técnica de datação por radiocarbono pode ter muitas aplicações quando se trata de amostras de solo, como estudos de paleoambientes, a dinâmica do carbono no solo e seus estoques de carbono.

Diversas metodologias para datação de ^{14}C por AMS (Espectrometria de Massa com Aceleradores) foram desenvolvidas para se obter uma datação mais acurada de acordo com os tipos de aplicações. Alguns tratamentos químicos foram desenvolvidos a fim de extrair apenas a fração de interesse, já que o solo é um sistema muito complexo que possui muitas variáveis que influenciam a dinâmica do carbono, de forma que não existe um protocolo padrão para o tratamento químico de solos. No presente trabalho, dentre as metodologias existentes para datação por radiocarbono, fizemos testes químicos utilizando ataques ácidos para obter a fração não hidrolisável do solo. Neste estudo foram utilizadas amostras de latossolos, coletadas no Parque Nacional Campos Amazônicos, abrangendo municípios dos estados de Rondônia, Mato Grosso e Amazonas no Brasil.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Era esperado que os resultados das idades medidas fossem maiores, quanto maior o número de hidrólises ácidas sucessivas, uma vez que se está removendo os carbonatos e a fração lábil de carbono orgânico do solo a cada ataque ácido permanecendo apenas a mais recalcitrante. Entretanto, observamos que as idades das amostras de solo (A07-E e A07-F) com 5 hidrólises ácidas sucessivas, quando comparadas às idades das amostras (A07-G e A07-H) com 10 sucessivos ataques ácidos, respectivamente 2827 ± 33 AP e 3008 ± 63 AP foram maiores que 2258 ± 32 e 2208 ± 58, ocorrido que foi observado também nas amostras de controle (C08 e C09), respectivamente 13066 ± 143 e 12036 ± 107. Isso pode ter ocorrido devido a alguma contaminação ocorrida durante o tratamento químico, pois há uma grande chance de ocorrer contaminações se o tratamento perdurar por muito tempo. Em alguns laboratórios se estabelece um limite de ataques químicos durante o tratamento da amostra para datação, justamente para diminuir os riscos de contaminação e/ou o ataque químico serem agressivos em demasia, acabando por remover todo ou parte do carbono de interesse que se deseja medir.

Uma outra possibilidade é que a cada tratamento pode-se estar removendo parte da matéria orgânica junto com o carbonato

Outro fator observado foi que um único ataque ácido muito provavelmente não é suficiente para remover os carbonatos, mas isso não é uma regra, uma vez que o tipo de solo e sua composição podem influenciar no tratamento químico. O ideal é estabelecer um limite de ataques ácidos, mas levando em consideração o tipo de solo e sua composição para melhor avaliação do tratamento químico a ser utilizado.

CONCLUSÕES:

O desenvolvimento deste projeto foi um aperfeiçoamento do conhecimento, tanto teórico sobre os processos físico-químico que ocorrem durante a evolução do solo e também durante o tratamento químico das amostras, quanto prático ao realizar cada etapa para a datação. Com os resultados obtidos foi possível interpretar os fenômenos ocorridos e concluir que para o protocolo de Ataque Ácido, é necessário ter um número máximo de aplicações do HCl (1 Molar) de 2 horas por aplicação. As aplicações devem ser até o sobrenadante ficar claro ou atingir a quantidade máxima, que com base nos dados obtidos neste projeto definimos 5 aplicações, pois retiraram

grande parte ou toda contaminação sem incorporar carbono externo (atmosférico).

Agradecimentos:

Os autores agradecem às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPERJ pelo apoio a este projeto, bem como a todo grupo do LAC-UFF.

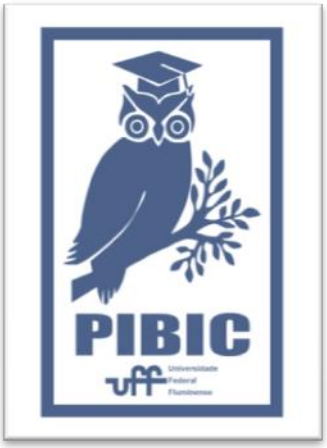


Figure 1: Logo PIBIC

Ciencias Exatas e da Terra

Composição da matéria orgânica do complexo lagunar de Jacarepaguá em relação as fontes e processos de poluição

Gabriel da Costa Peçanha, Marcelo Corrêa Bernardes, Rodrigo Lima Sobrinho

Instituto de Química, Departamento de Geoquímica,

Laboratório de Biogeoquímica Orgânica

INTRODUÇÃO: O complexo lagunar de Jacarepaguá recebe ao longo de sua extensão diversos contaminantes. Na região, o sistema sanitário é precário pois há falta adequada de planejamento urbano e o esgoto doméstico é jogado diretamente nos rios sem receber o devido tratamento. Apesar do sistema de esgotamento sanitário da Barra e Jacarepaguá já se encontrar implantado em grande parte da região e ligado ao Emissário da Barra, o complexo Lagunar de Jacarepaguá ainda se encontra em processo adiantado de degradação em função das descargas realizadas por diversas atividades existentes naquela região, especialmente hotéis e condomínios sem o tratamento adequado, e comunidades aonde a coleta e o tratamento são inexistentes [1](INEA, 2017).

Em razão do exposto esse projeto propôs identificar compostos orgânicos característicos de poluentes de modo a estimular e evidenciar os impactos gerados pela produção humana ao redor. Como objetivos específico destacam-se: identificar e quantificar os n-alcanos e esteróis e suas respectivas fontes de poluição geradora na região, conduzindo os resultados de forma a atender aos Órgãos Governamentais Estaduais e Municipais em poluentes hídricos e auxiliar projetos de tratamento dos poluentes.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Para melhor entendimento dos resultados a classificação das amostras foi feita pelo ponto espacial de coleta e data de quando foi realizada. As amostras que possuem o sufixo A foram realizadas em Março de 2017 e as com sufixo B, em Junho de 2017. Quanto a região, é apresentado na figura ao lado:

Figura 1 - Localização dos pontos de coleta na Complexo Lagunar de Jacarepaguá.

O material particulado em suspensão (MPS) apresentou tendência inversa entre os períodos nos pontos referentes a os rios (ponto 1 ao ponto 5) e nos pontos referentes as lagoas (ponto 6 ao ponto 9) manteve-se a tendência (Figura 2). Na primeira coleta a média foi de de 35,21 mg.L-1 e na segunda foi de 29,06 mg.L-1 .

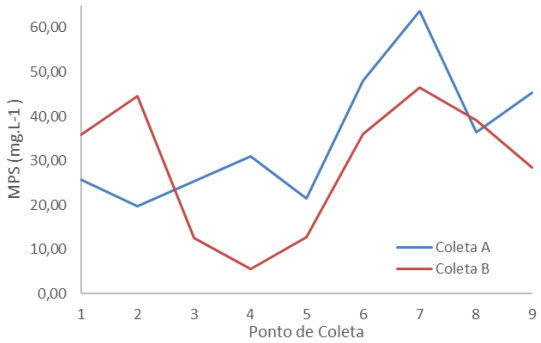


Gráfico 1 - Distribuição espacial do material particulado em suspensão na água subsuperficial do complexo lagunar de Jacarepaguá.

Na primeira coleta, os valores de carbono orgânico variaram entre 0,66% e 2,17% com média de 1,47%. Já os valores de nitrogênio variaram entre 0,09% e 0,37% com média de 0,23%. A razão C/N apresentou valores entre 9,92 e 6,17 e média de 7,78.

Na segunda coleta, os valores de carbono orgânico variaram entre 0,57% e 2,19% com média de 1,48%. Já os valores de nitrogênio variaram entre 0,09% e 0,33% com média de 0,22%. A razão C/N apresentou valores entre 9,11 e 5,75 e média de 7,75.

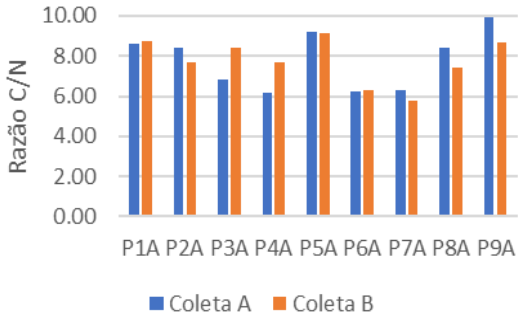


Gráfico 2 - razão C/N no material particulado na água subsuperficial do complexo lagunar de Jacarepaguá.

Junto aos dados acima, após processamento analítico, foi possível calcular a razão entre os compostos de esteróis da primeira coleta, como mostrado na tabela abaixo:

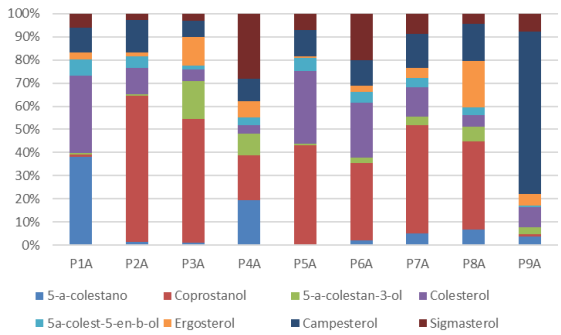


Gráfico 3 - percentual relativo de esteróis no material particulado na água subsuperficial do complexo lagunar de Jacarepaguá na primeira coleta.

E a proporção de esteróis da segundo coleta, mostrado na tabela abaixo:

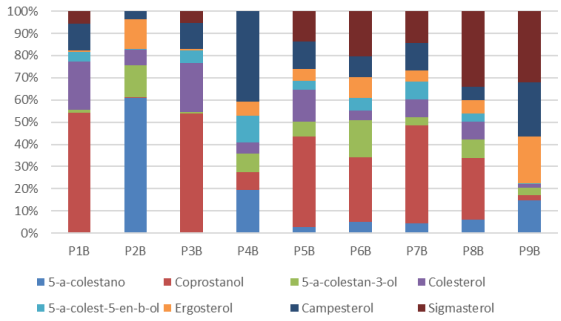


Gráfico 3 - percentual relativo de esteróis no material particulado na água subsuperficial do complexo lagunar de Jacarepaguá na segunda coleta.

CONCLUSÕES:

A razão C/N não se altera entre os períodos de coleta e nem há mudanca significativa geograficamente. Tem característica de atividade fitoplântancta e, ou, despejo de esgoto.

Os teores de coprostanol apontam as entradas dos rios 3 e 5, e da lagoa 7 como as regiões de maiores entradas de efluentes domésticos. No entanto as outras estações também apresentaram influência fecal com predomínio de fitoesteróis oriundos de algas, indicativas do processo de eutrofização também causada por efluentes domésticos.

Agradecimentos:

Agradeço aos colaboradores do Laboratório de Biogeoquímica orgânica da Universidade Federal Fluminense e aos meus pais por todo o apoio. Agradeço também ao meu orientador pelo incentivo e à PROPPi/UFF pela concessão da bolsa de iniciação científica.

Referência Bibliográfica:

[1] INEA - SISTEMA LAGUNAR DE JACAREPAGUÁ, 2017.

Figure 1: Logo PIBIC

Grande Área: Geociências

Amazônia:registro estratigráfico da evolução dos depocentros sedimentares das bacias do Acre, Solimões, Amazonas e Marajó durante o Cenozóico.

Jeniffer Alves Nobre, Bruna Carbonesi, Cleverson Guiza Silva

Departamento de Geologia e Geofísica, Inst.de Geociências

INTRODUÇÃO: Este projeto faz parte de um programa de pesquisas, envolvendo instituições nacionais e estrangeiras, para realizar sondagens estratigráficas nas bacias sedimentares do Acre, Solimões, Amazonas, Marajó e Foz do Amazonas. A proposta científica busca elucidar as seguintes questões:
1) como a história geológica e do clima influenciaram na origem da floresta Amazônica e sua incomparável biodiversidade;e
2) qual foi a influência das intrusões ígneas do evento magmático "Penetecaua", que é um dos maiores eventos intrusivos da Terra, na composição atmosférica e na extinção em massa do limite entre o Triássico e o Jurássico.
Desta forma, estão em curso, concomitantemente, dissertações de mestrado e teses de doutorado, junto ao Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra da UFF (DOT-UFF), que tem como objetivo a interpretação de uma extensa base de dados sísmicos e de poços, concedidos pelo banco de dados da Agência Nacional de Petróleo (BDEP/ANP).
Este projeto de iniciação científica faz parte deste esforço conjunto, vinculando a graduação com atividades como a organização do banco de dados e a interpretação dos dados sísmicos e de poços, gerando mapas de isópacas das diferentes unidades sedimentares mapeadas, ajudando a compreender a história do preenchimento sedimentar nestas diferentes bacias. Isto servirá de base para a futura escolha dos sítios mais apropriados para as sondagens estratigráficas. Espera-se conseguir o registro estratigráfico completo, identificando-se evidências de mudanças climáticas e da biodiversidade da Amazônia durante o Cenozóico (últimos 65 Ma). Nesta fase, as atividades deste projeto de iniciação científica foram concentradas na Bacia do Solimões.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A Bacia do Solimões foi individualizada da Bacia do Amazonas por Caputo (1984); sua litoestratigrafia foi redescrita por Silva (1987). Segundo Eiras (2007), a Bacia do Solimões é uma bacia paleozoica intracratônica, com cerca de 450.000 km² de área de ocorrência das rochas paleozoicas. Geograficamente, situa-se no Estado do Amazonas e, geologicamente, entre as áreas cratônicas dos escudos das Guianas e Brasileiro, respectivamente a norte e a sul da bacia. Além dos sedimentos paleozóicos a bacia registra também rochas vulcânicas mesozóicas e sedimentos mesozóicos e cenozóicos, com área de abrangência total de 600.000 km² (Milani e Thomaz Filho 2000). A bacia está compartimentada em duas sub-bacias, separadas pelo Arco de Carauari. A Sub-bacia de Jandiatuba, localizada a oeste, está limitada da Bacia do Acre pelo Alto de Iquitos. A Sub-bacia do Juruá, situada a leste, separa-se da Bacia do Amazonas pelo Alto de Purus.
Inicialmente, os perfis compostos dos poços foram digitalizados, gerando-se arquivos em planilhas para cada perfil geofísico (Raios Gama (GR), Caliper (Cali), resistividade (ILD), densidade (RHOB), neutrão (NPHI) e sônico (DT). Estes foram então transformados para o formato LAS, que é padrão para carregamento em softwares especializados de interpretação sísmica.
Posteriormente, foram adicionados os marcos estratigráficos nos perfis, identificando as formações e as soleiras de diabásio da bacia em suas respectivas profundidades (Figura 1).
O processo de integração dos dados de sísmica

e poço, importante para o mapeamento de formações em profundidade, foi realizado com algumas dificuldades devido à ausência de um modelo de velocidade, que não pôde ser criado por falta de informações dos dados de velocidade utilizados durante o processamento sísmico. Também não haviam poços situados exatamente sobre as linhas sísmicos, fazendo com que o único poço utilizado, fosse extrapolado para uma linha sísmica situada a 31 km de distância. Dessa forma, utilizamos a velocidade de 2.700 m/s até a soleira para transformar a seção sísmica em tempo para profundidade e posteriormente proceder à amarração sísmica/poço. Os resultados foram plenamente satisfatórios, permitindo localizar dois horizontes regionais proeminentes: uma soleira de diabásio e o topo da Formação Alter do Chão, que são marcos estratigráficos importantes para mapeamento regional (Figura 2). O mapeamento dos horizontes mais profundos é dificultado pela atenuação do sinal sísmico, causado pela presença das soleiras de diabásio, gerando muitos ruídos. Estes horizontes contudo não são importantes neste projeto uma vez que estão abaixo dos objetivos que serão atingidos pelas sondagens propostas.

CONCLUSÕES:

A bacia do Solimões mostra um registro estratigráfico plano paralelo com pouca influência tectônica compressiva ou distensiva no Cretáceo, sendo possível identificar duas superfícies erosivas bem evidentes na sísmica de reflexão, sendo a mais profunda correspondente ao topo de uma soleira de diabásio, de idade Triássica e a superior, associada ao topo da formação Alter do Chão, de idade Cretácea.

Agradecimentos:

Ao CNPq pela concessão da bolsa de Iniciação Científica. À Schlumberger pela concessão das licenças acadêmicas dos softwares de interpretação sísmica e de petrofísica.

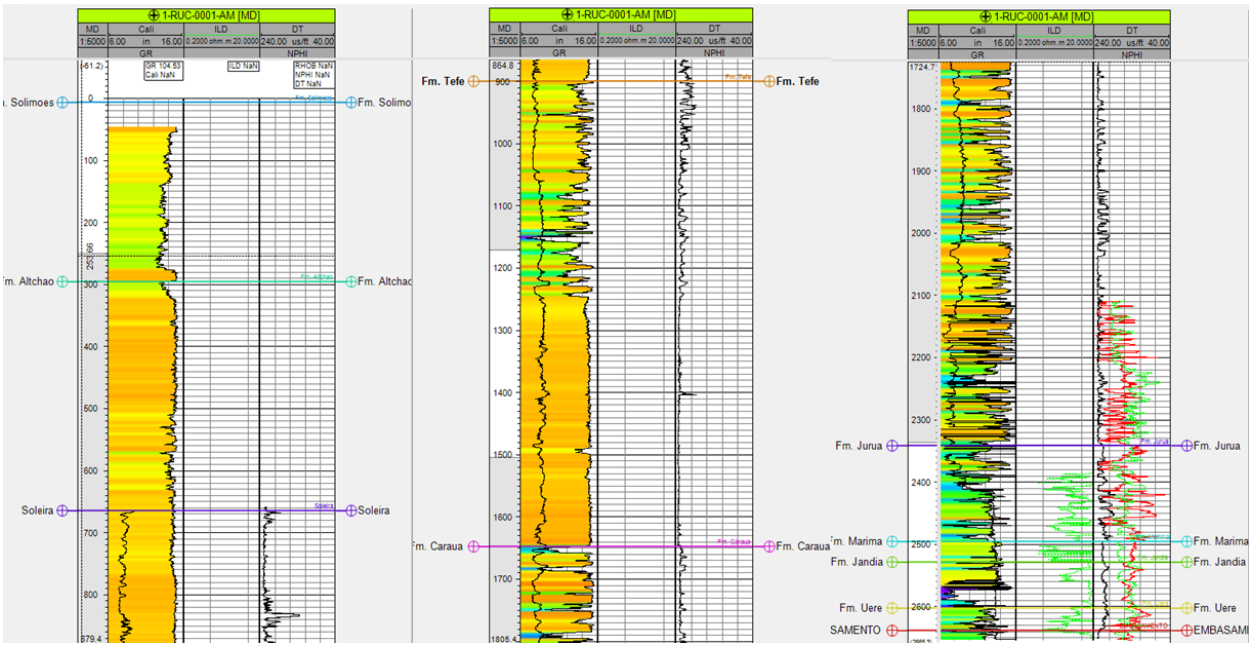


Figure 1: Visualização dos perfis geofísicos do poço 1-RUC-0001-AM, com a inserção dos marcadores de topo das formações.

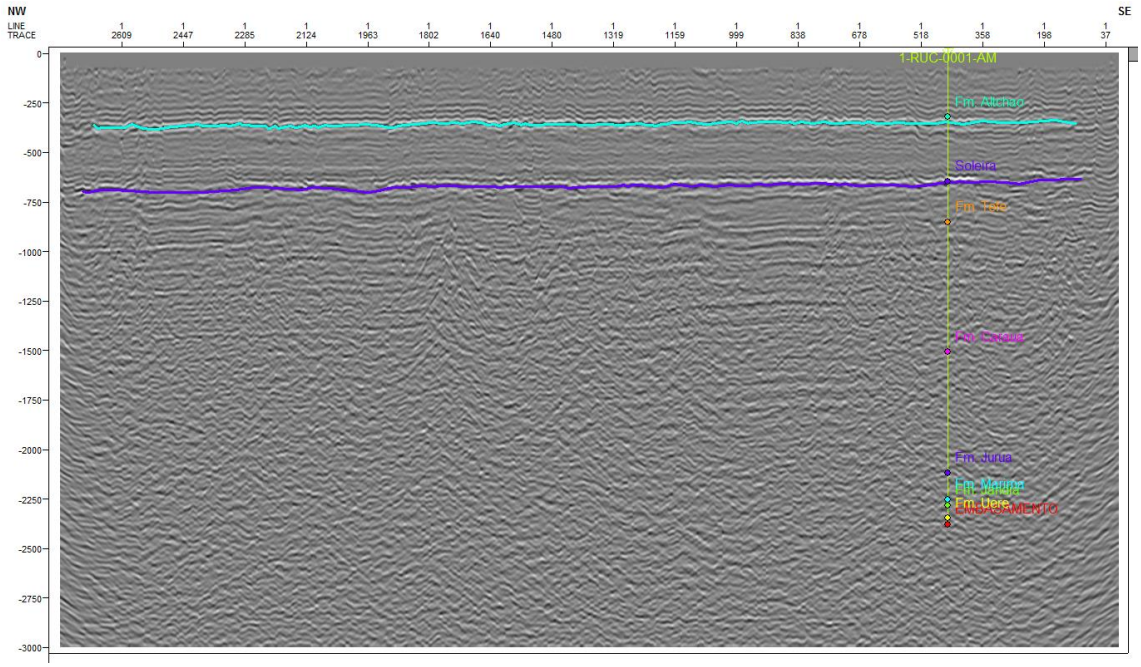


Figure 2: Linha sísmica 0249-0134, da Bacia do Solimões, correlacionada com o poço 1-RUC-0001-AM, após calibração utilizando-se uma velocidade sísmica de 2.700 m/s. No poço são situados os marcadores, destacando-se o topo da Fm. Alter do Chão e o topo da soleira de diabásio, utilizando-se estas informações para mapeamento dos horizontes sísmicos correspondentes (Fm Alter do Chão - verde claro e topo do diabásio roxo).

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Título do Projeto: EXTRAÇÃO DE FERRO POR ESPUMAS DE POLIURETANO E QUANTIFICAÇÃO EM AMOSTRAS DE SUPLEMENTOS ALIMENTARES POR ANÁLISE DE IMAGENS DIGITAIS

Autores: João Victor de Paula Porto Barreiros, Hanna de M. Schuenck, Fernanda Neves Feiteira, Wagner Felippe Pacheco

Departamento/Unidade/Laboratório

INTRODUÇÃO:

O ferro atua como transportador de oxigênio para os tecidos dos pulmões por estar presente na hemoglobina dos glóbulos vermelhos, como meio de transporte para elétrons dentro das células e também como parte integrante de sistemas enzimáticos importantes em vários tecidos. Além de sua importância popularmente conhecida, o fornecimento de ferro as células do cérebro ocorre durante uma fase inicial do desenvolvimento do feto e que, como tal, a deficiência do mesmo durante este desenvolvimento pode levar a danos irreparáveis nas células cerebrais.

Ademais, a deficiência de ferro é possivelmente o transtorno de deficiência nutricional mais frequente do mundo. Com o advento dos conhecimentos acima citados sobre a importância do ferro no organismo, a prevenção da deficiência do mesmo tornou-se ainda mais urgente, aumentando significativamente o consumo de suplementos vitamínicos e/ou minerais. Os possíveis riscos da ingestão indiscriminada desses suplementos tornaram necessário um maior controle de quantidades presentes em suplementos minerais.
O presente trabalho propõe uma metodologia alternativa para determinar a concentração de ferro em suplementos minerais através de uma metodologia na qual o complexo formado por Fe(III) e o ligante 8-hidroxiquinolina é retido em espuma de poliuretano, possibilitando a geração de imagens digitais, que são submetidas a um tratamento pelo *software ImageJ*, capaz de decompor a coloração de áreas selecionadas nas imagens em componentes vermelho, verde e azul. Utilizando o histograma gerado pelo *software*, é possível gerar um sinal de absorvância e relacioná-lo à concentração de analito retido, possibilitando sua quantificação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foram estudados e otimizados os seguintes fatores: tempo de sorção, canal de cor, massa de EPU, pH, volume de tampão e força iônica, além das características da própria EPU utilizada. Com os parâmetros otimizados, projetou-se uma curva analítica sob condições ótimas para estudo dos parâmetros de mérito do método e, por fim uma avaliação do mesmo.
Os resultados obtidos indicam que o método apresenta precisão de 1,79% e exatidão de 105%. Os limites de detecção e quantificação instrumentais foram equivalentes a 69,4 µg L^{-1} e 231 µg L^{-1}, respectivamente. Com a aplicação do método proposto os limites de detecção e quantificação foram equivalentes a 136 µg g^{-1} e 454 µg g^{-1}, respectivamente. Testes estatísticos comprovam que não há diferença entre o método proposto e o método de espectrometria de absorção atômica em chama, utilizado como método comparativo.

CONCLUSÕES:

O método proposto é simples, exato e preciso. Os resultados das quantificações realizadas por meio do método desenvolvido mostraram-se estatisticamente equivalentes aos resultados do método de comparação. Ressalta-se que o método proposto emprega aparatos de baixo custo (um *scanner* como detector e um *software*

de domínio público para obtenção do sinal analítico), que viabilizam a implementação desta metodologia.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à CAPES, FAPERJ e CNPq por bolsas e financiamentos.

Ciências Exatas e da Terra

Fotodispositivos baseados em óxido de grafeno reduzido: uma nova perspectiva para o tratamento da leishmaniose

Letícia S. Vitorino (IC), Isabela A. Albuquerque Bessa (IC), Thiago Custódio (PG), Evelyn C. S. Santos (PG), Célia M. Ronconi (PQ)

Instituto de Química/ Departamento de Química Inorgânica/Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN)

INTRODUÇÃO:

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), atualmente 20 doenças são consideradas negligenciadas, sendo uma delas a leishmaniose.[1] No Brasil, o tratamento da doença é realizado com a administração de medicamentos de alta toxicidade como a anfotericina B, um fármaco de baixa solubilidade em meio aquoso e que gera graves efeitos colaterais como nefrotoxicidade, hipocalemia, alterações cardíacas, náuseas entre outros.[2] Visando à diminuição desses efeitos, tem-se desenvolvido sistemas de veiculação de fármacos (SVF) baseados em óxido de grafeno reduzido (rGO) funcionalizado com polímeros biocompatíveis a fim de diminuir a toxicidade dos fármacos e aumentar sua dispersão em meio aquoso. Além disso, o rGO apresenta alta capacidade para ser carregado com fármacos e é um excelente agente fototérmico, pois absorve radiação na região do infravermelho próximo (*NIR – λ=808 nm*) que pode ser utilizada como estímulo de liberação do fármaco.[3]

OBJETIVO:

Este trabalho tem por objetivo o preparo de dois fotodispositivos baseados em rGO funcionalizado com os polímeros plurônico P123 e polietilenoimina (PEI) e posterior carregamento com AmB para serem empregados no tratamento da leishmaniose.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O óxido de grafeno (GO) foi preparado segundo metodologia já utilizada por nosso grupo de pesquisa.[4] O GO foi funcionalizado separadamente com os polímeros P123 e PEI sendo em seguida reduzido com hidrazina hidratada produzindo os sistemas rGO-P123 e rGO-PEI (Figura 1).

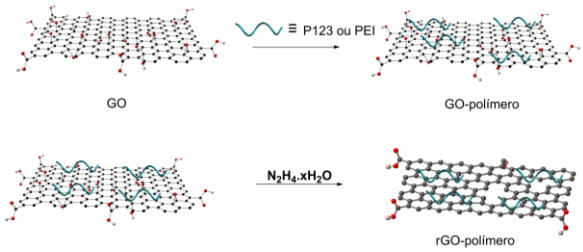


Figura 1: Funcionalização do GO com os polímeros P123 e PEI e redução com hidrazina hidratada.

Caracterização dos sistemas rGO-P123 e rGO-PEI

- **Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR)**

GO: observa-se o aparecimento das bandas referentes aos grupos oxigenados OH, C=O e C-O-C provenientes da etapa de oxidação do grafite;

rGO-P123: observam-se bandas de absorção características de CH_3 (2970 cm^{-1}) e CH_2 (2860 cm^{-1}) provenientes do polímero P123;

rGO-PEI: as bandas em 1034 cm^{-1} e 2829 cm^{-1} referem-se às absorções das deformações axiais das ligações CN e CH, respectivamente, devido à presença do polímero PEI (Figura 2).

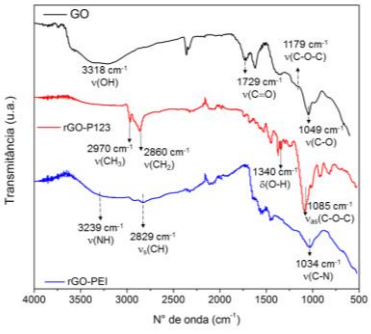


Figura 2: Espectros de IV do GO (preto), rGO-P123 (vermelho) e rGO-PEI (azul).

- **Análise termogravimétrica (TGA)**

GO: apresenta perda de massa dos grupos oxigenados na faixa de 124°-228°C além da perda de água e gases adsorvidos;

rGO-P123: apresenta perda de aproximadamente 70% de sua massa na faixa de 173°-340°C devido à decomposição térmica do polímero P123;

rGO-PEI: apresenta 28% de perda de massa referente ao polímero PEI na faixa de 109°-365°C.

Ambos os sistemas apresentam decomposição de sua estrutura carbônica a partir de 350°C (Figura 3).

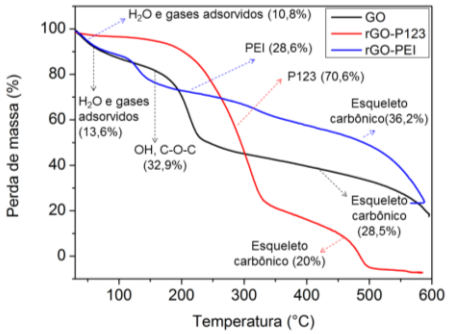


Figura 3: TGA do GO (preto), rGO-P123 (vermelho) e rGO-PEI (azul).

- **Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As microscopias dos materiais revelaram uma estrutura bidimensional formada por pequenas folhas finas, empilhadas e levemente onduladas, característica do rGO (Figura 4).

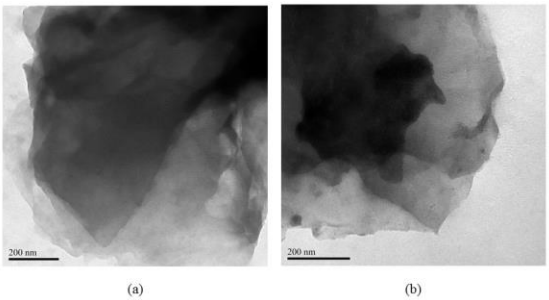


Figura 4: MET dos dispositivos **(a)** rGO-P123 e **(b)** rGO-PEI.

- **Difração de Raios X de policristal (DRX)**

Grafite e GO: observa-se um deslocamento do pico de difração do grafite 2θ=26,6º (d=3,8 Å) para 2θ=10,1º (d=9,7 Å) no GO devido ao aumento da distância interplanar no GO decorrente da inserção dos grupos oxigenados advindos do processo de oxidação.

rGO-PEI e rGO-P123: halos em 2θ=20,2° (d=4,9° Å) e 2θ=21,4° (d=4,6 Å), respectivamente indicam que o GO foi reduzido, o que resultou na diminuição da distância entre as folhas em comparação com o GO. Além disso, o rGO-P123 apresenta um pico de difração em 2θ=7,37° (d=13,3 Å) característico da redução incompleta do GO, o que não é observado no DRX do rGO-PEI. (Figura 5).

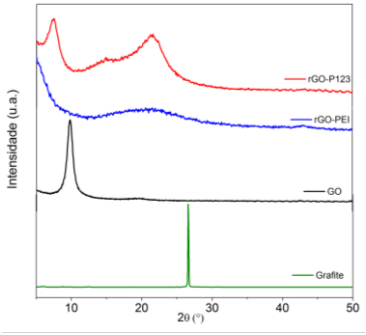


Figura 5: DRX de policristal do grafite (verde), GO (preto), rGO-PEI (azul) e rGO-P123 (vermelho).

- **Potencial Zeta**

O Potencial Zeta foi medido em função do pH na faixa de 2-10.

rGO-P123: apresenta carga superficial negativa devido à desprotonação dos grupos carboxílicos residuais presentes no rGO.

rGO-PEI: apresenta carga superficial positiva até pH 9 devido à protonação dos grupos amino presentes no polímero PEI. Acima de pH 9,2 o sistema apresenta carga negativa, devido à desprotonação dos grupos amino e carboxílicos na superfície do rGO (Figura 6).

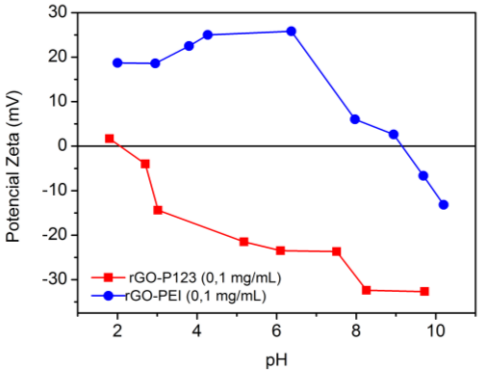


Figura 6: Potencial zeta do rGO-P123 (vermelho) e do rGO-PEI (azul) em diferentes faixas de pH.

- **Carregamento dos dispositivos rGO-P123 e rGO-PEI com AmB**

Os dispositivos rGO-P123 e rGO-PEI foram carregados com o fármaco AmB utilizando-se diferentes concentrações do fármaco. No primeiro carregamento foi utilizada solução de AmB 40 mg/L e os dispositivos apresentaram capacidade de carregamento de **0,010 mmol.g^{-1}** (rGO-P123-AmB) e **0,041 mmol.g^{-1}** (rGO-PEI-AmB). Já no segundo carregamento foi utilizada solução de AmB 100 mg/L e ambos os sistemas apresentaram capacidade de carregamento de **0,096 mmol.g^{-1}**(Figura 7).

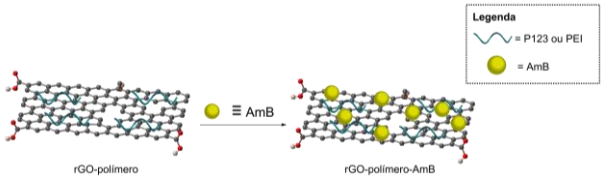


Figura 7: Representação do carregamento dos sistemas com o fármaco AmB.

Os estudos de liberação do fármaco têm sido realizados com os sistemas rGO-P123-AmB e rGO-PEI-AmB sob diferentes condições:

- pH e incidência de radiação na região do vermelho (λ=670 nm, 3,6 mJ) por 1 h – amostras do primeiro carregamento (Figura 8).

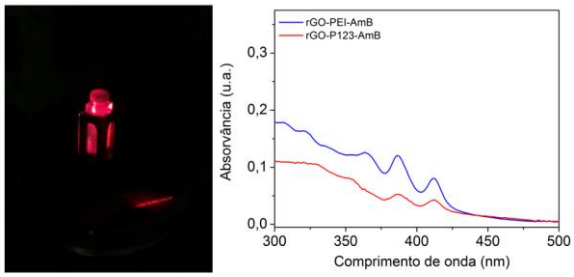


Figura 8: Cubeta irradiada com radiação na região do vermelho e espectro de UV-Vis da liberação de AmB nas condições mencionadas.

- pH (4,5 e 7,4) e agitação magnética por 1 h – amostras do segundo carregamento (Figura 9).

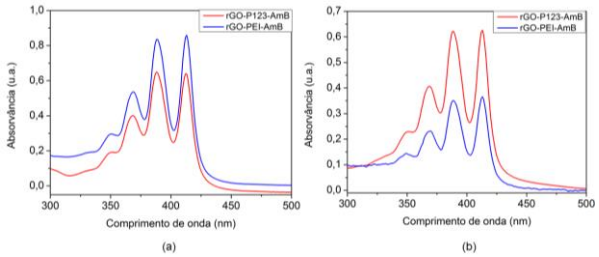


Figura 9: Espectros de UV-Vis da liberação de AmB em função do pH (a) 4,5 e (b) 7,4.

Pode-se observar que em pH 7,4 o sistema rGO-P123-AmB apresentou maior liberação do fármaco (**2,39%** de AmB liberada frente a **1,28%** liberado do sistema rGO-PEI-AmB), enquanto que, em meio ácido a liberação foi mais pronunciada para o sistema rGO-PEI-AmB (**3,21%** de AmB liberada frente a **2,73%** observado para o sistema rGO-P123-AmB).

CONCLUSÕES:

Neste trabalho os dispositivos propostos foram obtidos com sucesso sendo confirmados pelas técnicas de caracterizações. Os sistemas apresentaram boa estabilidade em condições fisiológicas além da alta capacidade de carregamento com o fármaco. A liberação da AmB carregada aos sistemas rGO-P123 e rGO-PEI foi realizada sob diferentes estímulos (pH, agitação magnética, incidência de radiação na região do vermelho) e observou-se liberação do fármaco em todos os estudos analisados, sendo a maior liberação para o sistema rGO-PEI-AmB em meio ácido para ambos os carregamentos e estímulos de liberação. Os estudos de liberação com a utilização de radiação na região do *NIR* (λ=808 nm) assim como os testes *in vitro* serão realizados.

Agradecimentos:

PIBIC-UFF, CNPq, CAPES, Faperj, LQSN, LAME, LAMATE, IB-UFF, PPGQ.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] WHO, 2018. **Neglected tropical diseases.** Disponível em <http://www.who.int/neglected_diseases/diseases/en/> Acesso em 01 jun 2018.
[2] Chappuis, F. et al., *Nat. Rev. Microb.*, **2007**, *5*, 873-882.
[3] Lima-Sousa, R. et al., *Carbohyd. Polym.,* **2018,** *200*, 93-99.
[4] Santos, T. C., Ronconi, C. M. *Journal of CO_2 Utilization*, **2017**, *20*, 292-300.

Física

PRODUÇÃO E DETECÇÃO DE LEPTOQUARKS NO GRANDE COLISOR DE HÁDRONS (LHC)

Lucas Lins Defanti, Andre Nepomuceno

Departamento de Ciência da Natureza

INTRODUÇÃO:

O Modelo Padrão (MP) é uma teoria unificada que descreve as interações (eletromagnética, atômica fraca e atômica forte) entre os componentes da matéria. Esses componentes são os férmions, já as partículas responsáveis pelas interações são os são os bósons.

Apesar de uma teoria de unificação o MP não é absoluto, nem mesmo completo, dado que falha em relacionar a gravidade com as outras forças fundamentais do universo. A falta de comprovação experimental de algumas premissas estabelecidas pelo MP, o Bóson de Higgs por exemplo, que é fundamental para o sentido da teoria só foi encontrado experimentalmente em 2012, geram uma grande "colcha de retalhos científica".

Essa colcha de retalhos centra o Modelo Padrão como ponto de partida, e suas falhas ou lacunas são cobertas com teorias menores. Isso também é válido para realidades inexploradas ou não endereçadas pelo modelo. Que é o caso da pesquisa a ser apresentada.

A existência de biléptons não é contemplada pelo MP, porém é por teorias adjacentes, o que torna a pesquisa por essas novas partículas subatômicas relevante, dado que sua descoberta poderia causar uma nova revolução na física de altas energias e um novo apêndice ao Modelo Padrão e a história da ciência.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O bilépton é uma partícula hipotética que é especulada pelo modelo 331, uma extensão do Modelo Padrão. É em sua essência um bóson de spin unitário e que aparece com carga de lépton dupla, podendo ser L= +2 ou L= -2.

A busca pela existência de biléptons feita usando os artifícios de simulação do detector ATLAS no LHC (Grande Colisor de Hádrons), a execução do software *Delphes*, executada e compilada no framework do CERN (Organização Europeia para a Pesquisa Nuclear),o *ROOT*. Feita de forma ampla, a simulação de vários cenários, variando a massa dos mesmos em um *range* de 400 GeV a 1200 GeV, com intervalos de 50 GeV. Buscando bileptons de massas nesse intervalo, a reação ideal era a criação de bilépton a partir de uma colisão próton-próton, e em seu decaimento o bilépton geraria dois pares de elétrons, um com carga positiva e o outro com carga negativa. Depois de efetuadas as simulações foram feitos os cortes nos dados, para obter apenas os que se enquadravam nos padrões e estavam capacitados a serem objetos de estudos e analise. Esses cortes foram na pseudo-rapidez, o momento transverso e a massa invariante desses elétrons.

Dado todo o processo, o resultado esperado é a comparação da massa invariante dos pares de elétrons que satisfizeram os cortes com a massa do bilépton gerado. Uma análise estatística foi feita para obter o limite inferior na massa do bilépton. Nossos resultados mostraram que biléptons com massa inferior a 980 GeV estão excluídos com os dados atuais.

CONCLUSÕES:

Pode se concluir que a pesquisa atingiu seu propósito que era gerar e analisar as simulações usando-as para pesquisas experimentais futuras e como difusão de conhecimento acerca do modelo padrão. Além disso a criação de códigos e macros que de forma genérica podem ser utilizados para "garimpar" dados de simulações e fornece ferramentas estatísticas para o estudo da física de altas energias.

Ciências Exatas e da Terra

Avaliação dos impactos dos cenários de mudanças climáticas do IPCC nas principais bacias hidrográficas do SE do Brasil

Priscila Esposte Coutinho e Marcio Cataldi

Departamento de Engenharia Agrícola e do Meio Ambiente, Laboratório de Monitoramento e Modelagem de Sistemas Climáticos (LAMMOC).

INTRODUÇÃO:

O último século foi marcado pela intensificação da pressão das atividades humanas sobre os recursos naturais do planeta e pelo aumento dos impactos ambientais relacionados às mudanças climáticas globais. (W. Steffen et al, 2005).

Com o intuito de analisar a variação dos padrões climáticos e as consequências desta para o regime hídrico do Brasil, foram gerados cenários de disponibilidade hídrica para as bacias do Rio Tietê, Rio Paraíba do Sul e Rio Grande, pertencentes ao Sistema Interligado Nacional (SIN), e de grande importância para a geração de energia hidrelétrica, abastecimento humano e dessedentação animal. .(Marengo et al., 2007)

Para tal, utilizou-se os dados disponibilizados pelo Quinto Relatório de Avaliação (AR5) do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC), inserindo-os, posteriormente, no modelo chuva-vazão SMAP, em sua versão mensal, para os diferentes cenários de desenvolvimento futuro no período de 2010 e 2100. (IPCC, 2013)

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Posteriormente à realização dos ajustes de escala, a inserção dos dados do IPCC no modelo SMAP, e a conclusão das rodadas, foram criados gráficos de vazão que compreendessem todo o período de 2010 a 2100, a partir dos dados dos modelos MIROC (Da Silva et al., 2018) e CCSM4, para os cenários RCP4.5 e RCP8.5.

Para a Bacia do Rio Grande, em relação ao modelo MIROC5 (figura 1), para o cenário RCP8.5 é prevista a ocorrência de vários eventos extremos de vazão, principalmente nos anos de 2030, 2054, 2057 e 2084. Ressalta-se que para os anos de 2012, 2023, 2029, 2048, 2059 e 2066, tem-se a vazão abaixo da média observada, indicando um período de baixos índices pluviométricos.

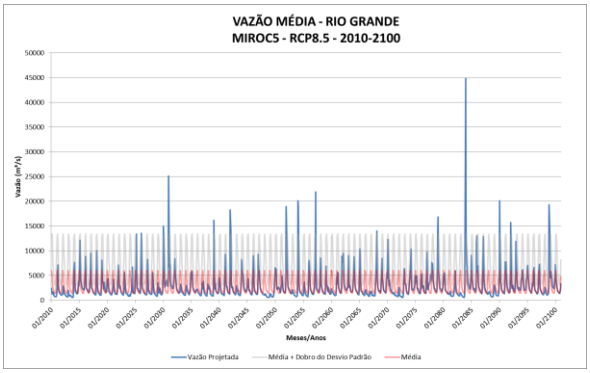


Figura 1: Vazão Média prevista para o período de 2010 a 2100 para a bacia do Rio Grande, em relação ao modelo MIROC5 e o cenário RCP8.5.

Quanto ao modelo CCSM4, constata-se para o cenário RCP4.5 (figura 2) que são previstos eventos extremos de vazão nos anos de 2011, 2023 e 2068. Nota-se também períodos de seca, em 2010, 2015, 2027, 2044, 2098 com vazão prevista inferior à média observada.

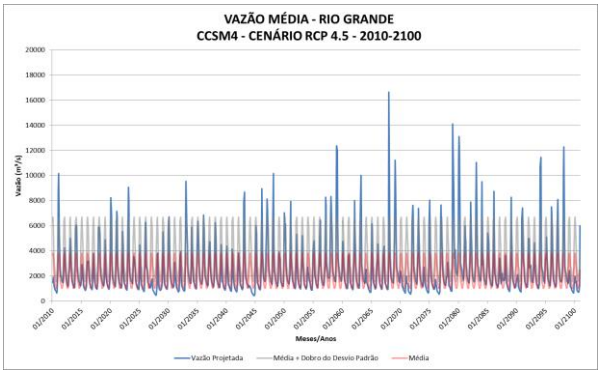


Figura 2: Vazão Média prevista para o período de 2010 a 2100 para a bacia do Rio Grande, em relação ao modelo CCSM4 e o cenário RCP4.5.

Em relação ao cenário RCP8.5 (figura 3) são previstos eventos extremos significativos nos anos de 2021, 2031, 2070, 2072 e 2099. Destaca-se que a vazão projetada se encontra abaixo da média para os anos de 2015, 2029, 2033, 2066 e 2068.

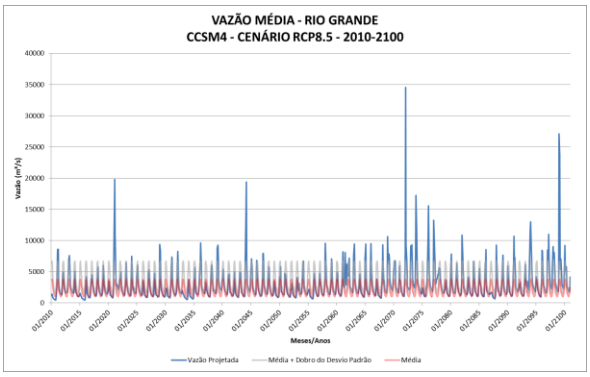


Figura 3: Vazão Média prevista para o período de 2010 a 2100 para a bacia do Rio Grande, em relação ao modelo CCSM4 e o cenário RCP8.5.

Para a Bacia do Rio Paraíba do Sul, quanto ao modelo MIROC5 (figura 4), para o cenário RCP8.5 observa-se eventos extremos nos anos de 2017, 2037, 2046, 2052, 2077 e 2084, onde a vazão supera o dobro da média mais o desvio padrão. Destaca-se também diversos períodos de escassez, tais como 2010, 2024, 2029, 2032, 2046, 2055, 2086 e 2096.

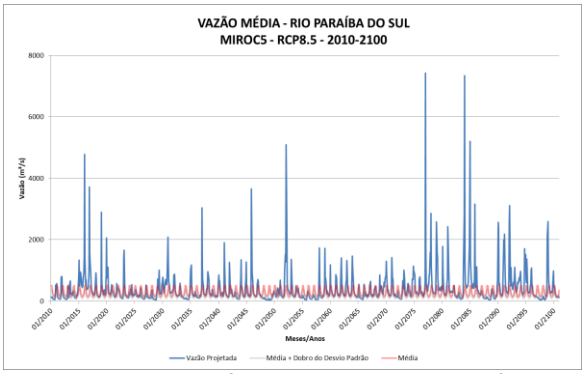


Figura 4: Vazão Média prevista para o período de 2010 a 2100 para a bacia do rio Paraíba do Sul, em relação ao modelo MIROC5 e o cenário RCP8.5.

No que diz respeito ao modelo CCSM4, constata-se para o cenário RCP4.5 (figura 5) que são previstos eventos extremos nos anos de 2018, 2025 e 2043, onde a vazão supera o dobro do desvio padrão mais a média. Destaca-se que para os anos de 2015, 2020, 2024, 2044, 2051, 2059, 2065, 2075, 2086 e 2098 é prevista vazão abaixo da média observada.

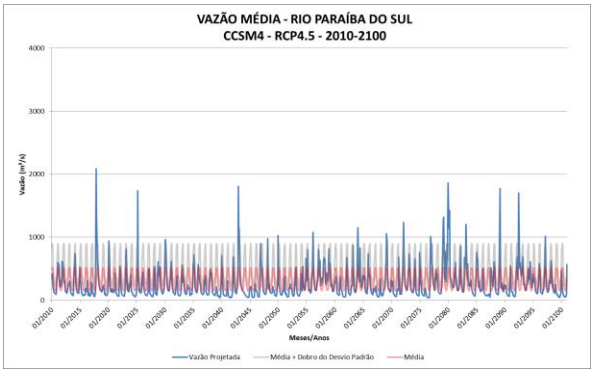


Figura 5: Vazão Média prevista para o período de 2010 a 2100 para a bacia do rio Paraíba do Sul, em relação ao modelo CCSM4 e o cenário RCP4.5.

Quanto ao cenário RCP8.5 (figura 6), observa-se que são previstos eventos extremos nos anos de 2025, 2060, 2070, 2073 e 2094, indicando precipitações intensas. Nota-se também a existência de diversos períodos marcados pela escassez hídrica, tais como os anos de 2010, 2019, 2021, 2026, 2033, 2037, 2049, 2063 e 2083

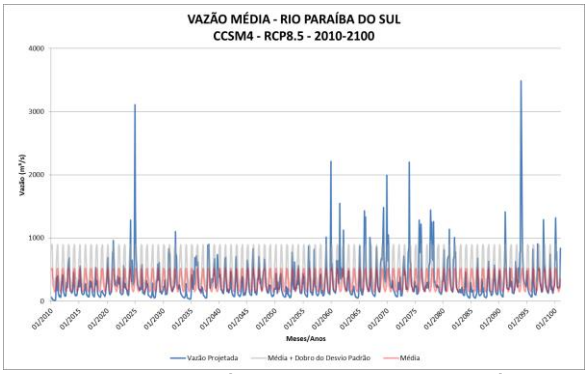


Figura 6: Vazão Média prevista para o período de 2010 a 2100 para a bacia do rio Paraíba do Sul, em relação ao modelo CCSM4 e o cenário RCP8.5.

Para a Bacia do Rio Tietê, no que concerne o modelo MIROC5, nota-se que para o cenário RCP8.5 (figura 7) é prevista a ocorrência de eventos extremos significativos nos anos de 2025, 2044, 2057, 2084 e 2090. Destacam-se ainda eventos de baixo índice pluviométrico, tais como os anos de 2018, 2021, 2033, 2052, 2071, e 2087.

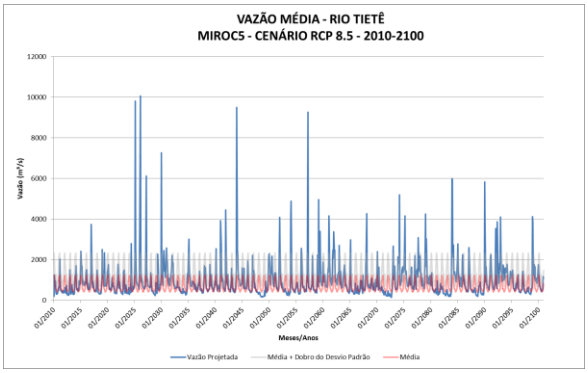


Figura 7: Vazão Média prevista para o período de 2010 a 2100 para a bacia do rio Tietê, em relação ao modelo MIROC5 e o cenário RCP8.5.

Em relação ao modelo CCSM4, constata-se para o cenário RCP4.5 (figura 8) eventos extremos nos anos de 2020, 2052, 2080 e 2086, indicando maior índice pluviométrico. Destaca-se a vazão projetada abaixo da média observada nos anos de 2024, 2030, 2043, 2069, 2074 e 2098, nos quais permanece inferior à média observada, sugerindo escassez hídrica.

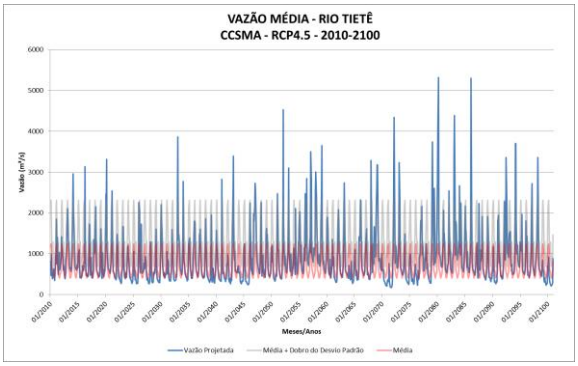


Figura 8: Vazão Média prevista para o período de 2010 a 2100 para a bacia do rio Tietê, em relação ao modelo CCSM4 e o cenário RCP4.5.

No que concerne o cenário RCP8.5 (figura 9), são previstos eventos extremos nos anos de 2021, 2044, 2062 e 2076, com vazão superior ao dobro do desvio padrão mais a média. Para os anos de 2010, 2014, 2026, 2031 e 2082, tem-se a ocorrência de vazões abaixo da média observada.

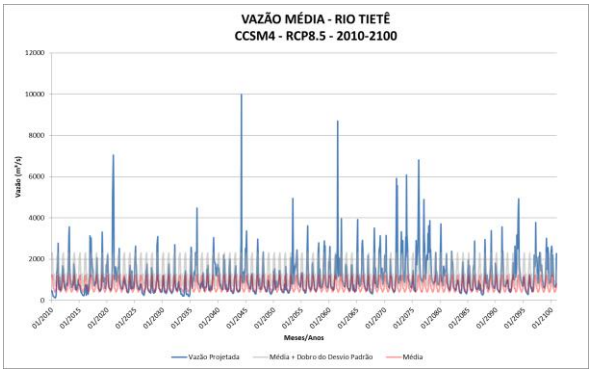


Figura 9: Vazão Média prevista para o período de 2010 a 2100 para a bacia do rio Tietê, em relação ao modelo CCSM4 e o cenário RCP8.5.

CONCLUSÕES:

Após a análise das projeções geradas para os diferentes cenários de evolução econômico-social, percebe-se uma tendência de aumento dos eventos extremos de precipitação, seguida por biênios de seca, onde a vazão será menor do que as Médias de Longo Termo (MLT) de 2087,55 metros cúbicos para a bacia do Rio Grande, 296,84 metros cúbicos para a bacia do Rio Paraíba do Sul e 706,78 metros cúbicos para a bacia do Rio Tietê. Tais percepções

condizem com as previsões abordadas pelo texto do último Relatório de Avaliação (IPCC, 2014), que afirma a maior frequência de ocorrência dos eventos extremos.

Ressalta-se que para o cenário RCP8.5, que representa a pior condição para a evolução climática, tem-se para todas as bacias, e para ambos os modelos MIROC5 e CCSM4, o maior registro de eventos extremos no último terço do século.

Para o Brasil, as tendências observadas podem significar a necessidade de uma gestão mais racional das bacias estudadas, assim como a alteração de determinados aspectos da matriz do setor elétrico, sendo consideradas novas estratégias de controle, tais como a criação de reservatórios de amortecimento para os períodos de precipitação intensa e, reservatórios de acumulação para abastecimento populacional durante os anos onde se prevê a escassez de água.

Ademais, destaca-se que a análise comparativa entre os modelos MIROC e CCSM4 no período de 1980 a 2010 permitiu concluir, por exemplo, que o modelo CCSM4 resulta em previsões de vazões mais coerentes para as bacias do Rio Tietê, Rio Paraíba do Sul e Rio Grande, além de apresentar menor erro médio absoluto (EMA) e erro médio relativo (EMR) em relação aos dados de vazão observada.

AGRADECIMENTOS:
Ao CNPQ, pelo apoio ao projeto IC178542 e à concessão da bolsa de Iniciação Científica, ao orientador, pela presença constante e conhecimento ensinado, e aos alunos de pós-graduação do laboratório, por esclarecerem dúvidas sobre os softwares utilizados e sugestões referentes ao tratamento dos dados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC), 2013, Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Genebra, Suiça.

Steffen, W (2005) Global Change and the Earth System: A Planet Under Pressure Birkhäuser. ISBN 978-3-540-26594-8.

Marengo, J.A., 2007, Caracterização do clima no Século XX e Cenários Climáticos no Brasil e na América do Sul para o Século XXI derivados dos Modelos Globais de Clima do IPCC.

Da Silva, Felipe das Neves Roque ; Alves, José Luis Drummond ; Cataldi, Marcio . Climate downscaling over South America for 1971-2000: application in SMAP rainfall-runoff model for Grande River Basin. Climate Dynamics, v. -, p. 1-16, 2018.

Ciências Exatas e da Terra

Síntese de Complexos Polipiridínicos de Rutênio (II) Contendo Sistema Doador-Espaçador-Receptor para Aplicação em DSSC

Caroline Teixeira Guedes (IC)*, Juliana da Silva Goulart (PG), Fabio da Silva Miranda (PQ)

Departamento de Química Inorgânica / Instituto de Química/ Laboratório de Fotoquímica Inorgânica

INTRODUÇÃO

As células solares são dispositivos elétricos capazes de converter a luz proveniente do Sol em energia elétrica através do efeito fotovoltaico, que consiste na geração de uma diferença de potencial quando um material é exposto a luz. As DSSC (células solares sensibilizadas por corantes) fazem parte da geração de células solares emergentes e têm despertado, nas últimas décadas, amplo interesse da comunidade científica[1]. Esse tipo de célula solar converte a energia, através das seguintes etapas: 1) absorção da luz solar pelo corante sensibilizador; 2) promoção do elétron do estado fundamental para o estado excitado; 3) injeção do elétron excitado na banda de condução do semicondutor (TiO_2); 4) geração de corrente através do circuito externo, que conecta o eletrodo de trabalho ao contra-eletrodo; 5) regeneração do sensibilizador e do par redox [2,3].

Duas espécies que têm sido largamente estudadas devido a possibilidade de serem utilizadas como sensibilizadores em DSSC, onde uma espécie atua como aceptora[4] de elétron e outra como doadora, são os complexos de rutênio contendo ligantes polipiridínicos e o cromóforo BODIPY. Estudos da primeira espécie mostram que ela apresenta boa eficiência e estabilidade[1]. Já a segunda apresenta características como forte absorção no UV-visível, estados excitados com tempo de vida na faixa de microsegundos e fluorescência com altos rendimentos quânticos.[5]

O objetivo do presente trabalho é combinar o ligante dipirido[3,2-*a*:2',3'-*c*]fenazina (dppz) com o grupo BODIPY, gerando um ligante de coordenação contendo os dois cromóforos. O complexo alvo contendo os ligantes e o íon Ru(II) está apresentado na Figura 1.

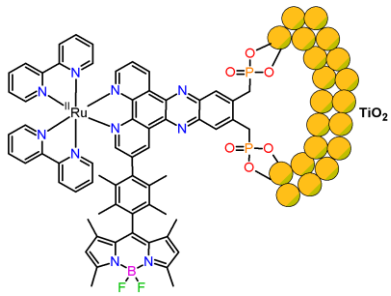


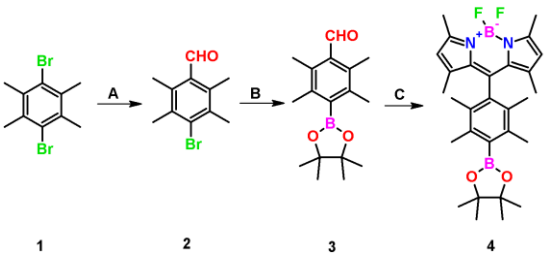
Figura 1. Complexo alvo ancorado no TiO_2.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A execução do projeto ocorreu mediante sínteses de blocos individuais, dentre os quais se destacam os blocos contendo o cromóforo BODIPY e o ligante dppz, cujas sínteses já foram otimizadas até o presente momento. As propriedades fotofísicas do composto BODIPY foram estudadas e encontram-se aqui reportadas.

Bloco do BODIPY

Inicialmente, a síntese de 4-bromo-2,3,5,6-tetrametilbenzeno (**2**) foi realizada através de uma reação de troca halogênio-lítio com *n*-BuLi, de acordo com método descrito na literatura[6], partindo-se de 1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrametilbenzeno (**1**) e adicionando DMF posteriormente[7] (Esquema 1).



Esquema 1. (A) 1. *n*-BuLi, THF, -78°C; 2. DMF, -78°C a t.a.; (B) Bis(pinacolato)diboro, Pd(dppf)Cl_2.DCM, KOAc, MO; (C) 1. Pirrol, TFA; 2. DDQ; 3. Et_3N, $BF_3.Et_2O$.

Em seguida, 2,3,5,6-tetrametil-4 (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il) benzaldeído (**3**) foi gerado, por meio de uma reação de borilação de Miyuara de (**2**) utilizando bis(pinacolato)diboro. Dentre as condições reacionais testadas, a que apresentou melhores resultados consistia na utilização de dioxano como solvente, realizando a síntese sob radiação microondas[8].

Por último, sintetizou-se o espaçador BODIPY (**4**), através de uma reação de condensação do pirrol com (**3**). O espectro de RMN de ^1H de **4** (Figura 2) apresenta 6 simpletos.

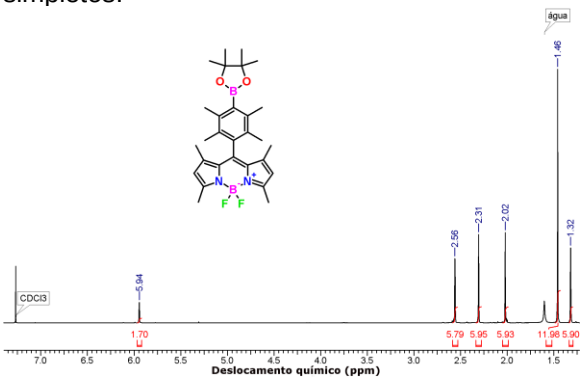


Figura 2. Espectro de RMN ^1H em $CDCl_3$ **7**.

RMN ^1H (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 5,94 (s, 2H), 2,56 (s, 6H), 2,31 (s, 6H), 2,02 (s, 6H), 1,46 (s, 12H), 1,32 (s, 6H).

O espectro de absorção apresentado na Figura 3, tem como principal característica a forte absorção em 497 nm, que possui um alto coeficiente de extinção molar de 77000 L mol^{-1} cm^{-1}. O espectro de emissão é a imagem especular da banda de absorção de menor energia com máximo em 507 nm. O composto apresentou um alto valor de rendimento quântico, de 0,99.

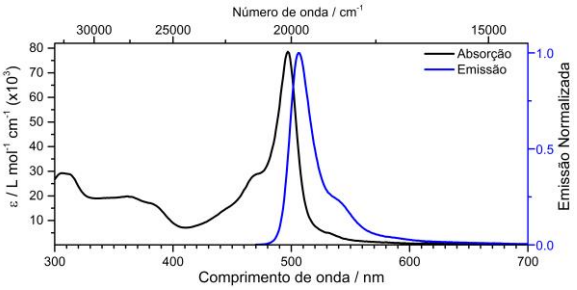


Figura 3. Espectros de absorção no UV-vis e emissão do BODIPY em acetonitrila à 25ºC.

O cromóforo BODIPY (**4**) apresentou intensa fluorescência e sua emissão resultou na cor verde, conforme mostram as figuras 4(A), que consiste no gráfico de cromaticidade do composto, e 4(B), que apresenta o composto sendo irradiado com luz UV (365 nm).

A) B)

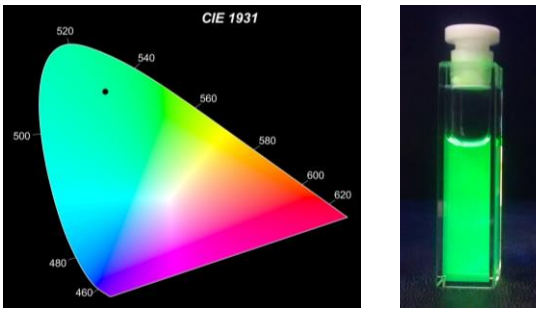
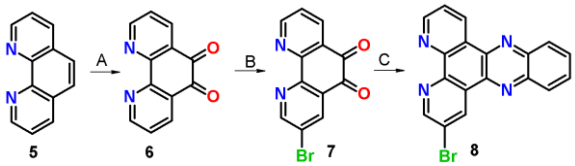


Figura 4. A) Espectro de cromaticidade do BODIPY-TMB-B. B) Intensa fluorescência do composto quando a cubeta é irradiada com luz UV (365 nm).

Bloco do DPPZ

Para realizar a síntese de do ligante 2-Br-dppz (**8**) realizou-se uma reação de condensação da 3-bromo-1,10-fenantrolina-5,6-diona (**7**) com a *o*-fenilenodiamina. A síntese de **7**, por sua vez, foi anteriormente realizada em reator partindo-se de 1,10-fenantrolina-5,6-diona (**6**), conforme apresenta o esquema 2.



Esquema 2. (A) HNO_3/H_2SO_4, KBr, refluxo, 4 h; (B) HNO_3/H_2SO_4, KBr, reator, 140°C, 12h; (C) *o*-fenilenodiamina, EtOH, $CHCl_3$.

O espectro de RMN de ^{1}H (Figura 5) de **8** apresenta 7 sinais.

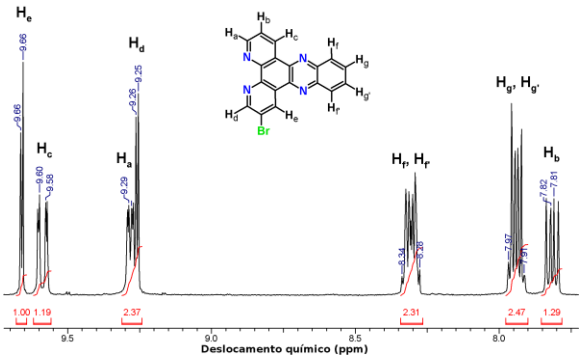


Figura 5. Espectro de RMN ^{1}H de **8** em $CDCl_3$.

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 9,66 (d; J = 2,6 Hz; 1H, H_e), 9,59 (dd; J = 8,3 e 1,7 Hz; 1H, H_c), 9,29 (dd; J = 4,3 e 1,7 Hz; 1H, H_a), 9,26 (d; J = 2,6 Hz, 1H, H_d), 8,31 (m; 2H, H_f/$H_{f'}$), 7,94 (m; 2H, H_g/ $H_{g'}$), 7,82 (dd; J = 7,9 e 4,6 Hz; 1H, H_b).

CONCLUSÕES

A reação de borilação de Miyuara, que gerou o composto 3, apresentou melhores resultados quando realizada sob radiação microondas, utilizando dioxano como solvente. Enquanto que a conversão de **3** em **4** foi realizada com um rendimento de 49%.

O espectro de absorção do espaçador BODIPY apresentou uma forte absorção em 497 nm, com alto coeficiente de extinção molar. O composto apresentou ainda um alto valor de rendimento quântico e intensa fluorescência.

A síntese de **7** apresentou 28% de rendimento quando realizada em reator, devido a formação do produto dibromado. Ainda assim, este foi o método que apresentou os melhores resultados. Enquanto que o ligante 2-Br-dppz (**8**) foi sintetizado com 84% de rendimento.

Agradecimentos

Ao CNPQ, PROPPI-UFF, FAPERJ pelos recursos.

Referências Bibliográficas

(1) SHALINI, S.; BALASUNDARAPRABHU, R.; KUMAR, T. S.; PRABAVATHY, N.; SENTHILARASU, S.; PRASANNA, S. Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review. International Journal of Energy Research, v. 40, p. 1303–1320, 2016.

(2) REYNAL, A.; PALOMARES, E. Ruthenium Polypyridyl Sensitisers in Dye Solar Cells Based on Mesoporous TiO_2. European Journal of Inorganic Chemistry, v. 2011, p. 4509-4526, 2011.

(3) HAGFELDT, A.et. al. Dye-Sensitized Solar Cells. Chemical Reviews,v. 110, p. 6595–6663, 2010.

(4) GALLETTA, M.; PUNTORIERO, F.; CAMPAGNA, S.; CHIORBOLI, C.; QUESADA, M.; GOEB, S.; ZIESSEL, R. Absorption Spectra, Photophysical Properties, and Redox Behavior of Ruthenium(II) Polypyridine Complexes Containing Accessory Dipyrromethene-BF2 Chromophores. Journal of Physical Chemistry, v. 110, p. 4348-4358, 2006.

(5) BRIAN WARDLE. Principles and Applications of Photochemistry. John Wiley & Sons,1ªedição, 2009.

(6) HUANG, W.; CHEN, K.; WANG, L. H.; KANG, E. T.; CHEN, B. J.; LEE, C. S.; LEE, S. T. A Family of Electroluminescent Silyl-Substituted Poly(p-phenylenevinylene)s: Synthesis, Characterization, and Structure-Property Relationships. Macromolecules, V. 33, p. 9015-9025, 2000.

(7) LIU, C.; KONOCHEL, P. Preparation of Polyfunctional Aryl Azides from Aryl Triazenes. A New Synthesis of Ellipticine, 9-Methoxyellipticine, Isoellipticine, and 7-Carbethoxyisoellipticine. Journal of Organic Chemistry, v. 72, p. 7106–7115, 2007. (7) (8)

(8) APPUKKUTTAN, P.; VAN der EYCKEN, E.; DEHAEN, W. Microwave Enhanced Formation of Electron Rich Arylboronates. Synlett, n. 8, p. 1204-1206, 2003.

Grande área do conhecimento: Ciências exatas e da terra

Título do Projeto: Propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de Fe_3O_4 produzidas pelo Método de Deposição por Laser Pulsado

Autores: Arthur Câmara Mesquita, Daniel Leandro Rocco, Wilmar Serodio Torres

Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Física, Universidade Federal Fluminense / Laboratório de magnetismo e baixas temperaturas

INTRODUÇÃO:

No mundo atual, no qual a escala nano vem se tornando o estado de arte, as nanopartículas de Fe_3O_4 conquistaram seu lugar. Isso está relacionado com o fato de que diferentemente das propriedades magnéticas da amostra em volume, as quais são bem conhecidas e estudadas, as propriedades magnéticas das nanopartículas desse material são fortemente dependentes da forma com a qual são sintetizadas e do substrato utilizado. Portanto, este trabalho tem como objetivo claro a produção de Fe_3O_4 por uma rota não convencional e estudar suas propriedades estruturais e magnéticas. Os resultados magnéticos das nanopartículas produzidas por Deposição por Laser Pulsado (PLD, sigla em inglês) foram comparados ao de uma produzida por uma rota química.

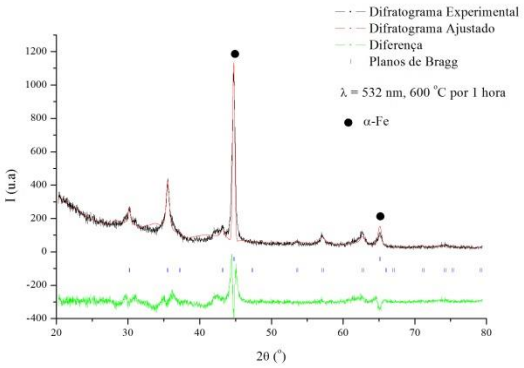
Partindo de um alvo de ferro feito por fusão em forno a arco, fizemos a deposição pelo método de PLD utilizando os comprimentos de onda de 532 e 1064 nm com energia de feixe de 300 e 600 mJ, respectivamente, pressão de trabalho de 1,3 mbar e atmosfera de argônio.

As nanopartículas como depositadas foram expostas ao ar por cinco dias, de modo a oxidarem, depois disso foram tratadas termicamente a 600 °C por 1 hora, de modo a acelerar a difusão do oxigênio através do material. O filme foi analisado por Difração de Raios X cujos difratogramas foram refinados pelo Método de Rietveld.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

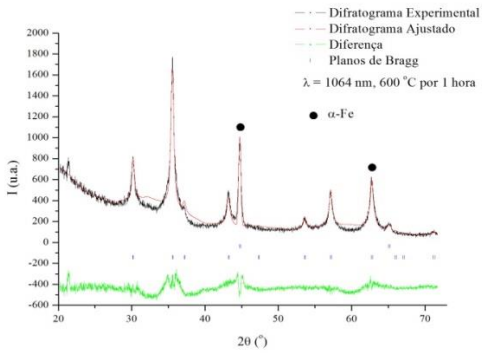
Mostraremos alguns dos resultados da Difração de Raios X, seguidos pelos resultados das medidas magnéticas.

Figura 1. Gráfico da Intensidade em função do ângulo de difração.



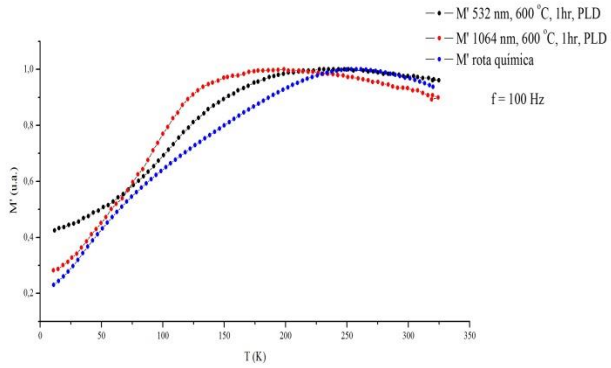
O gráfico da Figura 1 representa a intensidade em função do ângulo de Difração para as nanopartículas depositadas em 532 nm e tratadas termicamente. Nele podemos ver, além dos dados experimentais, o ajuste teórico feito pelo Método de Rietveld. As porcentagens obtidas para cada fase foram: 58,31 % de Fe_3O_4 e 41,69% de α-Fe.

Figura 2. Gráfico da Intensidade em função do ângulo de difração.



O gráfico da Figura 2 representa a intensidade em função do ângulo de Difração para as nanopartículas depositadas em 1064 nm e tratadas termicamente. Nele podemos ver, além dos dados experimentais, o ajuste teórico feito pelo Método de Rietveld. As porcentagens obtidas para cada fase foram: 85,18% de Fe_3O_4 e 14,82% de α-Fe.

Figura 3. Gráfico da parte real normalizada da magnetização em função da temperatura.



O gráfico Figura 3 representa a parte real normalizada da magnetização em função da temperatura para as nanopartículas depositadas em 532 nm, 1064 nm e as obtidas por rota química. Para a mesma frequência de 100 Hz as temperaturas de bloqueio, T_B, obtidas foram: 257,6 K, 220,3 K e 195,8 K para as nanopartículas obtidas por rota química, às depositadas em 532 nm e às depositadas em 1064 nm, respectivamente. Como o T_B é proporcional ao diâmetro médio das nanopartículas, nós podemos ver que a diminuição do T_B esta relacionada com a diminuição do diâmetro médio das nanopartículas. As nanopartículas depositadas em 1064 nm têm uma curva de M' x T mais estreita do que a das outras, isso mostra que a curva de distribuição de diâmetros dessas nanopartículas também é estreita.

CONCLUSÕES:

Analisando o Refinamento de Rietveld do Difratograma de Raios X obtido para as nanopartículas depositadas em 1064 nm submetidas a tratamento térmico, podemos perceber que tal comprimento de onda utilizado na deposição foi o que permitiu obter não apenas uma maior porcentagem da fase Fe_3O_4 como também foi o que gerou nanopartículas com diâmetros médios mais bem definidos, o que foi corroborado pela inspeção da curva de M'xT. Tal resultado é grande valia para as áreas de aplicação das nanopartículas deste material, onde um diâmetro mais uniforme dessas últimas se faz importante.

Agradecimentos:

Agradecemos ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida para o fomento da presente pesquisa. A Universidade Federal Fluminense pelo espaço de excelência em ensino e pesquisa. A PROPPI pelo auxílio institucional. E, especialmente, ao Prof. Daniel Leandro Rocco pela oportunidade em fazer parte da equipe.

Figure 1: Logo PIBIC

Ciências Exatas e da Terra (Geografia)

Degradação de Matéria Orgânica e Emissões de Gases Estufa em Ambientes Lacustres Tropicais

Autor: Fernando Almeida Tavares Silva

Orientador: Humberto Marotta Ribeiro

Coorientador: Leonardo Amora Nogueira

Departamento de Geografia/Instituto de Geociências, Campus Praia Vermelha, Niterói/Laboratório de Ecossistemas e Mudanças Globais (LEMG)

INTRODUÇÃO:

A região no entorno da Lagoa de Maricá, no estado do Rio de Janeiro, vem sendo urbanizada de forma desordenada nas últimas décadas, fazendo com que as taxas de ocupação aumentem e tem ocorrido na área a criação e implantação de projetos para complexos turísticos. Estes processos impactam direta e indiretamente no comportamento do ecossistema, principalmente através da poluição e da eutrofização como seu efeito. Foram realizadas incubações de sedimento de fundo (0 até ~60cm de profundidade) da lagoa em temperaturas controladas de 25 e 29°C . As condições do experimento visam avaliar o comportamento da lagoa sob a provável elevação esperada das temperaturas mundiais nas próximas décadas segundo relatórios do IPCC.

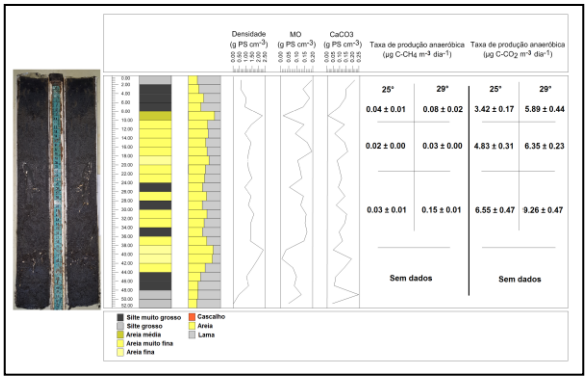
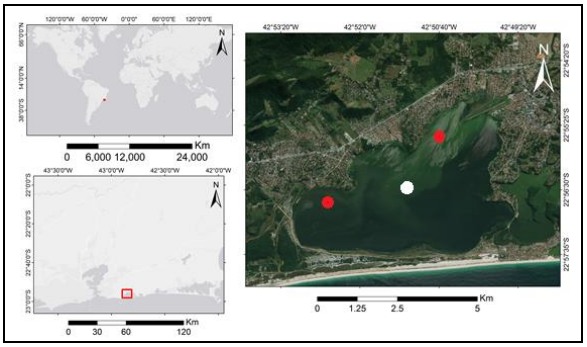


Figura 1: Testemunhos coletados na lagoa de Maricá, RJ. O ponto branco representa o testemunho correspondente a este trabalho



RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foram conciliados os dados de granulometria, matéria orgânica, densidade granulométrica e produção anaeróbica de CO_2 e CH_4 (Figura 2). É possível através dela reconhecer a proporcionalidade entre a presença de matéria orgânica, inorgânica e seu padrão granulométrico em relação a produção dos gases no sedimento.

Figura 2: Relação da taxa de produção anaeróbica associado à profundidade, temperatura e granulometria com densidade e matéria orgânica no testemunho da Lagoa de Maricá

Para ambos os cenários de temperatura experimental nota-se um aumento da metanogênese na camada mais superficial (0-10cm) e menor produção na camada intermediária (10-20cm), mesmo em relação à camada mais baixa. Pode-se atribuir isto à presença maior de silte na superfície, assim como na camada mais profunda (20-37cm) do testemunho, enquanto a camada intermediária possui preferencialmente areia em sua composição. Os grãos de areia retêm menos matéria orgânica do que a lama formada pelo silte e oferecem menos recursos para que a metanogênese ocorra mais intensamente. A Figura 3 abaixo mostra que a temperatura não acarretou em diferenças em relação às taxas de produção anaeróbica de CH_4.

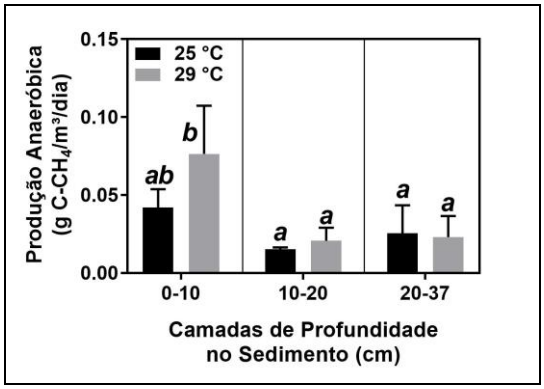


Figura 3: Variação da produção anaeróbica de CH_4 em cada camada de profundidade e temperatura experimental

Área de estudo	Taxa de produção anaeróbia de CH4 entre 0-10 cm (g C-CH4 m^{-3} dia^{-1})	Referência
Lagos amazônicos	0.075 ± 0.001	MAROTTA et al., 2014
Costa do Peru	0.003 ± 0.000	PIMENOV et al., 2013
Baía de Martynov – Mar Negro	0.00004 ± 0.000	PIMENOV et al., 2013
NE Baía de Guanabara	0.09 ± 0.010	Dissertação Lívia Cosme
Maricá 25°C	0.04 ± 0.010	Este trabalho
Maricá 29°C	0.08 ± 0.020	Este Trabalho

No entanto, a produção de CO_2 evidenciou um gradiente de produção que aumenta em relação às amostras em aquecimento experimental de 29°C. Esse aumento em camadas mais baixas possivelmente ocorre pela presença de uma biota adaptada a condições menos favoráveis que consome outros recursos presentes no sedimento. Como pode ser visto na Figura 4, há uma correlação tanto da profundidade quanto da temperatura no aumento da produção anaeróbica de CO_2 no sedimento do testemunho de centro da Lagoa de Maricá.

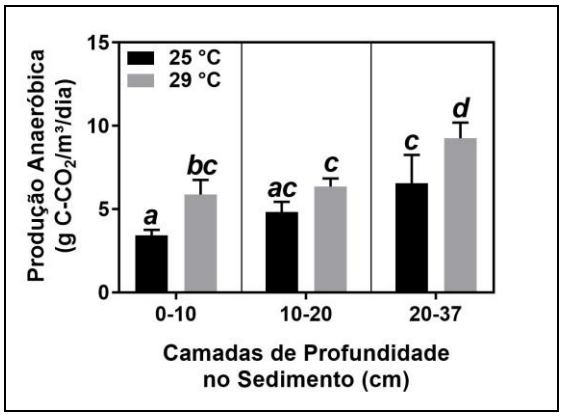


Figura 4: mostra da variação da produção anaeróbica de CO_2 em cada camada de profundidade e temperatura experimental

Ao comparar os resultados da literatura (Tabela 3), é possível perceber que em comparação a outros ambientes tropicais, em especial o Nordeste da Baía de Guarnabara que possui condições um pouco parecidas, as taxas são menores. Isso pode ocorrer devido a maior renovação das águas na Baía, assim como pelo fato desta porção ecossistema ainda ser mais preservado.

Tabela 1: comparação das taxas de produção anaeróbica em sedimentos de estuários encontradas em suas respectivas temperaturas médias e na temperatura simulada aumentada para Maricá.

CONCLUSÕES:

Foi possível encontrar nos resultados do aquecimento experimental confirmações de que o cenário de mudanças climáticas em curso no planeta pode vir a mudar a dinâmica dos estoques de carbono na Lagoa de Maricá e

possivelmente em outros ecossistemas lacustres tropicais. Mesmo com os dados inconclusivos em relação à metanogênese, a comprovação de que há uma variação significativa nas emissões de CO_2 com o aumento de temperaturas implica no aumento da colaboração de lagos tropicais para a retroalimentação e intensificação do efeito estufa no planeta. Ainda assim, apesar da Lagoa de Maricá estar sujeita a poluição antrópica, a literatura mostra que ainda não atingiu níveis críticos. Entretanto encontramos altas taxas de fluxos de CH_4 e CO_2, o que reafirma a necessidade de mais práticas de controle ambiental eficientes através da atuação das políticas públicas a fim de preservar o ecossistema.

AGRADECIMENTOS:

O bolsista autor deste trabalho agradece ao CNPq pelo apoio financeiro prestado pela bolsa PIBIC e pela oportunidade desenvolver experiência na área científica. Estende-se também agradecimentos aos orientadores Prof. Dr. Hmberto Marotta e Msc. Leonardo Amora, assim como aos colega do Laboratório de Ecossistemas e Mudanças Globais (LEMG) por todo apoio prestado durante o projeto. Também à Unidade Multiusuário de Gases Estufa GasUFF.

Ciência da Computação

Modelagem e Implementação de uma Biblioteca Eficiente para Álgebra Geométrica

Matheus Belo da Costa
Leandro Augusto Frata Fernandes (orientador)

DCC / IC-UFF / Laboratório Prograf

INTRODUÇÃO:

Bibliotecas de funções matemáticas, tais como BLAS e LAPACK, desempenham um papel importante no desenvolvimento científico, pois fornecem a seus usuários implementações numéricas eficientes de operações comuns da Álgebra Linear e da Álgebra de Matrizes. Ao fazer isso, essas bibliotecas permitem que pesquisadores e desenvolvedores das mais diversas áreas do conhecimento concentrem seus esforços na solução de problemas de mais alto nível, deixando a cargo das bibliotecas o bom uso dos recursos computacionais disponíveis.

Entretanto, nem sempre a Álgebra Linear e a Álgebra de Matrizes são as ferramentas mais adequadas na formulação de soluções de problemas. Por exemplo, em qualquer problema envolvendo geometria, a representação algébrica dos objetos geométricos e de suas relações precisa ser consistente, do ponto de vista matemático, tornando possível uma eficiente implementação computacional. É fato que a ferramenta matemática mais difundida para esse fim é a Álgebra Linear. Mas esta apresenta deficiências no poder de representação e generalização de muitos conceitos geométricos envolvidos em problemas práticos, causando dificuldades em todo o processo de implementação de soluções. Uma alternativa para resolver grande parte desses problemas é a Álgebra Geométrica, que oferece uma linguagem matemática poderosa e que pode ser traduzida diretamente em implementações computacionais. Álgebra Geométrica (ou Álgebra de Clifford) é uma área da matemática aplicada que provê representações algébricas para conceitos geométricos. Ela é reconhecida pela comunidade dos físicos como uma ferramenta de grande importância, e vem ganhando espaço em outras áreas, tais como engenharia, computação visual e robótica.

Entretanto, ao contrário do que acontece com Álgebra Linear e Álgebra de Matrizes, não existem bibliotecas de funções que implementam operações da Álgebra Geométrica de modo computacionalmente eficiente e de fácil utilização. Soluções como GluCat, Gaigen 2.5, Gaalet, galgebra e Gaalop de fato são utilizadas pela comunidade acadêmica e científica. Mas nenhuma delas é capaz de atender de maneira plena diferentes níveis de compromisso entre eficiência computacional, uso de memória, escalabilidade e usabilidade. Deste modo, se faz necessária a criação de uma biblioteca de funções de Álgebra Geométrica que atenda às necessidades de pesquisas de diferentes escalas e em diferentes áreas do conhecimento.

O objetivo deste projeto é o desenvolvimento de uma biblioteca de funções matemáticas composta por implementações numéricas eficientes para a escrita de programas que executem computações formuladas com Álgebra Geométrica. A biblioteca desenvolvida faz uso de técnicas de meta-programação para executar manipulação algébrica durante a compilação do programa que a utiliza. O intuito é identificar a sequência de operações aritméticas que minimize o custo computacional do processamento pretendido.

Com este projeto, almeja-se disponibilizar uma ferramenta que poderá ser utilizada por outros pesquisadores em seus trabalhos. Em especial, pesquisadores das áreas de ciência da computação, engenharia e química. A partir da execução desta pesquisa também espera-se contribuir com a formação de recursos humanos e fortalecer suas áreas de atuação na Universidade Federal Fluminense (UFF). A

saber, as áreas de visão computacional, processamento de imagens e mineração de dados, que certamente são estratégicas tanto para o desenvolvimento científico, quanto para o desenvolvimento tecnológico do País.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os principais resultados apresentados até o presente momento neste projeto são: (i) o desenvolvimento de estruturas de dados e algoritmos eficiente para a avaliação numérica dos produtos e operações da Álgebra Geométrica, e (ii) a aplicação da biblioteca de funções em pesquisas em andamento no laboratório Prograf. O resultado de disseminação internacional da biblioteca desenvolvida e, consequentemente, do nome da Instituição ocorrerá tão logo sejam concluídos os trabalhos junto ao grupo GA-Developers.

A partir da biblioteca de teste de conceito implementada pelo bolsista e das implementações anteriores realizadas pelo orientador foi possível desenhar a arquitetura da biblioteca final pretendida. Um ponto interessante nesta atividade foi que o bolsista trouxe para o projeto o conhecimento de características da linguagem C++11, o novo padrão para a linguagem de programação C++ que substituiu o antigo padrão que foi publicado em 1998 e atualizado em 2003. Antes deste projeto, considerava-se o uso dos recursos do C++ de 2003. Comparado com o desenho anterior das implementações anteriores do orientador, a nova biblioteca foi bastante simplificada.

A implementação e validação das estruturas de dados e algoritmos que compõe a arquitetura teve como ponto de partida a implementação mais recente realizada pelo orientador. Deste ponto, a implementação seguiu com a reescrita do código fonte substituindo conceitos antigos da linguagem C++ por novas funcionalidades da linguagem C++11. Em especial, o uso de funções lambda e das diretivas auto e constexpr. A reescrita também contemplou a substituição das três estruturas de dados propostas na versão antiga da biblioteca (a saber, `Multivector`, `Expression` e `Scalar`) pela meta-estrutura `clifford_expresion< CoefficientType, Expression>`, capaz de generalizar as três e tornar o desenvolvimento mais simples, e a adoção de um mecanismo de gerência de memória mais intuitivo que o proposto originalmente.

Por fim, a biblioteca desenvolvida foi aplicada na prática pelo orientador durante seu afastamento para Licença Capacitação junto ao grupo de pesquisa do professor Carlile Campos Lavor, docente do IMECC-UNICAMP. O contexto da aplicação da biblioteca foi a modelagem e solução de problemas de conformação de moléculas.

CONCLUSÕES:

A tarefa de implementação da biblioteca almejada até um estágio de amadurecimento que permite seu uso prático em pesquisa foi concluída com sucesso.

O desempenho da biblioteca de funções implementada será comparado com o desempenho de outras bibliotecas de Álgebra Geométrica encontradas na literatura. Para tanto, no AGACSE 2018 (https://www.ime.unicamp.br/~agacse2018), o principal evento da área e que foi realização no IMECC-UNICAMP de 23 a 27 de julho de 2019, o orientador se comprometeu junto a outros pesquisadores e desenvolvedores de bibliotecas para Álgebra Geométrica com a formação de um grupo denominado GA-Developers (acessível em https://github.com/ga-developers) que conduzirá a avaliação sem viés para suas implementações individuais.

A disseminação de resultados obtidos será feita pela submissão de um artigo ao principal veículo que tem como público alvo usuários em potencial da Álgebra Geométrica: o Advances in Applied Clifford Algebras.

Agradecimentos:

Ao CNPq e à UFF pela bolsa PIBIC concedida.

Ciências Exatas e da Terra

Avaliação química e farmacológica de *Topsentia ophiraphidites*

Bianca Roberta Peres Angrisani; Alice Telles P. N. de Faria; Regina Celia dos S. Sant'Anna; Thayssa da Silva F. Fagundes; Larissa Ramos G. da Silva; Arthur L. Macedo; Letícia V. Costa-Lotufo; Guilherme R.S. Muricy; Angélica R. Soares; Fábio Aguiar- Alves; Renata Freire A. Pereira; Paula C. Jimenez; Quezia B. Cass; Rosângela de A. Epifanio (*in memoriam*); e Alessandra L. Valverde.

Universidade Federal Fluminense - GQO/ Instituto de Química/ Campus Valonguinho/ LaProMar - Pesquisa em Produtos Naturais

INTRODUÇÃO:

Os oceanos cobrem cerca de 70% da superfície terrestre e são habitados por mais de 20.000 espécies de plantas e invertebrados marinhos, e milhões de microrganismos. Tal variedade fornece uma plataforma valiosa para a descoberta de novas substâncias biologicamente ativas.[1] *Topsentia ophiraphidites* é uma esponja pertencente à família Halichondriidae, ordem Halichondrida, que possui ampla distribuição no Caribe, além de estar presente na costa brasileira. Já foram isolados diversos esteróis a partir da esponja, e foram relatadas atividades promissoras, como a atividade antimicrobiana, a partir dos seus extratos brutos.[2] No entanto, o perfil de metabólitos de um organismo pode variar de acordo com as condições do meio.[3] Sendo assim, este trabalho objetiva investigar a composição química e o potencial farmacológico de extratos brutos e frações de amostras de *Topsentia ophiraphidites* coletadas em diferentes regiões e profundidades do arquipélago de Fernando de Noronha (PE).

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Dez amostras de *Topsentia ophiraphidites* foram coletadas em diferentes regiões e profundidades no arquipélago de Fernando de Noronha (PE, Brasil). Os extratos brutos foram preparados por maceração estática com EtOH, depois com MeOH:ACOEt 1:1 (v/v) e, posteriormente, foram reunidos. Em seguida, seis extratos foram avaliados quanto à atividade antimicrobiana; para isso, foi realizado ensaio com a cepa *Staphylococcus epidermidis* utilizando o método da microdiluição em caldo (Tabela 1). [4]

Tabela 1: Atividade antimicrobiana de extratos brutos de *Topsentia*.

Amostra	*S. epidermidis* (ATCC12228)	
	CIM (µg/mL)	CBM (µg/mL)
FN98-011	4	128
FN98-012	<4	128
FN98-041	8	128
FN98-050	64	512
FN98-058	64	>512
FN98-059	128	512
Vancomicina	1	

Concentração Inibitória Mínima (CIM); Concentração Bactericida Mínima (CBM).

Portanto, a amostra FN98-012 (coletada na região da Ressureta, profundidade 10m) foi a mais ativa. Por esse motivo, ela foi, então, fracionada por partição líquido-líquido, com gradiente de polaridade (hexano, acetato de etila, butanol e água). As frações obtidas foram analisadas por cromatografia em camada delgada utilizando dois sistemas de eluente - AcOEt:MeOH:H_2O (20:4:2) e CH_2Cl_2:MeOH (9,5:0,5); dois reveladores químicos - solução de vanilina sulfúrica e Liebermann-Burchard (Figura 1); e, como padrão, colesterol em diclorometano 1 mg/mL.

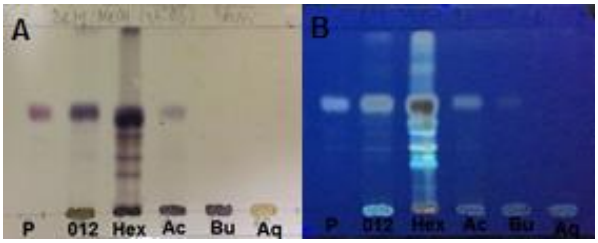


Figura 1: Frações de FN98-012 reveladas com: A- vanilina sulfúrica, B- revelador Liebermann-Burchard com visualização UV 365 nm. Eluente: CH_2Cl_2:MeOH (9,5:0,5). Fase estacionária: sílica.

Foi possível observar a presença de substâncias das classes de terpenos, triterpenos ou esteroides. Além disso, as partições de FN98-012 também foram avaliadas quanto ao potencial antimicrobiano (Tabela 2).

Tabela 2: Atividade antimicrobiana de frações de FN98-012

Amostra	*S. epidermidis* (ATCC12228)	
	CIM (µg/mL)	CBM (µg/mL)
F'Hex	256	>512
F'AcOEt	>512	>512
F'Bu	16	256
F'Aq	256	>512
Vancomicina	1	

Também foi testada a atividade citotóxica de oito extratos frente à linhagem celular HCT-116 (câncer colorretal humano) através do método com MTT (Tabela 3).[5]

Tabela 3: Atividade antitumoral de extratos brutos de *Topsentia*.

Amostra	Teste de atividade antitumoral (Ensaio MTT – HCT-116)	
	% inibição 50 ug/mL	% inibição 5 ug/mL
FN98-011	14,2	5,82
FN98-012	32,3	-1,72
FN98-024	36,9	-2,69
FN98-031	45,0	4,16
FN98-041	45,9	36,5
FN98-050	86,7	-0,61
FN98-058	76,5	39,3
FN98-059	72,1	18,5

Nota-se que o extrato FN98-058 (cuja amostra foi coletada na Ilha do Frade, profundidade 15m) se destacou. Sendo assim, esse extrato também foi fracionado por partição líquido-líquido, cujas frações foram analisadas por CCD, nas mesmas condições descritas anteriormente (Figura 2).

Figura 2: Frações de FN98-058 reveladas com: A- vanilina sulfúrica, B- revelador Liebermann-Burchard com visualização UV 365 nm. Eluente: CH_2Cl_2:MeOH (9,5:0,5). Fase estacionária: sílica.

Foi possível observar a presença de substâncias das mesmas classes de FN98-012, porém nota-se que o perfil cromatográfico associado à amostra FN98-058 e suas frações é diferente da amostra FN98-012, evidenciando composições distintas. Diante desses resultados e do fato de que as amostras eram da mesma espécie de *Topsentia*, porém coletadas de locais diferentes, decidiu-se traçar o perfil químico das amostras por LC-ESI-QqTof (coluna C18, gradiente exploratório de 2 a 100% de acetonitrila e água, e experimento de *Full MS Scan* - modo de ionização positivo). Os extratos FN98-012 e FN98-058 foram selecionados para uma investigação comparativa preliminar. A análise permitiu observar distintos perfis cromatográficos (Figura 3).

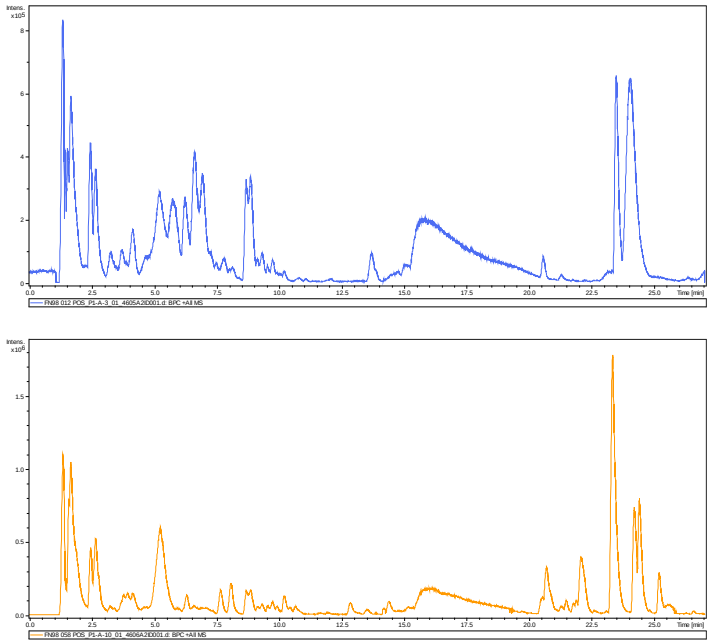


Figura 3 – Cromatograma da amostra FN98-012 (em azul) e da amostra FN98-058 (em laranja), ambas tendo subtraído os brancos.

Na amostra FN98-058 foram observados no mínimo 76 íons moleculares ausentes na FN98-

012 que poderiam ser responsáveis pela diferença nas atividades. Para quatro desses íons, foram sugeridas fórmulas moleculares com erros de massa exata abaixo de 5 ppm, com base em substâncias anteriormente descritas na literatura para a família Halichondriidae. Porém, ainda há necessidade de experimentos de MS/MS para confirma-los, e precisam-se confirmar os íons que não foram identificados.

CONCLUSÕES:

Este trabalho permitiu observar diferença na composição química e no potencial farmacológico de amostras de esponjas da mesma espécie frente a uma variação regional. Ademais, a continuidade dos estudos bioguiados será essencial para encontrar os princípios ativos responsáveis pelo potencial farmacológico observado.

Agradecimentos:

UFF, PIBIC, CNPQ, CAPES

Figura 4: Logo PIBIC

[1]Costa-Lotufo, L. V.; Wilke, D. V.; Jimenez, P. C.; Epifanio, R. A. *Quimica Nova*, **2009,** 32, 704.
[2]Calderón, G. J.; Castellanos, L.; Duque, C.; Echigo, S.; Hara, N. e Fujimoto, Y. *Steroids.* **2004**, 69, 93-100.
[3] Gobbo-Neto, L.; Lopes, N. P. *Química Nova*, **2007**, 30, 347-381.
[4]CLSI. *Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Testes; 9th ed.* **2012**, CLSI document M07-A9, Wayne, PA.
[5]Mosmann, T. *J. of Immunology Met.* **1983**, 65, 55-63.

Ciências Exatas e da Terra

Migração Sísmica para o Imageamento de Estruturas Geológicas da Bacia de Santos

Cintia Queiroz Alves

Grupo de Imageamento Sísmico e Inversão Sísmica
GISIS/Departamento de Geologia e Geofísica - Instituto de Geociências/Universidade Federal Fluminense

INTRODUÇÃO:

A exploração de hidrocarbonetos apresenta, hoje em dia, uma grande importância econômica. Outrora, essa atividade era praticada em regiões geologicamente simples mas, com o aumento da necessidade de hidrocarbonetos, essas reservas foram sendo esgotadas. Desse modo, regiões com estruturas geológicas complexas tiveram um maior destaque, o que acarretou na primordialidade de algoritmos mais sofisticados e rápidos. Neste trabalho, teve-se como objetivo a continuação do projeto anterior, onde foi utilizada a técnica de migração reversa no tempo para se imagear modelos sintéticos que representam a geologia em subsuperfície . Entretanto, dessa vez, o foco foi a diminuição do tempo de execução do algoritmo e melhora das imagens finais dos modelos utilizados. A ideia principal é utilizar um código em Fortran para a execução dos cálculos que exigem grande poder de processamento enquanto que o código em Python será responsável pelos elementos visuais e interação com o usuário. Este trabalho abordará a etapa de modelagem sísmica e a migração sísmica. Ambas técnicas fundamentais do processamento sísmico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A modelagem sísmica é uma técnica que pode ser definida, de uma forma geral, como a simulação da resposta do modelo geológico em sub-superfície. Ela é fundamentada na utilização da propagação de ondas, gerando assim dados sintéticos baseados em dados sísmicos reais. A migração sísmica, por sua vez, pode ser definida como a técnica responsável pela alteração das informações gravadas nos sismogramas ou em seções sísmicas empilhadas. Essas informações, após a migração, são transformadas em uma imagem das estruturas geológicas encontradas em sub-

superfície. A exatidão dessa técnica depende, principalmente, da qualidade dos dados de entrada, da fidelidade do modelo de velocidade empregado e também da capacidade computacional disponível. Neste trabalho utilizou-se 3 modelos sintéticos, sendo dois com estruturas geológicas consideradas complexas (modelo Marmousi e modelo com corpo salino) e um com geologia simples para o controle de qualidade dos algoritmos criados. Na etapa de modelagem sísmica, com os parâmetros definidos e funcionando corretamente, foram produzidos os sismogramas sintéticos dos modelos de velocidades apresentados e a matriz de tempo de trânsito, ambos utilizados no algoritmo de migração para a obtenção da imagem final dos modelos testados. Os sismogramas utilizados não contêm os efeitos de bordas que como vimos dificultariam a produção de uma imagem migrada condizente com o esperado. Nesses sismogramas tem-se, basicamente, apenas a reflexão direta e as reflexões das camadas dos modelos usados. Assim, os sismogramas gerados contêm as informações necessárias dos modelos sintéticos para a execução da migração reversa no tempo.No algoritmo de migração foram realizados 12 tiros para cada modelo sintético testado. Com a inclusão da F2Py, o código teve uma melhora no seu tempo de execução e possibilitou uma maior quantidade de tiros. As figuras abaixo mostram os modelos usados e suas respectivas imagens migradas.

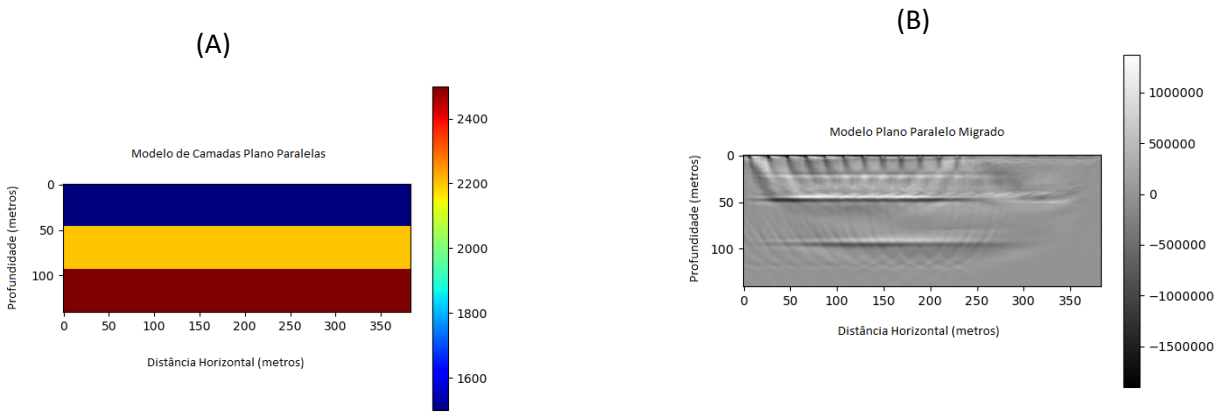


Figura 1: (A) Modelo Plano Paralelo (B) Modelo Plano Paralelo Migrado com 12 tiros.

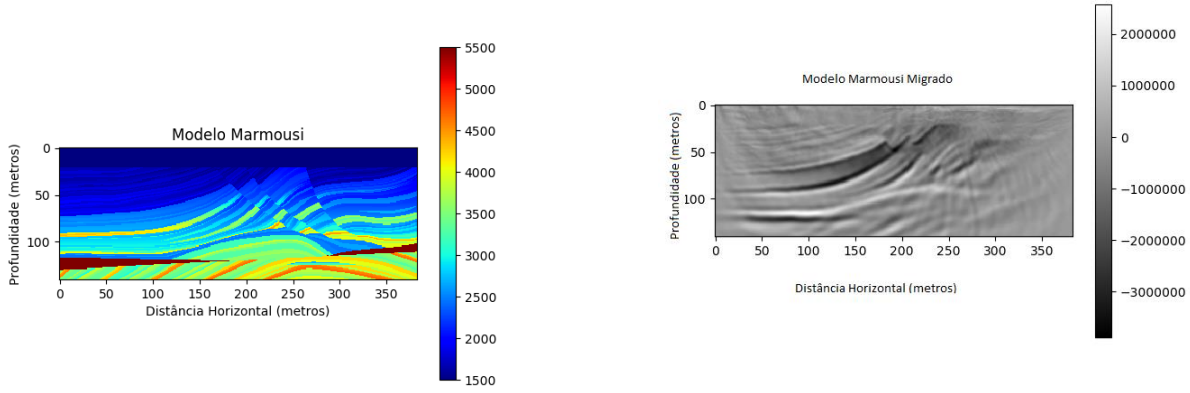


Figura 2: (A) Modelo Marmousi ; (B) Modelo Marmousi Migrado com 12 tiros.

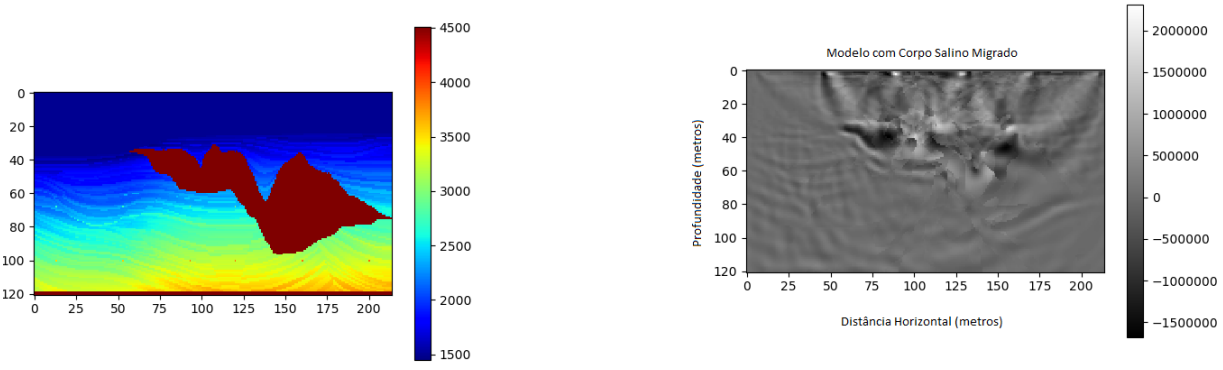


Figura 3: (A) Modelo com Corpo Salino; (B) Modelo com Corpo Salino Migrado

O modelo plano paralelo, como o esperado, teve como resultado uma imagem final migrada extremamente satisfatória, apesar de alguns artefatos típicos da migração ainda estarem presentes nessa imagem. O modelo Marmousi foi bem imageado e apesar da imagem não ser a mais fiel possível o resultado foi satisfatório considerando a complexidade do modelo. Podemos observar que a imagem migrada preserva as principais estruturas do modelo, como as falhas e as dobras. E por fim, o modelo com a presença de um corpo salino apresentou alguns problemas em seu imageamento justamente por ser uma estrutura salina. Dessa forma, o imageamento das camadas presentes abaixo dela não é tão satisfatório. Ainda assim, pode-se observar algumas estruturas sendo imageadas.

CONCLUSÕES:

A etapa da modelagem ocorreu sem grandes problemas, os sismogramas sintéticos contendo as informações dos modelos geológicos foram gerados corretamente. Na etapa de migração, tivemos em geral bons resultados, tanto no modelo de geologia simples quanto nos modelos com estruturas mais complexas, principalemente no modelo Marmousi. Apesar disso, as imagens podem ser melhoradas aumentando-se a quantidade de tiros e utilizando-se outras condições de imagem na etapa da migração.

A utilização da função F2Py foi um diferencial no tempo de processamento das etapas. O Fortran consegue realizar os cálculos de forma satisfatória e o Python apresenta uma inteface mais amigável ao usuário, facilitando assim a execução dos códigos de modelagem e migração.

Assim, os resultados apresentados ao longo deste trabalho foram bastante razoáveis, levando-se em consideração os poucos tiros realizados. Além disso, houve uma grande melhora com relação ao trabalho anterior devido à diminuição do tempo de execução dos algoritmos criados graças a utilização do Fortran como segunda linguagem. Isso permitiu um aumento na quantidade de testes e consequentemente, a geração de imagens melhores.

Agradecimentos:

Gostaria de agradecer ao Pibic e ao CnPq pela bolsa concedida sem a qual este trabalho não poderia ter sido realizado. Além disso gostaria de agradecer ao Gisis e a todas as pessoas que estiveram ao meu lado durante essa grande jornada.

Ciências Exatas e da Terra

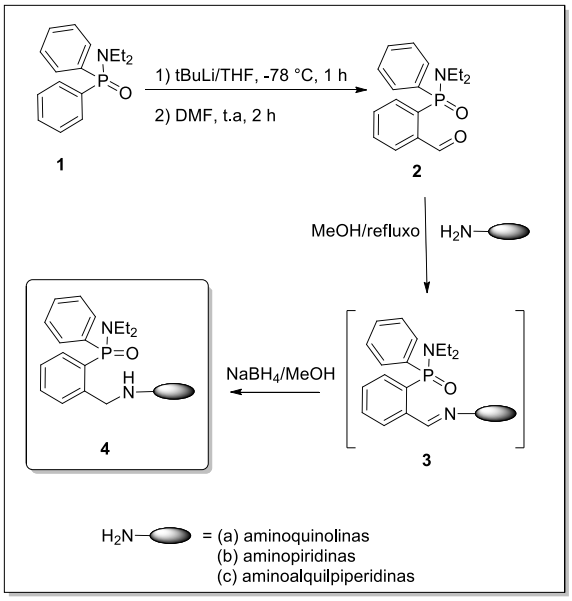
Síntese de novas moléculas funcionalizadas que integram fosforamidatos, fosfinamidas e heterocíclicos: Estudo de propriedades catalíticas em síntese orgânica.

Bruno da S. Marques (IC)*, Caio A. Leal (IC), Thaian V. Felipe (IC), Brunno P. Freitas (IC), Antonia Carlene R. F. Medeiros (PQ), Marcos C. de Souza (PQ).

Instituto de Química / Departamento de Química Orgânica / Grupo de Pesquisa em Organofosforados.

INTRODUÇÃO:

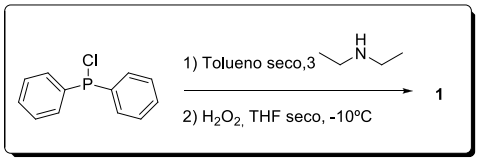
As fosfinamidas são compostos organofosforados capazes de atuar como ligantes em reações de complexação com cátions metálicos através da coordenação com o grupo fosforila (P=O). Já demonstramos que a complexação de fosfinamidas com o cátion Zn^{2+} promove aceleração da reação de adição de $ZnEt_2$ a aldeídos por um fator de 19-29 vezes[1]. Em continuação a este estudo propomos a síntese de novos ligantes contendo o grupo fosfinamida **(1)** conjugado a aminoquinolinas **(4a)**, aminopiridinas **(4b)** e aminoalquilpiperidinas **(4c)**, obtidos conforme a rota de síntese apresentada no **Esquema 1**.



Esquema 1: Rota sintética para obtenção de novos ligantes fosfinamídicos **(4a-c)**.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A fosfinamida de partida **1** foi sintetizada com 69% de rendimento após coluna cromatográfica, como um sólido branco de faixa de fusão 138-140°C condizente com a literatura[2]. Na seqüência, foi obtida a *o*-formilfosfinamida **2** com rendimento de 88% após purificação. **(Esquemas 1 e 2)**



Esquema 2: Síntese da fosfinamida **1**.

Este intermediário chave (**2**) reagiu então com as aminas heterocíclicas selecionadas em refluxo de metanol formando as respectivas iminas **(3a)**, **(3b)** e **(3c)** que, por redução *in situ* com $NaBH_4$/MeOH, levou aos produtos finais **13, 14** e **15** (**Figura 1**)[3] em baixos rendimentos.

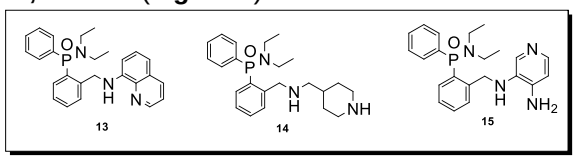
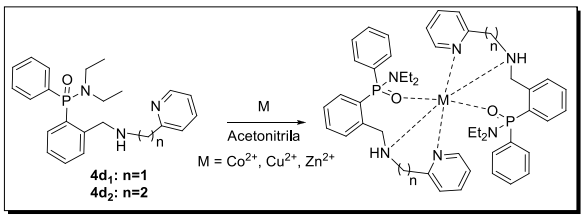


Figura 1: Conjugados fosfinamida-aminoquinolina **13,** fosfinamida-alquilpiperidina **14** e fosfinamida-aminopiridina **15** para estudos de complexação.

As aminas escolhidas para a síntese dos novos ligantes baseiam-se em resultados obtidos anteriormente e conhecidos em literatura, e a provável capacidade de complexação pode ser atribuída aos grupos funcionais P=O, C=N, NH e NH_2, tal como já observado em nosso grupo para $\mathbf{4d_1}$ e $\mathbf{4d_2}$ (**Esquema 3**).



Esquema 3: Complexos ML_2 envolvendo aminoalquilpiridinas e Co^{+2}, Cu^{+2} e Zn^{+2}**.**

Os produtos **13, 14 e 15** encontram-se em fase de otimização de rendimentos e caracterizações. Os complexos serão testados por técnicas de infravermelho e, após o crescimento adequado dos cristais, por difração de raios X.

CONCLUSÕES:

Os intermediários e produtos finais desejados para o projeto foram obtidos satisfatoriamente conforme metodologia já explorada pelo grupo. Os ligantes **13, 14 e 15** apresentaram dificuldades para purificação, mas as condições eluotrópicas testadas na cromatografia foram bem sucedidas. As características dos complexos dos novos ligantes serão investigadas após o aprimoramento da purificação dos mesmos.

Agradecimentos:

Grupo de Pesquisa em Organofosforados GPOP uff Orgânica
CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CAPES
uff Universidade Federal Fluminense

[1] Águila-Sanches *et. al.*, **Dalton Trans**., 2014, 37, 14079.
[2]Niall P. K. *et al*., **Chem. Eur. J**., 2013, 19, 14210.
[3]Medeiros, A. C. R. F, **Tese de Doutorado**, UFF, 2015.

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra
Título do Projeto: Simulação Computacional do Tráfego Viário: Novos desafios
Autores: Ivan Miranda (bolsista), **R. C. P. Leal-Toledo** (orientadora).
Departamento/Unidade/Laboratório: Inst. De Computação.

INTRODUÇÃO:

O trânsito intenso nos grandes centros urbanos e arredores, com frequentes engarrafamentos, causa danos sociais, ambientais e econômicos significantes. Para realizar um planejamento eficiente, simulações de tráfego viário podem ser de importância fundamental para um melhor entendimento do comportamento da dinâmica do tráfego, em diferentes situações, ajudando a melhorar o projeto de redes de tráfego e a definir sistemas de transporte mais eficientes. Para este propósito, técnicas de modelagem microscópicas, como aquelas baseadas em Autômatos Celulares (AC), surgiram como alternativa para se modelar e entender o tráfego. Um dos modelos microscópicos tradicionais, baseado em AC, é o modelo proposto por Nagel e Schreckenberg [1], que é um modelo estocástico, conhecido como o modelo NaSch. Ele é capaz de reproduzir os fenômenos fundamentais do tráfego viário. Muitos outros modelos de Autômatos Celulares foram propostos na tentativa de se conseguir uma representação mais realista do tráfego, como os modelos "*slow to start*" [2-4].

Os congestionamentos também são responsáveis pelo aumento do número de acidentes de trânsito. A existência de fatores que não são possíveis de serem usualmente medidos pode impactar as análises tradicionais e levar a inferências errôneas a respeito de predições de acidentes. Para realizar simulações que tragam informações sobre o impacto dos diferentes perfis de motoristas é fundamental modelar esses perfis para poder ter um melhor entendimento de sua influência no fluxo de veículos e melhor entender, e modelar, a ocorrência de Situações Perigosas (DS) que podem conduzir a acidentes. Recentemente, modelos baseados em AC têm investigado a probabilidade de colisões entre veículos através de simulações. Boccara et al [5] foram os primeiros autores a propor condições para a avaliação desse tipo de probabilidade. Huang et. al. [6] e Fukui et al [7] apresentaram expressões analíticas para encontrar a probabilidade de acidentes para o modelo NaSch determinístico. Moussa [8] analisa a probabilidade de acidentes por colisões traseiras baseadas na reação lenta de um carro sucessor.

No presente projeto, deu-se continuidade à modelagem de tráfego viário apresentada no projeto anterior (2016-2017) baseada em Autômatos Celulares, que visa modelar diferentes perfis de motoristas, para avaliar sua influência na dinâmica do tráfego. Neste trabalho, alguns resultados sobre a probabilidade de acidentes nas vias foram generalizados, e também se avaliou a influência dos motoristas que apresentam uma inconstância ao acelerar, e também se analisou o impacto da escolha da discretização da pista nos resultados obtidos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Para melhor entendimento dos resultados apresentamos, inicialmente, (i) uma breve apresentação do modelo de Autômatos Celulares utilizado. A seguir, apresentamos no item (ii), resultados finais sobre situações perigosas nas vias que podem conduzir a acidentes, em complementação aos resultados preliminares apresentados no projeto anterior. O item (iii) apresenta a influência que a inconstância no comportamento do motorista (variância) pode ter na dinâmica do fluxo e, também, na ocorrência de situações perigosas. Finalmente, no item (iv) é avaliado como a discretização da via pode influir nesse fluxo.

(i) O modelo

O modelo NaSch [1] foi o modelo escolhido como base para os estudos realizados, para que pudéssemos comparar os resultados com aqueles presentes na literatura. Nos modelos de AC voltados para o tráfego viário, a pista é discretizada em células que podem estar vazias ou ocupadas por um veículo. No NaSch tradicional, cada carro ocupa exatamente uma célula, que é considerada com 7,5 m de comprimento. O tempo também é discretizado em segundos e as regras de movimentação são aplicadas a todos os veículos a cada instante de

tempo. Considerando x(i,t) como a posição ocupada pelo veículo i no tempo t e v(i,t) a sua velocidade, e d(i,t) = x(i+1,t) – x(i,t) – L, o número de células livres a frente do carro i, o algoritmo do modelo NaSch é dado por:

Para todo tempo t
Para todo veículo i
(i) Aceleração:
$v(i,t+1) = v(i,t) + A$
$v(i,t+1) = min[v(i,t+1), V_{max}];$
(ii) Desaceleração:
$v(i,t+1) = min[v(i,t+1), d(i,t)];$
(iii) Randomização:
Se $u < p$,
$v(i,t+1) = max[v(i,t+1)-A,0];$
(iv) Movimento:
$x(i,t+1) = x(i,t) + v(i,t+1).$
Fim veículo
Fim tempo

Além disso, é usual a consideração de $p = 30\%$, e a velocidade máxima, $V_{max} = 5$ *cel/s*. Vale ressaltar que a taxa de aceleração $A = 1$ *cel/s²* $= 7{,}5$ *m/s²*, considerada no NaSch, não corresponde com os dados observados na realidade. Com o intuito de possibilitar a representação de diferentes políticas de aceleração dos motoristas, propusemos as seguintes modificações no modelo NaSch: (i) uma discretização mais refinada, com células de *1,5 m*, por exemplo; (ii) uma FDP não uniforme para descrever diferentes políticas de aceleração. Nesse caso, a aceleração A passa a ser uma variável aleatória que definimos como $A = int\ [\ \delta v\ (1-\alpha)\ ],$ onde α é um valor sorteado entre 0 e 1, que segue uma distribuição de probabilidade Beta previamente definida; *int* é a função que retorna o número inteiro mais próximo de seu argumento. A partir dessas mudanças, foi possível considerar diferentes perfis de aceleração dos motoristas, a saber: agressiva *(Aggressive)*, aquele que apresenta tendência de acelerar 4 cel/s² a cada instante de tempo; e não-agressiva ou cautelosa *(Non-Aggressive)*, aquele com uma aceleração média de 1 cel/s². Com isso, foi possível analisar os impactos causados pela consideração das diferentes políticas de aceleração na dinâmica do tráfego. Tais resultados foram expostos no trabalho apresentado na vigência anterior da bolsa do presente projeto.

(ii) Situações perigosas que podem conduzir a acidentes

Foi analisada a influência dos diferentes perfis de direção na ocorrência de situações perigosas (SP) que podem causar acidentes, utilizando-se das métricas originalmente propostas por Moussa [8], chamadas aqui de “Parada Repentina” e “Frenagem Repentina”, e por algumas outras métricas propostas, em particular a métrica de “Parada Repentina com Frenagens Impossíveis” que considera apenas os casos onde um acidente certamente iria acontecer em um cenário real e descarta os casos em que uma direção atenta poderia preveni-los [9]. Ressaltamos que todos os resultados confirmavam que quanto mais agressiva é a política de aceleração do motorista, maior a probabilidade de que ocorram acidentes na pista. Para avaliar a importância desses comportamentos apresentamos na Figura 1 resultados que indicam que a política de aceleração é mais impactante no número de acidentes do que a velocidade máxima da via, exceto em uma pequena região de densidades entre 10 e 20, na qual a interação entre os veículos dos perfis com velocidade máxima mais alta começa mais cedo – e consequentemente a probabilidade de acidente assume valores diferentes de zero mais cedo. Para esse resultado em particular, foi utilizada a métrica de “Parada Repentina com Frenagens Impossíveis” proposta em [9], mas foi verificado, posteriormente, que esse comportamento também foi mantido para as métricas propostas por Moussa [8].

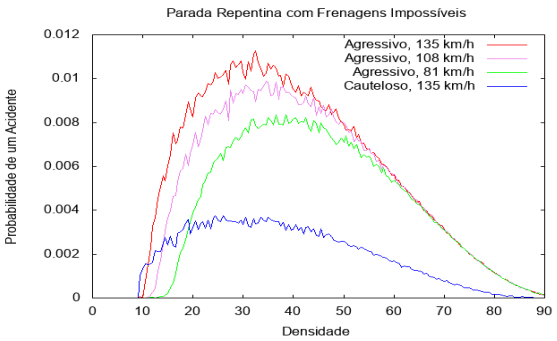


Figura 1: Comparação entre a probabilidade de acidente na via para os perfis de direção agressiva e cautelosa com diferentes velocidades máximas.

(iii) Estudo das variâncias

Como descrito anteriormente, a política de aceleração é modelada pela Função de Densidade de Prabilidade Beta, com diferentes médias. A seguir apresentamos um estudo da influência da variância, que indica a

inconstância na forma de acelerar dos motoristas, nos resultados obtidos.

Para exemplificar apresentamos nas figuras 2 e 3 os diagramas fundamentais para quatro valores da variância, para dois perfis de aceleração: a mais agressiva e a mais cautelosa, respectivamente.

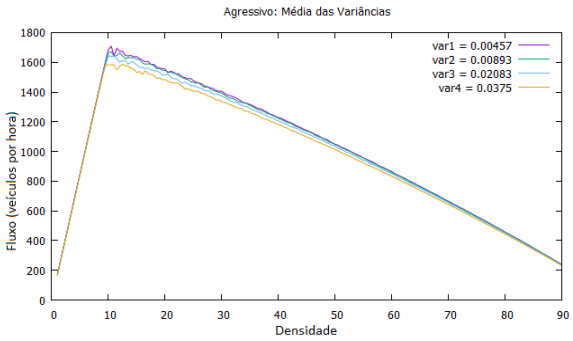


Figura 2: Diagrama fundamental do perfis de aceleração agressiva, com diferentes variâncias da distribuição Beta.

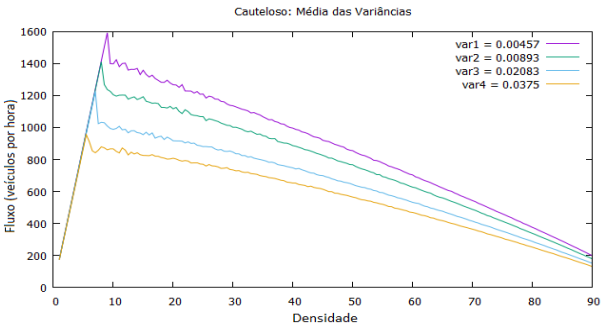


Figura 3: Diagrama fundamental do perfis de aceleração cautelosa, com diferentes variâncias da distribuição Beta.

A seguir, as figuras 4 e 5 apresentam os resultados para a probabilidade de acidentes por Frenagem Repentina [8], para os dois perfis extremos.

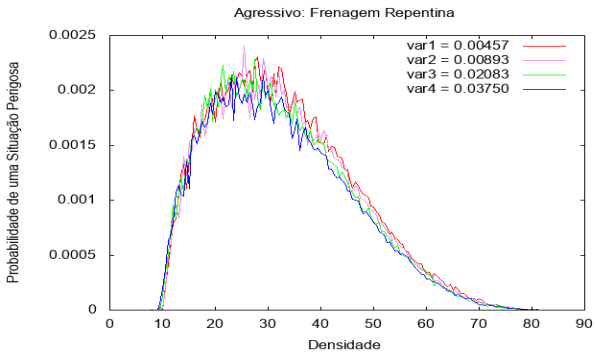


Figura 4: Probabilidade de acidente devido a Frenagem Repentina [8]. Perfil de aceleração agressiva.

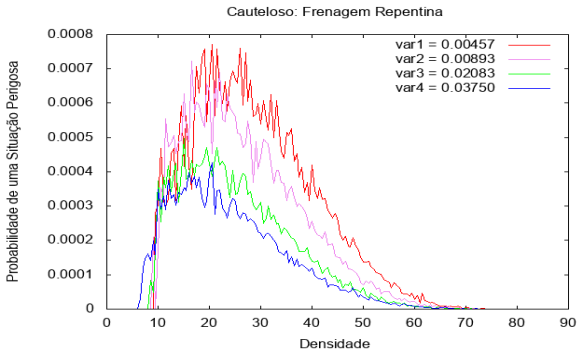


Figura 5: Probabilidade de acidente devido a Frenagem Repentina [8]. Perfil de aceleração cautelosa.

(iv) Estudo das discretizações

No modelo NaSch Modificado proposto, utiliza-se uma discretização mais refinada do que a sugerida no modelo NaSch tradicional. Para verificar a influência da discretização nas soluções encontradas, foram realizadas simulações para diferentes discretizações da via, com diferentes tamanho de células, tomando a célula utilizada no modelo NaSch tradicional como base ($C_n = 7{,}5\ m$).

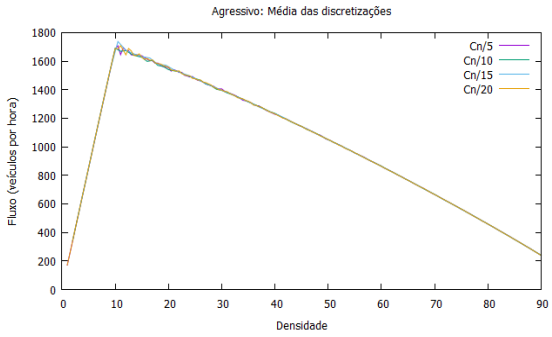


Figura 6: Diagrama fundamental para diferentes discretizações da pista. Perfil de aceleração agressiva.

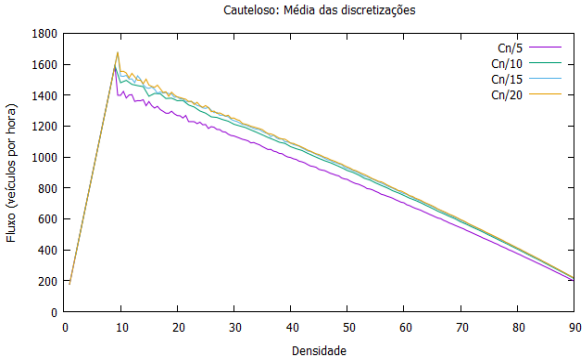


Figura 7: Diagrama fundamental para diferentes discretizações da pista, para o perfil de aceleração cautelosa.

Apresentamos nas figuras 6 e 7 resultados com discretizações $C_n/5$, $C_n/10$, $C_n/15$ e $C_n/20$, para os perfis de aceleração agressiva e cautelosa, respectivamente.

CONCLUSÕES:

Durante o presente projeto demos continuidade a modelagem do tráfego viário analisando a influência que diferentes políticas de aceleração utilizadas, que caracterizam diferentes perfis de motoristas, podem influenciar na dinâmica do tráfego e nas situações de interesse que se pretende analisar. Resultados para a ocorrência de SP já foram analisados na literatura e mostram que a velocidade máxima da via é um fator determinante na contabilização dessas SP. Nesse trabalho, dando continuidade ao projeto PIBIC do ano anterior, foram consideradas essas diferentes políticas de aceleração para avaliar a influência dessas políticas, na dinâmica do tráfego e na ocorrência de SP.

Em relação às situações perigosas, foi observado que não só a velocidade máxima da pista é determinante na ocorrência de situações perigosas, mas as diferentes políticas de aceleração têm papel fundamental nessa análise. Resultados obtidos mostram que, mesmo para a mesma velocidade máxima da via, a política de direção utilizada para se chegar a ela pode ser decisiva para uma direção mais segura.

Também se avaliou a influência que a variância da distribuição de probabilidades, que define o perfil dos motoristas (distribuição Beta), pode influenciar nos resultados. Concluiu-se que quanto maior a variância, ou seja, havendo uma maior inconstância no perfil de aceleração dos motoristas, mais rápido começa a interação entre os veículos e, consequentemente, o fluxo congestionado, principalmente no perfil mais cauteloso. No entanto, o fluxo diminui e, devido a isso, o número de acidentes também diminui com o aumento da variância, podendo haver uma inversão desse comportamento no momento onde começa a interação entre veículos.

Em relação à discretização da via, observou-se que, também nesse caso, o perfil mais cauteloso é mais sensível a essas variações, mas que os resultados tendem para um mesmo valor, quanto mais refinada for a via, dando uma noção de “convergência”.

Concluindo, pode-se observar que a consideração de diferentes perfis de motoristas causa grande impacto na dinâmica do tráfego e que deve ser modelada e considerada em toda análise a ser realizada.

AGRADECIMENTOS: Agradeço ao programa PIBIC/CNPq/UFF pelo financiamento do projeto através da Bolsa de IC.

Referências:

[1] Nagel, K., Schreckenberg, M.: A cellular automaton model for freeway traffic. Journal de physique I 2(12), 2221-2229 (1992)

[2] Takayasu, M., Takayasu, H.: 1/f noise in a traffic model. In Fractals in Natural Sciences, pp. 486-492 (1994)

[3] Barlovic, R., Huisinga, T., Schadschneider, A., Schreckenberg, M.: Open boundaries in a cellular automaton model for traffic flow with metastable states. Physical Review E 66(4), pp. 046113 (2002)

[4] Kuang, H., Zhang, G. X., Li, X. L., Lo, S. M.: E_ect of slow-to-start in the extended BML model with four-directional traffic. Physics Letters A 378(21), pp. 1455-1460 (2014)

[5] Boccara, N., Fuks, H., Zeng, Q.: Car accidents and number of stopped cars due to road blockage on a one-lane highway. Journal of Physics A: Mathematical and General 30(10), pp. 3329 (1997)

[6] Huang, D. W.: Exact results for car accidents in a traffic model. Journal of Physics A: Mathematical and General 31(29), pp. 6167 (1998)

[7] Fukui, M., Ishibashi, Y.: Traffic ow in 1D cellular automaton model including cars moving with high speed. Journal of the Physical Society of Japan 65(6), pp. 1868-1870 (1996)

[8] Moussa, N.: Car accidents in cellular automata models for one-lane traffic flow. Physical Review E 68(3), pp. 036127 (2003)

[9] I. M. Almeida, R. C. P. Leal-Toledo, E. M. Toledo, D. C. Cacau, G. V. P. Magalhães; “Drivers’ behavior effects in the occurrence of dangerous situations which may lead to accidents”, 13th International Conference and School. A ser publicado no Lecture Notes in Computer Science

Ciências Exatas e da Terra

Obtenção de novos corantes lasers do tipo BODIPY

Cindy Jesus de Oliveira (IC), Luana A. Machado (PG), Leandro F. Pedrosa (PQ).

Departamento de Química / ICEx - PUVR / Laboratório ATHERTON

INTRODUÇÃO:

Desenvolvimentos recentes em diferentes campos da ciência moderna e da medicina tais como a biologia molecular, ciência de materiais, química analítica e ambiental, diagnósticos de tecidos e descoberta de fármacos, têm impulsionado o design do novo fluoróforos que podem ser excitados para emitir na região do vermelho ou no infravermelho próximo (NIR) do espectro.[1]

Embora haja numerosa disponibilidade de fluoróforos orgânicos fluorescentes não radioativos, a família boro-dipirrometeno (BODIPY) desperta um interesse crescente como um dos mais versáteis esqueletos heterocíclicos fluoróforos (***Figura 1***). A variedade de estratégias para aperfeiçoar as propriedades optoeletrônicas passa por funcionalizações da estrutura BODIPY nas posições 8- (*meso*-), 2,6-, 3,5-, substituições no boro ou enrijecimento do núcleo BODIPY. [2]

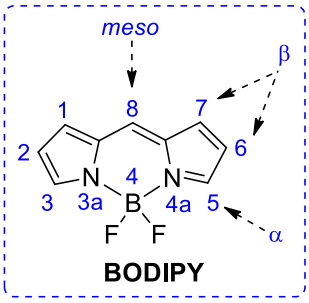


Figura 1. Esqueleto BODIPY com seu sistema de numeração IUPAC.

Lasers de corantes são ferramentas importantes para o estudo de sistemas de interesse físico e químico tais como cristais, vidros, soluções líquidas, colóides, etc. Estes instrumentos são operados por meio de bombeamento óptico usando um feixe de luz obtido de outro laser, geralmente de frequência fixa que emite num comprimento de onda na região de absorção do corante.[3] A grande vantagem dos lasers de corantes reside no fato que estas moléculas de corantes apresentam uma grande variedade de estados de energia e, portanto, apresentam a possibilidade de devolver luz e promover a ação laser numa grande variedades de comprimentos de ondas, gerando a chamada "tunabilidade" ou capacidade de variar o comprimento de onda. Esta possibilidade de sintonizar o comprimento de onda desejado dá a eles aplicabilidades amplas em ciência e tecnologia. No Laboratório de Óptica da UFF - ICEx há um grande interesse no uso de lasers de corantes pulsados que são úteis para o estudo de processos dinâmicos envolvendo estados excitados de sistemas físicos.

Portanto, a busca de novos fluoróforos BODIPYs com melhores propriedades fotofísicas constituí um vasto campo para investigações, sendo alvo de extensivos estudos na busca de marcadores biológicos que possuam propriedades superiores àquela que já estão em uso clínico e de corantes laser sintonizáveis para o uso em optoeletrônica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Para início do trabalho foi necessário à obtenção do intermediário dipirrometano (**4a-c**) que foi sintetizado através da condensação do pirrol (**2**) com aldeídos substituídos (**3a-c**) catalisada por ácido trifluoracético (TFA) por dois métodos, conforme ***Esquema 4***.[4,5] Comparando os dois métodos de obtenção dos dipirrometanos, observamos que o *Método 2* apresentou um melhor rendimento, além de ser um processo ambientalmente correto pois utiliza água como solvente e não houve a necessidade de fazer coluna cromatográfica para purificação do produto.

Os BODIPYs do tipo **1a-e** foram preparados a partir da oxidação do intermediário dipirrometano com *p*-cloranil e complexação com $BF_3.OEt_2$ (***Figura 2***), sendo obtidos rendimentos similares ou até superiores aos da literatura.[6]

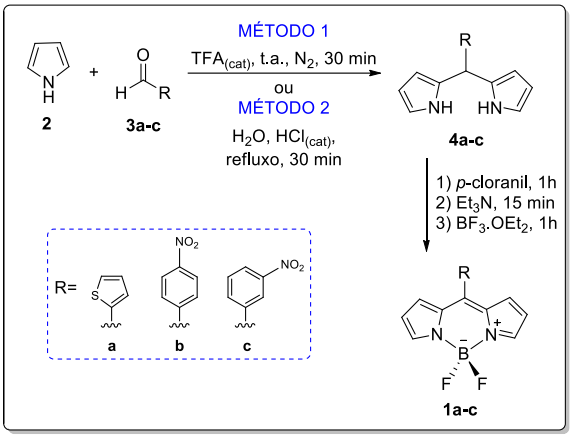


Figura 2. Síntese dos fluoróforos BODIPYs **1a-c**.

Todas as substâncias sintetizadas foram devidamente purificadas por cromatografia em coluna e tiveram suas estruturas confirmadas por espectroscopia de RMN de ^1H, ^{13}C e ^{19}F.
Devido à elevada conjugação do sistema eletrônico π dos BODIPY's (**1a-c**) este apresentaram espectros de RMN de ^1H bastante característicos de uma estrutura altamente simétrica. No RMN de ^1H do BODIPY **1a** (***Figura 3***) foi observado três sinais com deslocamento químico característico da ressonância de hidrogênios periféricos aromáticos do grupo tiofeno em 7.41, 7.24 e 7.05 ppm como duplo-dubleto. Outros três sinais, apresentaram-se com deslocamento 6.98 ppm como um duplo-dupleto, 6.33 ppm como um tripleto e 6.26 ppm como duplo-dupleto referentes aos hidrogênios pirrólicos. Também observou-se a ausência do hidrogênio NH-pirrólico, confirmando a coordenação com o boro. No espectro de RMN de ^{19}F, foi observado para todos os compostos sintetizados um duplo dupleto a -143,63 ppm (J = 32.1, 64.6 Hz) referentes aos 2 átomos de flúor ligados ao boro.

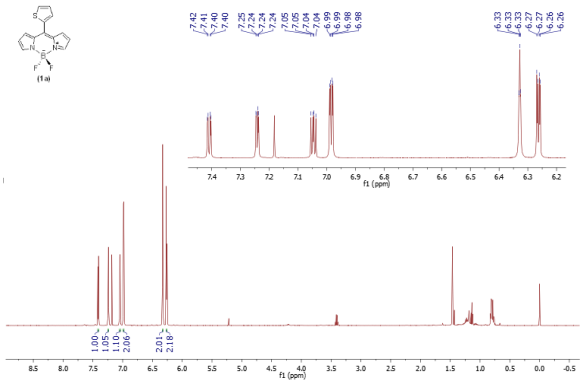


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) do composto **1a**, em $CDCl_3$.

CONCLUSÕES:

Foram sintetizadas 6 substâncias no total, sendo 3 derivados dipirrometanos (**4a-c**) e 3 derivados BODIPYs (**1a-c**).
Os derivados dipirrometanos foram obtidos por duas metodologias onde o Método 2, utilizando água como solvente e HCl como catalisador, apresentou melhores resultados sendo um processo ambientalmente correto e sem a necessidade de purificação por coluna cromatográfica. BODIPYs foram obtidos numa estratégia de síntese *one-pot* sem o isolamento prévio dos intermediários dipirrins.
Estudos sobre a melhoria da eficiência global deste processo, especialmente o isolamento e purificação dos compostos, estão em andamento em nosso laboratório, assim como a substituição nucleofílica oxidativa de hidrogênio (S_NOH) a fim de se obter os fluoróforos desejados.
Avaliação como corantes lasers e marcadores biológicos encontram-se em andamento e sem resultados até o momento.

Agradecimentos:

CNPq, FAPERJ, UFF.

[1] Boens, N.; Leen, V.; Dehaen, W., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (3), 1130.
[2] Magagnano; G., Gualandi; A., Marchini; M., Mengozzi; L., Ceroni; P., Cozzi; P. G., *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 1591.
[3] Álvarez, M.; Costela, A.; García-Moreno, I.; Amat-Guerri, F.; Liras, M.; Sastre, R.; Arbeloa, F. L.; Prieto, J. B.; Arbeloa, I. L.; *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2008**, *7*, 802.
[4] Wood, T. E.; Thompson, A.; *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1831.
[5] Sobral, A.; Rebanda, N.; Silva, M.; Lampreia, S.; Silva, M.; Beja, A.; Paixão, J.; Gonsalves, A.; *Tetrahedron Letters,* **2003**, *44*, 3971.
[6] Maiti, N.; Lee, J.; Do, Y.; Shin, H.; Churchill, D.; *J. Chem. Cryst.*, **2005**, *1*, 949-955.

Ciências Exatas e da Terra

Pirólise Branda Aplicada a Biomassas Agrícolas Residuais

Rodolpho Caeiro dos Santos

Departamento de Química Orgânica/Campus Valonguinho/SINCROMA

INTRODUÇÃO:

O processo de pirólise tem o propósito de ser uma alternativa para o destino dos resíduos que são, por muitas das vezes, dispostos inadequadamente no meio ambiente. Além disso, a pirólise possibilita a obtenção de produtos (fração aquosa, bio-óleo, carvão e bio-gás) que podem vir a ter valor agregado e aplicabilidade (Bernardino *et al.,* 2017), tanto no mercado industrial quanto no mercado comum.

A pirolise branda, método utilizado no desenvolvimento desse projeto tem por características uma taxa de aquecimento de 15°C.min^{-1}, temperatura máxima de 400°C, tempo de residência no reator de 2 horas e um fluxo constante de nitrogênio. De modo a realizar uma investigação com respeito ao uso dos produtos gerados da pirólise é necessário conhecer a sua composição. Como a elucidação estrutural do bio-óleo já foi amplamente investigada (Silva *et al.,* 2014), o enfoque teste trabalho foi a caracterização dos compostos orgânicos presentes na fração aquosa da torta da mamona, FATM, por cromatografia a gás acoplada com espectrometria de massa (CG – EM). Duas colunas capilares foram testadas para avaliar a que promoveria a melhor separação cromatográfica, a HP – 5MS (polaridade baixa) e a DB – 17MS (polaridade média).

A FATM foi submetida a três processos de separação: extração líquido-líquido sequencial (ELL), extração em fase sólida (SPE) e liofilização (Lio). A SPE foi conduzida em uma coluna C18 e uso de metanol como eluente. Os extratos gerados foram devidamente tratados e analisados pela técnica de CG-EM. A identificação dos analitos foi realizada com base na comparação com os espectros de massas da bibliotecas NIST 27 e 147, considerando uma similaridade acima de 700.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A pirólise da torta da mamona foi realizada em três bateladas. Os rendimentos mássicos médios encontram-se dispostos na Tabela 1.

Tabela 1: Rendimentos mássicos médios para cada um dos produtos gerados na pirólise branda da torta da mamona.

Conversão	Fração aquosa (%)	Fração oleosa (%)	Carvão (%)	Gás (%)
1	10,0	27,3	39,0	23,7
2	17,0	27,3	41,3	14,4
3	17,0	22,0	41,0	20,0
Média	14,7	25,5	40,4	19,4

Como esperado, os rendimentos foram superiores para o carvão. O baixo rendimento mássico associado a fração aquosa não se mostrou um impecílio para o desenvolvimento do trabalho.

A discrepância observada entre o rendimento da fração aquosa na conversação 1 para as demais é pautada na ocorrência de um vazamento no funil de separação levando, por conseguinte, na perda de material.

A FATM assim obtida foi submetida, como dito, aos processos de ELL, SPE e Lio. Cada um destes promoveu rendimentos distintos para separação, como é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Rendimentos mássicos obtidos a partir de cada processo de separação ao qual a FATM foi submetida.

Processo	Rendimento (%m/m)
ELL	4,05
SPE	1,30
Lio	15,25

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2 foi possível concluir que o processo de liofilização foi o mais efetivo para se realizar a separação (ou extração) da FATM, haja vista que o mesmo foi o que proporcionou o maior rendimento.

Cada um dos extratos gerados através dos processos citadas tiveram uma quantidade retirada (10 mg) da qual foi preparada uma solução a ser analisada no CG-EM, tanto com a aplicação da coluna HP-5MS quanto da DB-17MS.

A quantidade de analitos identificados variou de extrato para extrato e de coluna para coluna. Como poderá ser observado na Tabela 3, a maior quantidade de analitos identificados está nas análises conduzidas com a coluna de polaridade média.

Tabela 3: Quantidade de analitos identificados na análise de cada um dos extratos nas duas colunas utilizadas.

Extrato	Analitos em HP-5MS	Analitos em DB-17MS
Hexano	31	46
Diclorometano	43	79
Acetato de etila	30	65
SPE	49	52
Liofilizado	35	51

A maior quantidade de analitos da coluna DB-17MS está justamente associada a maior polaridade da mesma.

Olhando de um modo estrutural, os extratos, como um todo, se mostraram constituídos por compostos orgânicos oxigenados e nitrogenados se fazendo, por muitas das vezes, presentes de modo simultâneo nos compostos. Substâncias sulfuradas se mostraram raras ao longo das análises.

Ficou evidente pelos resultados obtidos que a FATM pode ter sua matriz, de certo modo, resumida em alguns analitos. Os quais por muitas das vezes se apresentaram em elevada intensidade. Dentre esses podemos dar destaque para o 2,6-Dimetoxifenol, Indol, 3-Isobutilhexahidropirrolo[1,2-a]pirazine-1,4-diona e o 5,10-Dietoxi-2,3,7,8-tetrahidro-1H,6H-dipirrolo[1,2-a;1',2'-d]pirazina.

De acordo com a literatura (Zabka e Pavela, 2013; Pavela, 2011; Bandounas *et al.*, 2011; Rajput e Karuppayil, 2013; Malash *et al.,* 2016; Li *et al.*, 2012) estas substâncias possuem um bom potencial no controle de pragas, principalmente as fúngicas.

CONCLUSÕES:

Através dos resultados obtidos é correto afirmar que o método de separação mais eficaz é o da liofilização, em termos de rendimento mássico e de análise mais próxima do real. Em caso de ausência do liofilizados o método indicado é de extração líquido-líquido sequencial, pois, além de ter o segundo maior rendimento, promove a análise da FATM em diferentes solventes que, por consequência, possibilita a identificação de mais analitos.

Outra informação que fica evidente é que a melhor configuração para se realizar a análise das amostras no CG-EM é aquela em que se utiliza uma coluna DB-17MS pois, com ela, foi possível identificar mais compostos devido a melhor separação de picos, além da mesma promover uma atenuação da linha de base.

Por fim é observado que as substâncias presentes em concentrações mais elevadas são todas oxigenadas, nitrogenadas ou de funções mistas, como esperado. Mas, além disso, é notável em alguns casos a manutenção das espécies mais concentradas. De acordo com as propriedades de algumas das espécies mais abundantes é natural dizer que a fração aquosa da torta da mamona pode ser testada como um agente no controle e combate de diversos fungos, bactérias e micróbios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bandounas, Luaine; Wierckx, Nick JP.; Winde, Johanes H. de; Ruijssenaars, Harald J. 2011.

Bernardino, C.A.R.; Mahler, C.F.; Veloso, M.C.C.; Romeiro, G.A. Preparation of biochar from sugarcane by- product filter mud by slow pyrolysis and its use like absorbent. Wast and Biomass Valorization. v. 8, p. 2511 – 2521, 2017.

Li, Hongjuan; Liu, Lu; Zhang, Shuwen; Cui, Wenming; Lv, Jiaping. Identification of antifungal coumpounds produced by *Lactobacillus casei* AST18. Curr Microbiol, v. 65, p.156-161, 2012.

Malash, Mona A.; El-Naggar, Manal M.; Hassayeb, Hala E. Abou; Ibrahim, Madiha Salah. Production of antimicrobial pyrrol-derivatives acting against some fish pathogens from marine *Bacillus pumilus*mmm. Global Veterinaria, v. 17, p.495-504, 2016.

Pavela, Roman. Insecticidal properties of phenols on *Culex quinquefasciatus* Say and *Musca domestica* L. Parasitol Research, v. 109, p.1547-1553, 2011.

Rajput, Sandeep B.; Karuppayil, S. Mohan. Small molecules inhibit growth, viability and ergosterol biosynthesis in *Candida albicans*. 2013.

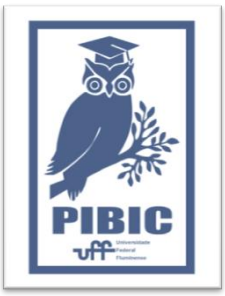
Silva, R.V.S.; Casilli, A.; Sampaio, A.L.; Ávila, B.M.F.; Veloso, M.C.C.; Azevedo, D.A.; Romeiro, G.A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* **2014**, 106, 152.

Zabka, Martin; Pavela, Roman. Antifungal efficacy of some natural phenolic compounds against significant pathogenic and toxinogenic filamentous fungi. Chemosphere, v. 93, p.1051-1056, 2013.

Agradecimentos:

À UFF, ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) e à todos os membros do grupo SINCROMA e do LAGOA.

Figure 1: Logo PIBIC



Ciências Exatas e da Terra

Nanopartículas de prata funcionalizadas com Pilar[5]areno: um potencial nanocarreador para a liberação controlada de Isoniazida

Vinicius Gomes da Costa Madriaga (IC), Tamires Soares Fernandes (PG), Pâmella Cordeiro (IC), Vanessa Nascimento (PQ), Célia Machado Ronconi (PQ)

Instituto de Química/ Departamento de Química Inorgânica/ Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN)

INTRODUÇÃO:

Os fármacos utilizados no tratamento da tuberculose, considerada uma doença negligenciada, podem apresentar alguns efeitos adversos ao paciente como neurotoxicidade e lesão hepática. Além disso, o agente patogênico tende a desenvolver resistência ao fármaco ao longo do tempo, diminuindo a sua eficácia.[1] Nesse sentido, diversos sistemas veiculadores de fármacos (SVF's) tem sido desenvolvidos para o tratamento desta doença[2]. As nanopartículas de prata se mostram nanocarreadores promissores pois podem agir sinergicamente com o fármaco devido a sua propriedade bactericida. A utilização de macrociclos, como os pilararenos, tem sido amplamente explorada nesses sistemas devido a sua capacidade de interagir, de forma reversível, com diversas moléculas, através do controle de alguns estímulos como pH e temperatura.[3] Dessa forma, o objetivo deste trabalho é a construção de um SVF baseado em nanopartículas de prata (AgNP's) funcionalizadas com amôniopilarareno (P[5]A) como potencial nanocarreador para a liberação controlada do fármaco isoniazida (INH) utilizado no tratamento da tuberculose.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A síntese do P[5]A foi realizada segundo método previamente relatado na literatura[4] (Figura 1a). Posteriormente, as nanopartículas de prata funcionalizadas com P[5]A foram sintetizadas adaptando-se métodos previamente relatados na literatura[5] (Figura 1b).

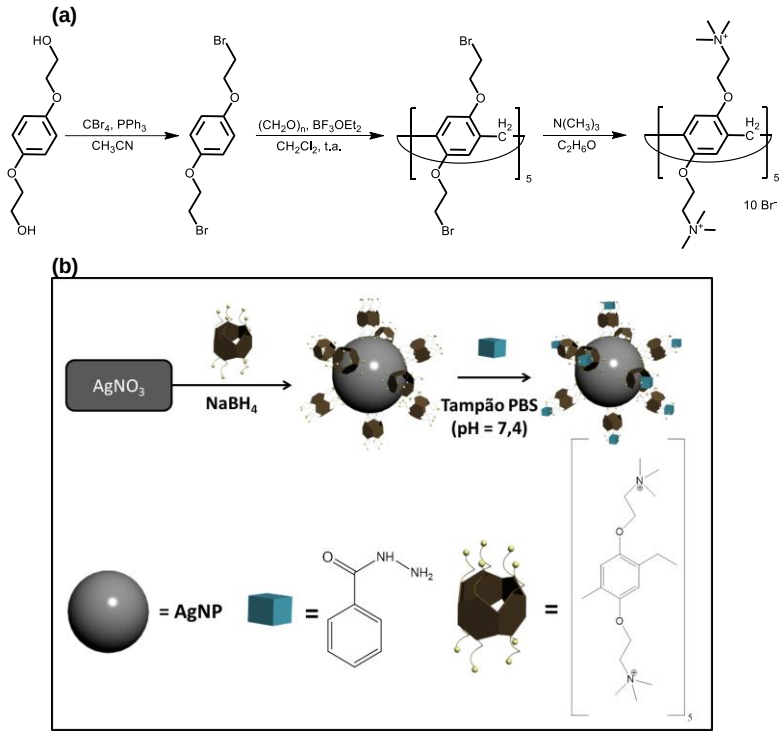


Figura 1: (a) Rota sintética do P[5]A (b) Esquema de síntese e carregamento do sistema de AgNP's funcionalizadas com P[5]A

A síntese das nanopartículas de prata funcionalizadas com o P[5]A (AgNP-P[5]A) foi realizada paralelamente a síntese de AgNP's sem nenhuma funcionalização para fins de comparação (Figura 2). Foi observado que para o sistema sem P[5]A, as nanopartículas inicialmente se formaram, o que foi constatado pela cor amarelada da solução, mas após algum tempo estas começaram a agregar e a cor desapareceu, havendo apenas a formação de

um sólido no fundo, enquanto o sistema com P[5]A manteve a sua estabilidade coloidal.

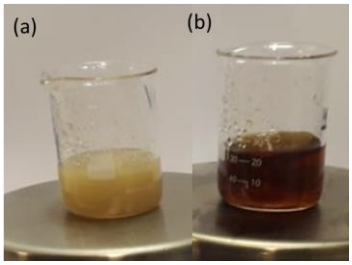


Figura 2: Foto da síntese das (a) AgNP's sem funcionalização e (b) AgNP – P[5]A

A Figura 3 mostra o espectro de UV-Visível dos dois sistemas. Observa-se que a banda plasmônica característica de nanopartículas de prata em meio aquoso aparece no espectro das nanopartículas funcionalizadas, indicando a sua estabilidade coloidal. Já para as nanopartículas não funcionalizadas, o espectro não mostra nenhuma banda, devido a agregação destas partículas no meio.

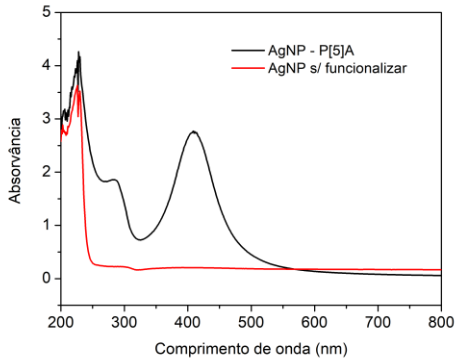


Figura 3: Espectros de UV-Visivel dos sistemas AgNP-P[5]A e AgNP sem funcionalização

A utilização do software MiePlot é uma ferramenta útil para a previsão do tamanho teórico dessas nanopartículas. A partir deste programa é possível simular o espectro de UV-Visível para nanopartículas de prata com diversos tamanhos e comparar com o dado experimental[6]. Na Figura 3 está apresentado o espectro teórico para nanopartículas com 25nm de raio.

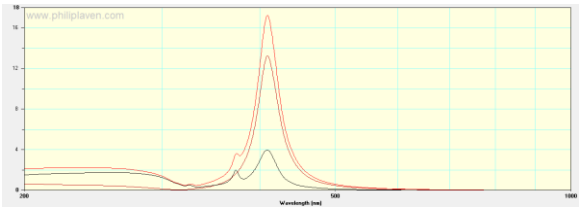


Figura 4: Espectro teórico de nanopartículas de prata com raio de 25nm

Este espectro possui um comprimento de onda máximo muito próximo ao obtido experimentalmente (410nm), fornecendo uma estimativa sobre o tamanho da nanopartícula obtida.

CONCLUSÕES:

Neste trabalho, o nanocarreador baseado em nanopartículas de prata e pilarareno foi sintetizado com sucesso. As caracterizações já realizadas mostraram a estabilidade deste sistema em meio aquoso, que é vital para aplicações biológicas. As caracterizações necessárias para este sistema (potencial zeta, microscopia eletrônica de transmissão, raiohidrodinâmico, dentre outros) bem como o carregamento do sistema e os estudos *in vitro* ficam como perspectivas deste trabalho.

Agradecimentos:

PIBIC-UFF, CAPES, CNPq, Faperj, LAME, LAMATE, LAReMN, IQ-UFF.

Referências Bibliográficas:

[1]Hwang, A. et al. *Small*, **2015**, 11, 38, 5066–5078

[2]Santos, E. et al. *New J. Chem.*, **2018**, 42, 671--680

[3]Ardhendu, K M. *Glob J Nano*. **2017**; 3, 555-607.

[4]Montes-García, V. et al. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 1.

[5]Yao, Y. et al. *Chem. Commun*, **2014**, 50, 869-871

[6]MiePlot v.4.2.02 software, available from Philip Laven

Ciências Exatas e da Terra

Vesículas de pilar[5]areno anfifílico para entrega de fármacos

Isabela A. de A. Bessa (IC), Tamires S. Fernandes (PG), Vanessa Nascimento (PQ), Célia M. Ronconi (PQ)

Instituto de Química/Departamento de Química Inorgânica/ Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia

INTRODUÇÃO:

Sistemas de veiculação de fármacos (SVF)[i] têm tido papel de destaque na química de materiais devido a sua habilidade em aumentar a solubilidade e especificidade de fármacos, assim como em diminuir a dose utilizada do mesmo[ii,iii]. Nesse contexto, macrociclos compostos por n (n = 5, 6, 7, 8, 9) unidades de hidroquinonas dissubstituídas, ligadas por pontes metilenicas na posição para, chamados de pilar[n]arenos[iv,v], têm sido utilizados como materiais em diversas aplicações da química supramolecular. Por poderem apresentar partes hidrofílicas e hidrofóbicas, através de funcionalizações, os pilar[n]arenos são capazes de se autorganizar e agregar em meio aquoso garantindo a formação de vesículas[vi]. Essas, por sua vez, são capazes de encapsular moléculas, como fármacos, em sua cavidade, e de liberá-las quando expostas a diferentes estímulos[vii,viii].

OBJETIVOS:

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de uma vesícula baseada em um pilar[5]areno anfifílico para a veiculação de fármacos, em especial, o anti-inflamatório, doxiciclina, para aplicação odontológica.

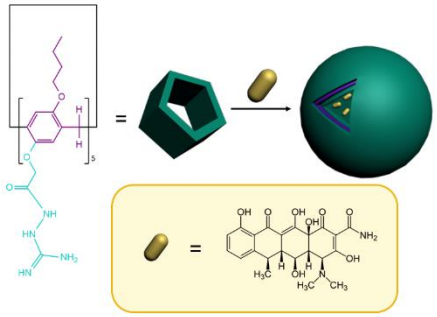
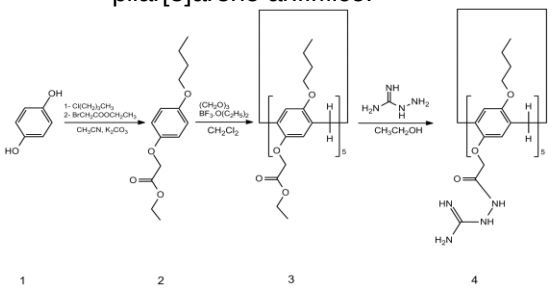


Figura 1: Formação da vesícula de pilar[5]areno em solução do fármaco.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O pilar[5]areno anfifílico será sintetizado em 3 etapas reacionais, como ilustrado no esquema 1. As duas primeiras etapas serão realizadas adaptando-se metodologia já descrita na literatura[vi].

Esquema 1: Rota sintética para a obtenção do pilar[5]areno anfifílico.



Até o presente momento, foi realizada a primeira etapa, de síntese do monômero anfifílico 2. Neste procedimento, a hidroquinona foi substituída em duas etapas, através da adição estequiométrica dos reagentes 1-clorobutano e bromoacetato de etila, sob atmosfera inerte. O espectro de RMN de ^{1}H (figura 2) comprova a formação do composto.

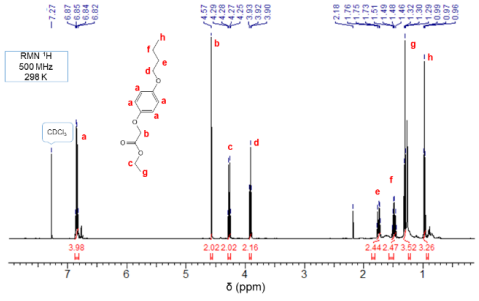


Figura 2: Espectro de RMN de ^{1}H do monômero 2.

Os sinais em **d**, **e**, **f** e **h** referentes a cadeia alquílica confirmam a substituição do 1-clorobutano na estrutura. Já os sinais em **b**, **c** e **g** caracterizam a entrada do grupamento acetato de etila. Além disso, pode-se observar o sinal em **a** refrente aos hidrgênios do anel aromático.

CONCLUSÕES:

Neste trabalho, a obtenção da vesícula através da síntese do pilar[5]areno anfifílico foi iniciada, sendo o precursor 2 confirmado pelo espectro de RMN de ^{1}H. Como perspectivas, serão realizadas as próximas etapas da síntese, bem como suas caracterizações. Futuramente, o sistema será empregado como veiculador do fármaco doxiciclina.

Agradecimentos:

PIBIC-UFF, CNPq, CAPES, FAPERJ, LQSN, LAME, LAMATE, LAREMN, IQ-UFF.

Referências Bibliográficas:

Figura 3: Logo PIBIC

[i] Silveira, G. Q., et al. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2011**, 22, 5, 961-967

[ii] Silveira, G, Q., et al. *Micropor Mesopor Mat*., **2015**, 206, 226-233

[iii] Santos, E. C. S., *et al. New J. Chem.,* **2018**,42, 671-680

[iv] L. Jiang, et al. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2017**, 56, 2655 – 2659

[v] Jun Zhou, J., Chen, M., Diao, G. *Chem. Commun*., **2014**, 50, 11954—11956

[vi] Y. Yao, et al. *J. Am. Chem. Soc*., **2012**, 134, 15712−15715

[vii] D. Xia, et al. *Org. Lett*., **2016**, 18, 2910−2913.

[viii] Dasgupta, S., Mukherjee, P. S. *Org. Biomol. Chem*., **2017**, 15, 762–772.

Ciências Exatas e da Terra

Novo composto tetranuclear de cobre(II) formado a partir do bloco de construção molecular amino-1,2,4-triazólico carboxilato

Dayenny L. D. Leite (IC), Catiúcia R. M. O. Matos (PG), Marcus Paulo F. Silva (PG), Odivaldo C. Alves (PQ), Filipe Barra (PQ), Flávio Garcia (PQ), Sérgio Pinheiro (PQ), Célia M. Ronconi (PQ)

Instituto de Química/ Departamento de Química Inorgânica/ Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia

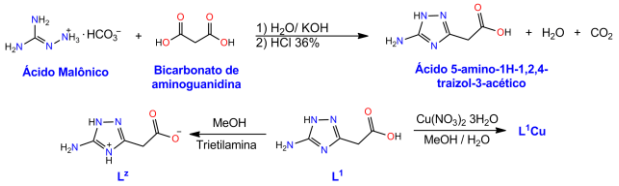
INTRODUÇÃO:

Complexos metálicos contendo elétrons d desemparelhados, como o íon cobre(II), têm atraído atenção devido a suas propriedades magnéticas e eletrônicas, além de exibirem arquiteturas e arranjos cristalinos notáveis. Para o desenvolvimento de novos complexos metálicos com propriedades magnéticas desejadas é essencial a correlação entre o comportamento magnético apresentado pelo composto com a sua estrutura cristalina. [1] Como parte de estudos em andamento em engenharia de cristais[2-5], foi obtido um complexo metálico de cobre(II) empregando-se o ligante carboxilato 1,2,4-triazólico como bloco de construção molecular. As propriedades magnéticas foram avaliadas através de medidas de susceptibilidade magnética e EPR.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O ligante triazólico foi obtido através de uma síntese em duas etapas (Esquema 1). O complexo de coordenação de cobre(II) foi sintetizado utilizando a técnica de evaporação lenta. Uma solução aquosa do sal de cobre é adicionada a uma solução metanólica do ligante. A solução é mantida em agitação por 4h e em seguida, após uma filtração, é transferida para frascos até a obtenção dos cristais (Esquema 1).

Esquema 1: Rota sintética do ligante carboxilato 1,2,4-triazólico e do complexo metálico de cobre(II) tetranuclear.



Caracterizações do ligante

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR)

No espectro de IV observam-se as bandas de absorção características do estiramento da ligação N-H de aminas secundárias em 3282 cm^{-1} e 3120 cm^{-1} e as bandas de estiramento assimétrico e simétrico da carbonila em 1691 cm^{-1} e 1372 cm^{-1}, respectivamente (Figura 1).

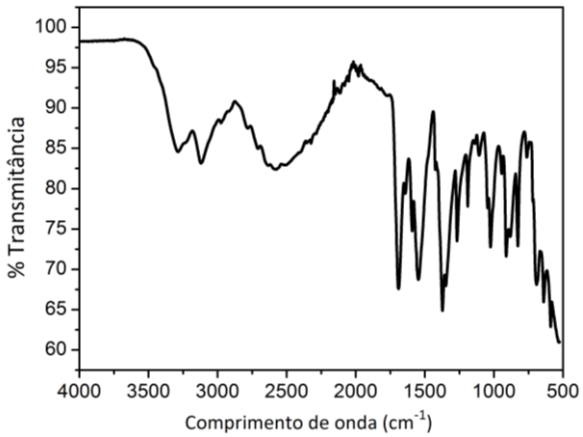


Figura 1: Espectro de IV-ATR do Ligante.

RMN de ^{1}H

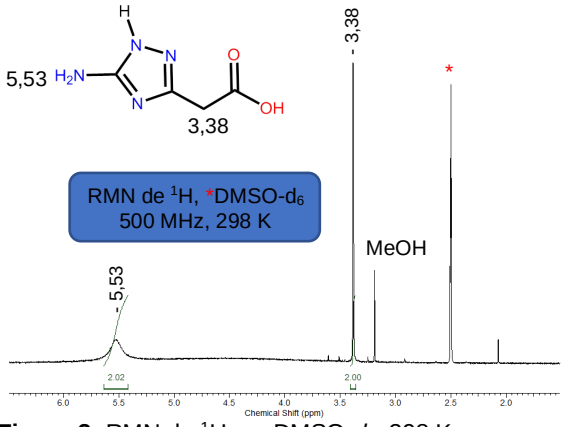


Figura 2: RMN de ^{1}H em DMSO-d_6, 298 K.

No espectro de RMN de ^{1}H há dois sinais referentes aos hidrogênios do ligante. O singleto em 5,53 ppm referente aos dois hidrogênios do grupo amino e o singleto em 3,38 ppm referente aos hidrogênios metilênicos (Figura 2).

Análise Estrutural

Através da difração de raio-X de monocristal, foi obtida a estrutura do ligante, que cristalizou-se no grupo de espaço tetragonal $P4_3$ em sua forma de *zwitterion* (Figura 3a). A análise estrutural revelou que sua estrutura é sustentada por ligações de hidrogênio assinaladas I, II, III e IV nota-se a formação de um *Synthon* supramolecular mantido pelas ligações de hidrogênio I, II e III (destacado em azul na figura 3b) que contribui para a estabilização e conectividade da rede supramolecular do cor

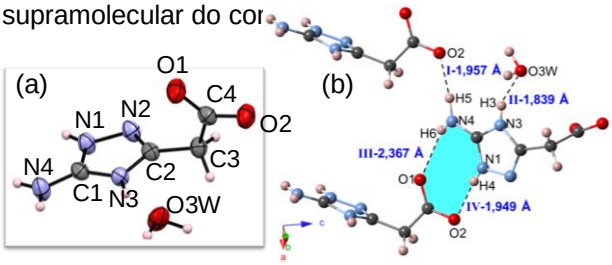


Figura 3: (a) Representação estrutural do ligante na forma de Zwitterion (b) Representação do empacotamento do cristal mostrando as interações intermoleculares e o synthon supramolecular formado pelas ligações de hidrogênio X e X destacado em azul.

A análise estrutural do complexo tetranuclear de cobre(II) revelou um arranjo tetranuclear formado por subunidades trinucleares ligadas por três pontes hidroxo. O complexo metálico cristalizou-se no grupo de espaço triclínico $P\bar{1}$ (Figura 4). O centro de cobre(II), Cu1 exibe uma geometria octaédrica que conecta as duas subunidades trinucleares através do modo de coordenação *anti-anti* do grupo carboxilato presente no ligante.

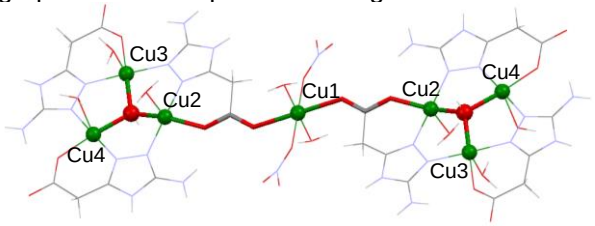


Figura 4: Estrutura do complexo L^{1}Cu destacando o Cu1 coordenado de modo *anti-anti* com a unidade trinuclear interligada pela ponte oxo.

Comportamento Magnético

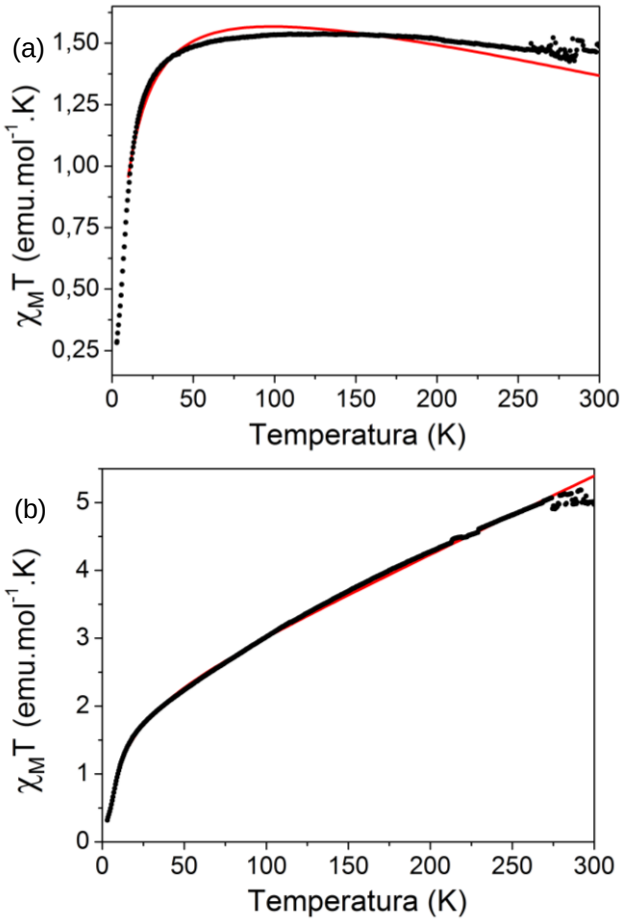


Figura 5: Dependência de χ_M.T com a temperatura em dois campos magnéticos diferentes (a) 10kG e (b) 250G. As linhas em vermelho mostram o ajuste das curvas pelo modelo de Curie-Weiss e uma constante independente.

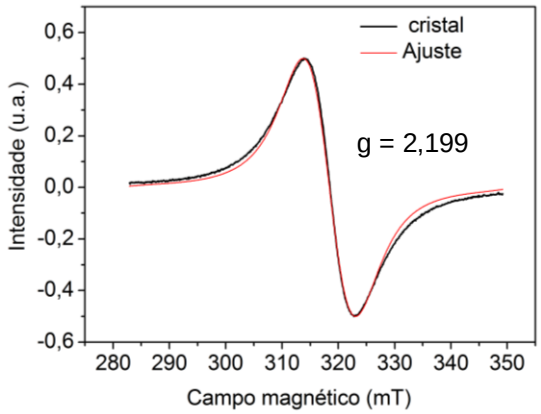


Figura 6: Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) no estado sólido do complexo L^1Cu na temperatura ambiente.

A espectroscopia de EPR do complexo de cobre no estado sólido nos revelou a presença de um sinal paramagnético.

As medidas de susceptibilidade magnética foram feitas em dois campos magnéticos diferentes (10 kG e 250G). O ajuste das curvas de susceptibilidade magnética pela temperatura (χ.T) foi obtido pela lei de Curie-Weiss. Os valores das constantes de Curie e a temperatura de Weiss obtidos pelo ajuste estão dispostos na tabela 1. A temperatura de Weiss negativa, bem como o decréscimo do produto χ.T durante o resfriamento indicam interação antiferromagnética no complexo mediada pelo modo de coordenação *anti-anti* do ligante. Deve-se destacar que a estrutura triangular formada pelos três íons de Cu(II) na subunidade contendo a ponte μ3-hidroxo leva a uma frustração de spin, onde sempre haverá dois spins paralelos entre si. Assim, este sistema caracteriza-se como antiferromagneto triangular (Figura 4).

Tabela 1: Dados do ajuste pelo modelo de Curie-Weiss.

Campo Magnético	10 kG	250 G
C	1.8794	2.0991
θ	- 9.3264	- 11.3325

CONCLUSÕES

O ligante triazólico foi utilizado como um bloco de construção para a formação de um novo complexo tetranuclear de Cu(II), formado por umsubunidades trinucleares de Cu(II) coordenado com outro centro metálico através do grupo carboxilato em modo *anti-anti*. Essa estrutura resultou em um comportamento antiferromagnético evidenciado nas curvas de χT por T e pelo valor de constante de Weiss. Além disso este sistema caracteriza-se como um antiferromagneto triangular.

Agradecimentos:

PIBIC-UFF, CNPq, CAPES, Faperj, LQSN, LAME, LAMATE, LaReMN, LDRX, CBPF, IQ-UFF.

Referências:

[1] G. P. Guedes, H. C. S. Junior, M. G. F. Vaz, *Inorg. Chem. Commun.*, 2017, *86*, 62.

[2] C. R. M. O.Matos, F. S.Miranda, J. W. de M. Carneiro, C. B. Pinheiro, C. M. Ronconi, *Phys. Chem. Chem. Phys*., 2013, *15*, 13013.

[3] C. R. M. O. Matos, F. G. A. Monteiro, F. D. S. Miranda, C. B. Pinheiro, Bond, A. D.; Ronconi, C. M. *Cryst. Growth Des*., 2017, *17*, 5965.

[4] V. Martins, J. A. L. C. Resende, C. M. Ronconi, *CrystEngComm*, 2017, *19*, 3103.

[5] V. Martins, C. M. Ronconi, *Rev. Virtual Química*, 2017, *9*, 1318.

[6] A. M. Abdel-Megeed, H. M. Abdel-Rahman, G. E. S. Alkaramany, M. A. El-Gendy, *Eur. J. Med. Chem.*, 2009, *44*, 117.

[7] Kikuchi, H.; Kikuchi, H.; Kasamatsu, N.; Ishikawa, Y.; Koizumi, Y.; Fujii, Y.; Matsuo, A.; Kindo, K. *J. Phys. Ser.*, *Conf.* 969, 2018, 012117.

Figura 7: Logo PIBIC

Ciências Exatas e da Terra

Estudos visando a síntese de um novo peptideomimético triazólico como potencial agente leishmanicida.

Erick M. C. Pinheiro, Sergio Pinheiro, Raquel E. Silva-López e Estela M. F. Muri

Departamento de Tecnologia Farmacêutica/ Faculdade de Farmácia/ UFF

INTRODUÇÃO:

As leishmanioses são doenças causadas por protozoários do gênero *Leishmania*, onde as endemias no Brasil são causadas principalmente por *L. braziliensis* e por *L. amazonensis*. Os fármacos comercialmente disponíveis para o tratamento da leishmaniose apresentam diversas limitações, tais como altas toxicidades e a disseminação de resistência.

A enzima serina protease LSP3 da *L. amazonensis* é um alvo biológico para o desenvolvimento de novos agentes leishmanicidas.[1] Nesse contexto, nosso grupo introduziu os compostos **I** e **II** como os primeiros peptideomiméticos inibidores da LSP3 (Figura 1).

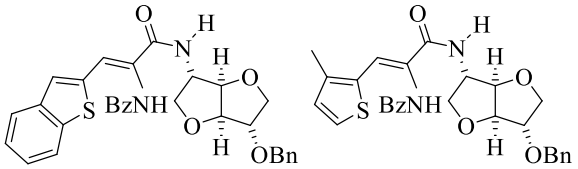


Figura 1: Peptideomiméticos inibidores da LSP3.

O anel 1,2,3-triazol é uma estrutura privilegiada atraente para a concepção de novas moléculas com propriedades leishmanicidas.[2,3]

Visando o desenvolvimento de inibidores mais eficazes da LSP3 baseados nas estruturas de **I** e **II**, neste trabalho são descritos os resultados iniciais visando a síntese do novo peptideomimético 1,2,3-triazólico **1** (Figura 2).

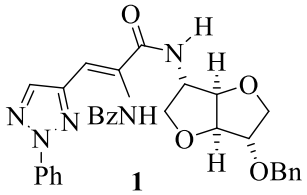


Figura 2: Peptideomimético triazólico objetivado.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Empregando um procedimento já descrito por nosso grupo de pesquisas,[4] a reação de condensação aldólica entre o aldeído 1,2,3-triazólico **2** de estrutura conhecida[5] e o ácido hipúrico **3** forneceu a oxazolona 1,2,3-triazólica **4** em rendimento bruto quantitativo (Figura 3).

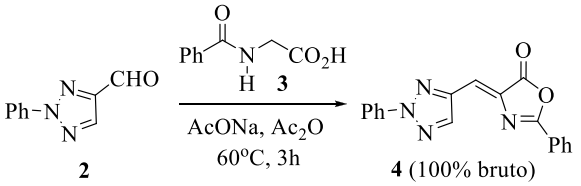
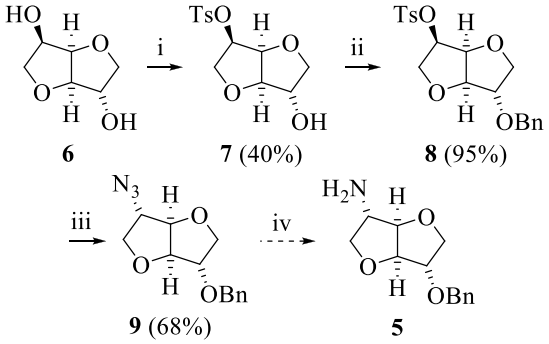


Figura 3: Preparação da oxazolona 1,2,3-triazólica 3.

A síntese da amina **5**, segundo protocolo já descrito por nosso grupo,[6] encontra-se em estágio avançado (Figura 4). A tosilação do isosorbídeo (**6**) forneceu o tosilato **7**, que foi benzilado ao intermediário **8**. A posterior reação com NaN_3 levou a azida orgânica **9**, que está sendo reduzida à amina **5**.



i) TsCl, Py, 0°C, t. a., 40h. **ii)** KOH 50%, TBAB, CH_2Cl_2, BnCl, t. a., 3 dias. **iii)** NaN_3, $[Bmim]^+[BF_4]^-$, 120°C, 20h. **iv)** H_2 (2,75 bar), 10% Pd/C, EtOH.

Figura 4: Etapas da preparação da amina 5.

CONCLUSÕES:

A rota sintética mostra-se promissora para a síntese do peptideomimético 1,2,3-triazólico objetivado **1**, cuja etapa final consistirá do acoplamento entre **4** e **5**, segundo procedimento descrito por nosso grupo de pesquisas.[6] O composto **1** será avaliado como um potencial inibidor da LSP3 da *L. amazonensis*.

.

Agradecimentos:

E. M. C. P. agradece à Farmanguinhos-FIOCRUZ pela bolsa de estudos.

Referências bibliográficas:

1. Silva-Lopez, R.E.; Morgado-Díaz, J.A.; Chávez, M.A.; Giovanni-De-Simone, S. *Parasitol. Res*. **2007**, *101*, 1627.

2. Dheer, D.; Singh, V.; Shankar, R. *Bioorg. Chem*. **2017**, *71*, 30.

3. Teixeira, R.R.; Gazolla, P.A.R.; Silva, A.M.; Borsodi, M.P.G.; Bergmann, B.R.; Ferreira, R.S.; Vaz, B.G.; Vasconcelos, G.A.; Lima, W.P. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *146*, 274.

4. Barros, T.G.; Pinheiro, S.; Williamson, J.S.; Tanuri, A.; Pereira, H.S.; Brindeiro, R.M.; Alonso Neto, J.B.; Antunes, O.A.C.; Muri, E.M.F. *Synthesis* **2009**, 620.

5. Silva Júnior, R.C.; Ferreira, V.F.; Pinheiro, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 3719.

6. Portela, A.C.; Barros, T.G.; Lima, C.H.S.; Dias, L.R.S.; Azevedo, P.H.R.A.; Dantas, A.L.C.; Mohana-Borges, R.; Ventura, G.T.; Pinheiro, S.; Muri, E.M.F. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. **2017**, *27*, 3661.

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Título do Projeto: Efeitos Sensoriais em Jogos Cognitivos para Idosos: Jogo do Stroop

Autores: Gustavo Lopes de Paula, Mayara dos Santos, Luiz Felipe de Melo, Yolanda Boechat, Débora Muchaluat-Saade.

Instituto de Computação /UFF/ Laboratório MidiaCom

INTRODUÇÃO:

Os jogos eletrônicos participam cada vez mais da realidade brasileira. Isso tem agregado uma grande relevância às pesquisas no tópico de gamificação, que consiste em estudar os benefícios do uso de jogos em áreas como a saúde, entre outras. Melhorias na capacidade de memorizar [Oei and Patterson 2013] e na velocidade de raciocínio [Nouchi et al. 2012] são resultados obtidos nessas pesquisas. Torna-se, portanto, importante estudar, dentro do contexto do tema, quais são os resultados quando o público alvo são os idosos, os quais podem enfrentar perdas cognitivas ao decorrer da vida.

Além disso, outra vertente de pesquisas estuda aplicações multimídia com múltiplos efeitos sensoriais, também chamadas de mulsemídia [Mattos et al. 2016, Ghinea et al. 2014, Ghinea et al. 2011]. Entre estudos já realizados a respeito dessas aplicações, mostrou-se que em testes cognitivos nos quais são explorados múltiplos domínios cognitivos, são apresentados maiores benefícios em detrimento daqueles unimodais. Assim, ocorre potencialmente a prevenção de doenças como a demência [Gates e Valenzuela, 2010].

Com isso, o Jogo de Stroop foi feito para verificar como o uso de jogos cognitivos com efeitos sensoriais impacta na saúde do idoso. Baseado no teste que busca visualizar o efeito Stroop, o Jogo de Stroop é feito em NCLua para o middleware de TV digital brasileira Ginga.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O jogo explora o efeito Stroop, que está relacionado à atenção seletiva, flexibilidade cognitiva e suscetibilidade a interferências [Klein et al. 2010] sendo esta a capacidade de responder a certos estímulos enquanto ignora outros. O jogo é constituído por dezesseis imagens que representam os nomes das quatro cores presentes no controle remoto da TV digital, identificadas por vermelho, verde, amarelo e azul. Cada uma dessas palavras é escrita com as quatro cores diferentes. Como exemplo de uma imagem representada no jogo, tem-se a palavra “azul” escrita em vermelho, como exibido na Figura 1. O objetivo do usuário é acertar a cor da palavra e não o texto. Usando o exemplo da Figura 1, o jogador deve ignorar o estímulo de marcar a cor que ele lê, focando sua atenção para a cor do texto em si, levando-o à resposta correta que, neste caso, seria “vermelho”. Como ilustrado na Figura 2. O jogador pode selecionar qual opção ele considera correta utilizando as setas para navegar entre os botões presentes na tela ou apertando os botões de cor do controle remoto. No jogo implementado, o usuário responde dez rodadas, nas quais as imagens são escolhidas aleatoriamente.

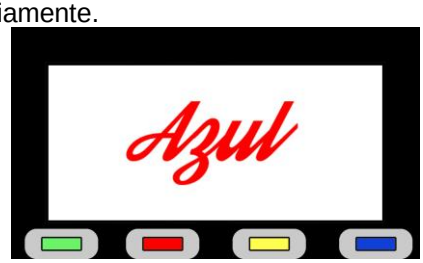


Figura 1: Tela do Jogo

Figura 2: Seleção da resposta correta

A interação sensorial se faz presente no jogo através do uso de fitas de LED que emitem no ambiente as cores do jogo segundo

uma configuração predefinida. As luzes emitidas podem ser da cor correta, ou seja, a resposta certa da rodada, auxiliando o usuário. Assim como também pode emitir luzes que não sejam a resposta, induzindo o jogador ao erro. Para o controle da fita de LED e interação com o jogo, foi utilizado o microcontrolador NodeMCU e para a comunicação entre ele e a aplicação, foi utilizado o protocolo MQTT. A Figura 3 ilustra o efeito de cor no jogo do Stroop.

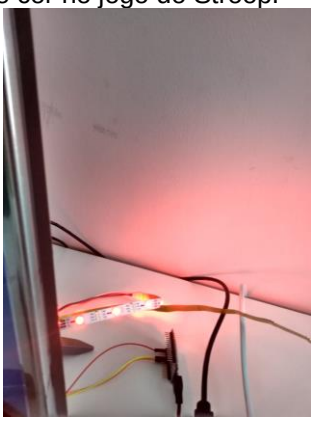


Figura 3: Efeito de luz no Jogo do Stroop

Ao fim das dez rodadas, é exibido ao jogador a quantidade de acertos e o tempo levado para terminar o jogo.

CONCLUSÕES:

O Jogo de Stroop se mostra como um exemplo de como aplicações mulsemídia podem ser utilizadas no ramo da saúde, ao implementar um teste cognitivo amplamente conhecido e podendo auxiliar na prevenção e diagnósticos de doenças relacionadas ao envelhecimento, como demência e Alzheimer.

Agradecimentos:

Ao Laboratório MídiaCom por fornecer todos os equipamentos necessários para a realização do trabalho e ao INCT-MACC, CNPQ e à FAPERJ pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS:

Gates N.; Valenzuela M. (2010). Cognitive Exercise and Its Role in Cognitive Function in Older Adults. Current Psychiatry Reports 12:20–27, DOI 10.1007/s11920-009-0085-y.

Mattos D. P.; Barreto F.; Amorim G. dos Santos J.; Muchaluat-Saade D.C. (2016). Desafios da modelagem de aplicações multimídia com múltiplos efeitos sensoriais. Anais do I Workshop Internacional de Sincronismo das Coisas (WSoT), em conjunto com WebMedia 2016, Teresina, PI.

Oei, A. C. and Patterson, M. D. (2013). Enhancing cognition with vídeo games: A multiple game training study. PLOS ONE, 8:1–16.

Nouchi, R., Taki, Y., e Hiroshi Hashizume, H. T., Akitsuki, Y., Shigemune, Y., Sekigu-chi, A., Kotozaki, Y., Tsukiura, T., Yomogida, Y., and Kawashima, R. (2012). Brain training game improves executive functions and processing speed in the elderly: A randomized controlled trial. PLOS ONE, 7(1):1–9.

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Título do Projeto: A Folheação de Reeb; O nascimento da teoria das folheações

Autores: Victor Júlio Alves de Souza
Ivan Aguilar (orientador)
Departamento de Matemática – ICEx – PUVR

INTRODUÇÃO:

No final do século XIX, Henri Poincaré desenvolveu métodos geométricos e topológicos para o estudo das propriedades qualitativas das soluções de uma Equação Diferencial Ordinária (EDO). Uma propriedade do espaço de soluções de uma EDO (sem singularidades) de $\mathbb{R}^3$ é que as curvas solução induzem uma decomposição de $\mathbb{R}^3$. Isto é, $\mathbb{R}^3$ admite uma decomposição em curvas (unidimensionais). Também vemos que $\mathbb{R}^3$ pode ser decomposto em planos.

De um modo geral, podemos nos perguntar se uma variedade M de dimensão n pode ser decomposta em uma família de subvariedades $\{F_\alpha\}$ onde cada F_α tem dimensão k, $(0 \leq k \leq n)$.

Intuitivamente, uma *folheação* $\{F_\alpha\}$ de uma variedade M pode ser entendida como uma decomposição de M em uma reunião de subvariedades F_α conexas disjuntas de igual dimensão chamadas: *folhas*. Localmente, se acumulam como as folhas de um livro.

A *teoria das folheações*, seguindo as ideias de Poincaré, teve seus inícios na França nos trabalhos de C. Ehresman e G. Reeb na década de 1940. Seu desenvolvimento foi provocado por uma questão proposta por H. Hopf em 1935, que é equivalente à seguinte pergunta:

Questão. *A esfera tridimensional* $S^3 \subset \mathbb{R}^4$ *admite folheação de dimensão dois?*

A resposta positiva a essa questão foi dada por G. Reeb em 1943 na sua tese de doutorado "*Propriétés topologiques des variétés feuilletées*" sob a orientação de C. Ehresman.

Neste trabalho construiremos o exemplo fornecido por Reeb.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Folheação de Reeb (1943). *A esfera* $S^3 \subset \mathbb{R}^4$ *admite uma folheação de classe* C^∞ *tal que uma folha é homeomorfa a um toro bidimensional e todas as outras folhas são homeomorfas ao plano bidimensional* $\mathbb{R}^2$ *as quais acumulam no toro bidimensional*

Construção da folheação de Reeb de S^3

PASSO 1. *Construir uma folheação* $\mathcal{F}$ *por superfícies (de codimensão 1) de um toro sólido* $T_1 \subset \mathbb{R}^3$

Para tal procedemos como segue. Considere a função $f: (-1,1) \to \mathbb{R}$ definida por

$$f(x) = \frac{1}{x^2 - 1}.$$

Definimos a família $f_c: (-1,1) \to \mathbb{R}$, onde $c \in \mathbb{R}$

$$f_c(x) = \frac{1}{x^2 - 1} + c.$$

Obtemos uma família de superfícies F_c pela rotação no eixo z das curvas definidas pelos gráficos de f_c. Cada superfície F_c é parametrizada por:

$$F_c: \quad \varphi(x, \theta) = \big(x\cos\theta,\ x\sin\theta, f_c(x)\big),$$

onde, $(x, \theta) \in [0,1) \times [0, 2\pi]$.

Seja $D^2 = \{(x,y) \in \mathbb{R}^2;\ x^2 + y^2 \leq 1\}$
$S^1 = \{(x,y) \in \mathbb{R}^2;\ x^2 + y^2 = 1\}$.

Seja $F = S^1 \times \mathbb{R}$ o cilindro. Observe que o cilindro sólido $D^2 \times \mathbb{R}$ admite a folheação

$$D^2 \times \mathbb{R} = F \cup \bigcup_{c\in\mathbb{R}} F_c.$$

Consideramos agora $D^2 \times [0,1]$ e identificamos os pontos de $D^2 \times \{0\}$ e $D^2 \times \{1\}$ por

$$(x_1, y_1, 0) \sim (x_2, y_2, 1) \Leftrightarrow (x_1, y_1) = (x_2, y_2)$$

Desse modo, obtemos o espaço quociente

$$D^2 \times [0,1]/\sim$$

que é difeomorfo ao toro sólido

$$T_1 = D^2 \times S^1.$$

Como a folheação definida em $D^2 \times \mathbb{R}$ é invariante por translações ao longo do eixo z (isto é, essa translação leva folhas em folhas) ela induz uma folheação $\mathcal{F}$ de classe C^∞ no toro sólido T_1.

Note que uma das folhas de $T_1 = D^2 \times S^1$ é o bordo de T_1:

$$\partial T_1 = S^1 \times S^1,$$

que é um toro na qual as outras folhas se acumulam.

PASSO 2. A esfera S^3 pode ser decomposta na reunião de dois toros sólidos

$$S^3 = T_1 \cup T_2,$$

unidos pelo bordo $\partial T_1 = \partial T_2$ por um difeomorfismo que meridianos de ∂T_1 em paralelos de ∂T_2 e meridianos de ∂T_2 em paralelos de ∂T_1.

Neste caso, temos

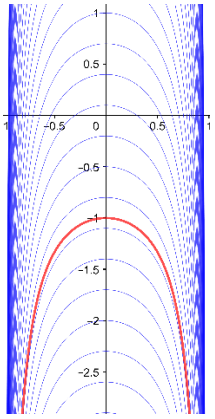
T_1: $(x_1, x_2, x_3, x_4) \in \mathbb{R}^4$; tal que $\Sigma_{i=1}^4 x_i^2 = 1$,

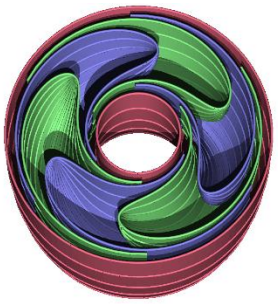
$$x_1^2 + x_2^2 \leq \frac{1}{2}.$$

T_2: $(x_1, x_2, x_3, x_4) \in \mathbb{R}^4$; tal que $\Sigma_{i=1}^4 x_i^2 = 1$,

$$x_1^2 + x_2^2 \geq \frac{1}{2}.$$

Finalmente definir tanto em T_1 como em T_2 a mesma folheação e obtemos uma folheação de S^3 chamada folheação de Reeb.





BIBLIOGRAFIA:

1. Camacho, C.; Neto, A.L. ***Geometric Theory of Foliations*****,** Birkhauser, Massachusetts, 1985.
2. Haefliger, A. **Naissance des feuilletages, d'Ehresmann-Reeb à Novikov**, In Géométrie auvingtième siècle. 1930-2000, Hermann, Paris
3. Lawson Jr., H.B. ***Foliations***, Bulletin of the AMS, Volume 80, Number 3, p.369-418, May 1974.
4. Morales, C; Scárdua, B. ***Geometry, Dynamics and Topology of Foliations. A First Course***, World Scientific, New Jersey, 2017.
5. Poincaré, H. ***Mémoire sur les courbes définies par une équation différentielle***. Journal de Mathématiques Pures et Appliq 7(1881):375-422.
6. Reeb, G. ***Sur certaines propriétés topologiques des variétés feuillétées.*** Actualités Sci. Indust. 1183. 1953 Paris: Hermann.

Agradecimentos:

À FAPERJ pela bolsa de Iniciação Científica.

Ciências Exatas e da Terra

Desenvolvimento e validação de metodologia analítica por CLAE-DAD para quantificação de rivaroxabana em plasma

Maria Luiza R. Boechat[1] (IC), Monique E. Machado[2] (PG), Maria Clara M. Pinheiro[2] (PG), Luiz Claudio R. P. da Silva[2] (PQ), Lúcio M. Cabral[2] (PQ), Plinio Cunha Satlher[2] (PQ), Marcela C. de Moraes[1*](PQ)

[(1)] Departamento de Química Orgânica/Instituto de Química/UFF/Laboratório SINCROMA, [(2)] Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro

INTRODUÇÃO:

A rivaroxabana, cuja estrutura é apresentada na Figura 1, é um anticoagulante oral que atua como inibidor seletivo do fator de coagulação X ativado (Xa) e têm sido uma alternativa para o tratamento do tromboembolismo venoso[1].

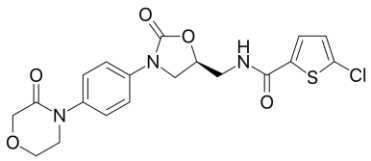


Figura 1. Estrutura química do rivaroxaban.

Apesar do seu perfil terapêutico inovador, esse fármaco ainda apresenta problemas de natureza farmacocinética e toxicológica, evidenciando a importância do desenvolvimento de mecanismos e formas de liberação e distribuição mais eficientes organismo. Neste sentido, a nanotecnologia tem possibilitado a criação de novos sistemas que ofereçam menor risco e maior eficiência no tratamento e de distúrbios trombóticos[2,3]. Neste trabalho, uma metodologia analítica para a quantificação de rivaroxabana em plasma de rato foi desenvolvida e validada para ser aplicada na caracterização de nanosistemas contendo rivaroxabana através de estudos de liberação *in vivo*.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD) foi a metodologia analítica selecionada para o desenvolvimento do método para a quantificação da rivaroxabana liberada pelos nanosistemas devido a sua capacidade de separação e sensibilidade. Foi realizado um pré-tratamento do plasma, utilizando 50 µL de amostra com 100 µL de acetato de amônio 5mM e 650 µL de acetonitrila. A solução foi colocada no vórtex, por 1 minuto, e centrifugada (5000 rpm, 40min). O sobrenadante foi retirado e filtrado com seringa e filtro de 0,45 µm.

A eficiência da etapa de pré-tratamento da amostra foi avaliada avaliando-se o percentual de exclusão de proteínas, através do método de quantificação de proteínas totais descrito por Bradford[4]. Observou-se que, empregando-se esta metodologia, 99% das proteínas totais do plasma foram excluídas, o que viabiliza o uso deste pré-tratamento para a amostra de plasma no ensaio proposto.

O método foi desenvolvido e validado utilizando-se uma coluna analítica Eclipse XDB-C18 (Agilent, 4,6 × 150 mm, 3,5 µm), como fase móvel uma mistura ACN:H_2O (45:55, v/v) a uma vazão de 0,6 mL/min, volume de injeção 30 µL e λ = 249nm[5]. Na Figura 2 é apresentado um cromatograma ilustrativo do perfil cromatográfico obtido.

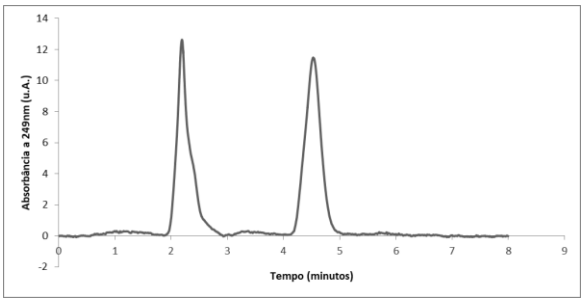


Figura 2. Cromatograma obtido na análise de rivaroxabana 7,0µg/mL (tr= 4,2min) em plasma.

A linearidade do método foi avaliada no intervalo de concentração de 1,5-20,0 µg/mL (R^2=0,9999), obtendo-se a curva de calibração representada na Figura 3.

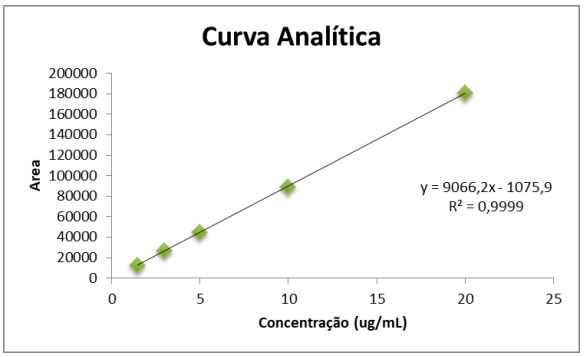


Figura 3. Curva de calibração obtida para quantificação de rivaroxabana.

Foram avaliados seletividade, precisão (1,62-13,97%), exatidão (98,9-101,2%) e limite de quantificação (1,5µg/mL) do método, sendo todos os parâmetros obtidos considerados satisfatórios[6].

A metodologia desenvolvida e validada foi empregada em estudos farmacocinéticos, no qual nanossistemas contendo o rivaroxabana foram administrados em ratos por via intravenosa. No entanto, o método não apresentou a sensibilidade necessária para a realização de tais análises e está sendo otimizado.

CONCLUSÕES:

Neste estudo foi possível desenvolver e validar uma metodologia analítica por CLAE-DAD para a quantificação de rivaroxabana liberada por nanosistemas de liberação prolongada *in vivo*, o que é crucial para a caracterização de tais sistemas.

Os parâmetros avaliados para a validação da metodologia analítica de acordo com a RDC 166/2017 ANVISA[6] mostraram que o método descrito apresentou seletividade e confiabilidade adequados para a aplicação proposta. No entanto, devido a elevada sensibilidade exigida nos ensaios farmacocinéticos, o método está sendo otimizado para que seja capaz de detectar o rivaroxabana em plasma na faixa de 10-100 ng/mL, pois segundo a literatura[7] esta é a faixa de concentração esperada nestes ensaios.

REFERÊNCIAS:

[1] FATTAH, T; SAEED, A. Tetrahedron: Asymmetry. Vol 28, n. 4, p 485-504, 2017.
[2] GREEN, B. *et al.Journal of Oral Pathology & Medicine*, v. 45, n. 8, p. 551–556, 2016.
[3] URANLI, E. T.; EVEREST, E. Nanomedicine. *Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices*. [S.l.]: Springer, 2016. p. 579–587
[4] ZAIA, D; ZAIA, C; LICHTIG, J. Química nova. vol. 21, n. 6, p 787-793, 1998.
[5] CELEBIER, M; REÇBER, T; KOÇAK, E; ALTINÖZ, S. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences. vol. 49, n. 2, p 359-361, 2013.
[6] ANVISA RDC nº 166, de 24 de julho de 2017.
[7] MAGIERA, S. Journal of Chromatography B, 938 (2013) 86–95.

Agradecimentos:

FAPERJ, CNPq e UFF.

Ciências Exatas e da Terr

Eletrólitos poliméricos baseados em líquidos iônicos: um estudo por dinâmica molecular

Leonardo Carvalho Dantas (IC) e Luciano T. Costa (PQ)

Físico-Química/Instituto de Química/MolMod-CS

INTRODUÇÃO:

As baterias de íon Lítio tem sido foco de estudos devido a sua alta densidade de energia e potencial aplicação para armazenamento de energia, como em veículos elétricos. Para isso, faz-se necessário o desenvolvimento de eletrólitos de modo a torná-la mais segura e ciclável. Os líquidos iônicos e eletrólitos poliméricos mostram-se como uma alternativa promissora aos eletrólitos orgânicos, empregados convencionalmente. Para o desenvolvimento destes materiais, é necessário, antes estudar sua estrutura e propriedades. A combinação de géis poliméricos com líquidos iônicos pode ser explorada por meio de simulação computacional de Dinâmica Molecular. A modelagem pode fornecer aspectos fundamentais a respeito da relação estrutura-propriedade dessas substâncias e informações importantes para a otimização do sistema.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Neste projeto, estudou-se, por meio de simulação computacional de Dinâmica Molecular, o polímero de Hexafluorpropileno (HFP) como potencial eletrólito polimérico baseado em líquidos iônicos para aplicação em baterias de íon lítio. Para estudar as propriedades estruturais e dinâmicas do HFP, realizou-se simulações utilizando o programa GROMACS, onde a minimização de energia é feita pelo método *steepest descent*, gradientes conjugados ou l-bfgs. A pré-otimização da estrutura do polímero HFP foi realizada por meio do programa AVOGADRO empregando método MMFF94. Incialmente, o sistema empregado para avaliar a interação do líquido iônico com o HFP foi baseado no cátion 1-etil-3-metilimidazólio ($C2mim^+$) e no ânion bis(trifluorsulfonilimida) ($TFSI^-$), juntamente com o polímero em questão.
Para a realização da modelagem foi inicialmente investido tempo na elaboração e validação do modelo, etapa essa ainda em andamento, dado alguns desafios encontrados ao longo da execução do projeto.

CONCLUSÕES:

A simulação computacional feita por meio de Dinâmica Molecular do polímero HFP permitiu ampliar o entendimento sobre o sistema estudado, a fim de avaliar sua eficiência na aplicabilidade como eletrólito em baterias de ion Lítio. As simulações realizadas no programa GROMACS permitiram estudar a estrutura e propriedades dinâmicas do HFP, facilitando a compreensão dos mecanismos de transporte relacionados.

Agradecimentos:

Ao CNPq/PIBIC pela aprovação deste projeto e apoio financeiro;
À Universidade Federal Fluminense pela infraestrutura fornecida;
Ao Prof. Dr. Luciano T. Costa pela orientação;
Aos colegas membros do grupo MolMod-CS pelo apoio.

Química Orgânica

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS PIRAZÓLICOS

Guilherme Cariello Silva, Gilberto Alves Romeiro, Marcia Cristina da Cunha Veloso

Departamento de Química Orgânica/Laboratório Sincroma

INTRODUÇÃO:

O anel pirazólico (Fig. 1), devido a sua fácil preparação e rica atividade, é uma estrutura importante em muitos campos da química, incluindo os das indústrias farmacêuticas[1] e de corantes, química supramolecular, e atualmente na área de inibidores de corrosão, representando assim, um interessante modelo de partida para a síntese orgânica.

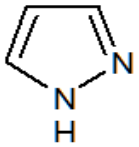


Figura 1. Estrutura do anel pirazólico.

A posição quatro deste núcleo, quando substituída com um grupamento formil, tem sua reatividade aumentada frente a vários nucleófilos, ampliando a possibilidade de obtenção de um grande número de substâncias. A reação clássica de formilação desta posição é via Vilsmeier-Haack, que utiliza uma mistura reacional de cloreto de fosforila ($POCl_3$) e DMF. No entanto, o $POCl_3$, além de ser tóxico e caro, atualmente tem sua compra controlada pelo Exército Brasileiro.

Este projeto objetiva testar uma alternativa de formilação a esta posição do anel pirazólico, onde as condições reacionais sejam mais suaves e baratas que as de Vilsmeier-Haack, visando posteriormente a síntese de novas substâncias imínicas. Além do mais, o projeto objetiva a síntese de derivados pirazólicos a partir de hidrazinas com diversos grupos substituintes.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A rota escolhida consistiu em utilizar a reação de Duff[2], reação eletrofílica que tem a hexametilenotetramina (HTMA) protonada pelo ácido trifluoracético como agente de formilação. Foi realizada reação de formilação partindo-se do 1-fenil-1H-pirazol, sob refluxo de 12h (Fig. 2).

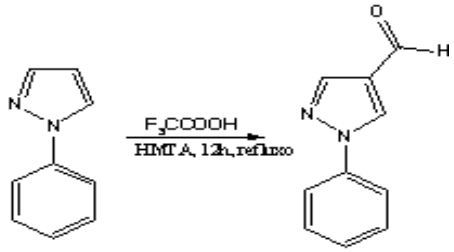


Figura 2. Reação de formilação.

O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H). Ambos os espectros apresentaram evidências do grupamento formil. No espectro de RMN ^1H (Fig. 3) o deslocamento em 9,91 ppm, e no espectro de IV, a absorção em 1671 cm^{-1} referente à deformação axial simétrica da ligação C=O. O rendimento foi de 89%.

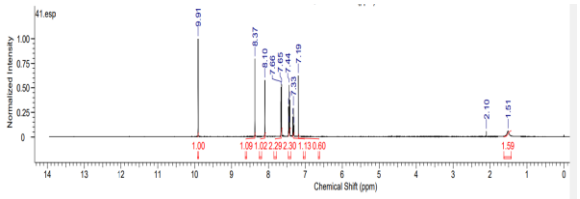
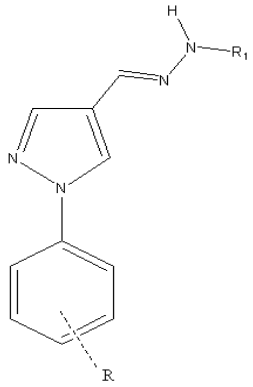


Figura 3. Espectro de RMN ^1H do 1-fenill-1H-pirazol-4-carbaldeído.

CONCLUSÕES:

A reação de Duff mostrou-se como uma alternativa viável para formilação do pirazol. A síntese do 1-fenill-1H-pirazol-4-carbaldeído é uma das etapas das reações de adição à carbonila cujos produtos estão representados abaixo (Figura 4).



R e R_1

- funil;
- *p*-nitrofenil;
- 2,4-dinitrofenil;
- *p*-metoxifenil;
- *p*-carboxifenil;
- *p*-trifluorometanofenil;
- 2-cloro-4-sulfonilfenil;
- *m*-hexadecanotiolfenil;
- *p*-sulfonil-hexadecanofenil.

Figura 4. Derivados pirazólicos.

Agradecimentos:

O aluno agradece à FAPERJ como órgão de fomento.

Referências:

[1]Park, H. J.; Lee, K.; Park, S. J.; Ahn, B.; Le, J. C.; Cho, H. Y.; Lee, K. I. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2005,** 15, 3307-3312.

[2]Oliveira, C. H. de; Mairink, L. M.; Pazini, F.; Lião, L. M.; Oliveira, A. L. de; Jr., C. Viegas; Oliveira, V. de; Cunha, L. C.; Oliveira, F. G. F.; Jr., J. L. Paz; Eberlin, M. N.; Menegatti, R.. *Chemoselective and Regiospecific Formylation of 1-Phenyl-1H-pyrazoles Through the Duff Reaction, Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*, **2013,** 43:12, 1633-1639.

Química Orgânica

AVALIAÇÃO DO PODER CALORÍFICO DE BIOCARVÕES OBTIDOS POR PIROLISE LENTA

Gustavo Felix Bitencourt, Gilberto Alves Romeiro, Márcia Cristina da Cunha Veloso, Bruno Salarini Peixoto, Pamella Christina Ortega de Oliveira

Departamento de Química Orgânica/Laboratório SINCROMA

INTRODUÇÃO:

A elevada demanda de combustíveis fósseis utilizados e produzidos no dia-a-dia, muitas vezes de forma não sustentável, vem crescendo cada vez mais e a busca por meios alternativos de produção de energia se torna essencial. A partir disso, pode-se associar a utilização de carvões vegetais como combustível sólido com os biocarvões, visto que há uma semelhança entre suas propriedades físicas. O biocarvão pode ser produzido através da pirólise, que é um processo termoquímico em atmosfera inerte (N_2), gerando este produto sólido, uma fração líquida e outra gasosa. Este trabalho tem como objetivo a análise do poder calorífico superior (PCS) dos biocarvões para descobrir o potencial destes como combustível sólido.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Várias biomassas constituídas majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, e, em menor parte, pelos extrativos (ácidos graxos, taninos e óleos essenciais) foram selecionadas como matéria-prima para este estudo: a casca do fruto do Licuri (Syagrus coronata), a semente de Crambe (Crambe abyssinica), a amêndoa do fruto da Bocaiuva (Acrocomia aculeata), o fruto da Amendoeira-da-praia (Terminalia catappa) e o resíduo de varrição de cereais constituído em maior parte por milho, trigo e soja (Zea mays, Triticum ssp, e Glycine max). As condições utilizadas na pirólise de biomassas podem ser bastante variadas. Neste trabalho foi realizado um processo de pirólise lenta, no qual utiliza-se temperaturas brandas (400°C), taxa de aquecimento de 15°C/min e tempo de residência elevado (2 horas).

Os biocarvões foram caracterizados por meio da análise elementar (C, H, N, O) e pela determinação do teor de enxofre (S%), como podem ser observados na tabela abaixo[1,2].

Tabela 1: Dados experimentais da análise elementar

	Análise elementar				
Carvão	**Teor de C (% m/m)**	**Teor de H (% m/m)**	**Teor de N (% m/m)**	**Teor de O (% m/m)**	**Teor de S (% m/m)**
Bocaiuva	60,35	3,57	7,68	28,39	0,136
Crambe	63,98	3,67	5,94	26,42	0,138
Cereais	64,36	3,55	4,14	24,49	0,107
Licuri	72,70	3,35	0,43	23,52	0,012
Amêndoa	68,15	3,12	1,35	27,39	0,004
Vegetal	80,90	3,32	0,20	15,55	0,333
Mineral	49,47	3,12	0,85	5,37	1,620

A fim de avaliar a qualidade dos biocarvões produzidos como insumo energético, foi realizada a quantificação do poder calorífico, para tal, foi utilizada bomba calorimétrica com atmosfera de O_2. Os resultados do poder calorífico superior (PCS), em kcal/kg, obtidos foram 6777, 7172, 7605, 7637 e 8828 para os biocarvões da bocaiuva, do crambe, dos cereais, do licuri e das amêndoas respectivamente. De acordo com a literatura, o poder calorífico superior dos carvões vegetais permanece na faixa de 7000-7500 kcal/kg enquanto que o carvão mineral nacional fica entre 5000-7000 kcal/kg, ambos sendo amplamente comercializados[3]. Dessa maneira, a partir da análise elementar e comparação do PCS, é possível afirmar que os biocarvões podem ser aplicados como excelentes combustíveis sólidos.

CONCLUSÕES:

A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que os biocarvões obtidos apresentam grande potencial como combustíveis sólidos. Particularmente, os carvões provenientes do fruto da amendoeira-da-praia e da casca do licuri liberam uma energia de queima maior que a dos carvões vegetais e minerais oferecidos no mercado, além de estarem seguindo alguns princípios da química verde.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à CAPES e a FAPERJ pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS:

[1]FALLAVENA, Vera L. V. et al. Caracterização detalhada de material de referência certificado de carvão brasileiro. Quim. Nova, Vol. 36, No. 6, 859-864, Porto Alegre, **2013**.

[2]SOARES, Vássia C. et al. Análise das propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto em três idades. Cerne, Vol. 21, No. 2, 191-197, São Paulo, **2014**.

[3]PROTÁSIO, Thiago de Paula et al. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. Pesquisa Florestal Brasileira, Vol. 31, No. 66, 113-122, Lavras, **2011**.

Ciências Exatas e da Terra

Síntese de Novos Ribonucleosídeos Quinolônicos potenciais inibidores enzimáticos do *M. tuberculosis*

Jhulia E. F. de Oliveira, Marcela C. de Moraes, Maria Cecília B. V. de Souza, Fernanda S. Boechat

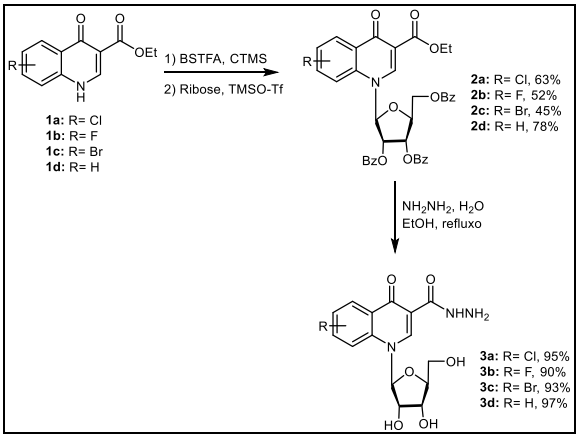
Departamento de Química Orgânica / Instituto de Química / Laboratório de Nucleosídeos, Heterociclos e Carboidratos - LNHC

INTRODUÇÃO:

A tuberculose (TB) é uma doença infecto-contagiosa que mata anualmente quase dois milhões de pessoas em todo o mundo. Nos últimos anos, o aparecimento de cepas multirresistentes e o grande número de casos de co-infecção da turbeculose por portadores do vírus HIV colocou esta doença novamente em destaque, acentuando a necessidade de busca por novas substâncias que possam combater mais efetivamente a TB. Quinolonas são potentes agentes antibacterianos com amplo espectro de ação, sendo alguns de seus derivados fármacos de segunda linha, na escolha de medicamentos para o tratamento da tuberculose. Ribonucleosídeos tem se mostrado importantes inibidores da enzima PNP do *Mycobacterium tuberculosis*, agente etiológico desta doença. Neste projeto é sintetizada uma nova série de ribonucleosídeos quinolônicos, planejados estrategicamente a partir da hibridação de moléculas que apresentam atividade tuberculostática, para então testar a atividade inibitória dessa nova série de compostos frente às enzimas-chave do *Mycobacterium tuberculosis*. Pretende-se com estes estudos desenvolver um novo agente tuberculostático para o enfrentamento desta doença aqui discriminada.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

As 4-(1*H*)quinolonas **1a-d** foram submetidas a reação de ribosilação seguindo a metodologia descrita por Vorbrügen adaptada pelo nosso grupo de pesquisas para a obtenção de ribonucleosídeos quinolônicos. Uma vez obtidos, os ribonucleosídeos **2a-d** foram reagidos com hidrato de hidrazina em etanol sob refluxo, para obtenção das carboidrazidas hidrolisadas **3a-d**.



Esquema 1. Esquema sintético para obtenção das quinolonocarboxamida **4a-k**.

As substâncias dos tipos **2** e **3** tiveram suas estruturas confirmadas pelos seus espectros na região do IV e por RMN de ^{1}H, de ^{13}C-APT. Uma vez obtidas, estas substâncias serão avaliadas frente a sua atividade inibitória da enzima PNP do *Mycobacterium tuberculosis.*

CONCLUSÕES:

A metodologia utilizada para a obtenção dos ribonucleosídeos quinolônicos **2** e **3** se mostrou eficiente, possibilitando a obtenção de uma série de 8 derivados em rendimentos satisfatórios.
As estruturas destas substâncias foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho e por RMN de ^{1}H e de ^{13}C-APT. Estes ribonucleosídeos serão submetidos à avaliação de sua atividade tuberculostática via inibição da enzima PNP do *Mycobacterium tuberculosis.*

Agradecimentos:

CNPq, CNPq-PIBIC, CAPES, FAPERJ e Programa de PG em Química da UFF.

---

1. ISEMAN, MD. Tuberculose. In: Goldman L &Ausiello D. Cecil: Tratado de Medicina Interna. 22. ed. Rio de Janeiro: Campus-Elsevier, **2005**, p. 2211-2220.

2. Moraes M. C., Ducati R. G, Donato A. J., Basso L. A, Santos D. S., Cardoso C. L., Cass Q. B. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 110-115.

3. Luana da Silva Magalhães Forezi. Síntese de Novos Derivados Oxoquinolínicos e Ditioporfirínicos com Potencial Aplicação Biológica. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química da UFF, **2014**.

Ciências Exatas e da Terra

Síntese de novos análogos de aciclonucleosídeos fosfonatos quinolonocarboxamidas, potenciais antivirais.

Rita H. S. Silva, Letícia V. Faro, Marcos Costa de Souza, Maria Cecília B. V. de Souza, Fernanda S. Boechat

Departamento de Química Orgânica / Instituto de Química / Laboratório de Nucleosídeos, Heterociclos e Carboidratos - LNHC

INTRODUÇÃO:

Os aciclonucleosídeos fosfonatos (ANPs) constituem uma classe de substâncias antivirais importantes,[1] para as quais também são descritas diversas outras atividades biológicas, como, por exemplo, antitumoral e antimalarial.[2] Nosso grupo de pesquisas tem investido na síntese e avaliação biológica de novos derivados quinolônicos aciclonucleosídicos e ribonucleosídicos, dentre outros, visando obter novos compostos biologicamente ativos, empregando-se para isso planejamento racional face a resultados de atividades biológicas diversas por nós já obtidos.[3-6] Neste sentido foram planejados os derivados ANPs quinolônicos 1-[(diisopropoxifosforil)metil]-4-oxo-1,4-diidroquinolina-3-carboxamidas (**2**), a partir de modificação estrutural na substância **1** (**Figura 1**) descrita como anti-HIV-1.[6] A obtenção destes derivados **2** visa a avaliação de sua atividade antiviral, priorizando-se atividade anti-CHIKV e anti-Zika.

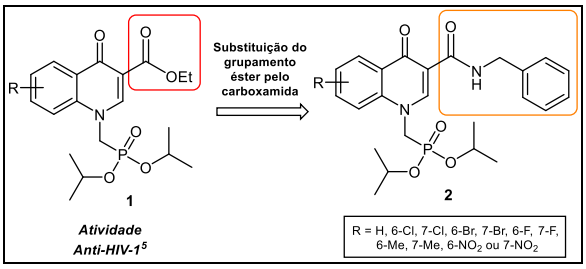
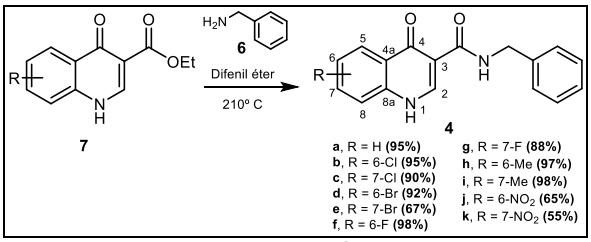


Figura 1. Planejamento Estratégico dos Novos ANPs quinolonocarboxamidas **2**.

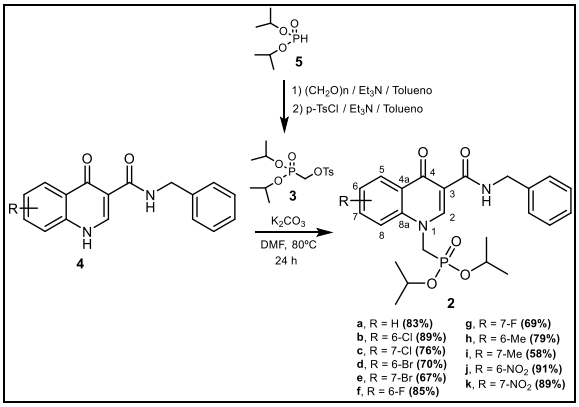
RESULTADOS E DISCUSSÕES:

As 4-(1*H*)quinolonas **7a-k** foram submetidas a reação de substituição nucleofílica à carbonila do éster, utilizando-se a benzilamina (**6**) como nucleófilo, em difeniléter, à 210ºC, para obtenção das quinolonocarboxamidas **4a-k**.



Esquema 1. Esquema sintético para obtenção das quinolonocarboxamida **4a-k**.

As quinolonocarboxamidas **4** foram submetidas à reação de *N*-alquilação com o fosfonato tosilado **3**, em meio básico, empregando-se DMF como solvente, à temperatura de 80°C, levando à obtenção dos ANPs quinolonocarboxamidas inéditos **2a-k**. O fosfonato **3** foi previamente preparado reagindo-se diisopropil fosfito (**5**) com formaldeído, seguindo-se de tosilação (**Esquema 2**).



Esquema 2. Esquema sintético para obtenção dos ANPs quinolonocarboxamida **2a-k**.

As substâncias **2a-k** tiveram suas estruturas confirmadas pelos seus espectros na região do IV e por RMN de ^{1}H, de ^{13}C-APT e de ^{31}P.

CONCLUSÕES:

A metodologia utilizada para a obtenção dos ANPs quinolonocarboxamidas **2** se mostrou eficiente, possibilitando a obtenção de uma série de 11 substâncias **2a-k** em rendimentos satisfatórios.

As estruturas destes compostos foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho e por RMN de ^{1}H, de ^{13}C-APT e de ^{31}P.

Estes ANPs **2a**-**k** são inéditos e serão submetidos à avaliação de sua atividade anti-CHIKV e anti-Zika, sendo estes testes realizados pelo grupo coordenado pela Profª. Izabel Paixão do Instituto de Biologia da UFF.

Agradecimentos:

CNPq, CNPq-PIBIC, CAPES, FAPERJ e Programa de PG em Química da UFF.

---

1. De Clercq, E. *Med. Res. Rev*. **2013**, 33, 1278.

2. (A) De Clercq, E. *Biochem. Pharmacol*. **2007**, 73, 911; (B) Castro, S. *et al. Antiviral Research* **2015**, 122, 64-68.

3. Lucero, B.D. *et. al. Bioorg. Med. Chem. Lett*. **2006**, 16, 1010-1013.

4. Torres, T. *et. al. Lett. Drug Des. Discovery* **2008**, 5, 644-650.

5. Souza, T.M. *et al. Curr. HIV Res*. **2008**, 6, 209-217.

6. Faro, L.V. *et. al. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2012**, 22, 5055-5058.

Ciências exatas e da terra/Química/Eletroquímica

Avaliação da voltagem aplicada na síntese do óxido de grafeno pelo método de esfoliação eletroquímica

Fernanda Franco Massante (IC); Eduardo Ariel Ponzio (PQ)

Departamento de Físico-Química/Instituto de Química/Grupo de Eletroquímica e Eletroanalítica –G2E-

INTRODUÇÃO:

Grafeno é uma monocamada de grafite que vem apresentando um grande interesse da comunidade científica devido às suas propriedades diferenciadas, uma vez que é um material com uma rede hexagonal de carbonos sp^2 de apenas duas dimensões. Além disso, possui uma condutividade elevada; espessura muito pequena, podendo ser até 1 milhão de vezes mais fino que um fio de cabelo; resistência elevada, com uma força 200 vezes maior que o aço, porém mais leve; transparente, flexível e maleável.[1]

Isso tudo proporciona uma grande área de pesquisa para as aplicações deste material, podendo ser nas áreas de eletrônicos com dispositivos móveis, geração de energia, sensores químicos e até aplicações biomédicas.[1-2]

Existem vários métodos de obtenção de óxido de grafeno, pela esfoliação mecânica (ou método da fita adesiva), método de Brodie, método de Staudenmaier, método de Hummers e a esfoliação eletroquímica, técnica onde há a esfoliação do grafite na sua eletrólise, a qual se aplica uma voltagem, geralmente de 10,0V [AMBROSI e PULMERA, 2016], entre dois eletrodos de grafite em um eletrólito, estudos mostram que na presença do íon sulfato há um rendimento maior [AMBROSI e PULMERA, 2016], este é um dos métodos mais rápidos, fáceis e que causa menos impacto ao meio ambiente.[3]

Tendo em vista essas informações, o objetivo do trabalho foi obter grafeno utilizando o método da esfoliação eletroquímica do grafite, avaliando diferentes parâmetros de síntese.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foi utilizada como base a metodologia relatada por Ambrosi e col., esta se baseia na utilização de bastões de grafite, como Anodo e catodo, em um eletrólito de H2SO4 a 1,0 mol/L, aplicando uma voltagem de 10,0V. As experiências forma realizadas utilizando grafite compactado e o paramento avaliado foi a voltagem aplicada. A primeira síntese foi realizada aplicando uma voltagem de 10,0 V durante 1h, a síntese 2 foi aplicado uma voltagem de 15,0V durante 1h, a síntese 3 uma seqüência de pulsos, de 5 minutos cada, de +10,0/-10,0V durante 1h e síntese 4 aplicação de 7,0V durante 1h (tabela 1).

Após aplicação da voltagem filtrou-se a vácuo para a separação do produto da eletrólise do eletrólito, lavou-se com água destilada até pH neutro. Os resultados qualitativos são mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Observações feitas para as diferentes metodologias de eletrólise para a síntese de óxido de grafeno pela esfoliação eletroquímica

Voltagens	**15,0V**	**10,0V**	**Pulsos de +10,0/ -10,0V**	**7,0V**
Bastão de grafite	Precipitado retido no papel de filtro e o filtrado levemente amarelado	Parte do precipitado retido pelo papel de filtro e o resíduo da filtração mostrou uma suspensão. Não se verificou deposição após 24 horas	Parte do precipitado retido pelo papel de filtro e outra parte passou com o filtrado, depositando no béquer após 24 horas.	Parte do precipitado retido pelo papel de filtro. Não há deposição do resíduo da filtração após 24 horas.

Das técnicas disponíveis para análise de identificação do produto obtido, a espectroscopia Raman é um dos melhores métodos, já que é direto, e menos destrutivo, o que possibilita descrever no seu resultado, as bandas características da descrição da estrutura, assim como da sua desordem. Tanto o grafeno, como o óxido de grafeno apresentam

banda D (representa a desordem da estrutura) e G (associada à vibração de carbonos sp^2) em seu espectro Raman, em 1370 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}, respectivamente.[4] A figura 1 mostra os espectros Raman obtidos para as 4 sínteses.

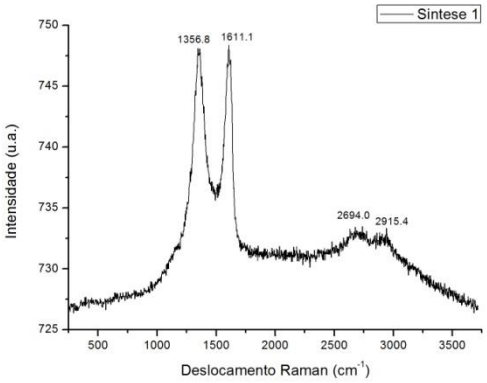


Figura 1.a) Espectro de Raman para a síntese 1 com bastão de grafite a 10,0V e H_2SO_4 1,0mol/L como eletrólito.

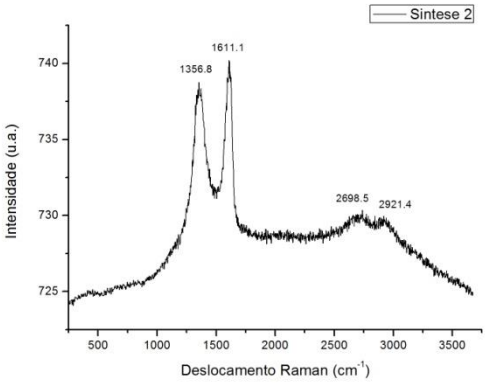


Figura 1.b). Espectro de Raman para a síntese 2 com bastão de grafite a 15,0V e H_2SO_4 1,0mol/L como eletrólito.

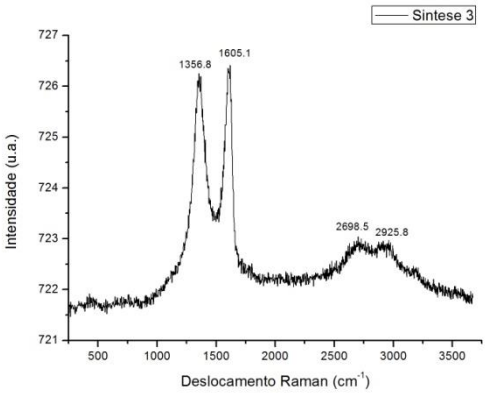


Figura 1.c). Espectro de Raman para a síntese 3 com bastão de grafite com pulsos de +10,0V e -10,0V a cada 5 minutos. e H_2SO_4 1,0mol/L como eletrólito.

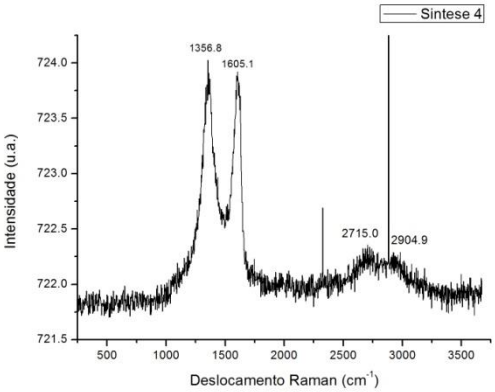


Figura 1.d). Espectro de Raman para a síntese 4 com bastão de grafite a 7,0V e H_2SO_4 1,0mol/L como eletrólito.

Todos os espectros exibem picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível. As bandas encontradas neste intervalo são conhecidas como bandas D (1200 a 1400 cm^{-1}) e G (1500 a 1600 cm^{-1}). A banda G pode ser relacionada com as vibrações C-C do grafite, as quais estão presentes nos materiais carbonosos e a banda D tem relação com a desordem da estrutura hexagonal do grafite, associada à pobre grafitização. Os espectros Raman apresentados na figura 1 evidenciam uma diferença na intensidade de pico e na largura da meia altura das bandas D e G. Esta diferença está relacionada com a desorganização na estrutura do material, uma vez que a presença de defeitos altera significativamente as vibrações do espectro Raman, aumentando assim a contribuição do pico D. No caso do grafite comercial, o sinal Raman referente a banda D e muito baixo comparado ao da banda G, o que caracteriza como sendo um material de elevada grau de cristalinidade. Por outro lado, o sinal Raman da banda D referente a síntese 4 é mais intenso que a banda G indicando um material estruturalmente mais desorganizado. Isso se deve ao processo de esfoliação química do grafite que introduz defeitos em sua estrutura cristalina em razão da quebra da estrutura grafítica e a incorporação de grupos oxigenados pela oxidação do grafite. Por outro lado, nas sínteses 1, 2 e 3 observa-se que a intensidade do pico D é menor que a do pico G, indicando um arranjo estrutural com poucos defeitos cristalinos para o óxido de grafeno obtido.

CONCLUSÕES:

Tendo em vista os espectros obtidos, é necessário obter os espectros dos produtos para

que possa analisar as possíveis divergências nos resultados, além dos materiais de partida para se fazer um comparativo e poder identificar a provável produção de óxido de grafeno, assim como obter o MEV das amostras de óxido de grafeno de tal forma que auxilie na identificação e caracterização do mesmo.

Agradecimentos:

Os autores agradecem à Faperj e Capes pelo apoio financeiro e ao Prof. Dante Francheschini do Laboratório de Filmes Finos da UFF pelo auxilio nas medidas dos espectros Raman.

Bibliografia:

1- LIU, Y.; PENG, X. *Applied Materials Today.* **2017**, 8, 104-115.

2- SU, C. Y. et al*. ACSNano*. **2011**, 5, 2332-2339.

3- AMBROSI, A.; PUMERA, M. *Chem. Eur. J*. **2016**, 22, 153 – 159.

4- XING, B. et al. *Fuel Processing Technology*. **2017**, 165, 112-122

Ciências Exatas e da terra

Planejamento e Síntese de Novos Derivados Triazólicos de Isatina como Potenciais Agentes Antivirais

Lethicia Andrade de Almeida, Anna Claudia Cunha, Alice Maria Rolim Bernardino, Vinícius Rangel Campos

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Laboratório de Síntese de Heterociclos Bioativos (106), Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, 24020-141, Niterói, RJ

INTRODUÇÃO:

A isatina (1*H*-indol-2,3-diona) é um heterociclo de origem natural ou sintética. É um substrato sinteticamente versátil devido às diversas possibilidades de modificações estruturais.[1] A isatina e seus derivados são conhecidos na literatura pela variedade de suas propriedades biológicas, dentre as quais, destacam-se: propriedades antitumorais, antivirais, antibacterianas, antituberculose, dentre outras.[2] Outra classe de heterociclo nitrogenado bastante empregado na síntese orgânica é o 1,2,3-triazol. De acordo com a literatura, os derivados triazólicos exibem diversas atividades, como anti-HIV, anticancerígenas, antibacterianas, etc.[3] Diante disso, este projeto tem como objetivo o planejamento e a síntese de uma nova família de isatinas 1,2,3-triazólicas glicoconjugadas (**1a-c**) com potencial atividade antiviral.

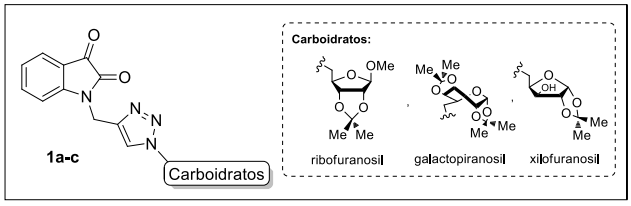
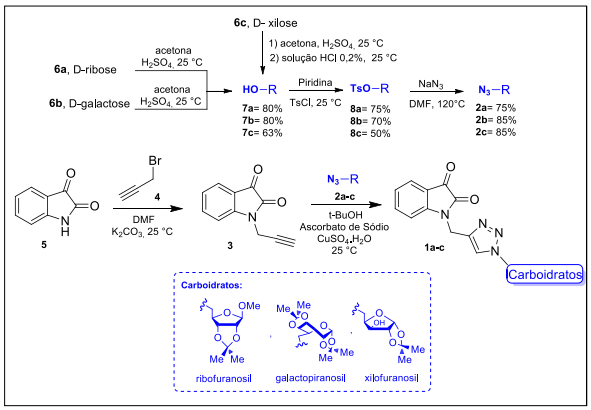


Figura 1: Estrutura dos derivados triazólicos da isatina (**1a-c**).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A etapa inicial envolveu a preparação dos azidos derivados da ribose (**2a**), galactose (**2b**) e xilose (**2c**) conforme Esquema 1. Já os derivados de isatina **1a-c** foram sintetizados em duas etapas. Na primeira etapa a isatina propargilada (**3**) foi sintetizada via reação de alquilação do átomo de nitrogênio com o brometo de porpargila (**4**) em meio de DMF e K_2CO_3. A última consistiu de uma reação de cicloadição 1,3-dipolar entre os azido-carboidratos **2a-c**, previamente sintetizados, em meio de álcool terc-butílico, sulfato de cobre penta-hidratado e ascorbato de sódio, levando a formação dos inéditos compostos alvos **1a-c**.



Esquema: Síntese das isatinas triazólicas glicoconjugadas inéditas **1a-c**.

Os derivados inéditos planejados nesse projeto **1a-c** encontram-se sob análises espectroscópicas tais como infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H e de ^{13}C para que suas estruturas sejam determinadas de forma inequívocas.

CONCLUSÃO:

O método visando à preparação dos azidos derivados de carboidratos **2a-c** se mostrou eficiente, levando à formação dos produtos desejados com bons rendimentos. A síntese da nova família de isatinas 1,2,3-triazólicas glicoconjugadas (**1a-c**) também se mostrou eficiente, levando à formação dos produtos desejados que cujas estruturas estão sendo analisadas por métodos espectroscópicos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UFF, CAPES, FAPERJ, CNPq e ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFF.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] Martinez, S.T., Ferreira, V.F., *Rev. Virtual Quim.*, 9(3), 1154-1183, **2017**.
[2] Silva, B. V., *J. Braz. Chem. Soc.*, 24(5), 707-720, **2013**.
[3] Huo, J., Hu, H., Zhang, M., et al. *RSC Adv.*, 7, 2281, **2017**.

Ciências Exatas e da Terra

Desenvolvimento de Aplicativos para Visualização de Poliedros e seus Elementos para Smartphones e Tablets

Victor Ibrahim Santos el Adji, Humberto José Bortolossi

Departamento de Matemática Aplicada/Instituto de Matemática e Estatística/Universidade Federal Fluminense

INTRODUÇÃO:

A visualização espacial é uma habilidade muito importante para várias áreas (como a Física, a Química, as Engenharias, a Biologia, a Medicina, a Geologia, a Arte e a própria Matemática): os profissionais destas áreas frequentemente se veem reconstruindo, compreendendo e operando com relações espaciais obtidas a partir de representações 2D destes objetos 3D. Sendo, então, uma capacidade estratégica (com impacto direto nos setores da Indústria, do Comércio e da Saúde), pesquisadores têm estudado maneiras de desenvolver a habilidade de visualização espacial no aluno ao longo de seu percurso formativo nas escolas e nas universidades (Khine, 2017). Neste contexto, o computador e, especialmente, suas versões portáteis na forma de smartphones e tablets, se colocam como um excelente instrumento didático: uma cena 3D complexa pode ser estudada, com precisão, de vários ângulos diferentes, com projeções diferentes, permitindo que os elementos que compõem a cena possam ser analisados separadamente, tudo isto de forma prática.

Neste contexto, este projeto tem, portanto, o objetivo de criar e desenvolver dois aplicativos (que serão disponibilizados gratuitamente) para a visualização e compreensão de poliedros e que poderão ser acessados em smartphones, tablets e computadores desktop.

Por que a ênfase do projeto em dispositivos móveis? Smartphones e tablets estão se tornando cada vez mais comuns. Relatos de professores das escolas públicas do ensino básico apontam que mais da metade de seus alunos possuem um smartphone ou um tablet. Esse percentual chega quase a 100% nas escolas particulares e nas universidades. Deste modo, elaborar um programa para smartphones e tablets permitirá que ele seja usado em sala de aula, sem a necessidade de um laboratório usual com computadores desktop.

Por que a ênfase do projeto em poliedros? Como apontam Cromwell (1997) e Senechal (2013), os poliedros são os objetos tridimensionais matemáticos com longa tradição histórica e artística os quais, apesar de sua simplicidade, permitem compor objetos mais complexos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O primeiro aplicativo, de nome “Uma Pletora de Poliedro”, está concluído e ele pode ser acessado (inclusive de smartphones e tablets) pelo endereço https://goo.gl/gRJwdP (Figura 1).

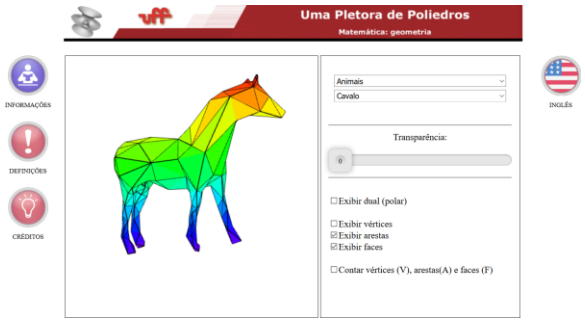


Figura 1: Uma Pletora de Poliedros

Este aplicativo disponibiliza as várias classes de poliedros (platônicos, arquimedianos, de Johnson, prismas, antiprismas, toroides, poliedros de Leonardo e alguns modelos poliedrais em computação gráfica) e seus elementos (vértices, arestas, faces, poliedro dual e característica de Euler). O segundo aplicativo, que trata das projeções ortogonais, ainda se encontra em desenvolvimento.

Com relação ao tema de projeções ortogonais, produzimos uma demonstração algébrica (até o nosso conhecimento, inédita) para o teorema de Lhuilier: dado um triângulo *ABC* qualquer, sempre é possível posicioná-lo

no espaço IR^3 de tal forma que sua projeção ortogonal sobre o plano *xy* seja um triângulo equilátero. Este resultado tem a seguinte leitura prática: recorte um triângulo *ABC* qualquer de uma folha de cartolina. Supondo um dia ensolarado em que os raios do Sol cheguem paralelos e perpendiculares à uma superfície plana, que tipo de sombras este triângulo irá produzir nesta superfície dependendo de como ele é segurado no espaço? Se o triângulo *ABC* não estiver paralelo aos raios solares, sua sombra será um triângulo. Mas, neste caso, quais tipos de sombras triangulares poderiam ser produzidas? Seria possível, por exemplo, segurar o triângulo *ABC* (suposto qualquer) de forma que sua sombra seja um triângulo equilátero? Segundo o teorema de Lhuilier, a resposta é afirmativa! Nossa demonstração algébrica tem a vantagem de ser construtiva, isto é, ela descreve como posicionar o triângulo *ABC* para que sua projeção ortogonal seja um triângulo equilátero: https://ggbm.at/ukycq8ch (Figura 2).

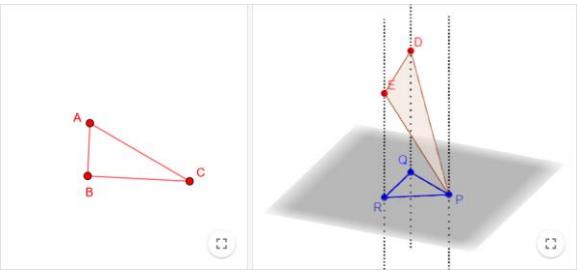


Figura 2: O teorema de Lhuilier no GeoGebra

Cabe lembrar que o teorema de Lhuilier é frequentemente usado como um lema para o teorema fundamental da axonometria (Teorema de Pohlke-Schwarz): um quadrângulo plano *O'X'Y'Z'* pode sempre tomar-se por projeção paralela de três segmentos *OX*, *OY* e *OZ* iguais, com um ponto *O* comum, e dois a dois ortogonais (Dörrie, 1965).

CONCLUSÕES:

Apesar do avanço tecnológico, ainda não existe uma grande oferta de aplicativos gratuitos e de qualidade para a visualização espacial. Somente recentemente softwares educacionais orientados para a Geometria Espacial têm aparecido (GeoGebra 3D, Cabri 3D, Archimedes Geo3D). Uma rápida pesquisa nas lojas Google Play e Apple Store revela que essa escassez é ainda mais crítica no que se refere aos dispositivos móveis. O presente projeto pretende, portanto, contribuir para o preenchimento desta lacuna.

REFERÊNCIAS:

Cromwell, Peter R. *Polyhedra.* Cambridge University Press, 1997.

Dörrie, Heinrich. 100 Great Problems of Elementary Mathematics: Their History and Solution. Dover, 1965.

Khine, M. S. *Visual-Spatial Ability in STEM Education: Transforming Research in Practice*. Springer-Verlag, 2017.

Senechal, Marjorie (Ed.). *Shaping Space: Exploring Polyhedra in Nature, Art, and The Geometrical Imagination.* Springer-Verlag, 2013.

Agradecimentos:

Agradecemos a FAPERJ pelo suporte financeiro durante o trabalho e a JetBrains pela cessão do software de desenvolvimento JavaScript WebStorm.

Ciências Exatas e da Terra

Geometria das curvas planas fechadas

Beatriz Cardoso Nascimento e Alessandro Gaio Chimenton

Departamento de Matemática / Instituto de Ciências Exatas / PUVR

INTRODUÇÃO:

O estudo de curvas planas fechadas é possivelmente um dos ramos mais clássicos da geometria diferencial. Problemas célebres, como a desigualdade isoperimétrica ("dentre todas as curvas planas de perímetro fixado, qual delimita a maior área?"), são estudados pelo menos desde a antiguidade, passando por Kepler e vários grandes nomes da Matemática. No contexto das curvas planas, escolhemos estudar o Teorema dos 4 vértices. De maneira intuitiva, podemos entender um vértice de uma curva plana como um ponto onde a curvatura é a máxima possível ou a mínima possível. Assim, por exemplo, uma elipse tem dois vértices máximos (os extremos mais distantes do seu centro) e dois vértices mínimos (os pontos mais próximos de seu centro). O Teorema dos 4 vértices fornece uma estimativa para o número de vértices de uma curva plana fechada simples (ou seja, que não se auto-intersecta). O objetivo deste trabalho é fazer um estudo dos requisitos básicos da geometria diferencial das curvas planas e espaciais para, em seguida, usando ferramentas elementares do cálculo diferencial e da geometria analítica, compreender os detalhes da prova do Teorema dos 4 vértices.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

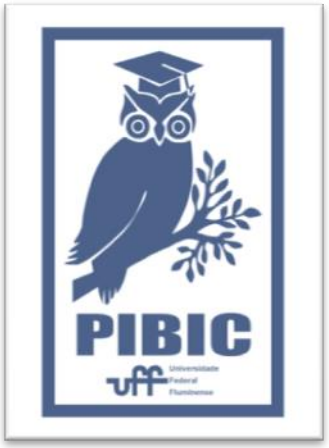
Seja $\alpha:[0,L]\to\mathbb{R}^2$ uma curva plana infinitamente diferenciável e suponhamos que seu vetor velocidade seja unitário. Nessas condições, a função de curvatura de α é $k(t)=\|\alpha''(t)\|$. Um vértice de α é um ponto de máximo ou de mínimo da função de curvatura. O Teorema dos 4 vértices diz que uma curva plana infinitamente diferenciável, fechada e simples tem no mínimo 4 vértices. Uma das provas mais concisas que conseguimos deste resultado aglutina ferramentas bastante elementares do cálculo diferencial com rudimentos da geometria analítica de maneira verdadeiramente criativa. Existem ainda versões deste teorema para o caso de curvas não convexas. A prova entretanto é mais difícil e será objeto dos próximos passos do estudo.

CONCLUSÕES:

O tema abordado neste projeto, a despeito de seu início tão recente (começamos em agosto de 2018), abre muitos caminhos. O Teorema dos 4 vértices mostra que com poucas hipóteses podemos obter uma estimativa do número de vértices de uma curva fechada, plana e simples. Em outras palavras, sabemos qual o comportamento da variação da função de curvatura de uma tal curva. Naturalmente, poderíamos nos questionar: é possível prescrever a função de curvatura? Dito de outra forma: dada uma função real periódica, existe alguma curva que tem essa função como curvatura? Resultados neste sentido foram obtidos por Herman Gluck em 1971 e por Björn Dahlberg em 1998 e está em nossos planos estudar seus trabalhos em um futuro breve. Além disso, seria interessante implementar exemplos de funções de curvatura computacionalmente e obter as curvas correspondentes, seguindo os trabalhos de J. Arroyo, O. J. Garay e J. J. Mencía, de 2008. Como se vê, o estudo das curvas planas, que remonta à antiguidade, ainda hoje é objeto de investigação com as ferramentas matemáticas e tecnológicas atuais.

Agradecimentos:

Agradecemos ao ICEx pelo apoio institucional e aos professores do Departamento de Matemática do Campus Aterrado pelas discussões que sempre contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho.


PIBIC
Universidade
Federal
Fluminense

Ciências Exatas e da Terra

Síntese e avaliação anti-CHIKV de novos aciclonucleosídeos fosfonatos quinolônicos - ANPs.

Gabriela C.V. Alves, Letícia V. Faro, Tiago B. Soares, Luciene S. Silva, Izabel C.N.P. Paixão, Marcos C. de Souza, Maria Cecília B. V. de Souza.

Departamento de Química Orgânica / Instituto de Química / Laboratório de Nucleosídeos, Heterociclos e Carboidratos - LNHC

INTRODUÇÃO:

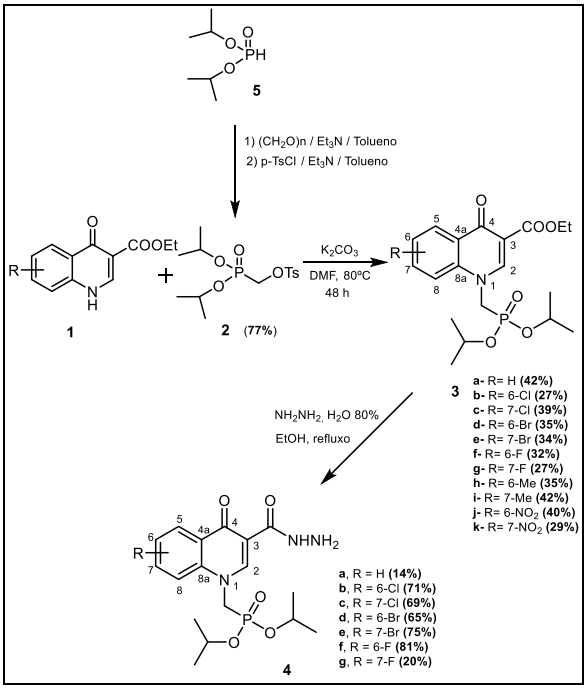
O vírus chikungunya (CHIKV) é pertencente à família *Togaviridae*, gênero *Alphavirus*, e causador da febre chicungunya. O vírus tem como vetores mosquitos das espécies *Aedes aegypti* e *Aedes albopictus*, também vetores da dengue e da febre amarela, respectivamente. Atualmente, não há vacinas ou abordagens terapêuticas específicas para prevenir ou tratar infecção por CHIKV. Este é considerado um grave problema de saúde no Brasil e é urgente encontrar tratamentos capazes de diminuir os efeitos da doença e também formas de inibir sua transmissão.[1,2]

Face ao amplo escopo de atividades biológicas dos compostos quinolônicos, e a resultados relacionados a síntese e estudos de atividade biológica de novos derivados quinolônicos, em especial antiviral, obtidos em trabalhos de nosso grupo de pesquisas,[3-5] assim como a estudos citados na literatura envolvendo antivirais de amplo espectro como a ribavirina e a cloroquina, capazes de inibir o vírus CHIKV *in vitro*,[6] foi realizada neste trabalho a síntese e a investigação do perfil anti-CHIKV de aciclonucleosídeos quinolônicos do tipo fosfonatos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os derivados 1-[(diisopropoxifosforil)metil]-4-oxo-1,4-diidroquinolina-3-carboidrazidas **4** foram obtidos a partir da reação de substituição nucleofílica à carbonila do grupamento éster dos derivados **3**, tendo-se hidrazina como nucleófilo. As substâncias **3** foram resultantes de reação de *N*-alquilação das quinolonas **1** com diisopropil(tosilmetoxi)fosfonato (**2**). O fosfonato tosilato **2** foi previamente preparado reagindo-se diisopropil fosfito (**5**) com formaldeído, seguindo-se de tosilação (**Esquema 1**).

As substâncias **4a-g** tiveram suas estruturas confirmadas pelos seus espectros na região do IV e por RMN de ^{1}H, de ^{13}C-APT e de ^{31}P.

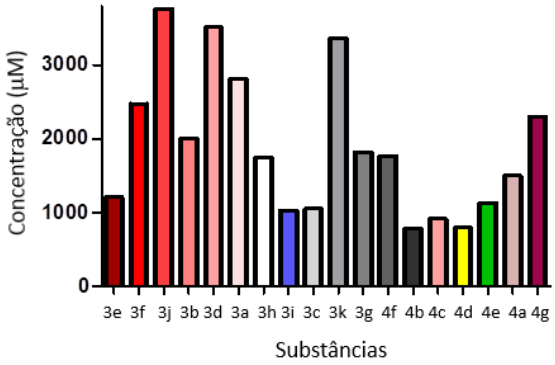


Esquema 1. Esquema sintético para obtenção dos ANPs quinolônicos carbohidrazídicos **2a-g**.

Os ANPs quinolônicos **3a-k** e **4a-g** foram submetidos a avaliação quanto sua atividade anti-CHIKV, sendo os testes realizados pelo grupo coordenado pela Profª. Izabel Paixão do Instituto de Biologia da UFF. Os resultados

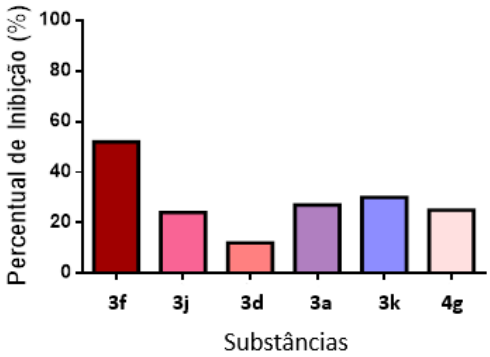
indicam que estas substâncias apresentam baixa citotoxicidade (**Gráfico 1**), sendo muito menos tóxicas que o padrão utilizado, a Ribavirina (CC_{50} = 284 μM).

Gráfico 1. Citotoxicidade CC_{50}



O percentual de inibição viral das substâncias que se mostraram menos citotóxicas foi determinado utilizando-se células VERO infectadas pelo vírus CHIKV. Os resultados indicam percentuais de inibição de baixos a moderados empregando-se a concentração de 50μM das substâncias avaliadas. O derivado **3f** destacou-se como o mais ativo, com percentual de inibição superior a 50% (**Gráfico 2**).

Gráfico 2. Percentual de inibição do vírus CHIKV.



CONCLUSÕES:

A metodologia utilizada para a obtenção dos ANPs quinolônicos **4** se mostrou eficiente, possibilitando a obtenção de sete substâncias inéditas, **4a-g**. Estes novos ANPs quinolônicos **4a-g**, assim como seus precursores ANPs quinolônicos **3a-g** apresentaram percentuais de inibição viral (CHIKV) de baixos a moderados. Entretanto estas substâncias apresentam baixa citotoxicidade, sendo muito menos tóxicas que o padrão utilizado, a Ribavirina, e constituem-se em excelentes protótipos para a obtenção de novos derivados mais ativos.

Agradecimentos:

CNPq, CNPq-PIBIC, CAPES, FAPERJ e Programa de PG em Química da UFF.

1. Azevedo, R.S.S.; Oliveira, C.S.; Vasconcelos, P.F.C. *Rev. Saúde Pública* **2015**, 49:58.
2. Cunha, R.V.; Trinta, K. S. *Mem. Inst. Oswaldo Cruz* **2017**, 112(8), 523-531.
3. Lucero, B.D. *et. al. Bioorg. Med. Chem. Lett*. **2006**, 16, 1010-1013.
4. Torres, T. *et. al. Lett. Drug Des. Discovery* **2008**, 5, 644-650.
5. Faro, L.V. *et. al. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2012**, 22, 5055-5058.
6. Scuotto, M. *et. al. Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2017**, 25, 327-337.

Ciências Exatas

Síntese de Quinolonas Conjugadas a 1,2,3Triazóis e Avaliação de Sua Atividade Bactericida

Pedro F. Regufe (IC), Vanessa G. Oliveira (PG), Fernanda C. S. Boechat (PQ), Francislene J. Martins (PQ), Juliana S. Novaes (PQ), Rafaelle J. V. de Medeiros (PQ), Helena Carla Castro (PQ), Maria Cecília B. V. de Souza (PQ)

Química Orgânica/Instituto de Química/LNHC - Lab. 102

INTRODUÇÃO:

Derivados quinolônicos são utilizados como antibacterianos desde a década de 50, quando começou-se a utilizar, para o tratamento de infecções urinárias, o ácido nalidíxico uma pseudo-quinolona contendo o núcleo 1,8-naftiridona (ou 8-azaquinolona). O ácido nalidíxico deu origem à chamada primeira geração de quinolonas, substâncias raramente utilizadas atualmente[1]. O ciprofloxacino, o levofloxacino e o moxifloxacino são exemplos de quinolonas de segunda, terceira e quarta gerações, respectivamente. Esses fármacos são amplamente utilizados no combate a infecções [2] (**figura 1**).

O núcleo 1,2,3-triazólico é de grande importância na química medicinal. Os triazois estão presentes em moléculas com diversas atividades biológicas como, por exemplo, antiparasitária[3], antiviral[4], inibidores da α-glucosidase[5].

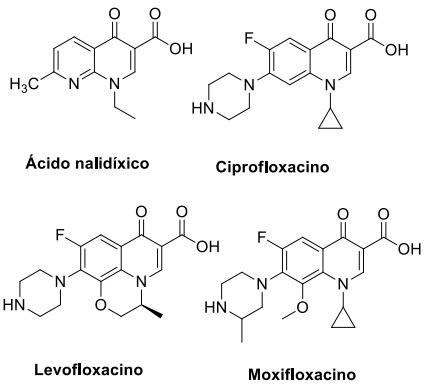


Figura 1: Estrutura química de algumas quinolonas antibacterianas

Há relatos na literatura da conjugação de quinolonas com o núcleo 1,2,4-triazol, inserido na posição N1 do anel quinolônico. Essa conjugação levou às substâncias do tipo **1**, que apresentaram atividade biológica frente a diversas bactérias gram negativas e gram positivas [6]

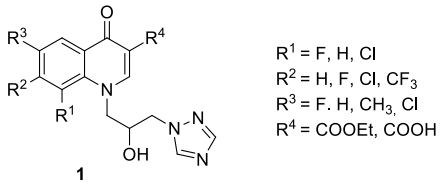


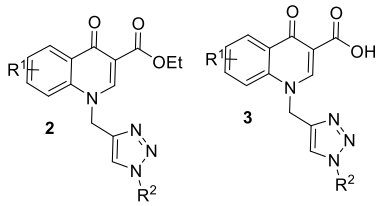
Figura 2: Estrutura química das substâncias do tipo 1

Dessa forma, a conjugação do núcleo 4-quinolônico com 1,2,3-triazois pode ser uma estratégia interessante para a obtenção de novas substâncias com atividade antibacteriana.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foram sintetizados uma série de novos híbridos quinolonotriazólicos dos tipos **2** e **3** (**figura 3**) contendo grupamentos éster e ácido carboxílico,

respectivamente.



a: R^1 = 6-CF_3; R^2 = $CH_2C_6H_5$; **b**: R^1 = 6-CF_3; R^2 = C_6H_5; **c**: R^1 = 6-CF_3; R^2 = (4-Cl)C_6H_5; **d**: R^1 = 6-CF_3; R^2 = (4-OCH_3)C_6H_5; **e**: R^1 = 7-CF_3; R^2 = $CH_2C_6H_5$; **f**: R^1 = 7-CF_3; R^2 = C_6H_5; **g**: R^1 = 7-CF_3; R^2 = (4-Cl)C_6H_5; **h**: R^1 = 7-CF_3; R^2 = (4-OCH_3)C_6H_5; **i**: R^1 = 6-F; R^2 = $CH_2C_6H_5$; j: R^1 = 6-F; R^2 = C_6H_5; **k**: R^1 = 6-F; R^2 = (4-Cl)C_6H_5; l: R^1 = 6-F; R^2 = (4-OCH_3)C_6H_5; **m**: R^1 = 7-F; R^2 = $CH_2C_6H_5$; **n**: R^1 = 7-F; R^2 = C_6H_5; o: R^1 = 7-F; R^2 = (4-Cl)C_6H_5; p: R^1 = 7-F; R^2 = (4-OCH_3)C_6H_5

Figura 3: triazoloquinolonas 2 e 3

As substâncias obtidas tiveram sua atividade avaliada pela Dra. Francislene Juliana Martins, no laboratório LABIEMOL (UFF), coordenado pela Profa. Dra. Helena Carla Castro. As substâncias foram submetidas a uma triagem, utilizando-se o teste de difusão em disco. As substâncias que apresentaram resultado positivo no teste de difusão em disco tiveram a sua concentração inibitória mínima (MIC) avaliada (**tabela 1**).

As análises foram feitas utilizando-se diversas cepas de bactérias gram-negativas e gram-positivas e fungos do gênero *Candida*. As cepas de bactérias gram positivas utilizadas foram *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (**B1**), *Staphylococcus epidermitis* ATCC 12228**(B2)**, *Staphylococcus simulans* ATCC 27851**(B3)** e MSRA **(B4),** *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 **(B6).** As cepas de bactérias gram negativas utilizadas foram *Enterobactercloaceae* ATCC 23355, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853**(B5)**, *Proteusmirabilis* ATCC 15290, *Serratiamarcescens* ATCC 14756, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Klebsiellapneumoniae* ATCC 4352. As cepas de fungos utilizadas foram *C. parapsilosis* ATCC 90018, *C. tropicalis* ATCC750, *C. glabrata* ATCC90030, *C. krusei* ATCC 34135, *C. albicans* ATCC 24433 e *C. dubliniensis* ATCC MYA 648.

Tabela 1: Valores de Concentração Inibitória Mínima (MIC) das substâncias

Derivado	MIC (µM)					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
2g	0,53	-	-	0,53	0,13	
3a	0,30	0,60	0,07	0,07	0,15	>1,21
3b	0,04	0,08	0,08	0,04	0,08	0,08
3c	0,02	0,04	0,02	0,04	0,04	0,04
3d	0,07	0,14	0,14	0,14	0,29	0,14
3e	0,29	-	0,30	0,15	0,15	-
3g	0,04	0,07	0,04	1,14	1,14	-
3h	0,13	-	-	1,06	-	>512
3m	0,17	0,68	0,17	0,17	0,17	>1,35
3o	0,32	0,16	0,08	0,32	0,32	>1,28
Vancomicina	0,001	0,001	0,001	0,001	-	0,001
Ciprofloxacino	-	-	-	-	0,002	-

CONCLUSÕES:

Foram sintetizadas 32 substâncias dos tipos **2** e **3**, inéditas na literatura, dentre as quais, 10 apresentaram significativa atividade antibacteriana. Os seus pontos de fusão foram determinados e a caracterização foi por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C.

Novos testes serão realizados com as substâncias mais ativas, a fim de se avaliar o seu potencial de uso em associação com fármacos já utilizados na clínica.

REFERÊNCIAS:

1. BISACCHI, G.S.; Origins of the quinolone class of antibacterials: an expanded “discovery story”. **Journal of Medicinal Chemistry**, v.58, p.4874-4882, 2015. **2**. ZHANG, G.F.; ZHANG, S.; PAN, B.; LIU, X.; FENG, L.S. 4-quinolone derivatives and their activities against gram positive pathogens. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v.143, p.710-723, 2018. **3**. DIOGO, E.B.T; DIAS, G.G.; RODRIGUES, B.L.; GUIMARÃES, T.T.; VALENÇA, W.O.; CAMARA, C.A.; OLIVEIRA, R.N.; SILVA, M.G.; FERREIRA, V.F.; PAIVA, Y.G.; GOULART, M.O.F.; MENNA-BARRETO, R.F.S.; CASTRO, S.L.; SILVA JR, E.N. Synthesis and anti-*Trypanossoma cruzi* activity of naphtoquinone-containing triazoles: Electrochemical studies on the effects of the quinoildal moiety. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 21, p. 6337-6348, 2013. **4**. FERREIRA, M.L.G.; PINHEIRO, L.C.S.; SANTOS-FILHO, O.A.; PEÇANHA, M.D.S.; SACRAMENTO, C.Q.; MACHADO, V.; FERREIRA, V.F.; SOUZA, N.M.L.; BOECHAT, N. Design, synthesis, and antiviral activity of new 1H-1,2,3-triazole nucleoside ribavirin analogs. **Medicinal Chemistry Research**, v. 23, p. 1501-1511, 2014. **5**. GONZAGA, D.; SENGER, M.R.; SILVA, F.C.; FERREIRA, V.F.; SILVA-JR, F.P. 1-Phenyl-1-H and 2-phenyl-2H-1,2,3-triazol derivatives: Design, synthesis and inhibitory effect on alpha-glycosidases. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 74, p. 461-476, 2014. **6**. CUI, S.; REN, Y.; ZHANG, S.; PENG, X.; DAMU, G.L.V.; GENG, R.; ZHOU, C. Synthesis and biological evaluation of a class of quinolone triazoles as potential antimicrobial agents and their interaction with calf thymus DNA. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v.23, p.3267-3272, 2013.

Agradecimentos:

CNPQ, CAPES, FAPERJ

Ciências Exatas e da Terra

Uma avaliação de vulnerabilidades em protocolos de autenticação para redes sem-fio IEEE 802.11

Leonardo Fiório Soares

Instituto de Computação, Laboratório Midiacom

INTRODUÇÃO:

As redes de comunicação são indispensáveis atualmente e são utilizadas em inúmeras aplicações. Dentre as tecnologias de rede, uma que se destaca principalmente em função de sua facilidade de implantação e baixo custo são as redes sem fio padrão IEEE 802.11 [1].

As redes sem-fio operam através do ar e por isso são mais vulneráveis a ataques de agentes maliciosos que podem interceptar e interpretar dados trafegados na rede. Uma das formas de se prover segurança em redes sem-fio é através dos protocolos de autenticação, que regulam a associação de novos dispositivos à rede. Os principais protocolos encontrados no padrão IEEE 802.11 são o *Wired Equivalent Privacy* (WEP) [2] os *Wi-Fi Protected Access* (WPA e WPA2) [3] e *Wi-Fi Protected Setup* (WPS).

Este trabalho tem como objetivo avaliar os protocolos de autenticação WEP, WPA, WPA2 e WPS. Verifica-se a eficiência desses protocolos são eficientes diante dos ataques mais comuns e se os administradores de rede estão tomando as devidas precauções ao configurá-los.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O trabalho consiste em dois experimentos. O primeiro experimento avalia a segurança dos protocolos WEP, WPA, WPA2 e WPS utilizando-se de ataques de dicionário e força bruta às redes IEEE 802.11. Já o segundo experimento explora especificamente a vulnerabilidade denominada Krack Attack [4] presente em dispositivos IEEE 802.11.

No primeiro experimento, um computador portátil com uma interface de rede IEEE 802.11 e *softwares* de ataque é levado pelos *campi* da Praia Vermelha e Gragoatá na Universidade Federal Fluminense a fim de verificar as vulnerabilidades nas redes sem-fio detectadas e preencher uma tabela com os dados da rede, os resultados de sucesso ou não do ataque, seus respectivos tempos e senhas descobertas. A partir dos dados tabelados é possível concluir que o protocolo WEP praticamente não é mais utilizado em função de suas vulnerabilidades amplamente conhecidas. O gráfico da Figura 1 é gerado a partir da tabela de resultados. Através dele pode-se verificar que senhas triviais foram facilmente descobertas nos ataques, ou seja, combinações comuns de números ou palavras pertencentes ao dicionário possuem grande probabilidade de pertencer à lista utilizada no ataque. Já a respeito do WPS [5], a maioria dos roteadores o possuíam desabilitado ou com proteção ao ataque, isto é, implementavam um aumento de tempo entre cada tentativa da força bruta em descobrir o seu código numérico.

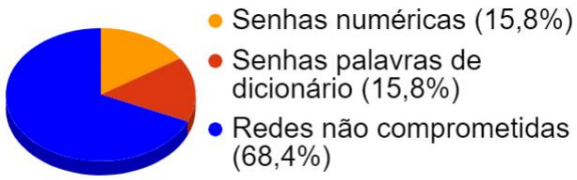


Figura 1: Percentual de sucesso de ataque de força bruta com listas de palavras contra redes sem fio WPA2.

O segundo experimento consiste na utilização do *script* implementado pelo pesquisador Mathy Vanhoef que descobriu a vulnerabilidade Krack Attack em protocolos de autenticação WPA2 com o objetivo de detectar vulnerabilidades ao ataque em dispositivos clientes IEEE 802.11. Um computador portátil é configurado com o *script* para atuar como um ponto de acesso IEEE 802.11 no laboratório Midiacom da Universidade Federal Fluminense e na Moradia Estudantil. Dada uma senha, voluntários conectam seus dispositivos IEEE 802.11 à rede

e o *script* verifica se estam vulneráveis ao ataque.

Assim como no primeiro experimento, dados de saída do *script* executado a respeito do sucesso da reinstalação das chaves criptográficas usada pelo processo de autenticação do WPA2, qual sistema operacional do dispositivo testado foram armazenados em tabela para serem analisados. A partir dos resultados fica evidente que a falha está na implementação do sistema operacional, uma vez que um mesmo dispositivo com *dual boot* configurado apresentou resultados diferentes para os diferentes sistemas operacionais. A Figura 2 mostra o gráfico gerado de acordo com os resultados da tabela. Uma característica importante observada no gráfico diz respeito ao tipo de utilização de cada dispositivo que foi testado. Observa-se que quase 50% dos dispositivos de uso pessoal ainda permanecem vulneráveis. Em contrapartida, de 5 Workstations, apenas uma é vulnerável. Esse contraste pode ser atribuído a políticas de segurança adotadas pelo administrador responsável pelas Workstations que mantem a atualização dos equipamentos em dia, sendo assim, a atualização de correção já havia sido aplicada. Portanto, é possível concluir que os fabricantes dos dispositivos estão disponibilizando tais atualizações de segurança.

Figura 2: Percentual de aparelhos seguros e aparelhos vulneráveis observados nos testes do Krack Attack.

CONCLUSÕES:

Após este trabalho foi possível concluir que os métodos de invasão podem ser encontrados e aprendidos facilmente na Internet devido ao material vasto. Outro fato importante e positivo é a preocupação dos fabricantes em disponibilizar correções para vulnerabilidades recentes, como foi o caso do Krack Attack. Porém, esse tipo de cuidado se mostrou inútil se não for aliado a boas práticas dos usuários, como o de manter o sistema operacional dos dispositivos sempre atualizado e na criação de senhas elaboradas para que se evitem ataques como o do primeiro experimento.

REFERÊNCIAS

[1] J. F. Kurose e K. W. Ross, Redes de Computadores e a Internet. 2006.
[2] P. R. T. Zamperlini, “Protocolos de segurança wireless (wep, wpa, wpa2): Um estudo comparativo,” Seminário em Redes e Sistemas de Telecomunicações Instituto Nacional de Telecomunicações, Setembro 2016.
[3] R. R. Paim, “WEP,WPA e EAP”, 2014. https://www.gta.ufrj.br/ensino/eel1879/trabalhos_vf_2011_2/rodrigo_paim/downloads/trabalho.pdf.
[4] M. Vanhoef e F.Piessens, “Key reinstalation attacks: Forcing nonce reuse in WPA2”, in Proceedings of the 2017 ACM SIGSAC Conference on Computer e Communications Security, pp. 1313-1328, ACM, 2017.
[5] E. M. de Moraes, “Segurança e ataques em redes wifi”, 2013. http://grenoble.ime.usp.br/gold/cursos/2013/movel/mono1st/2506-Eduardo.pdf

Agradecimentos:

Agradeço ao CNPq e ao meu orientador Igor Monteiro Moraes.

Grande área do conhecimento: Ciência Exatas e da Terra

Título do Projeto: Síntese e Aplicação de Pilar[n]arenos Quirais em Reações Enantiosseletivas

Autores: Pâmella S. Cordeiro , Lucas José de Souza Correa, Tamires Soares Fernandes, Célia Machado Ronconi e Vanessa Nascimento.

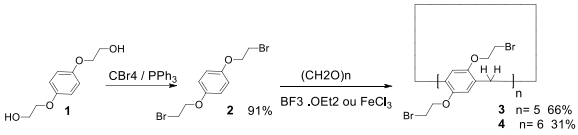
Departamento/Unidade/Laboratório: *Instituto de Química – Departamento de Química Orgânica – UFF-laboratótio 111.*

INTRODUÇÃO:

A catálise assimétrica vem, nos últimos anos, emergindo como uma ferramenta poderosa e ambientalmente aceitável para a síntese de moléculas quirais, de alto valor agregado, a partir de moléculas aquirais, utilizando um catalisador quiral[1]. Por outro lado, a Química Supramolecular é focada nos arranjos moleculares e nas ligações intermoleculares, constituindo um ramo interdisciplinar que tem encontrado variadas aplicabilidades. Nesse âmbito, os pilar[n]arenos[2] apresentam certas vantagens com relação aos macrociclos tradicionais já que são altamente simétricos e rígidos, resultando numa maior seletividade na complexação de moléculas hóspedes, além de serem facilmente funcionalizados e pode-se modular sua solubilidade em água e em solventes orgânicos. Dessa forma, a busca por novos compostos supramoleculares quirais representa uma alternativa valiosa na pesquisa por novos e eficientes catalisadores e/ou ligantes quirais. Portanto, neste trabalho, pretende-se desenvolver uma série de compostos quirais derivados de pilar[n]arenos e aminoácidos, com o intuito de verificar sua viabilidade como catalisadores e/ou ligantes quirais.

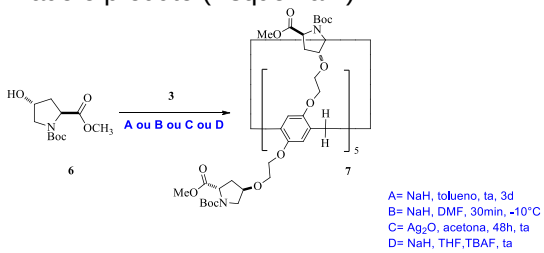
RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A preparação dos pilararenos desejados vem sendo realizada mediante uma rota sintética simples e flexível. A estratégia adotada para a preparação das moléculas-alvo partiu da reação da hidroquinona **1** com CBr_4, para a síntese do composto **2**. Na sequência, através da condensação do derivado bromado **2** com $(CH_2O)_n$, catalisada por $BF_3(OEt)_2$, obteve-se o pilar[5]areno **3,** enquanto que para síntese pilar[6]areno **4** o catalisador foi $FeCl_3$(Esquema 1).



Esquema 1: Preparação produto **3** e **4**

De posse dos pilar[n]arenos desejados, partiu-se para reação de substituição com a hidroxiprolina, previamente protegida, utilizando diferentes metodologias. Pelas condições apresentadas em **A** e **B** não foi possível a obtenção do produto **7**. Por outro lado, as condições apresentadas na letra **C** e **D** pareceu ter formado o produto (Esquema 2).



Esquema 2: Preparação produto **7**

Entretanto, de acordo com as integrações dos hidrogênios no espectro de ^{1}H NMR (figura 1) obtido para o composto **7**, verifica-se que os sinais derivados do pilar[5]areno **3** e da hidroxiprolina protegida **6** encontram-se na proporção 2:1, respectivamente. Dessa forma, sugere-se que ocorreu a substituição de apenas 5 dos Bromos.

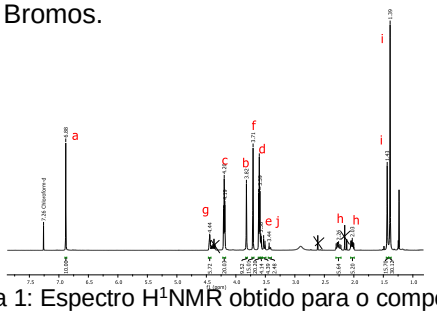


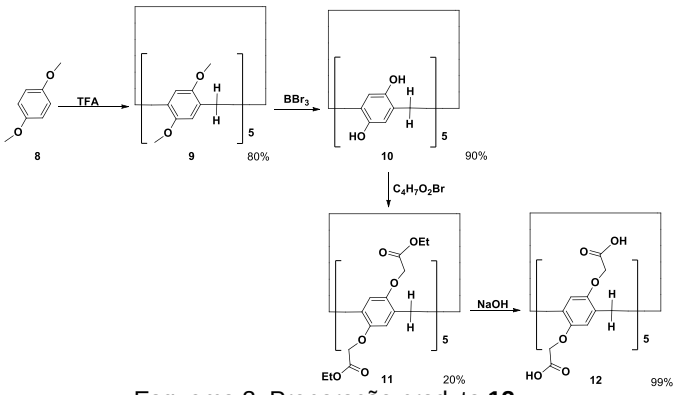
Figura 1: Espectro H^{1}NMR obtido para o composto **7**

De modo a se obter uma estrutura do produto **7**

em que todos os 10 Bromos fossem substituídos pelo composto **6**, decidiu-se repetir a metodologia **D**. Nas duas tentativas realizadas, observou-se produtos diferentes de acordo com o espectro de RMN ^{1}H (figura 1) das moléculas. Os sinais são análogos ao do espectro da figura 1, porém de acordo com a integração relativa aos hidrogênios, a primeira repetição mostrou que 7 dos 10 bromos foram substituídos e numa segunda tentativa pareceu ter substituído os 10 bromos pela hidroxiprolina **6**.

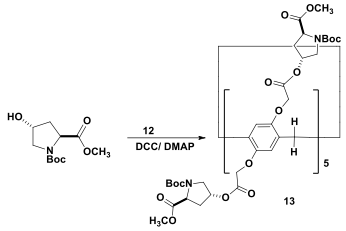
Os cristais destas 3 moléculas diferentes foram obtidos através de difusão de vapor. Contudo, infelizmente, em nenhum dos três diferentes tipos de cristal foi possível a realização da medida de difração de raios X. Isso, pelo fato deles terem apresentado as mesmas características de serem opacos e difratarem muito pouco dos raios que os incidiram.

Concomitantemente, foram realizadas duas novas estratégias sintéticas partindo-se de diferentes séries de pilar[n]arenos. Em uma destas estratégias sintetizou-se o intermediário **9** a partir do 1,4-dimetoxibenzeno comercial **8**, em meio ácido e na presença de paraformaldeído. Sequencialmente, obteve-se o composto **10**. Posteriormente, partiu-se para a síntese do composto **11** através da reação entre **10** e brometo de etila. Ao final desta rota sintética o composto **11** foi hidrolisado em meio básico, obtendo-se o produto **12** (Esquema 3).



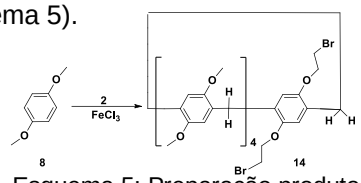
Esquema 3: Preparação produto **12**.

De posse do composto **12** e da hidroxiprolina protegida **6**, partiu-se para a reação de acoplamento entre ambos obtendo-se o composto **13** (Esquema 4).



Esquema 4: Preparação produto **13**.

A outra estratégia sintética consistiu em sintetizar co-pilar[n]arenos para que fosse realizada a reação de substituição destes com o composto **6**. Primeiramente, preparou-se o co-pilar[5]areno **14** a partir dos compostos **2** e **8** (Esquema 5).



Esquema 5: Preparação produto **14.**

Dando sequência a estas novas estratégias sintéticas, prevê-se tanto a etapa seguinte de desproteção dos grupamentos carboxílicos e aminos do composto **13**, quanto a realização da reação de substituição entre o co-pilar[5]areno **14** e a hidroxiprolina **6**, assim como sua reação de desproteção correspondente.

CONCLUSÕES:

Pode-se concluir que as etapas realizadas até então foram efetuadas de forma satisfatória, com rendimentos de moderados a bons. Vale ressaltar que foi possível obter um total de 11 moléculas, além de que as últimas etapas das sínteses deverão ser realizadas nos próximos meses. E, então, de posse das moléculas alvo, pretende-se realizar a aplicação das mesmas em catálise assimétrica.

Agradecimentos:
UFF, PIBIC-CNPq, FAPERJ, INCT/Catálise.

[1] Bovino, M. T. *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 6383.
[2] Xue, M. *et al.* Acc. Chem. Res. **2012**, 45, 1294.

Ciências Exatas e da Terra
Segurança e Privacidade de IoT em Ambientes Inteligentes
Aluno: Gabriel Reis Carrara
Orientador: Célio Vinicius Neves de Albuquerque
Instituto de Computação/Laboratório MídiaCom

INTRODUÇÃO: A Internet das Coisas (IoT) cria uma rica fonte de dados e suporte para a atuação remota e uma variedade de aplicações "inteligentes" dentro de casas, escritórios, comunidades inteligentes e conectadas, e além. Este dá origem a uma imprevista, porém importante tensão entre privacidade e utilidade exigida pela visão de IoT. Os sistemas baseados em sensores mais tradicionais são tipicamente de natureza unidirecional (por exemplo, sistemas de detecção participativos) ou fisicamente isolados (por exemplo, a maioria dos sistemas de controlo de processos / sistemas SCADA), o que permite que a segurança fica atrás da funcionalidade. O IoT muda a natureza do jogo, como alta fidelidade e sensores de múltipla funcionalidade conectados a plataformas de computação de uso geral tornam-se pervasivos dentro de espaços privadas, como casas e escritórios. Infelizmente, as capacidades dos dispositivos IoT e sua penetração e exposição dão origem a uma série de questões de segurança e privacidade. Vamos resolver o problema do desnecessário vazamento de dados, reduzindo sua variabilidade e expondo apenas o mínimo que é suficiente para satisfazer as necessidades da aplicação.

A segurança no IoT está em sua infância, exigindo um melhor entendimento das necessidades de segurança e mecanismos de execução capazes de proporcionar os níveis necessários de isolamento dos atores. Considere os seguintes cenários:

Monitoramento Doméstico e no Local de Trabalho. Muitos sistemas de segurança doméstica, monitores infantis e aplicativos de escritório usam câmeras conectadas para contextualizar os espaços em que são implantados (por exemplo, detectando ocupação ou atividade) e / ou monitorar indivíduos através de reconhecimento facial ou tipo de atividade (por exemplo, um local de trabalho ou vigilância para crianças). Propomos reduzir as questões de privacidade que surgem com acesso não autorizado a fluxos de vídeo ou controle não autorizado destes dispositivos quando existe uma discrepância entre os dados recolhidos (isto é, 20 imagens por segundo) e as informações requeridas (Por exemplo, "existe atividade na sala?").

Dispositivos IoT Legados. As plataformas computacionais de uso geral que suportam muitos dispositivos IoT (por exemplo, Raspberry Pi) dão origem a ameaças de segurança mais tradicionais, como tornar-se relés de spam e participar em botnets. A maioria dos consumidores desconhece essas ameaças e não lhes dá a segurança merecida atenção. Nosso objetivo é que o isolamento da funcionalidade de computação seja feito o mais perfeitamente possível.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Com o auxílio do Raspberry Pi e do FairAccess foi possível criar um sistema de controle de acesso a dispositivos IoT. Esse sistema permite que apenas o usuário que possuir as permissões necessárias são capazes de acessar os dados gerados pelo dispositivo. Como caso de uso foi escolhi criar um sistema de controle de abertura de porta similar aos sistemas baseados em biometria, porém nesse caso para que o acesso fosse liberado era necessário que o usuário apresentasse uma permissão encontrada na Blokchain. Essa Blockchain foi implementada em uma rede privada baseada em uma rede real do Bitcoin.

Foram feitos testes para assegurar o funcionamento correto e atendimento aos requisitos dessa aplicação. Os resultados demonstraram que a tecnologia da Blockchain é um meio viável para fornecer segurança a dispositivos IoT.

O trabalho desenvolvido durante este projeto teve como resultado a produção dos seguintes trabalhos:

• Trabalho de conclusão de curso com o título “Implementando um sistema de controle de acesso a recursos baseado em Blockchains utilizando o FairAccess”, 2018;

• Artigo científico intitulado “Uma Avaliação de Desempenho de Cadeias de Blocos Privadas Permissionadas através de Cargas de Trabalho

Realísticas”, XVIII Simpósio Brasileiro Em Segurança Da Informação E De Sistemas Computacionais, 2018;
• Minicurso com o título “Blockchain para Segurança em Redes Elétricas Inteligentes: Aplicações, Tendências e Desafios”, XVIII Simpósio Brasileiro Em Segurança Da Informação E De Sistemas Computacionais, 2018.

CONCLUSÕES:

Neste trabalho foi implementado de um sistema capaz de fornecer controle de acesso para dispositivos IoT. Esse controle se torna essencial devido ao fato de que quanto mais esses dispositivos se tornam parte de nossas vidas cada vez mais nossos dados pessoas e hábitos estarão expostos, tanto para serem usados em nosso favor como para serem utilizados por terceiros para fins desconhecidos. A utilização da Blockchain se mostrou essencial para a criação deste sistema, pois seu uso forneceu autonomia para tais dispositivos tornando-os independentes de entidades pouco confiáveis reduzindo por consequência a exposição de dados sensíveis. Por fim a entrega do controle total dos dados nas mãos de seu proprietário é um grande passo para manter a privacidade em um tempo onde informações e hábitos pessoais estão se tornando objetos de grande valor.

Agradecimentos:

Ao Prof. Célio por me orientar, incentivar e ajudar a tomar decisões durante a realização do projeto. Ao laboratório MídiaCom por me apoiar e fornecer os meios necessários para realizar meus trabalhos. Ao CNPq por me auxiliar financeiramente durante o período do projeto.

Ciências Exatas e da Terra

Avaliação de materiais compósitos a base de grafite e diferentes matrizes isolantes para impressão 3D de sensores e modificações para fins eletroanalíticos

Autores: Rafaella Silva Arêdes, Leonardo de Oliveira Furtado, Júlia Oliveira Fernandes, Mariana Celi de Oliveira Gonçalves, Felipe Silva Semaan

Departamento de Química Analítica, Universidade Federal Fluminense, Laboratório Aniy K.Ohara

INTRODUÇÃO:

Eletrodos compósitos são materiais formados por uma mistura de pelo menos uma fase condutora e uma isolante, sendo caracterizada pela proporção entre elas. Eletrodos compósitos de carbono-epóxi apresentam rigidez e alta condutividade elétrica, e seus constituintes não possuem interação relevante, sendo passíveis de modificações na superfície com moléculas orgânicas ou com metais.

Metais como chumbo e cádmio podem ser detectados por técnicas eletroanalíticas, como a voltametria de redissolução anódica, que apresenta boa sensibilidade, precisão e aplicabilidade em meios diversos.

Os filmes de bismuto vêm sendo amplamente utilizados como modificadores de eletrodos de trabalho, para quantificação de metais. Outro filme usado são os filme orgânicos, como o sal de diazônio com grupamento ácido carboxílico que pode ser reduzido para modificar a superfície de um eletrodo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os eletrodos compósitos foram fabricados com proporção 65% (m/m) de grafite, sendo a fase isolante resina epóxi, e foram avaliados por um sistema redox conhecido e reversível; $[Fe(CN)_6]^{-3}/[Fe(CN)_6]^{-4}$.

O método voltamétrico utilizado foi de redissolução anódica, na qual ocorre pré-concentração dos metais na superficíe do eletrodo. Manteve-se o potencial de deposição de -1,4 V, tempo de deposição de 120 s e potencial de limpeza de +0,3 V. Os parâmetros de análise foram otimizados, sendo a melhor combinação 20 Hz de frequência, 50 mV de amplitude, 10 mV de degrau e solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} como eletrólito suporte, em pH 6,0.

A quantificação dos alvos foi realizada primeiramente pelo uso de eletrodo compósito modificado por filme de *in situ* bismuto, comparando sua eficiência com o eletrodo compósito sem modificação. Os resultados mostraram um ganho considerável de sensibilidade, tanto para o cádmio como para o chumbo, e quase nenhuma modificação para o sinal de zinco.

A determinação simultânea via voltametria de onda quadrada com redissolução anódica (SWASV) de Pb^{2+}, Cd^{2+} e Zn^{2+} foi realizada e as curvas analiticas encontradas foram I = 2,41 C – $2,62.10^{-6}$, R^2 = 0,993; I = 18,4 C – $3,62.10^{-6}$,R^2 = 0,996; I = 17,1 C – $3,11.10^{-6}$, R^2 = 0,992; para o Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, respectivamente. Os voltamogramas se encontram na figura 1.

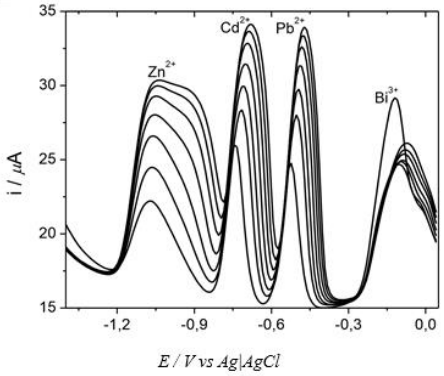


Figura 1: Voltamogramas obtidos e empregados na construção das curvas analíticas de chumbo, cádmio e zinco, utilizando o eletrodo modificado com filme de bismuto.

Os sais de diazônio síntetizados foram caracterizado por espectroscopia de infravermelho, e o filme foi feito com a redução do tetrafluoroborato de 4-sulfobenzenodiazônio por voltametria cíclica (CV), de 0,4 a -1,0, com pico de redução em torno de -0,5 V. O radical resultante, reagiria covalentemente à superfície do eletrodo, formando o filme.

A determinação dos metais via SWASV foi realizada com o eletrodo modificado com o filme de sal de diazônio e as curvas analiticas encontradas foram $I = 29,1\ C - 1,03.10^{-5}$, $R^2 = 0,996$ para o Pb^{2+}; $I = 9,8\ C - 4,35.10^{-6}$, $R^2 = 0,992$ para o Cd^{2+}; $I = 15,1\ C + 3,21.10^{-6}$, $R^2 = 0,993$ para o Zn^{2+}. Os voltamogramas podem ser observados na figura 2.

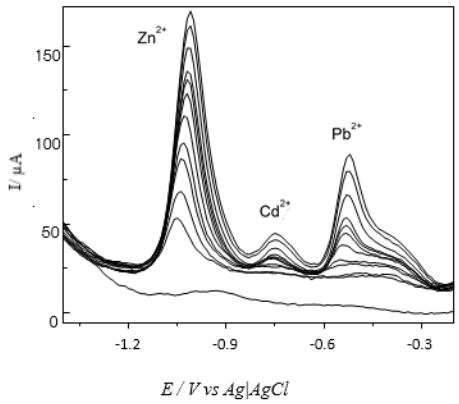


Figura 2: Voltamogramas obtidos e empregados na construção das curvas analíticas de chumbo, cádmio e zinco, utilizando o eletrodo modificado com sal de diazônio reduzido.

Os métodos propostos foram aplicados com sucesso para quantificar o teor de acetato de chumbo (% m/m) em amostras de tonalizante capilar e teor de zinco (%m/m) em uma amostra de xampu anticaspa.

O método de adição de padrão foi utilizado para determinar o conteúdo de metal via voltametria de redissolução anódica. A determinação do chumbo (% m/m) em loção tonalizante com modificação do filme orgânico, foi de 0,501 ± 0,021 e com o filme de bismuto 0,505 ± 0,025 e a determinação do zinco (% m/m) em amostras anticaspa com modificação do filme orgânico, foi de 1,293 ± 0,096 e com o filme de bismuto de 1,330 ± 0,113. Para avaliar os resultados, foi realizada a comparação com a espectrometria de absorção atômica em chama e não houve diferença estatística entre as técnicas.

CONCLUSÕES:

Dois métodos para determinação simultânea de chumbo, zinco e cádmio, com um eletrodo compósito grafite-epóxi barato, fácil de fabricar e com eficiência eletroanalítica, um usando uma modificação de filme de bismuto *in situ* e outro usando uma modificação de filme orgânico *ex situ* via redução de sal de diazônio, o qual teve uma síntese satisfatória.

O uso de filmes de bismuto melhorou a detectabilidade para todos os metais estudados, em comparação com o eletrodo compósito sem modificação. Os resultados foram especialmente superiores tanto para o chumbo quanto para o cádmio, permitindo uma ótima resolução entre os picos.

Os eletrodos modificados por redução de sal de diazônio melhoraram a detectabilidade para todas as espécies estudadas em comparação com o eletrodo nu, especialmente para o zinco, permitindo um melhor limite de detecção, mesmo em comparação com o método do filme de bismuto. O filme mostrou grande reprodutibilidade e resistência, permitindo vários usos consecutivos.

Os métodos foram aplicados a amostras reais de produtos cosméticos capilares, sem a necessidade de um método de preparação de amostras complexo e caro, e foi possível determinar com sucesso o teor de metais presentes nas amostras. Isto representa uma nova ferramenta para quantificação local de chumbo, cádmio e zinco usando sensores modificados.

Agradecimentos:

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, PROPPI-UFF e FAPERJ pelo auxílio financeiro.

Ciências Exatas e da terra

Síntese De Novos Derivados Pirimidinônicos Glicoconjugados Com Potencial Atividade Antiviral

Rebeca Gripp de Sá, Anna Claudia Cunha, Alice Maria Rolim Bernardino, Vinícius Rangel Campos

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Laboratório de Síntese de Heterociclos Bioativos (106), Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, 24020-141, Niterói, RJ

INTRODUÇÃO:

As doenças virais como dengue, Zika e hepatite C (HCV) acometem anualmente milhões de pessoas em diversos países e continuam sendo um grave problema de saúde pública mundial.[1] Embora os sintomas ocasionados pelo vírus Zika sejam semelhantes aos da dengue, a doença tende a evoluir e ocasionar complicações neurológicas graves.[2] Apesar dos avanços científicos ainda não existe um quimioterápico indicado para o tratamento da dengue e Zika, e o número de fármacos anti-HCV em uso clínico permanece pequeno e alguns apresentam alta toxicidade.[3] Tais fatores demonstram que as pesquisas voltadas para o desenvolvimento de novos e eficazes antivirais para o tratamento de doenças causadas pelo vírus da Dengue, Zika e Hepatite C, por exemplo, continuam sendo de extrema importância. Diante disso o objetivo deste projeto envolve a síntese de uma nova família de 4-aril-3,4-diidropirimidin-2(1*H*)-onas (**1a-i**) contendo diferentes grupamentos carboidratos ligados na posição N-1 do anel preparados via reação multicomponente.

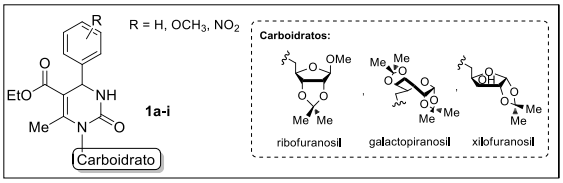
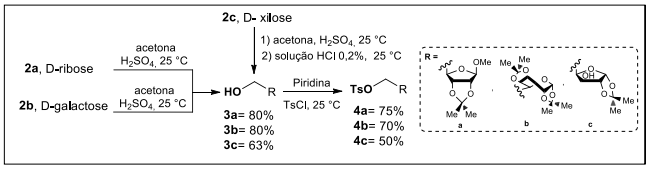


Figura 1: Estrutura dos derivados pirimidinônicos planejados.

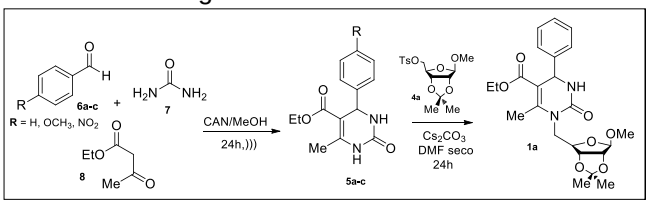
RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Esse projeto teve início com a preparação dos tosilatos derivados dos carboidratos ribose (**4a**), galactose (**4b**) e xilose (**4c**) de acordo com o Esquema 1 a seguir:



Esquema 1: Síntese dos derivados carboidratos **3a-c** e **4a-c**.

A etapa posterior consistiu da preparação do núcleo 3,4-diidropirimidinônico (**5a-c**) a partir da reação multicomponente entre a ureia, os aldeídos substituídos e o acetoacetato de etila. Depois de estabelecida a metodologia de síntese dos precursores **5a-c,** o derivado **5a** foi submetido a reação de alquilação do nitrogênio N-1 com o tosilato da ribose (**4a**), na presença de Cs_2CO_3 e DMF. O produto final (**1a**) foi obtido com apenas 20% de rendimento e teve a sua estrutura confirmada através da técnica de espectroscopia na região de Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H.



Esquema 2: Síntese dos precursores **5a-c** e do novo derivado pirimidinônico glicoconjugado **1a**.

CONCLUSÕES: O método visando à preparação dos derivados de carboidratos **4a-c** e dos precursores pirimidinônicos **5a-c** se mostrou eficiente, levando à formação dos produtos desejados com bons rendimentos. Já a metodologia para a síntese da nova família de pirimidinonas glicoconjugadas **1a-i** precisa ser melhor estudada para que os outros membros dessa família sejam sintetizados com um rendimento satisfatório. Essas substâncias serão avaliadas como agentes antivirais.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem a UFF, a FAPERJ, PIBIC/CNPq e ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFF.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] http://www.who.int/emergencies/diseases/en/ Acesso em 10/08/2018

[2] Luz, K.G., Santos, G.I.V., Vieira, R.M., *Epidemiol. Serv. Saúde*, Brasília, **2015**, 24(4):785-788.
[3] Fangyuan, S., Yingjie, Z., Wenfang, X., *Bioorg. Med. Chem*., **2015**, 23, 5539–5545.

Ciências Exatas e da Terra

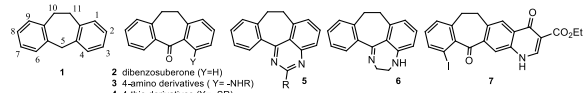
Continuidade do estudo da síntese de novos derivados tetraciclos da dibenzosuberona com potenciais atividades no sistema nervoso central

Yasmin Hendricksa Castro Viana, Tainá Castanho de Figueiredo Rocha; Paulo Roberto Codeço Martins; Carlos Magno Rocha Ribeiro.

Departamento de Química Orgânica/ Instituto de Química/ Laboratório de Síntese de Produtos Naturais e Fármacos

INTRODUÇÃO:

Os distúrbios de humor podem ser distinguidos em 3 grupos de transtorno: depressivo unipolar, distímico ou bipolar, e representam um gasto anual de 83 bilhões de dólares [1]. Dibenzo[*a*,*d*][7]annuleno **1** é o esqueleto básico de muitas substâncias que apresentam importantes atividades biológicas no sistema nervoso central (SNC), como, por exemplo, antidepressiva [2]. A amitriptilina, nortriptilina e a protriptilina são exemplos de fármacos comercializados dessa classe de compostos com essa atividade [3,4]. A dibenzosuberona **2** pode ser usada como substrato para a síntese de diversos desses derivados, por exemplo, através de reações no seu grupo carbonílico ou pelas reações de substituições nos anéis aromáticos. Nosso grupo de pesquisa tem descrito a preparação de uma série de 4-amino **3** [5] e 4-tiodibenzosuberona **4** [6], e de tetraciclos **5-7** [7,8] a partir de **2**; bem como estudado sobre sua atividade no SNC [9,10]. Devido as atividades antidepressivas observadas para essa classe de substâncias e no grande interesse da indústria farmacêutica em novas substâncias, resolvemos dar continuidade ao estudo da síntese de novos derivados de **2**, iniciado em 2016, para avaliar posteriormente sua atividade no SNC [11].

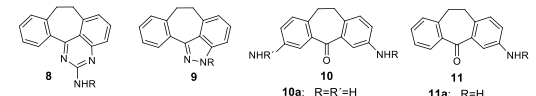


RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Esse trabalho se dividiu em duas partes.

1) Estudo da potencialidade das atividades no SNC de tetraciclos **8** e **9**, assim como dos triciclos **10** e **11**.

Cogordan e *col.* [12] correlacionaram os valores de energia LUMO-HOMO (∆E), calculados para diversos fármacos conhecidos, com suas atividades antidepressivas e neurolépticas já observadas. Nesse estudo, relataram que as substâncias avaliadas que tinham valores de ∆E entre 8,34-8,94eV apresentavam atividade antidepressiva, enquanto aquelas com valores na faixa de 7,27-7,65eV eram neurolépticas. Assim, resolvemos recalcular os valores de ∆E da série de derivados tetracíclicos **8**, além dos tricíclicos **10** e **11** para confirmar os dados anteriores e calcular os valores de ∆E para novos tetraciclos **9**, visando obter indicação de suas possíveis atividades no SNC, e a seguir, sintetizar aquelas que tivessem sua potencialidade revelada e posteriormente correlacionarmos com sua atividade *in vitro*. Assim sendo, calculamos os valores de HOMO, LUMO, ∆E e calores de formação de uma série de 22 tetraciclos tipo **8** e 24 tipo **9**, além de 31 triciclos tipo **10** (**10a** com 1 exemplo; **10b** com 16 exemplos e **10c** com 14 exemplos) e 15 tipo **11** (**11a** com 1 exemplo e **11b** com 14 exemplos) para obter uma indicação sobre sua possível potencialidade biológica. Os valores para **8 e 9** ficaram entre as faixas para possíveis atividades antidepressivas e neurolépticas, porém mais próximos da potencialidade neuroléptica, enquanto para os derivados tricíclicos aminados **10** e **11,** os valores de ∆E ficaram mais voltados para a faixa de antidepressivos. A Figura abaixo mostra os esqueletos básicos das substâncias que tiveram seus valores de ∆E em eV calculados.



2) Estudo da síntese dos tetraciclos **8** e **9** e dos triciclos **10** e **11**.

De um modo geral, a seqüência metodológica aqui empregada já foi descrita por nós [5]. Nesse trabalho, iniciamos o estudo pela obtenção de **8a** através da preparação do intermediário iodado chave pelo uso de sais de tálio III como reagentes ativadores do carbono

C-4 de **2** e promover a adição de iodo nessa posição. A seguir, **8a** foi preparado pela reação de Ullmann em 4-iododibenzosuberona onde se obtém organocobre *in situ*, o qual reage com a guanidina. Duas condições foram usadas para essa reação, sendo que em um caso obteve-se a inserção do grupo guanidina no carbono C-4 em 29,% de rendimento, enquanto a outra forneceu o tetraciclo **8a** em 53% de rendimento. Ressaltamos que anteriormente acreditávamos que havíamos obtido **8a** na primeira condição, entretanto espectros de RMN de carbono nos mostraram o contrário. Já a obtenção de **9a** em 75% de rendimento se deu pela reação de 4-iododibenzosuberona com hidrazina 99% sob refluxo por 10 horas.

A seqüência empregada para a preparação do diaminado **10a** foi adaptada do trabalho de Wan-Leng *e col.* [13]. Até o momento obtivemos em 59% de rendimento o análogo dinitrado de **10a** pela reação da dibenzosuberona **2** com ácido sulfúrico e ácido nítrico, enquanto o análogo ao mononitrado **11a** foi obtido em 25% de rendimento pela reação de **2** com ácido nítrico em anidrido acético.

As substâncias já obtidas foram confirmadas comparando os seus valores de IV e RMN de ^{1}H e ^{13}C com os descritos na literatura. A avaliação da atividade biológica será realizada assim que tivermos os produtos preparados e suas sínteses otimizadas.

CONCLUSÕES:

Os valores de ΔE calculados de diversas substâncias mostraram que os tetraciclos **8a** e **9a** têm suas potencialidades indefinidas, tendendo a neurolépticos enquanto os triciclos **10** e **11** podem apresentar atividade antidepressiva. As sínteses de **8a** e **9a**, bem como dos dinitrados e mononitrados análogos a **10a** e **11a**, respectivamente, mostram-se factíveis, porém podem ser otimizadas em alguns casos. Esperamos que após a preparação dessas substâncias e o estudo de suas atividades, possamos confirmar se essa metodologia pode ser utilizada por nós, isto é, usar os valores de ΔE calculados para indicar quais os novos derivados dessa classe de derivados de **2** apresentariam atividade no SNC e deveriam ser preparados.

Agradecimentos:

Ao PIBIC/UFF pelas bolsas de iniciação científica.

Referências Bibliográficas:

1. Buschmann, H.; Diaz, J. L.; Holenz, J.; Párraga, A.; Torrens, A.; Vela, J. M.. Antidepressants, Antipsychotics, Anxiolytics. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2007.
2. S. Merkaš, M. Litvić, I. Cepanec, V. Vinković, "Synthesis of Novel, Potentially Biologically Active Dibenzosuberone Derivatives", *Molecules*, vol. 10, pp 1429-1437, 2005, and references cited therein.
3. F. López-Muñoz, C. Alamo, "Monoaminergic neurotransmission: the history of the discovery of antidepressants from 1950s until today", *Curr. Pharm. Design,*vol. 15, pp 1563-1586, 2009.
4. Vardanyan, R. S.; Hruby, V. J. Synthesis of Essential Drugs. Elsevier, USA, 2006, p. 103-116.
5. G. A. Romeiro, P. R. C. Martins, "Analogues of antidepressants – synthesis of new 4-amine derivatives of 10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cycloheptane", *Heterocycl. Commun*., vol 7, pp 227-232, 2001.
6. P. R. C. Martins, G. A. Romeiro, C. M. R. Ribeiro, "4-Thio Derivatives of Dibenzosuberone: Potential Antidepressant Compounds", *Lett. Org. Chem*., vol. 7, pp 383-387, 2010.
7. R. A. Hollins, P. R. C. Martins, "The synthesis of heterocyclic derivatives of dibenzo[*a*,*d*]cycloheptene", *J. Heterocycl. Chem.*, vol 16, pp 681-683, 1979.
8. G. A. Romeiro, P. R. C. Martins, "Synthesis of a new benzocycleheptaquinoline system", *Heterocycl. Commun*., vo. 9, pp 493-498, 2003.
9. F. S. Duarte, P. R. C. Martins, G. A. Romeiro, G.A.; T. C. M. de Lima, "Antidepressant-like profile of action of two 4-amine derivatives of 10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cycloheptane in mice evaluated in the forced swimming test", *Bioorg. Med. Chem*., vol. 15, pp 1645-1650, 2007.
10. F. S. Duarte, G. Lach, G., P. R. C. Martins, G. A. Romeiro, T. C. M. de Lima, "Evidence for the involvement of the monoaminergic system in the antidepressant-like action of two 4-amine derivatives of 10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cycloheptane in mice evaluated in the tail suspension test Progres Neuro-Physichopharm", *Biol. Psychiatry*, vol. 32, pp 368-374, 2008.
11. Rocha, T. C. de F.; Martins, P. R. C.; Ribeiro C. M. R.; Projeto PIBIC UFF 2016-2017.
11. J. A. Cogordan, M. Mayoral, E. Angeles, R. A. Toscano, R. Martínez, "Neuroleptic and Antidepressant Tricyclic Compounds: Theoretical Study for Predicting Their Biological Activity by Semiempirical, Density Functional, and Hartree-Fock Methods", *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 71, pp 415-432, 1999
13. H. M. Wan-Leng, S. Prithipal, Syntex(U.S.A.)INC., "Nortriptyline derivatives, processes for their prepatation, conjugates thereof to antigenic proteins and enzymes antibodies thereto, and related assay methods", European Patent 0167256 A1, 1985.

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Título do Projeto: Desenvolvimento de método eletroanalítico para a determinação do fármaco furosemida em águas naturais utilizando óxido de grafeno reduzido como sensor

Autores: Sancler C. Vasconcelos (IC), Eduardo M. Rodrigues (IC), Francisco D. da Silva (PG), Felipe S. Semaan (PQ), Rafael M. Dornellas (PQ)

Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Química Analítica/ Unidade Niterói, Campus Valonguinho / Laboratório Aniy K. Ohara, nº 108 - Física Velha.

INTRODUÇÃO:

A furosemida é um medicamento anti-hipertensivo utilizado comumente devido às suas propriedades diuréticas. Também é considerado agente de doping (uma vez que pode mascarar o uso de outros compostos anabólicos), sendo quase inteiramente excretado na urina em sua forma inalterada (65-70%), levando a uma alta possibilidade de ocorrência em águas naturais[1]. O objetivo deste trabalho foi avaliar a possibilidade do uso do eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com óxido de grafeno quimicamente reduzido (CRGO) como um sensor para a determinação amperométrica de furosemida usando análise por injeção em batelada (BIA).

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Voltamogramas cíclicos foram realizados utilizando o tampão de Britton-Robinson (BR) e outros eletrólitos de suporte foram avaliados como tampões de fosfato e acetato. Na melhor condição encontrada, foi possível observar uma melhora na intensidade de sinal para furosemida utilizando tampão acetato pH 5,2 com GCE-CRGO (Fig.1). Os estudos sobre o transporte de massa sugeriram um processo difusional, minimizando a necessidade de agitação mecânica ao utilizar o sistema BIA. Parâmetros de BIA com detecção amperométrica foram estudados e otimizados. Os voltamogramas hidrodinâmicos apresentaram maior intensidade de corrente a +1.0 V. O estudo de repetibilidade foi realizado em duas concentrações (1 e 10 µmol L^{-1}) levando a um desvio padrão relativo satisfatório (DPR, inferior a 5%). Foi alcançado um intervalo linear de 1 a 600 µmol L^{-1}, com boa linearidade (R^2> 0,99), sendo o limite de detecção (LOD) calculado como 0,82 µmol L^{-1}. A possível aplicação em e águas naturais foi avaliada.

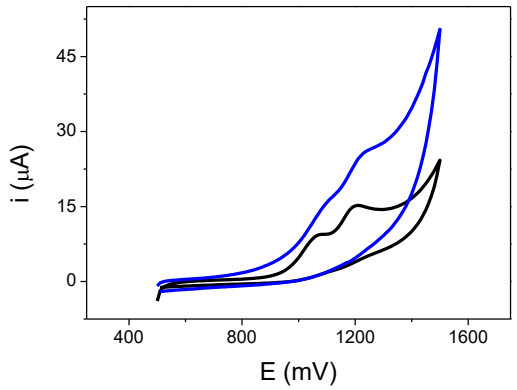


Figura 1 - Voltamogramas cíclicos de uma solução padrão de furosemida 1mmol L^{-1} utilizando o eletrodo de trabalho GCE (preto) e GCE-CRGO (azul) em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 5,2. Parâmetros eletroquímicos: faixa de potencial de 0 a 1500 mV; velocidade de varredura a 50 mV s^{-1} e incremento de potencial 5 mV.

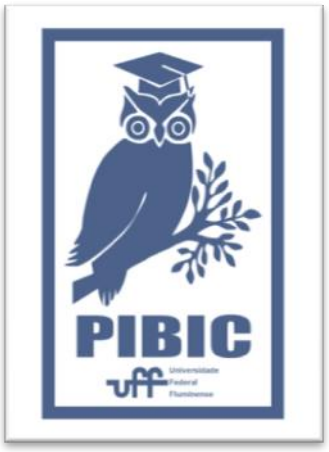
CONCLUSÕES:

Este trabalho apresenta o aprimoramento da performance de eletrodos modificados com CRGO para a detecção do fármaco furosemida com alta sensibilidade. O eletrodo modificado foi eficazmente acoplado a uma célula de BIA para a realização de determinações amperométricas de furosemida em amostras de água do mar. A precisão do método proposto foi

comprovada a partir dos valores de recuperação com resultados satisfatórios (> 89%).

Agradecimentos:

Figura 2: Logo PIBIC



Grande área do conhecimento: FÍSICA

Título do Projeto: REDES GRAPHYNE

Autores: LUCAS LOPES LAGE, ANTONIO BERNARDO FELIX e ANDREA LATGÉ

Departamento/Unidade/Laboratório: DEPARTAMENTO DE FÍSICA DA UFF

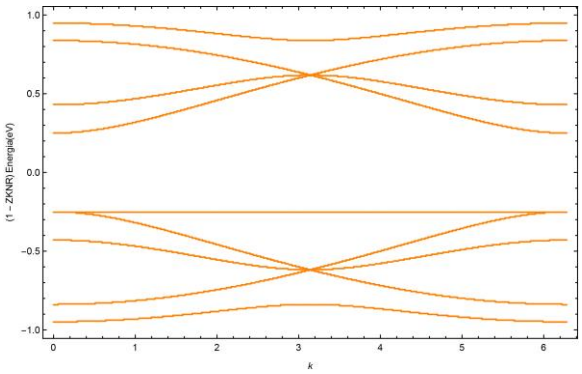
INTRODUÇÃO

Descoberto em 2004 pelos físicos, Konstantin Novoselov e André Geim, o Grafeno foi obtido a partir de uma técnica que que consistia na esfoliação de camadas do Grafite. Desta forma os físicos conseguiram isolar este material bidimensional de cerca de um átomo de espessura. Sua descoberta foi uma revolução na ciência dos materiais, e desde então, alótropos do carbono estão sendo estudados por diversos grupos, envolvendo áreas da ciência, como a física, química e biologia. As redes Graphyne são alótropos do carbono que inicialmente foram teorizadas em 1987. Muitas dessas redes podem ser descritas a partir de redes matemáticas chamadas Kagomé - honeycomb. As redes Kagomé levam este nome por conta de um objeto de uso prático da cultura japonesa; a cesta de bambu. Sua primeira aparição foi em um paper publicado por Itiro Syôzi em 1951.

A topologia tem grande importância nos resultados das propriedades eletrônicas destes sistemas. Bordas do tipo Zigzag e Armchair, no caso das nanofitas de carbono obtidas a partir do Grafeno, apresentam características opostas no que diz respeito à condução elétrica. A razão para se estudar este tipo de material, além do interesse teórico, é a aplicação tecnológica imediata na eletrônica, que está em uma fase de transição do micro para o nano, na qual o Grafeno, entre outros materiais, é o grande precursor. É possível obter algumas informações de um sistema nanoestruturado a partir da análise de sua estrutura de banda, bem como de sua densidade de estados (DOS). Podemos determinar se certo sistema é um bom condutor ou um isolante. Vale ressaltar, que estes sistemas estão no regime atômico da matéria, portanto, suas características são explicadas não mais a partir de teorias clássicas, e sim, por teorias quânticas. Para isso, usamos o método do *Tight Binding* (TB), juntamente com o formalismo das funções de Green, capaz de incluir os detalhes microscópicos desses sistemas. Desenvolvemos um método para descrever as redes com a finalidade de calcular numericamente os auto valores e autoestados do nosso sistema.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, apresentamos as densidades de estado e estruturas de bandas das nanofitas Kagomé de bordas



zigzag e armchair, respectivamente.
Figura 1: Relação de dispersão da rede 1-ZKNR

Este sistema, por apresentar um gap de 0.5 eV, reflete características de um material semicondutor. É interessante notar que na borda da banda de valência há um estado do tipo flat sem dispersão em energia, resultado de uma interferência destrutiva entre os elétrons do material[3]. Este resultado ainda é alvo de discussão na comunidade científica.

A densidade de estados da rede Kagomé zigzag com N=1 é mostrada na Figura 2. É interessante notar que a banda flat se reflete em um no limiar esquerdo do gap de energia da DOS correspondente.

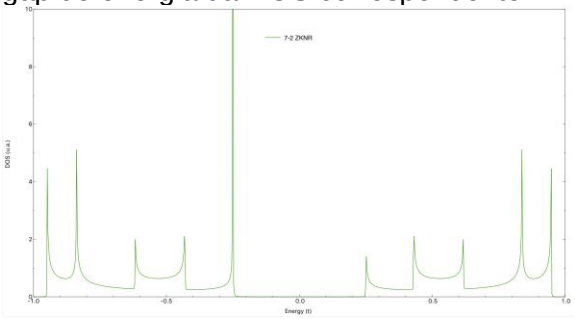


Figura 2: Densidade de estados da rede 1-ZKNR

A estrutura de bandas para uma nanofita Kagomé armchair (N=1) e sua densidade de estados são mostradas nas figuras 3 e 4, respectivamente.

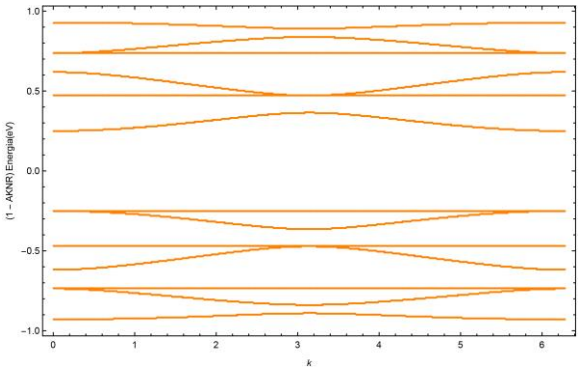


Figura 3: Relação de dispersão da rede 1-AKNR.

Observa-se que o mesmo tipo de estado flat também está presente na nanofita armchair. O gap centrado na origem, permanece com o valor de 0.5 eV por conta dos valores da energia dos sítios.

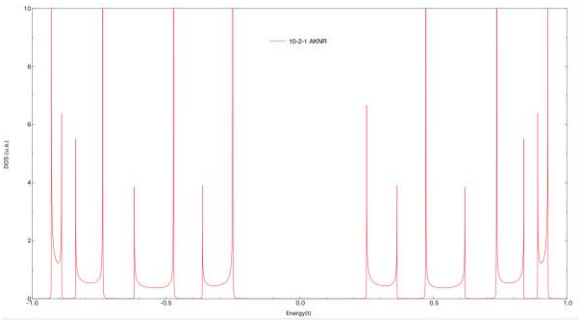


Figura 4: Densidade de estados da rede 1-ZKNR.

Vale ressaltar que quanto maiores e mais agudos os picos da DOS, mais estreitas são as bandas de energia. Quanto maior a largura de nossa fita, menos bandas discretas termos.

Outro resultado encontrado foi a possibilidade de gerar nanofitas de largura *N* generalizadas, podendo-se calcular para qualquer tipo de arranjo atômico. Como mostrado nas figuras abaixo, foi possível obter a relação de dispersão para *N*=20, nas redes Kagomé zigzag e armchair, respectivamente.

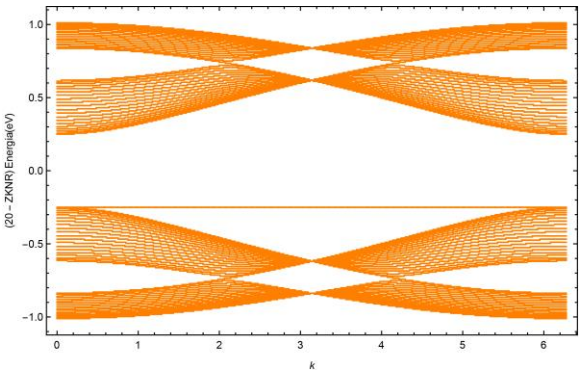


Figura 5: Relação de dispersão da rede 20-ZKNR

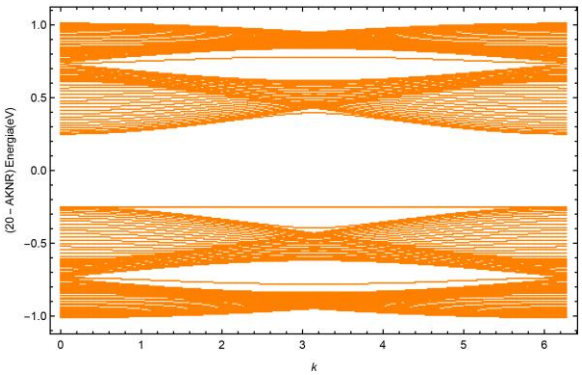


Figura 6: Relação de dispersão da rede 20-AKNR

CONCLUSÕES:

Apesar de assumir um projeto já em andamento, o método desenvolvido para a

obtenção das relações de dispersão energética, possibilitaram avaliar estes sistemas em grande escala, podendo-se averiguar como o Gap de energia varia conforme mudamos o tipo de átomo na rede, o parâmetro de hopping em cada situação e a largura das nanofitas investigadas. E juntamente com a densidade de estados das nanofitas do tipo Kagomé, é possível determinar os estados em cada faixa de energia e evidenciar, níveis ocupados ou não a partir da definição do nível de Fermi dos sistemas.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a minha orientadora pela oportunidade de convivência em um grupo de pesquisa do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense e poder me aprofundar no estudo da matéria condensada, que é uma área muito interessante e desafiadora. Gostaria também de agradecer a minha namorada e família pelo apoio nas minhas decisões e vida acadêmica. Agradeço ainda ao CNPq pelo apoio financeiro do projeto.

REFERÊNCIAS:

1. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, UK, 2004).
2. David L. Sidebottom - Fundamentals of Condensed Matter and Crystalline Physics.
3. Zheng Liu, Feng Liu, Yong-Shi Wu - *Exotic electronic states in the world of flat bands: from theory to material.*

Ciências Exatas e da Terra

SÍNTESE DE NOVAS 1-H-TETRAZOLIL-QUINOLONOCARBOXAMIDAS COM POTENCIAL ATIVIDADE ANTITUMORAL

Stela dos S. B. de Souza, Pedro Netto Batalha, Maria Cecília B. V. de Souza, Fernanda da C. S. Boechat

Departamento de Química Orgânica / Instituto de Química / Laboratório de Nucleosídeos, Heterociclos e Carboidratos - LNHC

INTRODUÇÃO:

As oxoquinolinas são uma classe de compostos que possuem uma importante atividade biológica. Estes heterociclos são conhecidos pela sua ação farmacológica em infecções bacterianas por inibir a enzima topoisomerase IV, homológa à humana do tipo II.[1]

A atividade anticâncer de oxoquinolinas se dá pela inibição da topoisomerase humana(tipo II) e que vem sendo amplamente discutida na literatura.[1]

Tetrazóis são considerados estratégicos no ponto de vista da química medicinal por aumentar a estabilidade metabólica e até mesmo potencializar a atividade farmacológica.[2]

Neste trabalho, preteden-se sintetizar uma série congênere de tetrazoliloxoquinolinas (2) contendo a função carboxamida em C-6, via modificação molecular da quinolonocarboxamida 3, que já possui atividade antitumoral descrita na literatura.[1]

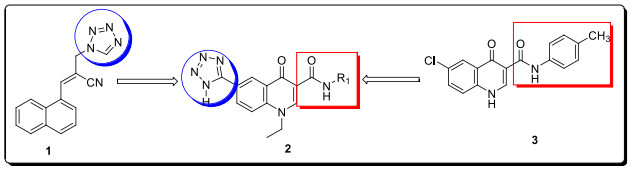
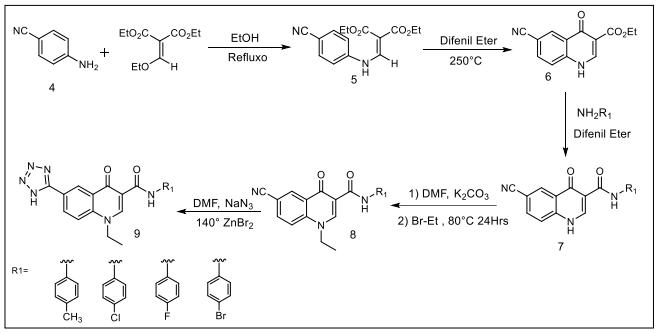


Figura1: Modificação molecular para a obtenção do derivado 2.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

As 4-(1H)-cianoquinolonas **6** foram obtidas por meio da metodologia de Gould-Jacobs amplamente empregada pelo nosso grupo de pesquisas, que se dá pela ciclização térmica dos anilinoacrilatos **5,** obtida pela condensação da ciano anilina (**4**) com etoximetilenomalonato de etila.

As quinolonas **6** foram submetidasa reação de substituição nucleofílica à carbonila do éster, utilizando diferentes aminas como nucleófilos, em difenil éter como solvente a 210°C, para a obtenção das quinolonocarboxamidas **7**.**(esquema 1)**



Esquema 1: síntese das tetrazolil-carboxamidas alquiladas

As quinolonocarboxamidas **7** foram submetidas a reação de alquilação com brometo de etila em meio básico em DMF e posteriormente estes derivados **8** foram convertidos a tetrazóis do tipo **9** via reação de ciloadição com azida de sódio em DMF catalisado por $ZnBr_2$.

CONCLUSÕES:

A metodologia utilizada para a obtenção das quinolonocarboxamidas **7** se mostrou bastante eficiente. Após a alquilação uma série de tetrazóis vem sendo obtida em bons rendimentos. Todos os produtos finais e intermediários foram devidamente caracterizados por espectroscopia na região do IV e por RMN de ^1H. Uma vez obtidos, estes

derivados serão testados frente a linhagens de células tumorais.

Agradecimentos:

CNPq, CNPq-PIBIC, CAPES, FAPERJ e Programa de PG em Química da UFF.

---

1. Forezi, L.S.M.; Tolentino, N.M.C.; Souza.A.M.T.; Castro, H.C.; Montenegro, R.C.; Dantas, R.F.; Oliveira, M.E.I.M.; Jr, F.P.S.; Barreto, L.H.; Burnano, R.M.R.; Vieira, B.A.; Olivera, R.; Ferreira, V.F.; Cunha, A.C.; Boeacht, F.C.S.; Souza, M.B.V.; Molecules.;2014; 19, 6651-6670.

2. Ostrovskii, V.A.; Trifonov, R.E.; Popova, E.A; Russian Chemical Bulletin, International Edition; 2012; 4, 768-780.

Ciências Exatas e da Terra

Alguns métodos descritivos e inferenciais usados nas Ciências da Saúde

Isabela Vasconcellos Viana e Cecília de Souza Fernandez

Departamento de Análise/Instituto de Matemática e Estatística

INTRODUÇÃO:

Historicamente, o crescimento e o desenvolvimento da estatística podem ser ligados a três fenômenos isolados: a necessidade de um governo coletar dados de seus habitantes, o desenvolvimento da matemática e a evolução da computação.

Dividida em estatística descritiva e estatística inferencial, a estatística é atualmente aplicada em diversos setores da sociedade moderna. Estamos interessados na aplicação da estatística nas áreas da saúde, em particular na Medicina, onde resultados de pesquisa estatística influenciam a pesquisa clínica, uma vez que a pesquisa estatística tem impacto relevante na avaliação da aplicação de procedimentos e uso de medicamentos nos pacientes.

A noção de probabilidade é a noção matemática mais importante para a pesquisa clínica. De fato, a ciência clínica depende de aferições quantitativas. Impressões, intuições e crenças também são importantes na Medicina, mas apenas quando se somam a uma base sólida de informações numéricas. Esta base permite uma melhor confirmação, uma comunicação mais precisa entre médicos e entre médicos e pacientes, bem como uma estimativa de erro. Os desfechos clínicos, como a ocorrência de doença, morte, sintomas ou deficiência funcional, podem ser contados e expressos como números. Na maioria das situações clínicas, o diagnóstico, o prognóstico e os resultados do tratamento são incertos para um paciente individual. Uma pessoa irá experimentar um desfecho clínico ou não: a predição é raramente exata. Portanto, a predição precisa ser expressa como uma probabilidade.

Nesse projeto de pesquisa, estudamos o conceito de probabilidade e algumas de suas propriedades. Técnicas descritivas e inferenciais também foram estudadas. Entre elas, estudamos a organização de dados em tabelas e gráficos, índices quantitativos de medida de centro e de dispersão de dados, testes paramétricos e testes não paramétricos. Os testes paramétricos estudados foram o teste t' Student e o teste ANOVA. E os testes não paramétricos estudados foram o teste do qui-quadrado, o teste de Mann-Whitney e o teste de Kruskall- Wallis.

Para aplicar a teoria matemática estudada em um assunto da área médica, escolhemos estudar alguns aspectos da síndrome mielodisplásica (SMD), que é um tipo de câncer em células do sangue. Essa doença é caracterizada por hematopoese ineficaz, apoptose intramedular aumentada, displasias na medula óssea e citopenias no sangue periférico. A história natural da SMD é altamente variável, podendo apresentar formas brandas com sobrevivência alta ou formas mais agressivas que podem evoluir rapidamente para leucemia mielóide aguda (LMA). Existem várias questões em relação à patogênese da SMD que necessitam ser investigadas em adultos e principalmente nas crianças. Assim, é muito importante estudar essa doença.

Terminamos observando que todas as técnicas descritivas e inferenciais estudadas nesse projeto podem ser utilizadas em diversas áreas das Ciências da Saúde, como Biomedicina, Farmácia, Psicologia, dentre outras. De fato, cada vez mais profissionais das áreas da Saúde devem incorporar competências em delineamento, aferição e análises estatísticas em seus trabalhos de pesquisa.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O nosso estudo envolveu a análise de 105 pacientes com SMD hipocelular, sendo 39

pacientes pediátricos (idade inferior a 18 anos) e 66 pacientes adultos. As principais anormalidades cromossômicas encontradas foram del(5q)/−5, del(6q)/+6, del(7q)/−7, del(11q), and del(17p). Três perguntas foram feitas nesse estudo:

1. Pacientes pediátricos têm uma maior frequência de cariótipos anormais do que pacientes adultos?
2. Qual o percentual de pacientes que evoluíram para LMA?
3. A presença de cariótipos anormais está associada com a evolução da doença?

Para respondermos as perguntas 1 e 3, realizamos o teste do qui-quadrado. Foram considerados significativos, os resultados com valor de $p < 0,05$. Uma análise descritiva dos dados também é apresentada.

CONCLUSÕES:

Nosso estudo mostra que pacientes pediátricos têm uma maior frequência de cariótipos anormais quando comparados com pacientes adultos ($p<0,05$). Dos 39 pacientes pediátricos, 27 (69%) tiveram cariótipos anormais e dos 66 pacientes adultos, 31 (47%) tiveram cariótipos anormais. Dos 105 pacientes, 18% apresentaram evolução da doença. As anormalidades cromossômicas presentes no diagnóstico de pacientes que evoluíram a doença incluem del(6q), del(7q), i(7q), t(7;9), i(9q), and del(11q) e cariótipos complexos. Embora a frequênica da evolução da SMD hipocelular para a LMA seja baixa, nossos resultados sugerem que algumas alterações cromossômicas podem estar participando desse processo. Aplicando a classificação IPSS (International Prognostic Scoring System), que se baseia na alteração citogenética, citopenias periféricas e porcentagem de blastos na medula óssea, consideramos dois grupos de pacientes: grupo 1 (intermediário 1) e grupo 2 (intermediário 2 e alto risco). Com essa categorização de nossos pacientes, observamos que o grupo 2 tem uma maior frequência de cariótipos anormais ($p< 0,0001$, Tabela 1) e tem uma maior associação com a evolução da doença ($p < 0,0001$, Tabela 2).

Tabela 1: IPSS X Cariótipos anormais

IPSS	Número de pacientes/ Percentual	Cariótipos Anormais	Valor de p
Baixo	0/0%	-	Menor que **0,0001**
Int 1	78/74,3%	31 (40%)	
Int 2	17/16,2%	17 (100%)	
Alto	10/9,5%	10 (100%)	

Tabela 2: IPSS X Evolução da doença (SMD-LMA)

IPSS	Número de pacientes/ Percentual	Evolução da doença/ Percentual	Valor de p
Baixo	0/0%	-	Menor que **0,0001**
Int 1	78/74,3%	0/0%	
Int 2	17/16,2%	9/53%	
Alto	10/9,5%	10 /100%	

AGRADECIMENTOS:
Agradecemos à Dra. Teresa de Souza Fernandez Seixas, Pesquisadora Titular do Instituto Nacional de Câncer, por fornecer os dados necessários para o desenvolvimento desse projeto. Também agradecemos à PROPPI-UFF pela concessão da bolsa PIBIC, financiando assim esse trabalho.

BIBLIOGRAFIA:

1. Lorand, Metze. *Síndromes Mielodisplásicas. Conceito e Classificação. Diagnóstico. Evolução e Complicações. Hematologia: Fundamentos e Práticas.* Editora Atheneu. Zago MA, 2005; 519-536.

2. Vassallo, José; Magalhães, Silvia M.M.: *Myelodysplastic syndromes and diseases with myelodysplastic and myeloproliferative features.* Rev. Bras. Hematol. Hemoter. 2009;31(4):267-272.

3. Siegal, Sidney; Castellan Jr., Norman J. ; tradução Sara Ianda Correa Carmona: *Estatística Não-Paramétrica para Ciências do Comportamento.* 2ª edição. Artmed. 2006.

4. Zar, Jerrold H.: *Biostatistical Analysis*. Fifth Edition. Prentice Hall. 2010.

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Título do Projeto Monitoramento de superfícies em movimento com padrões de speckles produzidos por vórtices ópticos via Expoente de Hurst.

Autores Daniel Dornelas / José Augusto Oliveira Huguenin

Departamento de Física / ICEx/ Laboratório de Óptica

INTRODUÇÃO:

O processo de desenvolvimento de novos materiais para produtos, em muitos casos, precisa passar pelo estudo de propriedades superficiais para se obter um certo controle de qualidade.

Para o estudo das superfícies, o que poderíamos fazer de mais completo seria obter uma imagem detalhada da mesma e estudarmos seu relevo. Contudo, para superfícies com certo grau de polimento tais imagens deveriam ser demasiadamente ampliadas, o que implicaria em uma pequena área de cobertura e um processo custoso.

Existem algumas técnicas mecânicas como os perfilômetros, cuja ideia central consiste em levantar o relevo de uma superfície com uma agulha de diamante percorrendo uma linha reta da superfície. Este método é eficiente, mas além de só permitir medidas lineares, põe em risco a integridade da superfície estudada. Para corrigir estes problemas algumas técnicas ópticas têm sido introduzidas com grande sucesso.

No laboratório de Óptica do ICEx, em Volta Redonda, foram desenvolvemos diferentes metodologias alternativas para a avaliação da rugosidade de superfícies metálicas a partir do processamento de imagens digitais do padrão de speckle gerado pelas superfícies metálicas, tais como o cálculo do expoente de Hurst (H) para imagens digitais.

O grupo de óptica do ICEx é pioneiro no uso do cálculo do exponente de Hurst em padrões de speckle para cálculo de rugosidade. Os modos transversos de um feixe de laser apresentam diferentes distribuições de intensidade e estruturas de fase complexas e são importantes aliados na extração de informação do perfil topográfico da superfície metálica.

Neste trabalho utilizamos o método com o expoente de Hurst, porém, agora usaremos superfícies metálicas em movimento. Com o fim de comparação de sensibilidade faremos o experimento com o feixe de laser de modo Gaussiano incidindo sobre a superfície metálica, e repetiremos para o feixe com o modo de Laguerre-Gauss, que são modos transversos de um feixe de laser bastante estudados, gerado por meio do modulador espacial de fase.

METODOLOGIA:

Usaremos o cálculo do expoente de Hurst para uma série temporal, que se dá a partir da análise dos dados da série. Por exemplo, seja uma série de medidas de uma grandeza qualquer, xi, de N termos. Podemos calcular a média <xi> e criar uma nova série que é o desvio de cada medida da média.

$$Xi = xi - \langle xi \rangle, \qquad (1)$$

Podemos agora calcular a grandeza

$$R = MAX[Xi] - MIN[Xi], \qquad (2)$$

conhecido como variação ou “range”. Se tomarmos o desvio padrão S da série de N termos, teremos a seguinte relação

$$R/S = N^H, \quad (3)$$

onde H é o expoente de Hurst. Calculando R, S para a série de N termos, podemos obter H. Este expoente carrega informações sobre a série, como a aleatoriedade, por exemplo. Para séries com distribuição aleatórias H=0,5. Se a série é persistente H > 0,5. Bem como séries anti-persistentes possuem H < 0,5.

Um laser emite um feixe no modo transverso fundamental (Gaussiano) incidindo em um modulador espacial de fase (SLM) de forma a gerar o vórtice óptico (Modo Laguerre-

Gauss de primeira e segunda ordem). O modo gerado ilumina uma amostra metálica em movimento com o feixe do laser incidindo de um ângulo de 45º com a barra, cuja superfície foi cuidadosamente preparada para gerar o padrão de speckle. A dinâmica dos salpicos de luz produzida pelo movimento da peça é filmada em uma câmera CCD monocromática com taxa de aquisição de 30 quadros por segundo, que é posicionada na direção normal à amostra.

A partir dos vídeos obtidos da variação do padrão de speckle causada pelo movimento da amostra, é calculado o expoente de Hust para cada frame dos vídeos, de forma que ao saber a velocidade com que a peça se move podemos associar um expoente H para cada posição da peça.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O esquema do experimento a ser realizado é mostrado na Figura 1 abaixo.

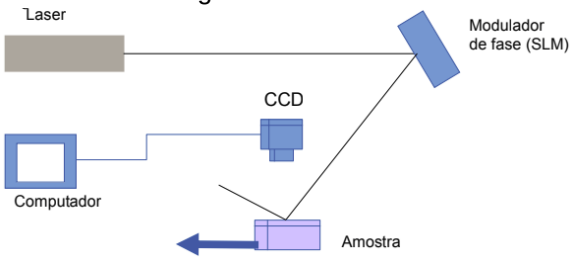


Figura 1: Esquema experimental

Um laser emite um feixe no modo transverso fundamental (Gaussiano) incidindo em um modulador espacial de fase (SLM) de forma a gerar modos transversos (Laguerre-Gauss). O modo gerado ilumina uma amostra metálica cuja superfície foi cuidadosamente preparada para gerar o padrão de speckle que é registrado em pela câmera CCD ao logo do tempo em que a peça se move.

Em seguida, o cálculo de expoente H para cada frame do filme gravado é feito numericamente em um computador. Então foram confeccionados gráficos a partir dos expoentes obtidos de cada frame relacionando-o com sua respectiva posição na amostra.

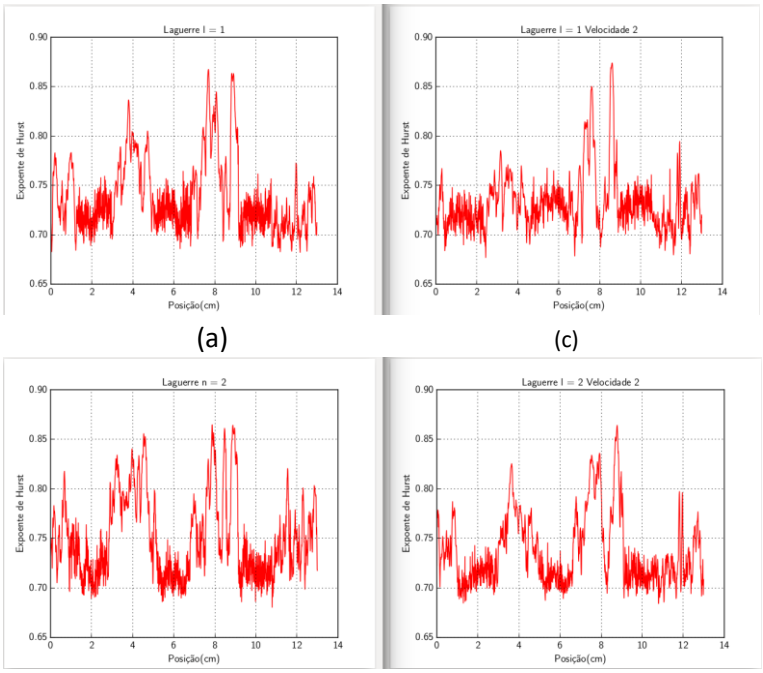
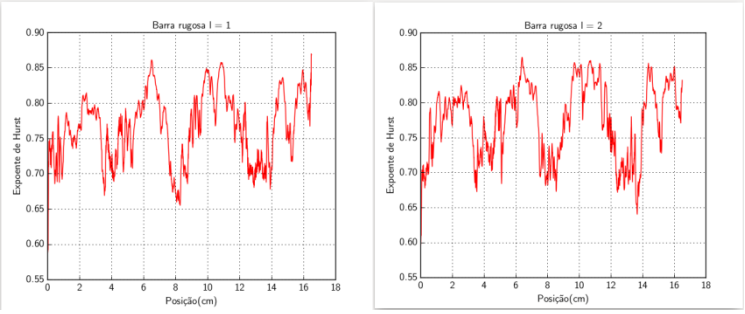


Figura 2: 13 cm de barra com modo Laguerre-Gauss de primeira e segunda ordem e velocidades diferentes.

Para o modo Laguerre-Gauss de primeira e segunda ordem, figura 2, podemos observar um comportamento parecido para o experimento, feito anteriormente, com o modo Gaussiano. Porém, com uma diferença na média do expoente H entre a área mais rugosa da posição entre 3-5 cm. Temos que essa média é maior para o modo Laguerre-Gauss, podendo ser um indicativo de que esse modo aumenta a sensibilidade da quantificação de rugosidade por meio do cálculo do expoente de Hurst também para amostras em movimento. Vale observar que o custo da perda de informação ao filmar a barra a uma velocidade maior com Laguerre-Gauss é maior, uma vez que temos uma diferença considerável entre os picos das figuras 2 (a) e (b) para as com velocidade maior (figuras 2 (c) e (d)) mostrando uma perda de informação devido o aumento da velocidade de deslocamento da barra.



(a) (b)

Figura 3: 16,5 cm de barra modo Laguerre-Gauss de primeira e segunda ordem.

Já para o experimento feito com um pedaço maior da barra, figura 3, não conseguimos ver uma diferença tão clara entre as partes mais lisas e as mais rugosas, assim como para o modo Gaussiano, já testado previamente com um pedaço maior da barra. Embora em alguns pontos podemos observar certos picos e vales nos valores do expoente H para Laguerre-Gauss onde para o Gaussiano não foi possível observar, o que pode mais uma vez ser um indicativo de uma sensibilidade maior da técnica para esse modo em comparação ao Gaussiano.

Essa falta de contraste entre as partes mais rugosas e mais lisas da amostra pode ter sido causada por alguma diferença na montagem entre os dois testes (o com a barra menor e a barra maior), o que podemos verificar ao fazer os testes para uma parte maior da barra amostral novamente.

CONCLUSÕES:

Assim, analisamos os resultados obtidos por meio da geração de speckles usando o SML para gerar um feixe de laser no modo de Laguerre-Gauss em uma amostra em movimento por meio do cálculo do expoente de Hurst. Dessa analise concluímos que, assim como já observado em outros trabalhos para amostras estáticas, o modo de Laguerre-Gauss aparentemente aumenta a sensibilidade do método. O que nos incentiva a continuar a pesquisa para minimizar os possíveis erros nos testes e assim melhorar a precisão da técnica, o que futuramente pode vir a render um artigo.

Agradecimentos:

Agradeço a UFF e ao CNPq por terem me proporcionado esta oportunidade de estudo e aprendizado através do PIBIC

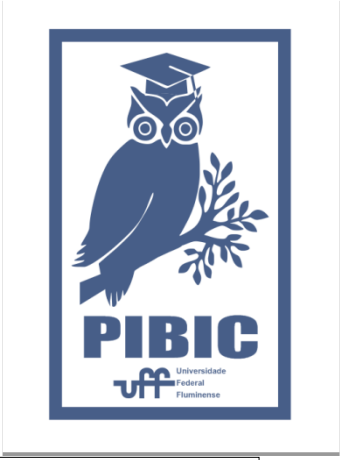


Figure4: Logo PIBIC

Ciências Exatas e da terra

Planejamento e síntese de novos compostos triazólicos contendo grupamentos antioxidantes

Ferreira, M.O., Pimentel, L.C.F., Campos, V.R., Cunha, A.C.

Departamento de Química Orgânica / Campus Valonguinho / Laboratório de Compostos Bioativos (LaCBio)

INTRODUÇÃO:

A maior parte dos agentes antitumorais usados em clínica tem, em alguma instância, sua origem relacionada a uma fonte natural, como plantas, organismos marinhos e microorganismos[1,2].

A busca de novos alvos terapêuticos é de extrema relevância, tendo em vista que vários tumores não dispõem de tratamentos adequados.

O resveratrol, uma fitoalexina produzida por vários vegetais, é um agente quimioterapêutico e quimiopreventivo que pode atuar no processo da carcinogênese por diferentes mecanismos, como, por exemplo, através da supressão da progressão do tumor. [3]

Com o objetivo de obter compostos bioativos baseados na estrutura do resveratrol foram sintetizados quatro derivados, os quais identificados como LaCBio01, LaCBio02, LaCBio03 e LaCBio04, com vistas à avaliação de suas atividades frente a várias linhagens de células tumorais humanas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Azidos aromáticos foram submetidos à reação de cicloadição 1,3-dipolar com substâncias contendo ligação dupla transformando-se em derivados triazólicos com bons rendimentos. A reação de Horner-Wadsworth-Emmons entre fosfonatos triazólicos e aldeídos aromáticos apropriadamente funcionalizados permitiu que os compostos LaCBio01, LaCBio02, LaCBio03 e LaCBio04 fossem preparados com bons rendimentos. Essas substâncias tiveram as suas estruturas confirmadas através das técnicas espectroscópicas, tais como IV, RMN de ^{1}H e ^{13}C.

CONCLUSÃO:

O método clássico de cicloadição 1,3-dipolar para obtenção dos derivados triazólicos foi realizado com sucesso, obtendo-se os produtos desejados com bons rendimentos.

Por fim, a reação de Horner-Wadsworth-Emmons entre organo-fosforados triazólicos e diferentes aldeídos adequadamente substituídos levou à obtenção dos produtos alvo, LaCBio01, LaCBio02, LaCBio03 e LaCBio04, com bons rendimentos. Essas substâncias foram caracterizadas estruturalmente através das técnicas de IV e Ressonância Nuclear Magnética de ^{1}H e ^{13}C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao programa PIBIC/UFF, ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFF, a CAPES e o CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] Silva, W. A.; Silva, L. C. R. P.; Campos, V. R.; Souza, M. C. B. V.; Ferreira, V. F.; SANTOS, A. C. P. B.; Sathler, P. C.; Almeida, G. S.; Dias, F. R. F ; Cabral, L. M.; Azeredo, R. B. V.; Cunha, A. C., *Future Med.Chem.,* 527, 2018.

[2] Campos, V.R.; Cunha, A.C.; Silva, W. A.; Ferreira, V.F.; Santos, C.F; Fernandes, P. D.; Moreira, V. N.; Da Rocha, D.R.; Dias, F.R. F.; Montenegro, R. C.; De Souza, M. C. B. V.; Boechat, F.C. S.; Franco, Caroline, F. J.; Resende, J. A. L. C, *RSC Adv*., 5, 96222, 2015.

[3] Athar, M., et. al. *Toxicol. Appl. Pharmacol*., 224, 274, 2007

Grande área do conhecimento

Título do Projeto: Síntese e Avaliação Antibiótica de Novos N,O e N,S-Acetais Derivados da Juglona

Autores: David Rodrigues da Rocha, Paulo Anastácio Furtado Pacheco, Thaís de Menezes Ribeiro

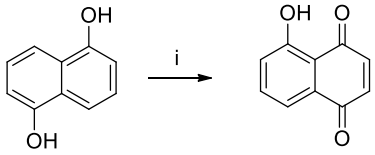
Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Química Orgânica/ Instituto de Química/ Laboratório 413

INTRODUÇÃO:

A crescente resistência bacteriana a antibióticos tem tornado urgente a necessidade de desenvolvimento de novas substâncias com atividade antibiótica. Dentre as classes de moléculas investigadas para este fim, as naftoquinonas tem ganhado destaque pela sua versatilidade sintética. Recentemente, um estudo de nosso grupo demonstrou atividade antibacteriana para uma série de 1,4-naftoquinonas, contendo os grupos N,S- e N,O-acetal em sua estrutura. Assim, o objetivo do presente trabalho consiste na síntese de novos derivados N,S- e N,O-acetais de 1,4-naftoquinonas substituídas com uma hidroxila em seu anel aromático, visando a avaliação de atividade antibiótica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A rota sintética para obtenção dos derivados N,S- e N,O-acetais inicia-se pela da síntese da 5-hidroxi-1,4-naftoquinona (**2**) ou juglona, através da oxidação do 1,5-naftalenodiol (**1**) com HIO_4 sobre irradiação com ultrassom. O produto é obtido em rendimento de 80%, após purificação em coluna cromatográfica.

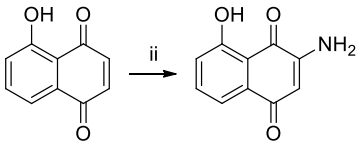


(1) (2)

i) HIO_4;THF/H_2O; US

Figura 1. Síntese da Juglona

A etapa seguinte consiste na síntese da aminojuglona (**3**), através do tratamento de (**2**) com azida de sódio em solução metanólica ácida e aquecimento. Após 22 horas, o produto foi obtido em rendimento de 60% após purificação por coluna cromatográfica.

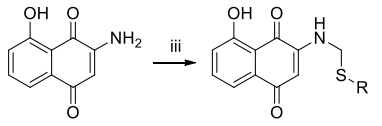


(2) (3)

ii) NaN_3, MeOH, t.a.

Figura 2. Síntese da aminojuglona

Por fim, os produtos finais foram sintetizados através do tratamento de (**3**) com paraformaldeído na presença de diferentes tióis comerciais sobre irradiação com micro-ondas a 150°C, gerando 11 novos derivados do tipo (**4**), com rendimentos variando de 45-70% após purificação por coluna cromatográfica.



(3) (4)

ii) RSH, HCOH, $CHCl_3$, 150°C

4-a, R= 4-toluil, 58%
4-b, R= propil, 70%
4-c, R= 4-Metoxifenil, 60%
4-d, R= 4-Fluorfenil, 58%
4-e, R= 4-Clorofenil, 61%
4-f, R= 3-Metilfenil, 54%
4-g, R= 4-(Metilssulfanil)fenil, 57%
4-h, R= 2-Furanometil, 70%
4-i, R= 2-Metilfenil, 52%
4-j, R= 2-Naftil, 45%
4-l, R= Hexil, 62%

Figura 3. Síntese dos N,S-acetais

CONCLUSÕES:

Até o presente momento, utilizando a metodologia aqui apresentada, foram sintetizados 11 novos derivados do tipo N,S-acetais a partir da juglona (**2**) com rendimentos variando de bons a moderados e, que serão enviados para avaliação da atividade antibiótica frente a linhagens de bactérias hospitalares.

Além disso, pretende-se realizar também a síntese de derivados do tipo N,O-acetais.

Agradecimentos:

CNPQ
FAPERJ
PROPPI UFF

Figure 1: Logo PIBIC

Ciências Exatas e da Terra

Suscetibilidade *in vitro* do *Sporothrix brasiliensis* frente à naftoquinonas

Letícia L. Noronha, Patricia G. Ferreira, Luana P. Borba-Santos, Sônia Rozental, Débora O. Futuro, Vitor F. Ferreira, Fernando C. da Silva

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Laboratório de Síntese de Moléculas Biologicamente Ativas

INTRODUÇÃO:

A esporotricose é uma doença infecciosa subcutânea de evolução subaguda a crônica. No Brasil, esta patologia é a mais frequente das micoses e ocorre comumente no Estado do Rio de Janeiro. A doença vem se tornando um caso de saúde pública em razão do aumento significativo de casos em seres humanos associadas à transmissão por felinos, cuja espécie predominante é o *Sporothrix brasiliensis.* Apesar de ser uma doença com uma incidência crescente em todo o mundo, existem poucas opções terapêuticas disponíveis, sendo o itraconazol considerado o fármaco de escolha. Logo, se faz necessária a investigação por novas moléculas bioativas como opção terapêutica.

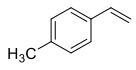
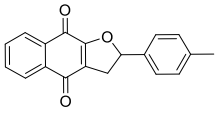
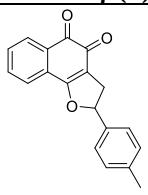
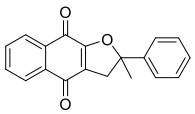
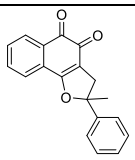
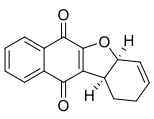
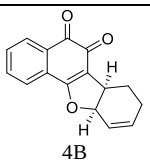
Os derivados α e β di-idro-furanonaftoquinonas foram sintetizados e submetidos à avaliação da ação antifúngica para o *Sporothrix brasiliensis.* Os derivados naftoquinônicos foram obtidos por oxidação e ciclização radicalar de olefinas em presença de nitrato de cério (IV) e amônio (CAN) empregando tetraidrofurano (THF) como solvente a temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A seguir, a Tabela 1 apresenta os dienos utilizados, seus respectivos produtos e os rendimentos das reações variam de bons a excelentes (rendimento: 12,5 - 80 %). As α e β di-idro-furanonaftoquinonas tiveram suas estruturas determinadas utilizando-se a técnica de RMN de ^{1}H.

Entre os compostos testados para *S. brasiliensis*, os derivados 2B, 3B, 4A, 4B e 7B apresentaram MICs variando de 2-8 µg/mL e MFCs de valores entre 30-60 µg/mL, que podem ser considerados promissores quando comparados à referência padrão (Tabela 2). Além disso, também demonstramos que nenhum composto apresentou atividade hemolítica. Este resultado é favorável, uma vez que este teste é um parâmetro de toxicidade e um resultado positivo poderia impossibilitar o uso terapêutico dessas substâncias. O experimento foi realizado em concentrações capazes de promover a lise de 50% das hemácias humanas (AH50). Neste experimento, foi utilizado o itraconazol e anfotericina B como substâncias de referência. Também foi observado alta seletividade para os isolados estudados em relação às naftoquinonas, o que determina o quanto esses compostos são ativos sem causar danos à viabilidade celular.

Tabela 1: Obtenção dos derivados α e β di-idro-furanonaftoquinonas.

Olefina	Derivado α (A)	Derivado β (B)
 2	 2A	 2B
3	 3A	 3B
4	 4A	 4B

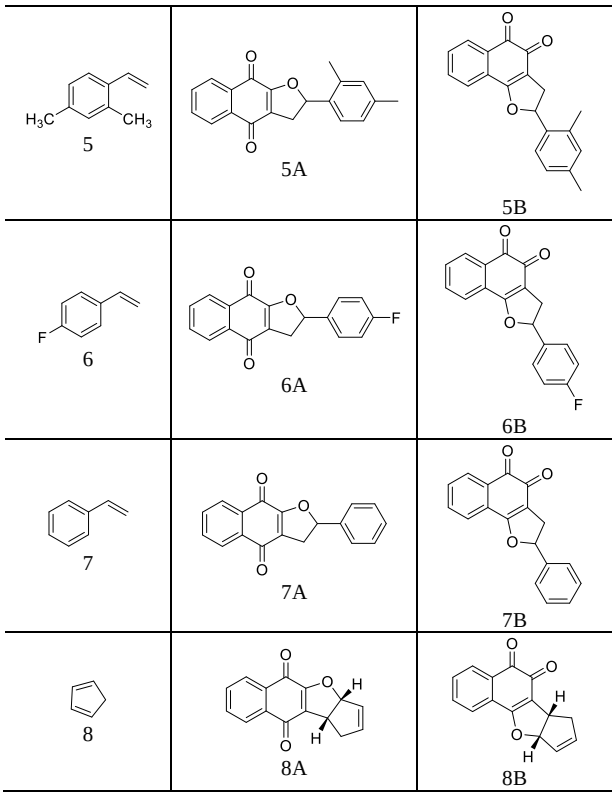


Tabela 2: Resultado da CIM e CFM dos compostos para *S. brasiliensis.*

Naftoquinonas	CI50	CI70 (µM)	CFM
2A	8	15	>500
2B	4	8	60-250
3A	>500	>500	>500
3B	2	4	125-250
4A	-	30	125
4B	8	15	60-125
5A (*)	15	>500	>500
5B (*)	125	>500	>500
6A	30	60	125
6B	30	60	125-250
7A (*)	8	15	>500
7B	4	8	30-125
8A	15	30	250-500
8B	60	125	250-500
Itraconazol	0,08	0,2	22,7

Foi possível observar nos gráficos de crescimento do inóculo, que a presença dos compostos diminui o crescimento do fungo conforme o aumento de suas concentrações.

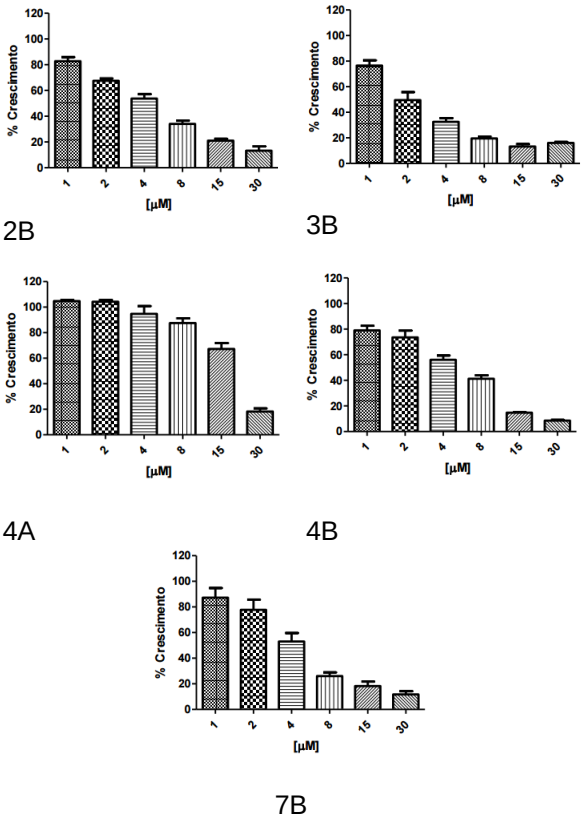


Figura 1: Comportamento do *S. brasiliensis* em relação ao crescimento (%) frente as diversas concentrações.

CONCLUSÕES:

Todos os compostos foram devidamente caracterizados por técnicas espectroscópicas. Bioensaios *in vitro* efetuados com esta série permitiram identificar alguns compostos promissores em sua maioria derivado β.

AGRADECIMENTOS:

CNPq, Capes e Laboratório de Biologia Celular de Fungo (UFRJ).

Ciências Exatas e da Terra

Modelagem Molecular de compostos ativos frente ao HSV-1

Letícia Ferreira Lima Machado e Julliane Yoneda

Departamento de Química/ ICEx/ Laboratório de Modelagem Molecular

INTRODUÇÃO:

O Herpes Simples tipo 1 (HSV-1), definido como orolabial por ocasionar lesões em forma de bolhas ao redor dos lábios ou na cavidade interna da boca é transmitido por via de contato oral. É considerado um dos patógenos mais frequentes adquiridos pelos seres humanos. Em todo o mundo, cerca de 50-90% dos indivíduos são soropositivos para este vírus. Como via de transmissão é importante ressaltar que o vírus não precisa estar ativo para que ocorra a contaminação[1].

O herpes é uma doença que não apresenta cura. Como forma de tratamento são utilizados análogos de nucleosídeos tais como: aciclovir, penciclovir, valaciclovir, ganciclovir, entre outros, cujo amplo uso leva ao surgimento de cepas resistentes por mutações nos genes[2].

Com o auxílio da Modelagem Molecular, foram estudas duas séries de compostos heterocíclicos (**1a-k** e **2a-c**, Figura 1) que apresentaram atividade frente ao HSV-1 (Tabela 1)[3]. Os quatorze compostos analisados foram submetidos a um estudo de Relação Estrutura-Atividade (SAR), que se baseia em tentar modificar a atividade biológica de um composto bioativo ao se modificar sua estrutura. Para o estudo, foram utilizados os programas *Spartan'10* (*Wavefunction, Inc.*), *OSIRIS Property Explorer* e *Gaussian 09W*[4].

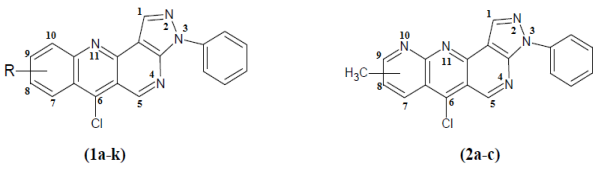


Figura 1: Estrutura geral dos derivados heterocíclicos estudados, onde R são os substituintes da Tabela 1[3].

Tabela 1: Atividade anti-HSV-1 dos derivados 3H-benzo[3,4-h]-1,6-naftiridinas (**1a-k**) e 3H-pirido[2,3-b]pirazolo[3,4-h]-[1,6]-naftridinas (**2a-c**)[3].

Composto	R	% de inibição frente ao HSV-1
1a	H	20,6
1b	9-OCH_3	50,0
1c	9-CH_3	68,0
1d	9-Cl	80,0
1e	8-Cl	60,0
1f	9-NO_2	80,0
1g	8-NO_2	87,0
1h	9-F	91,0
1i	8-F	65,0
1j	9-Br	30,0
1k	8-Br	30,0
2a	7-CH_3	11,0
2b	8-CH_3	ND
2c	9-CH_3	65,0

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

No programa *Spartan'10*, foi feita uma análise conformacional com o método MMFF para cada composto estudado, e para o confôrmero de menor energia encontrado foram calculadas com o método Hartree-Fock 6-311G*, propriedades físico-químicas como momento de dipolo, log P, energia dos orbitais HOMO e LUMO com seus respectivos mapas de densidade, área de superfície polar e mapas de potenciais eletrostáticos.

As informações obtidas com o cálculo destas propriedades não indicaram nenhuma tendência que pudesse estar relacionada com as mudanças nas atividades dos compostos. No entanto, foi possível observar nos mapas de potencial eletrostático que as moléculas menos ativas apresentaram uma continuidade da coloração azul (baixa densidade eletrônica) na parte lateral esquerda dos dois anéis aromáticos próxima ao substituinte. Em contrapartida, os mais ativos não apresentaram esta continuidade da coloração azul (Figura 2). Portanto, esta característica provocada pelos substituintes F e NO_2 deve estar relacionada a alta porcentagem

de inibição das moléculas **1g** e **1h** frente ao vírus HSV-1.

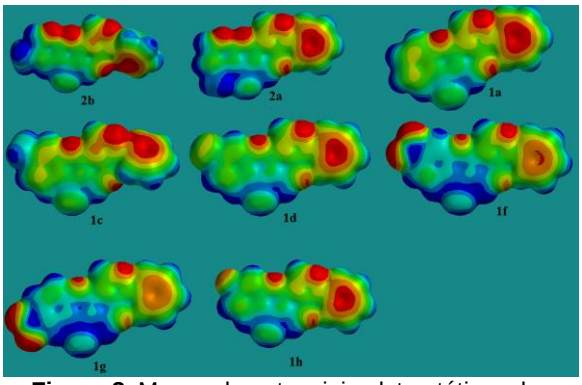


Figura 2: Mapas de potenciais eletrostáticos dos derivados 3H-benzo[b]pirazolo[3,4-h]-1,6-naftiridinas e 3H-pirido[2,3-b]pirazolo[3,4-h]-[1,6]-naftiridinas com atividade anti-HSV-1.

Partindo desta observação, foram analisadas propostas de modificação estrutural com auxílio do programa *OSIRIS® Property Explorer*. Foram utilizados como substituintes isósteros do flúor, para que se pudesse obter bons e até melhores valores nos parâmetros de *druglikeness* (semelhança com fármacos) e *drugscore* (índice de aproximação para se tornar um potencial candidato a fármaco), quando comparados aos compostos mais ativos (**1f ,1g e 1h**). Com base nos resultados obtidos pelos mapas de potencial eletrostáticos, alterou-se o substituinte na posição 9, mesma posição ocupada pelo flúor no composto mais ativo, em busca de um mapa de potencial eletrostático que conferisse a descontinuidade da coloração azul na parte lateral esquerda dos anéis aromáticos. Foram analisados dois compostos, um com o substituinte OH (**3**) e outro com o NH_2 (**4**). Somente a proposta (**3**) apresentou o mesmo perfil que os compostos mais ativos da série estudada (Figura 3).

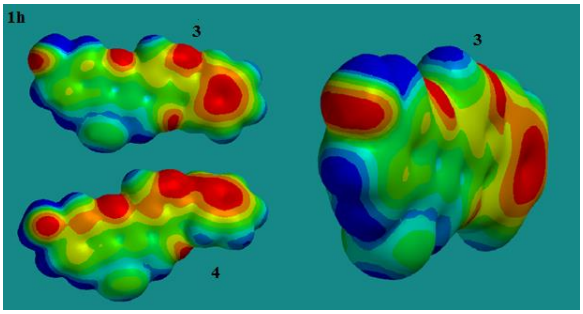


Figura 3: Mapa de potencial eletrostático para os dois candidatos a novos agentes anti-HSV-1.

O composto proposto **3** atendeu à Regra dos Cinco de Lipinski, que estabelece parâmetros para a boa biodisponibilidade oral de fármacos[5] (Tabela 2).

Tabela 2: Propriedades físico-químicas para avaliação da Regra dos Cinco de Lipinski do composto **3**.

Composto Proposto	PM (Da)	Log P	HBD	HBA
3	346,77	4,44	1	5

Foram também obtidos os espectros de infravermelho e os deslocamentos químicos de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H com o programa *Gaussian 09W* utilizando-se o método GIAO-B3LYP/6-31G(d,p). Os resultados foram próximos aos experimentais[3]. Deste modo foi possível validar a metodologia utilizada para previsão de espectros, o que facilitará não só na interpretação destes no caso da molécula proposta quando esta vier a ser sintetizada, bem como de outras desta classe de compostos.

CONCLUSÕES:

Utilizando-se os estudos SAR, foi possível observar relação entre o mapa de potencial eletrostático com a atividade biológica dos compostos e então propor um novo candidato a agente anti HSV-1 com melhorias nos perfis de *druglikeness* e *drugscore* e respeitando a Regra dos Cinco de Lipinski. Portanto, espera-se que o novo composto possa vir a ser um potencial candidato para o tratamento de infecções por HSV-1.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] SZCZUBIALKA, K.; PYRC, K.; NOWAKOWSKA, M. *RSC Advances*, 6, 1058, **2016**.

[2] ILLAN, H.; JACOB, N.; MAIOLO, E., CISTERNA, D.; SCHIAVELLI, R.; FREIRE, M.C. *Revista Argentina de Microbiologia*, 36, 88, **2004**.

[3] BERNARDINO, A.M.R.; AZEVEDO, A.R.; PINHEIRO, L.C.S.; BORGES, J.C.; PAIXÃO, I.C.P.; MESQUITA, M.; SOUZA, T.M.L.; dos SANTOS, M.S. *Organic and Medicinal Chemistry Letters*, 2, 3, **2012.**

[4] FRISCH, M.J.; *et al*., Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.

[5] LIPINSKI, C. A.; *Drug Discovery Today*, 1(4), 337, **2004**.

Agradecimentos:

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Título do Projeto: Síntese de novos conjugados dos núcleos triazólico, quinônico e quinolônico visando a avaliação de sua atividade antitumoral

Autores: Costa, A. R. P.; Regufe, P. F.; Oliveira, V. G.; Boechat, F. C. S.; Souza, M.C.B.V.

Departamento/Unidade/Laboratório: Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Campus do Valonguinho. Laboratório de Nucleosídeos, heterociclos e carboidratos (LNHC)

INTRODUÇÃO:

O câncer é a segunda maior causa de mortes no Brasil e no mundo, ficando atrás apenas das doenças cardiovasculares (OMS, 2017). Tendo isso em vista, tem-se a necessidade constante de buscar novas formas de tratamento para essa doença.

As quinonas são uma classe de substâncias contendo uma estrutura dienônica cíclica, conjugada a um sistema aromático. Elas são de origem natural ou sintética e estão presentes como metabólitos secundários em plantas, fungos, bactérias e insetos (FERREIRA *et al*., 2010; SILVA *et al.*, 2016).

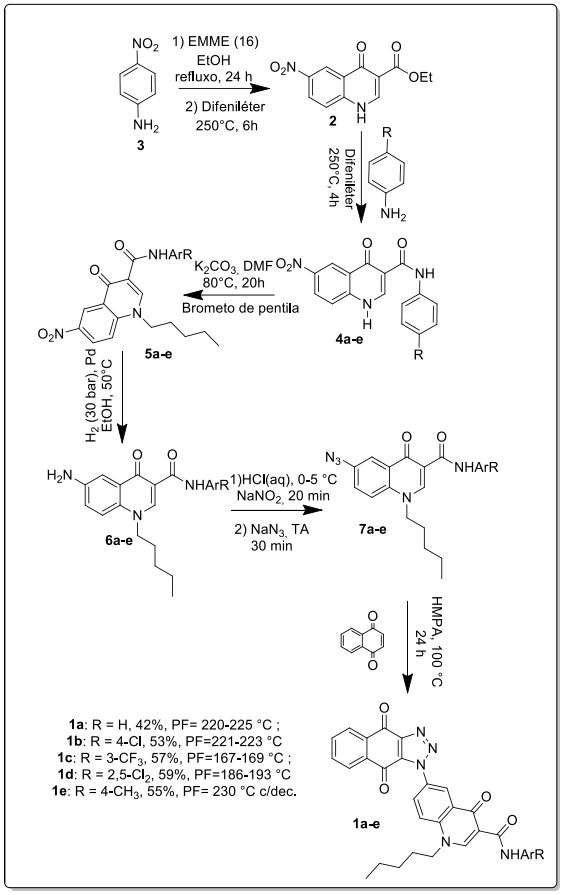
Já o núcleo 4-quinolona tem conhecida atividade antibacteriana atuando com a inibição irreversível da replicação do DNA bacteriano através da inibição das enzimas topoisomerase IV e DNA girase que são essenciais para a replicação bacteriana (BOECHAT *et al*., 2015). Além da sua clássica atividade antibacteriana, vários derivados 4-quinolônicos tem atividades biológicas diversas, não-clássicas, como antiviral (BOECHAT *et al*., 2015), antifúngica (CUI *et al*., 2013), antiparasitária (BETECK *et al*., 2014) e antitumoral (BATALHA *et al*., 2016).

O núcleo 1,2,3-triazólico é de grande importância na química medicinal. Triazóis são bioisósteros de amidas (TOTOBENAZARA *et al*., 2015) e este tipo de estrutura está presente em moléculas com diversas atividades biológicas como antiparasitária (DIOGO *et al*., 2013), antiviral (FERREIRA *et al*., 2014), inibidores da α-glucosidase (GONZAGA *et al*., 2014).

Com isso o objetivo desse projeto foi a síntese de novos conjugados contendo em suas estruturas os núcleos quinona, quinolona e triazol, para posterior avaliação da sua atividade antitumoral.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Para a síntese dos conjugados **1**, primeiramente foi sintetizada a quinolona **2**, através da reação de condensação entre a 4-nitroanilina (**3**) e o etoximetilenomalonato de dietila (EMME), seguida de ciclização térmica (GOULD e JACOBS, 1939; DUFFIN e KENDALL, 1948). A nitroquinolona **2** foi submetida a reação de substituição nucleofílica à carbonila, com diferentes anilinas como nucleófilos (FOREZI *et al*., 2014), obtendo-se as amidas **4** (**esquema 1**). Estas, por sua vez, foram tratadas com carbonato de potássio, em DMF, à temperatura de 80 °C e, em seguida, foram reagidas com brometo de pentila, levando às aminas **5a-e**, que foram submetidas à redução química empregando-se 20 bar de hidrogênio e utilizando-se paládio (adsorvido em carvão ativo) (FACCHINETTI *et al.*, 2015) (**esquema 1**).



Esquema 1: Esquema de síntese dos conjugados **1**

As aminoquinolonas **6a-e** foram reagidas com nitrito de sódio, em meio ácido. Os sais de diazônio formados foram reagidos *in situ* com azida de sódio (DAI *et al*., 2015). As azidoquinolonas **7a-e**, obtidas nesta etapa, foram reagidas com 1,4-naftoquinona, utilizando-se hexametilfosforamida (HMPA) como solvente. Os produtos **1a-e**, inéditos na literatura,foram obtidos puros após recristalização em etanol (**esquema 1**) (CAMPOS *et al.,* 2015) e foram devidamente caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho e por ressonância magnética nuclear de ^{1}H e de ^{13}C.

CONCLUSÕES:

Foram sintetizadas 5 naftotriazolilquinolonas **1a-e** inéditas e a metodologia proposta para sua obtenção se mostrou satisfatória. Estas substâncias **1a-e** foram enviadas para avaliação da sua atividade antitumoral pelo grupo de pesquisas da professora Patrícia Zancan do Laboratório de Oncobiologia Molecular- LabOMol da UFRJ.

REFERÊNCIAS:

[1] AFZAL, O. et al. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 97, p. 871-910, 2015.
[2]BATALHA, P.N. et al. *Current Pharmaceutical Design*, v. 22, p. 6009-6020, 2016.
[3]BOECHAT, F. C. S. et al. *Bioorganic& Medicinal Chemistry*, v. 23, p. 7777-7784, 2015.
[4]CAMPOS, V.R. et al. *RSC Advances*, v. 5, p. 96222-96229, 2015.

Agradecimentos:
UFF, FAPERJ, CNPQ, PIBIC

Ciências Exatas e da Terra

Síntese e Prospecção Biológica de Híbridos Naftoquinona-Cumarina

Beatriz V. A. Matuck, Carol C. Gil, Dora C. S. Costa, Luana da S. M. Forezi, Fernando de C. da Silva (PQ) e Vitor F. Ferreira (PQ).

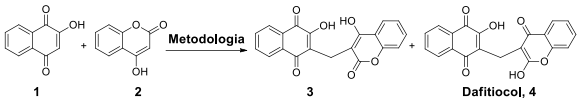
Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Laboratório de Síntese Orgânica aplicada

INTRODUÇÃO:

A química medicinal é de vital importância para a indústria farmacêutica. Ela envolve as razões moleculares da ação dos fármacos de maneira a descrever a relação entre a estrutura química e a atividade biológica, hierarquizando as diferentes contribuições funcionais. Dois sistemas que vêm recebendo grande destaque no âmbito da química medicinal são os arcabouços naftoquinônicos e cumarínicos. As quinonas são uma classe de substâncias amplamente distribuídas na natureza e vários de seus produtos sintéticos e naturais são muito importantes em diversas áreas da química e da bioquímica. Em estudos farmacológicos as quinonas mostram variadas biodinamicidades, destacando-se, dentre muitas, as propriedades microbicidas, tripanomicidas, viruscidas, antitumorais e inibidoras de sistemas celulares reparadores. As cumarinas são uma classe de substâncias que exibem variadas propriedades biológicas interessantes tais como anticoagulante, antineurodegenerativo, antioxidante, anticâncer, antifúngico, antiespamódico e antimicrobiana. Estas substâncias são consideradas bons exemplos de estruturas privilegiadas, normalmente rígidas, sistemas policíclicos heteroatômicos que são capazes de ligar-se a múltiplos alvos farmacológicos, proporcionando assim um ponto de partida viável na busca de novos fármacos. A classe das 4-hidroxicumarinas-3-substituídas recebe destaque, pois constituem uma importante classe de heterocíclos ocorrendo amplamente em produtos naturais. Apresentam propriedades biológicas muito interessantes e também são estruturas de grande importância na medicina. Estas têm sido relatadas por apresentarem uma variedade de atividades farmacológicas como agentes antibacterianos, antitumorais, atividade contra o vírus HIV, antitrombótica, bem como a atividade antioxidante.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Para a síntese dos híbridos cumarina-lausona (**3**), inicialmente, fez-se reagir a lausona (**1**) com a 4-hidroxicumarina (**2**) na presença de formalina, utilizando-se várias metodologias que estão descritas na tabela 1. Observou-se que as metodologias levaram sempre à formação majoritária do difitiocol (**4**), já amplamente descrito na literatura (Esquema 1). A substância dimérica desejada **3** foi isolada, purificada e caracterizada por métodos físicos de análise. No entanto, cabe ressaltar que a substância **3** revelou ser bastante difícil de purificar, uma vez que o seu fator de retenção (RF) é muito similar ao do difitiocol **4**.



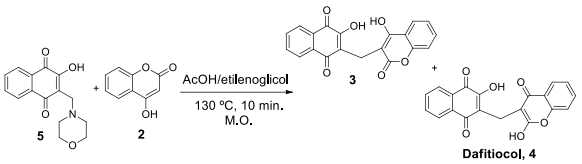
Esquema 1. Obtenção da substância **3**, a partir de **1**

Tabela 1. Metodologias utilizadas na tentativa de obtenção da substância **3**

Entrada	***Metodologia***	***Rendimentos (%)***	
		3	**Difitiocol (4)**
1	CH_2O, EtOH, refluxo	36	41
2	CH_2O, I_2, EtOH, refluxo	-	-
3	CH_2O, isopropanol, refluxo	30	34
4	CH_2O, I_2, isopropanol, refluxo	18	39
5	CH_2O, PTSA, EtOH, refluxo	-	-

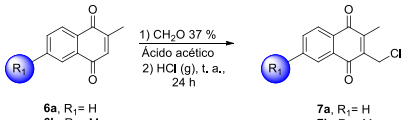
Na tentativa de aumentar a seletividade da reação e, consequentemente, diminuir a

formação do difitiocol **4**, empregou-se uma base de Mannich como derivado naftoquinônico (Esquema 2). A reação decorreu sob radiação micro-ondas, utilizando uma mistura ácido acético/etilenoglicol (1:1), como solvente. A mistura reacional foi purificada por cromatografia em coluna ($CHCl_3$/MeOH 40:1), obtendo-se a substância **3** com 53 % de rendimento e o difitiocol (**4**) com 12 % de rentimento. A estrutura da substância **3** foi confirmada por ressonância magnética nuclear (^1H e ^{13}C/APT) e espectrometria de massas de alta resolução. Sendo que espectro desta última exibiu um pico de razão m/z 348, correspondente à massa da substância desejada.



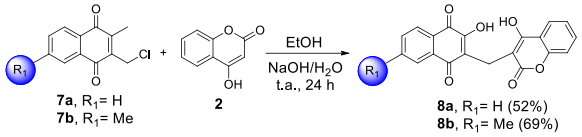
Esquema 2. Obtenção da substância **3**, a partir de **5**

No que diz respeito à preparação dos híbridos cumarina-menadiona **8**, inicialmente, fez-se necessário a preparação dos derivados clorados **7a** e **7b**, como representado no Esquema 3. A reação foi realizada na presença de formalina, ácido acético glacial e HCl gasoso durante 24 horas à temperatura ambiente (t. a.). Após filtração por cromatografia em coluna (Hexano/Acetato de etila), os produtos **7a** e 7b foram obtidos sob a forma de sólidos amarelos com rendimentos de 89 % e 73 %, respectivamente. As estruturas das substâncias cloradas **7** foram confirmadas por métodos físicos de análise, tais como ressonância magnética nuclear (^1H e ^{13}C/APT), espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas de alta resolução.



Esquema 3. Síntese dos derivados clorados **7a** e **7b**

Após a obtenção dos derivados clorados **7a** e **7b,** estes foram reagidos com a 4-hidroxicumarina **2**, utilizando etanol como solvente sob refluxo durante 24 horas. Ao fim deste período não foi observado o consumo total do material de partida. No entanto, ao realizar a reação na presença de solução aquosa de NaOH e etanol à temperatura ambiente por 24 horas, esse problema foi eliminado (Esquema 4). Os derivados **8a** e **8b** foram obtidos com 52 % e 69 % de rendimento, respectivamente, após purificação por cromatografia em coluna usando um gradiente de Hexano/Acetato de etila, como eluente. As estruturas das substâncias **8** foram confirmadas por ressonância magnética nuclear (^1H e ^{13}C/APT), em 1D e 2D, espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas de alta resolução [m/z 347 (M+H) e m/z 360 (M+H)].



Esquema 4. Síntese dos híbridos cumarinil-naftoquinonas **8a** e **8b**

CONCLUSÕES:

As metodologias utilizadas nas reações efetivas permitiram obter os produtos desejados (**3** e **8**) com rendimentos moderados e de maneira regiosseletiva. Todos os compostos sintetizados neste trabalho foram devidamente caracterizados por métodos físicos de análise tais como RMN de ^1H, RMN de ^{13}C/APT, em 1D e 2D, por espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas. As substâncias dos tipos **3** e **8** foram enviadas para avaliação biológica, de modo a avaliar a sua potencial atividade antitumoral, cujos testes se encontram ainda em curso.

Agradecimentos:

Ao Centro Nacional de Qualificação Profissional (CNPq) pelos auxílios econômicos e bolsas concedidas.

Grande área do conhecimento

Título do Projeto: Uso de registros sedimentares e biogeoquímicos como indicativos de mudanças climáticas e ambientais nas ilhas shetland do sul e península antártica.

Autores: Janayna C. M. Galvão/ Rosemary Vieira

Geografia/Instituto de Geociências/Departamento de Geografia

INTRODUÇÃO:

Atualmente, as mudanças climáticas têm sido um tema muito debatido na sociedade, principalmente entre a comunidade científica e os tomadores de decisões. Logo a busca por informações capazes de decifrar as alterações climáticas no presente, assim como a compreensão do passado climático e as forçantes que controlam essas mudanças, tornam possível projetar cenários futuros na Terra e os impactos à vida humana.

A variabilidade climática tem sido perceptível principalmente nas regiões subpolares, onde os ambientes deposicionais costeiros podem apresentar elevada sensibilidade às variações recentes de temperatura e pluviosidade. A alteração nas temperaturas podem intensificar as taxas de fusão das geleiras acarretando aumento da água de degelo e maior aporte de sedimentos em ambientes deposicionais.

Desta forma, a datação de testemunhos através de análises do ^{210}Pb tem revelado variações de sedimentação seja por causas naturais ou antrópicas. Tais análises são utilizadas em uma ampla variedade de sedimentos para investigações sobre alterações climáticas ao longo do Holoceno. No entanto, ainda é necessário um melhor entendimento sobre a relação entre a variabilidade climática, as taxas de acumulação sedimentar e o processo de retração de geleiras, um componente crucial para a construção de cenários dos efeitos das mudanças climáticas sobre a criosfera.

A baía do Almirantado corresponde a um sistema de fiordes localizado na ilha Rei George (Figura 1), arquipélago das Shetland do Sul. A enseada Martel é um dos fiordes que integram esse sistema, junto com enseada Ezcurra, a sudoeste, e a enseada Mackellar, ao norte. A enseada Martel, está localizada no setor nordeste da baía do Almirantado entre as coordenadas 61º54'-62º16'S e 57º35'-59º02'O.

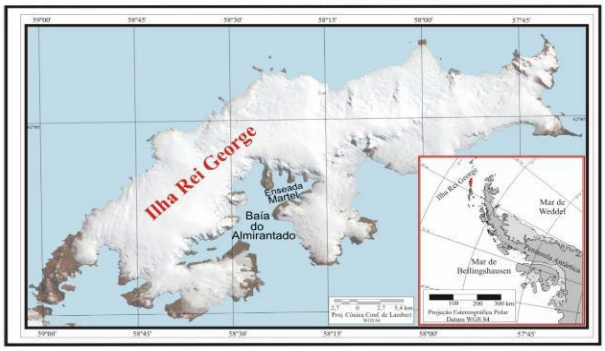


Figure 1: Área de estudo.

Atividades de laboratório

O testemunho foi coletado durante a OPERANTAR XXXIII – 2014/2015 na baía do Almirantado, mais precisamente nas coordenadas 62º06'055''S/58º24'33''O, com 324m de profundidade e 3m de penetração (Figura 2). No testemunho ALM-33 foi realizada sua descrição, análise granulometria e análise da taxa de acumulação sedimentar pelo método CIC (Concentração Inicial Constante).

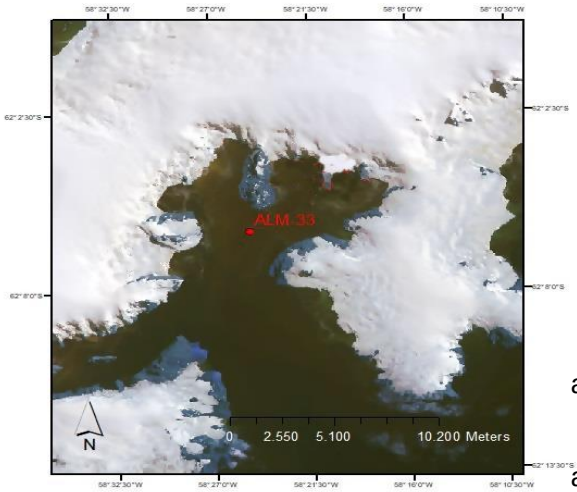


Figure 2: Localização do ponto de coleta do testemunho ALM-33

As amostras foram identificadas, pesadas, liofilizadas e maceradas no laboratório de sedimentologia do Instituto de Geociências (UFF). Em seguida foram levadas para o Laboratórios de Biogeoquímica de Ambientes Aquáticos, do Instituto de Biologia (UFF) e para o Laboratório de Radioecologia e Alterações Ambientais, Instituto de Física (UFF), onde foi iniciado o procedimento para deposição das amostras utilizando o polônio (210Pb), pois 210Pb é determinado assumindo-se a prerrogativa que os dois radionuclídeos (210Pb e 210Pb) estão em equilíbrio secular no sedimento.

Foram adicionados às amostras o polônio e os ácidos (HNO3 e HCL). Após o aquecimento e evaporação, as amostras foram diluídas em água destilada e filtradas. Novamente voltaram para a placa aquecedora onde evaporaram até o volume adequado à célula de deposição (Fig. 3)

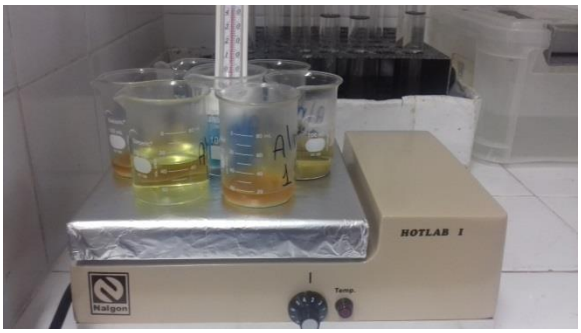


Figure 3: Amostras na placa aquecedora

Para deposição da amostra, o ph foi ajustado utilizando hidróxido de amônio (NH4OH), por conseguinte o citrato de sódio (15%) e 0,2gr de ácido ascórbico respectivamente. Após essa fase a amostra foi para placa aquecedora com um agitador por 2hs e 30min. Onde finalmente ocorre a deposição (Fig.4).

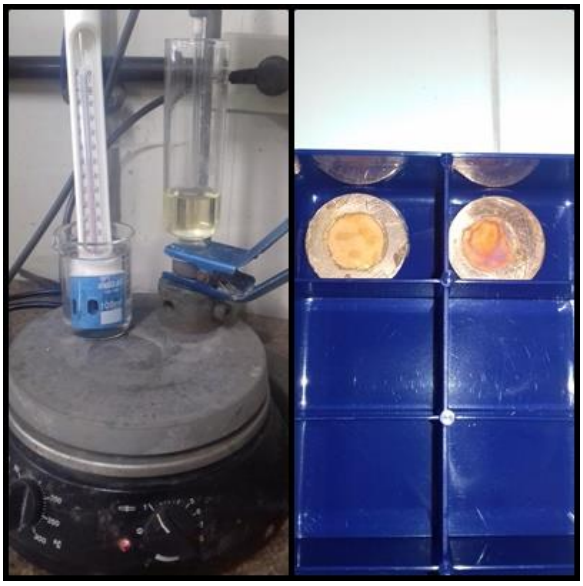


Figure 4: Amostra depositada

Em seguida, os discos foram levados para serem determinados por Espectrometria Alfa no laboratório RX do Instituto de Física (UFF), e, por conseguinte ser possível calcular a taxa de sedimentação de acordo com o modelo matemático CIC.

Foi realizada também análise granulométrica no testemunho ALM-33. Para isto foi utilizado peneira com espaçamento de

0,063mm, para a separação dos sedimentos de granulometria fina. Tendo em vista a pouca variedade de tamanhos de grãos encontrada nas amostras foi feita somente a separação de grãos finos (fração silte e argila) de grãos mais grossos (fração areia). As amostras dos sedimentos depois de liofilizadas foram pesadas e postas em peneira. Depois de peneiradas, o peso das amostras maiores e menores de 0,063mm foi mensurado. Todas as atividades foram realizadas no Laboratório de Sedimentologia, Instituto de Geociências (UFF).

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A tabela 1 destaca os resultados obtidos através do modelo matemático CIC. O testemunho ALM-33 apresentou uma taxa de acumulação sedimentar de 0,25cm/ano-1. A obtenção dos dados de acumulação sedimentar pelo modelo CIC foi feita pelo programa Graphpad Prims 7, um gráfico com os dados obtidos na análise da atividade do 210Pb, como demonstrado na Figura 5 para o testemunho ALM-33. Considerando o decaimento da atividade do 210Pb foi observado um decaimento relativamente estável, sem grandes alterações.

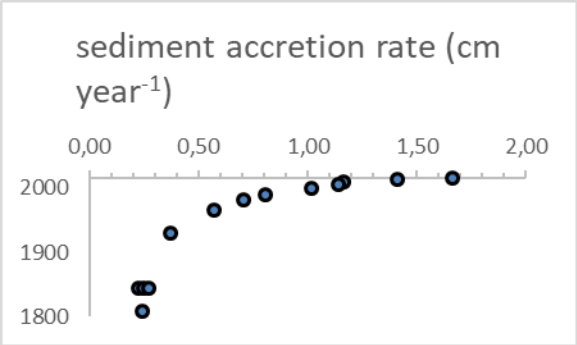


Figure 5: Gráfico com a taxa de sedimentação. Software: Graphpad Prims 7

Tabela 1: resultados do modelo matemático CIC

cm/ano	Profundidade	Ano
1.66	0.5	2015
1.42	4.5	2012
1.17	8.5	2008
1.14	12.5	2004
1.02	16.5	1999
0.81	20.5	1990
0.71	24.5	1981
0.57	28.5	1965
0.37	32.5	1928
0.22	38.5	1843
0.25	42.5	1844
0.27	47.1	1843
0.25	51.5	1807

A análise granulométrica do testemunho ALM-33 apresentou em seus primeiros 30cm de profundidade grãos de tamanho inferior a 0,063mm, que correspondem onde a atividade do 210Pb não suportado é mais intensa. Em sua maioria composto de silte e argila, em uma média de 76,9% de grãos inferiores a 0,063mm. Tal padrão granulométrico se confirma com a descrição superficial do testemunho realizada no momento de sua abertura. Grande parte do testemunho foi descrita como argila ou silte, contendo apenas algumas pequenas camadas de areia. É importante ressaltar a presença de matéria orgânica nos primeiros 20cm, podendo estar relacionada ao aumento da temperatura local nos últimos anos ou à distância da frente da geleira.

CONCLUSÃO

Ao analisar a Tabela 1, observou-se que as taxas de acumulação sedimentar encontradas estão abaixo de 1,0 cm/ano-1 (Figura 5), o que vai ao encontro com a taxa de outros estudos.

A granulometria apresentada pelo testemunho ALM-33 foi em sua grande maioria composta por silte e argila, contendo poucos grãos acima de 0,063mm. Essa característica lamosa do testemunho pode estar relacionada a origem basal dos sedimentos de água de degelo, uma vez que estudos indicam que os sedimentos em suspensão e os sedimentos que são carreados em fluxo de água de degelo são em sua maioria de origem basal e de característica granulométrica mais fina. Outros estudos também indicam a relação acumulação sedimentar com derretimento de geleiras e aumento de temperatura. Tal relação se mostra importante devido às taxas de acumulação sedimentar da enseada Martel permanecerem em crescimento, indicando uma permanência do

degelo e diminuição da massa de gelo das geleiras.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Rosemary Vieira, que possibilitou a expansão do meu entendimento sobre geografia. Ao Laboratório de Sedimentologia, Laboratório de Biologia Marinha e ao Laboratório de Radioecologia e Alterações Ambientais, Instituto de Física, da Universidade Federal Fluminense.

Ciências da Terra e da Natureza

Obtenção de mitrafilina como padrão de referência e desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de alcaloides oxindólicos pentacíclicos em *Uncaria tomentosa* (Willd Ex. Roem. Schult) DC.

Marcos M. Gouvêa (PG), Bárbara Mulè Gonçalves (IC), Samanta C. Mourão (PQ), Flávia F. de C. Marques (PQ)

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química /
Laboratório de Química Analítica Fundamental e Aplicada (LaQAFA)

INTRODUÇÃO:

A Política Nacional de Plantas Medicinais e Fitoterápicos (PNPMF) estabelece diretrizes para a produção e o uso adequados de medicamentos fitoterápicos, além de incentivos a inovações para o aprimoramento dessas atividades. Levando-se em consideração as demandas do setor público de saúde e o potencial de crescimento do uso de plantas medicinais para essa finalidade, são fundamentais a implantação e o investimento em projetos de pesquisa que visem o desenvolvimento de tecnologias para o controle de qualidade de medicamentos fitoterápicos. Assim, este trabalho tem como objetivo o estudo de uma espécie vegetal representante da biodiversidade brasileira, a *Uncaria tomentosa*, para: (i) obtenção de mitrafilina como padrão analítico de referência, através do isolamento a partir da matéria-prima vegetal; e (ii) utilização da substância isolada para o desenvolvimento de metodologia analítica mais simples e rápida, baseada na técnica de espectrofotometria, para a determinação de alcaloides totais em amostras de *Uncaria tomentosa*.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O primeiro objetivo deste trabalho não poderá ter seus resultados descritos aqui porque está sob processo de patente. Mas, uma vez concluídos os processos de otimização das condições de preparo dos extratos das cascas da *U. tomentosa,* os seguintes espectros representativos foram obtidos. Ressalta-se a provável presença de interferentes sobre o sinal do analito, uma vez que as bandas de 210 e 245 nm foram completamente sobrepostas nas amostras preparadas por ultrassom com solução extratora de MeOH:HCl 0,1 mol L^{-1} 50:50% v/v.

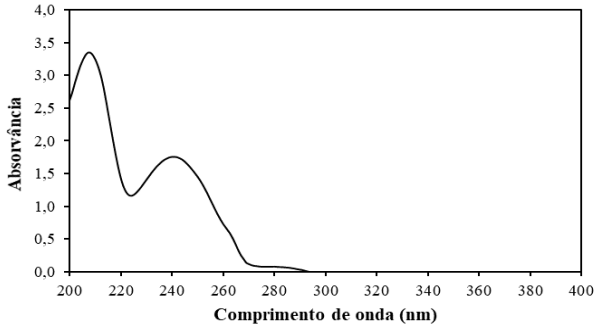


Figura 1: Espectro de absorvância de solução padrão de mitrafilina 40 µg mL^{-1} em MeOH:HCl 0,1 mol L^{-1} 50:50 (v/v)

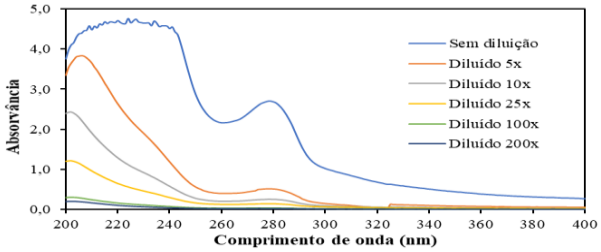


Figura 2: Espectros de absorvância de extrato de cascas de *U. tomentosa* preparado em MeOH:HCl 0,1 mol L^{-1} 50:50 (v/v) sob ultrassom (100 mg/50 mL) e diluído em diferentes proporções com a solução extratora.

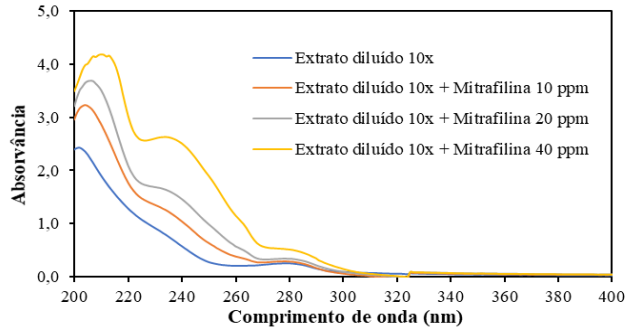


Figura 3: Espectros de absorvância de extrato de cascas de *U. tomentosa* preparado em MeOH:HCl 0,1 mol L^{-1} 50:50 v/v sob ultrassom (100 mg/50 mL), diluído com a solução extratora na proporção 1:9 (v/v) e fortificado com diferentes concentrações de mitrafilina

Com o objetivo de minimizar o consumo de solventes e execução excessivamente trabalhosa, realizou-se a limpeza da amostra através de *SCX-SPE* (Tabela 1). Foram observados problemas de repetibilidade devido à homogeneidade inadequada afetando a extração de alcaloides totais de *U. tomentosa.* Por isso, propôs-se a substituição do ultrassom por aquecimento, onde foi observada maior viabilidade (Tabela 2).

Tabela 1: Estudo preliminar de repetibilidade por *SCX-SPE* a partir de alíquotas da mistura de extratos obtida por 10 extrações da amostra de cascas de *U. tomentosa* sob ultrassom.

Nível ($\mu g\ mL^{-1}$)	Concentração na amostra (%) m/m	Média (%) m/m	DP (%) m/m	DPR (%)
4,0	0,98	1,00	0,020	2,00
	1,01			
10,0	0,97	0,97	0,006	0,59
	0,96			
16,0	0,92	0,91	0,013	1,45
	0,91			
	0,96	Média (%) m/m		
	0,039	DP (%) m/m		
	4,06	DPR (%)		

Tabela 2: Estudo de extração de alcaloides totais de cascas de *U. tomentosa* sob aquecimento à ebulição, utilizando soluções com diferentes proporções de MeOH em água (%) v/v

Proporção de MeOH (%) v/v	Concentração na amostra (%) m/m	Média (%) m/m	DP (%) m/m	DPR (%)
0	0,92	0,90	0,025	2,82
	0,88			
65	0,99	1,03	0,055	5,31
	1,07			
85	1,07	1,01	0,087	8,64
	0,95			
100	1,09	1,07	0,031	2,90
	1,05			

A fim de realizar uma comparação entre o método analítico desenvolvido e outro previamente validado, o teor de alcaloides totais foi simultaneamente determinado pelo método espectrofotométrico e por um método cromatográfico (CLAE-UV/DAD), uma vez que a técnica instrumental adotada (espectrofotometria) é passível de grande interferência. A Figura 5 mostra um cromatograma representativo destes extratos obtido no estudo de comparação entre métodos.

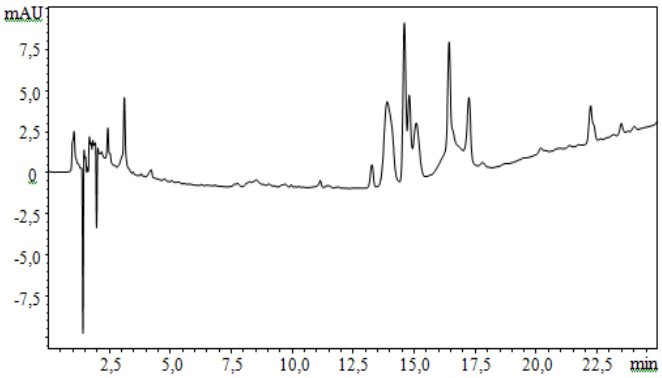


Figura 5: Cromatograma representativo de um extrato de amostra das cascas de *U. tomentosa*

A Tabela 3 resume as figuras analíticas de mérito obtidas neste trabalho

Tabela 3: Resumo das figuras analíticas de mérito obtidas para o novo método analítico espectrofotométrico proposto para a determinação de alcaloides totais em amostras de *U. tomentosa*.

Parâmetro	Resultados
Regressão linear	y = 0,0515x + 0,019 (R^2 = 0,9999)
Faixa linear	1,0 a 20 $\mu g\ mL^{-1}$
LD e LQ	0,15 e 0,49 $\mu g\ mg^{-1}$
Repetibilidade (DPR%), n = 3	4,69% (cascas) e 1,74% (cápsulas)
Precisão intermediária (DPR%), dias diferentes, n = 12	4,85% (cascas) e 2,94% (cápsulas)
Comparação com valor de referência por extração com *Soxhlet*	1,19 e 1,17% (cascas); 0,570 e 0,583% (cápsulas)
Comparação com método por CLAE-UV/DAD	1,15% (espectrofotometria); 1,18% (CLAE-UV/DAD)
Robustez	Massa (20 a 25 mg) e tempo (13 a 15 min) para amostras de cascas

CONCLUSÕES:

O isolamento da mitrafilina a partir da matéria-prima vegetal reduziu os custos do processo analítico e permitiu o desenvolvimento da metodologia, uma vez que dispensou a necessidade de obtenção do padrão analítico comercial que apresenta valor de mercado muito elevado.

O preparo das amostras, por sua vez, apresentou número reduzido de etapas e o método espectrofotométrico se mostrou tão eficiente quanto a utilização da técnica cromatográfica para a determinação de alcaloides totais nas amostras de *U. tomentosa*. Esse método alternativo também é mais acessível e rápido para a finalidade proposta, o que possibilita a redução do tempo de análise e os custos totais do processo.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao PIBIC-CNPq-UFF pelo apoio financeiro.

Ciências Exatas e da Terra

Sobre o diâmetro de grafos Fullerenes

Vinicius Linder, Simone Dantas, Diego Nicodemos

Departamento de Análise/IME/UFF

INTRODUÇÃO:

Grafos Fullerenes são modelagens matemáticos para moléculas compostas exclusivamente por átomos de carbono, chamadas moléculas Fullerene, descobertas experimentalmente nos anos 1980. Muitos parâmetros associados a estes grafos vêm sendo discutidos, buscando descrever a estabilidade da molécula Fullerene. Formalmente, grafos fullerene são grafos 3-conexos, cúbicos, planares, com apenas faces pentagonais e hexagonais.

Em 2013, Andova e Skrekovski [1] conjecturam uma cota inferior para o diâmetro de grafos fullerenes. A relevância desta conjectura consiste no fato de que ela foi concebida a partir de grafos fullerenes esféricos, simétricos e regulares. Grafos fullerenes esféricos são caracterizados por parâmetros i e j, os quais definem as distâncias entre as faces pentagonais deste grafo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A validade da conjectura de Andova-Skrekovski para grafos esféricos é conhecida para os casos onde i=j=0, 0<i=j, j<11i/2. Nossa contribuição no estudo deste problema propõe a verificação da conjectura para os casos onde j=i+1. Além disso, apresentamos também uma cota inferior para o diâmetro.

CONCLUSÕES:

O próximo passo deste trabalho segue na direção de validar a conjectura para outros casos de fullerenes esféricos. Embora a conjectura de Andova-Skrekovski não seja válida para todos os grafos fullerenes, como é o caso dos nanodiscos de fullerene, acreditamos neste trabalho que esta conjectura é válida para grafos fullerenes esféricos de forma geral.

AGRADECIMENTOS:

À CAPES, pelo financiamento do projeto, através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS:

[1] Andova, V. and Skrekovski, R. Diameter of Fullerene Graphs with Full Icosahedral Symmetry, MATCH Communications in Mathematical and Computer Chemistry 70 (2012) 205--220.

Grande Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Uma nova metodologia para extração de Cu e Ni de azeite de oliva extra virgem e determinação por GF AAS

Thamiris V. Pereira (IC), Jonas O. Vinhal (PQ), Alex M. Trevelin (PG), Ricardo J. Cassella (PQ)

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil – Laboratório de Espectroanalítica Aplicada

A presença de metais em óleos vegetais comestíveis pode gerar uma série de problemas devido a processos oxidativos e produzir peróxidos, cetonas, aldeídos e outras substâncias, afetando diretamente a estabilidade e a qualidade dos óleos nos aspectos: visual, sabor e paladar[1]. Uma técnica foi criada recentemente para extração e pré-concentração de metais de gasolina denominada Extração Induzida por Quebra de Microemulsão (EIQM)[2]. A técnica se baseia na formação de uma solução homogênea (microemulsão-ME) pela mistura da amostra orgânica com uma solução ácida e um agente dispersante. A microemulsão é então perturbada em uma segunda etapa pela adição de água gerando duas fases: (i) fase inferior, onde estão contidos água, ácido e o analito extraído; e (ii) fase superior, na qual está contida a amostra oleosa, e no caso deste trabalho o octanol, utilizado como dispersante. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho consiste na otimização da técnica EIQM para determinar Cu e Ni em diferentes tipos de amostras de azeite de oliva. O equipamento utilizado para determinação dos analitos extraídos foi um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GF AAS), equipado com lâmpadas de Cu e Ni como fontes de radiação. As microemulsões e as quebras destas foram feitas em frascos revestidos de polietilieno com capacidade total de 15 mL. Inicialmente foram obtidas curvas de pirólise e atomização, bem como otimização dos tempos e temperatura de secagem para os dois metais em meio aquoso e extrato, a fim de se obter condições ideais de trabalho. As temperaturas de pirólise e atomização foram respectivamente, 1100 e 2100 ºC para Cu, e 1300 e 2300 ºC para Ni. Em seguida, diversos estudos univariados foram realizados para o desenvolvimento e a otimização da técnica de extração. O primeiro estudo envolveu testes de formação da microemulsão, avaliando a quantidade de octanol necessária para formar a microemulsão, bem como sua influência na extração dos analitos. Os resultados revelaram que a quantidade de octanol influencia na formação da ME e na quantidade de analito extraído. Estes resultados eram esperados, uma vez que a maior quantidade de dispersante proporciona uma maior dispersão das fases, facilitando a formação de microgotículas aquosas dispersas, e aumentando a eficiência de extração do processo. Em seguida foram realizados estudos de natureza/concentração de ácido, tempo/tipo de homogeneização da ME, natureza/volume do agente utilizado para quebrar a ME, tempo de centrifugação para melhor separação das fases após a quebra e volume total de ME. Após a realização destes, as condições obtidas foram: 2,5 mL de amostra, 1,95 mL de octanol, 0,05 mL de HNO_3 25% (v/v), tempo de homogeneização de 3 min, e adição de 1,5 mL de água para promover a quebra da ME. Posteriormente foram realizados testes de recuperação, calibração e determinação dos parâmetros de mérito do método desenvolvido. Os resultados obtidos até o momento revelaram que a técnica EIQM é simples, rápida e eficiente para a extração e a pré-concentração dos metais Cu e Ni de amostras de azeite de oliva extra virgem. Após o desenvolvimento completo, o método será aplicado em análises de amostras de azeite de oliva de diferentes marcas, tipos (convencional, virgem e extra virgem) e frascos de armazenamento (metal, vidro e polimérico)..

Agradecimentos

PIBIC/UFF
CNPq
FAPERJ
LESPA

Referências Bibliográficas

1-Robaina NF, Brum DM, Cassella RJ, Talanta, 99, **2012**, 104.
2-Vicentino PO, Cassella RJ, Talanta, 162, **2017**, 249.

Química Inorgânica

Otimização da Síntese de um Complexo de Cobalto(III) Através de Síntese em Fluxo

Caio M. Pacheco (IC), Mauricio Lanznaster (PQ)

Universidade Federal Fluminense/Instituto de Química/ Departamento de Química Inorgânica/Laboratório

Bio&Nano

INTRODUÇÃO

A síntese em fluxo é uma técnica que vem sendo bastante explorada recentemente. Os reatores de síntese em fluxo proporcionam um controle fino das variáveis da reação, além de oferecer uma maior segurança durante o processo reacional. [1], [2]

Embora não seja amplamente relatado na literatura, o uso de reatores de síntese em fluxo para a síntese de compostos de coordenação apresenta um futuro promissor, devido ao seu alto potencial de reprodutibilidade. [3] Apesar de não existirem muitos trabalhos na literatura, complexos metálicos com aplicação antitumoral já foram sintetizados através da síntese em fluxo, por Rakers e colaboradores. Nesse estudo, a morte celular foi induzida através da interação desses compostos com fitas de DNA, o qual impediu a sua replicação.[4]

De fato, uma das barreiras ao tratamento antitumoral é a presença de regiões pouco vascularizadas, existentes em tumores sólidos, conhecidas como regiões hipóxicas. [5] Devido a essa condição de baixa concentração de oxigênio, o tumor apresenta uma maior capacidade redutora comparada a células normais, sendo um alvo potencial para o desenvolvimento de Pró-drogas Ativadas por Hipóxia (PDAHs). [6] Os complexos metálicos mais interessantes para o planejamento de novas PDAHs são aqueles que apresentam um estado de oxidação inerte e outro lábil facilmente acessíveis, como é o caso do cobalto(III). A alta EECC do íon cobalto(III) (d6, spin baixo) garante a estabilidade necessária para atingir o ambiente redutor intacto e liberar o fármaco somente após sua redução à espécie de cobalto(II), lábil. Dessa forma, nos últimos anos, diversos complexos baseados em cobalto(III) têm sido estudados com esse propósito.

O presente trabalho, descreve a aplicação do sistema de reação em fluxo Asia da Syrris no desenvolvimento de metodologia sintética para a obtenção do complexo $[Co^{III}(py_2en)(NO_2)_2]ClO_4$ **(1)**, precursor utilizado na síntese de novas PDAHs **(Figura 1)**.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O ligante py_2en foi sintetizado através do método já descrito na literatura [7], sendo obtido com rendimento de **90%** e caracterizado por espectroscopias na região do infravermelho (IV) e de ressonância magnética nuclear de hidrogênio. (RMN^1H).

Buscando a otimização dos parâmetros reacionais para melhora do rendimento, aumento da escala e redução do tempo de reação do complexo **1**, mudanças nas variáveis do processo reacional foram realizadas.

Após mudanças na vazão, solvente, temperatura, pressão, contra-íon e concentração, foi obtido um melhor

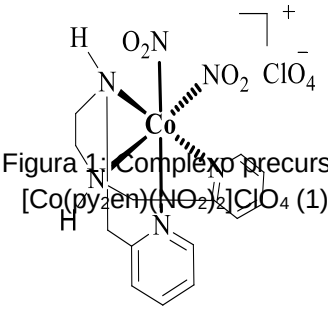


Figura 1: Complexo precursor $[Co(py_2en)(NO_2)_2]ClO_4$ (1).

rendimento, acima de 53%, comparado ao método de preparação clássico (“batelada”), o qual apresenta problemas de reprodutibilidade e baixo rendimento (em torno de 20%). Através da técnica de espectroscopia na região do IV foi

possível observar bandas características dos grupamentos funcionais presentes na estrutura de **1**, assim como uma banda em 1054 cm^{-1}, típica do contra-íon ClO_4^-. A espectrometria de massas (ESI-MS) revelou um pico por volta de 393,07 m/z referente ao cátion complexo $[Co^{III}(py_2en)(NO_2)_2]^+$.

CONCLUSÕES:

O complexo **1** foi obtido de forma reprodutível e com rendimentos de até 53 %, superior ao método comumente empregado, "batelada", podendo ser sintetizado em altas quantidades (>1g). As técnicas de IV e ESI-MS confirmam a formação do produto desejado. Dessa forma, é possível concluir, através do presentre trabalho, que o método de síntese em fluxo proporciona vantagens sobre o procedimento convencional, com grande praticidade e aplicabilidade na obtenção de complexos de coordenação.

REFERÊNCIAS:

1 PERKINS, G. et al. **Journal of Flow Chemistry**, v. 302-308, n. 6, Junho 2016.

2 DEGENNARO, L. et al.. **Journal of Flow Chemistry**, v. 6, p. 136-166, Junho 2016.

3 SOUZA, J. M. D. et al. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 90, p. 1131-1174, 2018.

4 RAKERS, et al. **Chemical Science**, v. 9, p. 3459-3469, 2018.

5 SRIRAMAN, S. K.; ARYASOMAYAJULA, ; TORCHILIN, V. **Tissue Barries**, v. 2, Julho 2014.

6 LANZNASTER, M. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 13671, 2016.

7 HUREAU, C. et al. **Inorganic Chemistry**, v. 44, p. 3669-3683, 2005. ISSN 10.

Agradecimentos:

Ao CNPq, Capes, Faperj e demais programas e orgãos de fomento que forneceram recursos para a elaboração deste trabalho.

Figura 2: Logo PIBIC

Ciências Exatas e da Terra

Imobilização da enzima hipoxantina-guanina fosforribosil transferase de *Mycobacterium tuberculosis* para o desenvolvimento de métodos de triagem

Thaysa Martins de Souza (IC) e Marcela Cristina de Moraes (PQ)

Instituto de Química/Departamento de Química Orgânica/ Laboratório SINCROMA

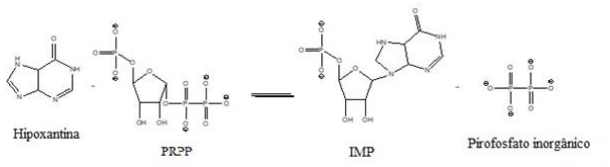
Introdução:

A tuberculose humana (TB), que tem como principal agente o *Mycobacterium tuberculosis* (Mt), ainda é uma das principais causas de mortalidade no mundo. Uma alternativa promissora para a busca por novos tratamentos para a tuberculose consiste em rastrear novos inibidores de proteínas chave pertencentes a processos bioquímicos essenciais para o crescimento e sobrevivência da micobactéria. A enzima hipoxantina-guanina fosforibosil transferase (HGPRT) de Mt é um alvo promissor na busca por substâncias bioativos contra a tuberculose. Dentre as estratégias mais modernas de ensaios de triagem de inibidores, o uso de enzimas imobilizadas é uma alternativa vantajosa devido a possibilidade de reutilização da mesma quantidade de enzima em diversos ensaios.

Assim, este projeto visa o desenvolvimento de um método de triagem de alta eficiência baseado na cromatografia de bioafinidade para a rápida identificação de inibidores da enzima HGPRT de *Mycobacterium tuberculosis*, como potenciais fármacos para o tratamento da tuberculose.

Resultados e discussões:

A enzima HGPRT-Mt catalisa a reação, dependente de $Mg^{2+,}$ entre fosforibosilpirofosfato (PRPP) e hipoxantina, para formação da IMP (inosina-5-monofosfato) e pirofosfato inorgânico, como ilustrado no Esquema 1.



Esquema1. Reação catalisada pela enzima HGPRT

O monitoramento da atividade da enzima imobilizada em esferas magnéticas pode ser realizado através da quantificação direta da IMP formada pela catálise enzimática. Dessa forma, a primeira etapa do projeto consistiu na otimização das condições cromatográficas para a separação de IMP, hipoxantina e PRPP em uma coluna analítica C18. Dentre as condições avaliadas, a melhor separação cromatográfica foi obtida com solução 1% TEA pH:6,0:MeOH (97:3), a uma vazão de 0,8 mL/min, em uma coluna analítica Agilent® Eclipse XDS-C18 5um 4,6 x 150mm em que obtiveram-se os seguintes tempos de retenção: hipoxantina 3,6 min, IMP 5,0 min e PRPP 11,5 min, com leitura em comprimento de onda de 247nm, como ilustrado na figura 1.

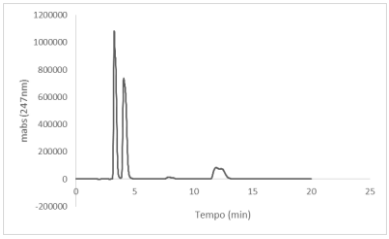


Figura 1. Cromatograma referente a injeção dos padrões IMP, hipoxantina e PRPP a 3,5 mM nas condições cromatográficas selecionadas

O método cromatográfico desenvolvido foi validado para se obter a curva de calibração para quantificação do IMP formado na catálise enzimática. Foram avaliados os seguintes parâmetros: linearidade (y= 6684,6x + 65007, r^2= 0,991, Gráfico 1), exatidão (88,17 – 151,54%), precisão (1,58 – 3,61%), seletividade e reprodutibilidade.

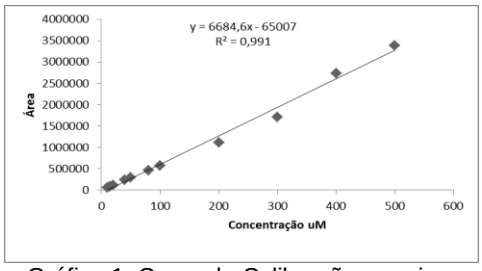
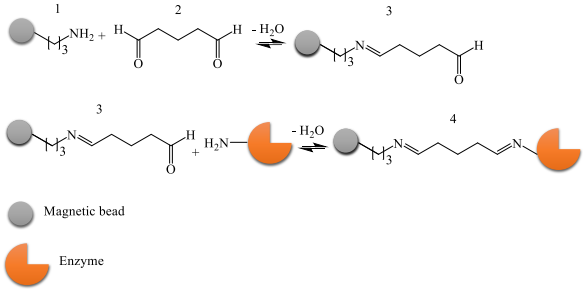


Gráfico 1. Curva de Calibração para imp

A enzima foi imobilizada em esferas magnéticas de Fe_3O_4 com terminação amino através do uso do glutaraldeído como espaçador. Nesta metodologia, a enzima HGPRT é imobilizada através da reação dos grupamentos amino dos resíduos de lisina e o glutaraldeído ligado ao suporte, como ilustrado no Esquema 2.



Esquema 2. Método de imobilização covalente usando glutaraldeído como espaçador

Para avaliação da atividade enzimática, foram testados os seguintes esquemas de imobilização: quantidade total de enzimas imobilizadas, 5mg, 1,0mg, 0,5mg, 0,25mg, 0,15mg, 0,10mg, 0,05mg e 0,025mg com tempo reacional de 10, 30 e 60 segundos. De todas as condições analisadas (Tabela 1), a que obteve melhor formação de IMP foi a utilização de 0,5mg de esferas recobertas com a enzima imobilizada no tempo de reacional de 30 segundos. Assim, o ensaio enzimático foi conduzido imergindo-se as esferas magnéticas recobertas com a HGPRT-Mt em soluções contendo os substratos PRPP e hipoxantina. A reação ocorreu por 30 segundos, quando, então, procedeu-se a extração do meio reacional através da aplicação de um campo magnético com o auxílio de um imã de neodímio. O sobrenadante foi removido e injetado no sistema de cromatografia líquida e analisado através da metodologia previamente desenvolvida e validada.

Esferas (mg)	Tempo de imã (s)	[IMP] formado (uM)
0,15	30	10,5
	60	-
0,25	30	12,4
	60	-
0,5	30	31,93
	60	51,11
1,0	30	39,67
	60	28,77
5,0	30	38,37
	60	89,83

Tabela 1. Avaliação da atividade enzimática na formação do IMP

O estudo cinético foi realizado para se obter o valor da constante K_M para o PRPP e a hipoxantina, de acordo com a equação de Michaelis Menten. Para o PRPP foi encontrado o valor de 384,3µM e para a hipoxantina de 44,77µM (Figura 2|).

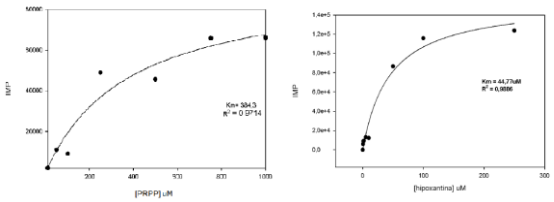


Figura 2. Curva de Michaelis Menten para (A) PRPP e (B) hipoxantina

A partir da análise semanal dos substratos imobilizados em esfera magnética, foi avaliada a formação do produto da reação, IMP, através da área, com os resultados expressos na tabela seguinte. O que pode se observar é a enzima se mantém estável imobilizada na esfera magnética e em condições de catalisar a reação por cerca de 30 dias, visto que a partir disso já foi possível observar formação de produto através dos ensaios realizados.

Conclusões:

Portanto, obteve-se sucesso no desenvolvimento do método cromatográfico para quantificação do IMP formado pela catálise da HGPRT-Mt. O processo de imobilização enzimática também se fez eficiente visto que foi possível observar a formação de produto através da reação. Os estudos cinéticos demonstram que a enzima reteve a atividade catalítica após a imobilização, com elevada afinidade pelos substratos.

Agradecimentos:

Grande área do conhecimento: Exatas e da Terra

Estudo teórico da atuação de um sistema glicerol/guanidina no sequestro de CO_2

Autores: Larissa F. Vasconcelos (IC), Rodolfo G. Fiorot (PG)
José Walkimar de M. Carneiro (PQ)

Departamento de Química Inorgânica – IQ- UFF.

INTRODUÇÃO:

O excesso de CO_2 atmosférico é um problema que vem provocando alterações climáticas graves, requerendo o controle de sua emissão. Neste intuito, a absorção química com álcoois e aminas vêm sendo amplamente utilizada[1]. De acordo com trabalhos experimentais[1] e teóricos[2], a guanidina, uma base forte, é um promissor sequestrante de CO_2.

Ademais, a produção de biocombustíveis também é uma forma de reduzi-lo, uma vez que a matéria-prima vegetal atua como sequestrante natural de CO_2 atmosférico[3]. Por outro lado, altas quantidades de glicerol, subproduto com pouca aplicabilidade industrial, são geradas na produção de biodiesel[4].

Tendo em vista esta questão e sabendo que a associação de bases, como guanidinas, com polietilenoglicóis, PEGs, tem sido estudada para a captura de CO_2[5], o presente trabalho visa investigar computacionalmente um novo sistema para este sequestro, associando o glicerol, estrutura análoga às PEGs, com guanidinas. Junto a isso, outras bases fortes também serão testadas no intuito de avaliar sua influência na capacidade sequestrante de CO_2. Chegando assim à meta de alcançar o melhor processo para o sequestro do dióxido de carbono, determinando a melhor base e o melhor caminho deste processo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

De ínicio foram escolhidas 5 modelos de guanidinas, variando a extensão da conjugação eletrônica dos elétrons π, a fim de verificar sua influência no perfil energético. Os *zwitterions,* gerados a partir da captura do CO_2 pelas guanidinas, foram otimizados. A partir de suas estruturas, realizaram-se *scans* aumentando a ligação C-N formada no processo para determinar os arranjos espaciais dos átomos dos estados de transição (ET) e complexos iniciais (CI), como ilustrado na Figura 01.

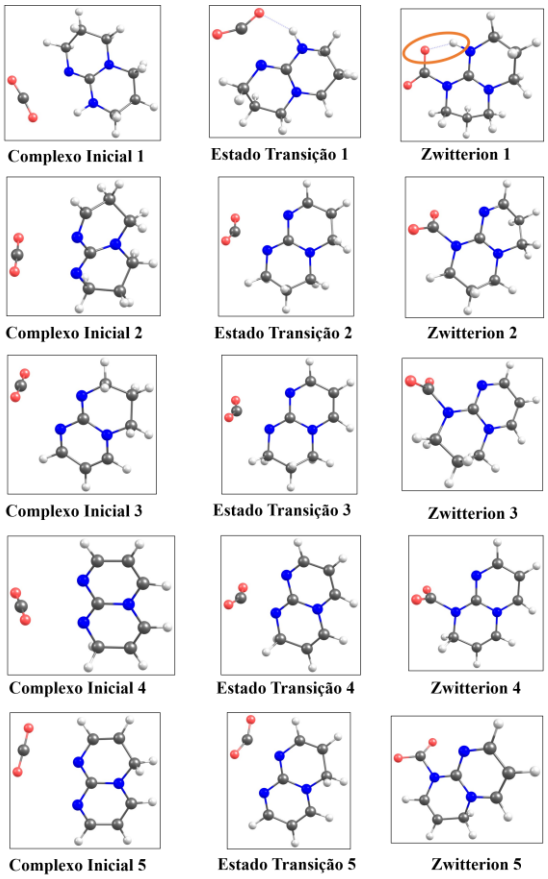
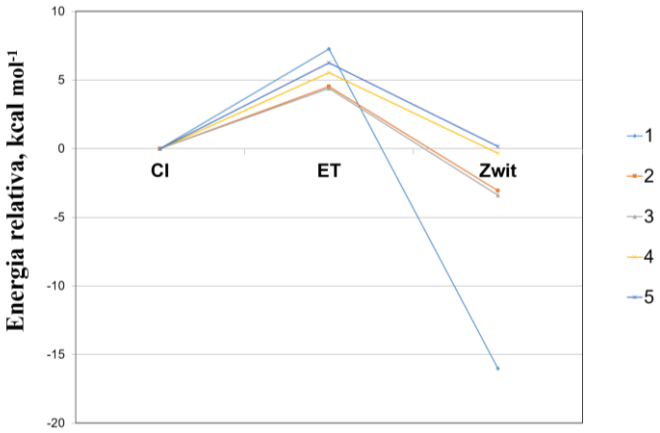


Figura 01. Estruturas dos Complexos Iniciais, Estados de Transição e Zwitterions.

O Gráfico 1 ilustra o perfil energético (em energia eletrônica) do processo de fixação de CO_2.

Gráfico 1. Perfil energético para fixação do CO_2 com as guanidinas 1-5 selecionadas (CI= Complexo inicial, ET= Estado de transição, Zwit= *zwitterion*)



Como pode ser observado, a guanidina 1 (**TBD**) apresenta um perfil energético mais favorável para a fixação de CO_2, com maior liberação de energia livre de Gibbs (ΔG^{298} = -11,40 kcal mol^{-1}). Isso pode ser atribuído à ligação de hidrogênio intramolecular (Figura 2, zwitterion 1), que estabiliza a carga negativa do carboxilato, inexistente nos outros compostos. Contudo, notou-se que para as outras guanidinas a estabilização do zwitterion não é acentuada, embora apresentem deslocalização eletrônica mais extensa.

Devido à crescente necessidade de empregar o glicerol proveniente da produção de biocombustíveis, decidiu-se considerar sistemas no qual ele pudesse atuar como um possível sequestrante do dióxido de carbono em meio básico, baseado em trabalhos prévios[5]. Visto isso, como ponto de partida, avaliou-se uma possível preferência termodinâmica quanto à desprotonação da hidroxila primária ou secundária no glicerol. Obtendo-se como resultado as seguintes conformações com seus respectivos valores de energia relativa.

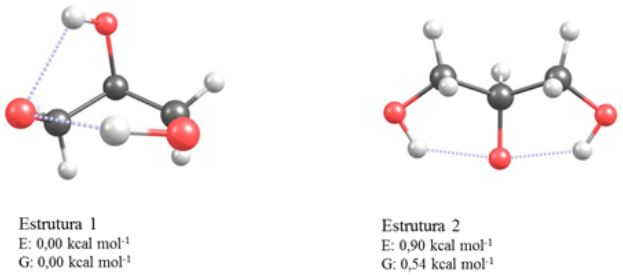
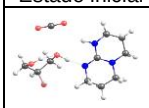
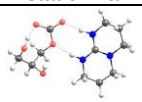
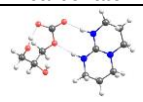
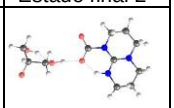
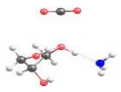
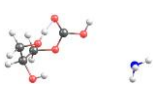
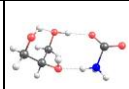
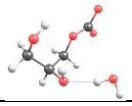
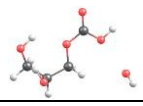
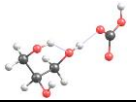
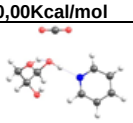
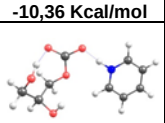
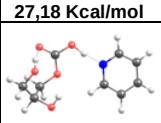
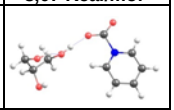
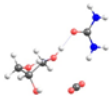
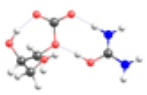
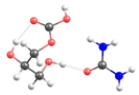
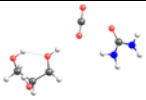
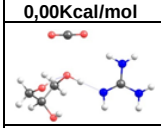
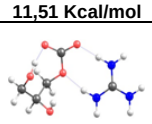
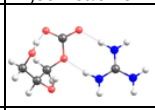
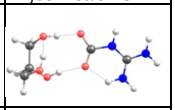
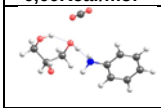
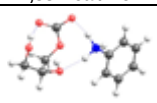
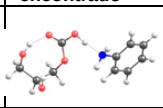
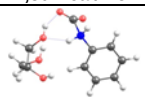
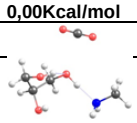
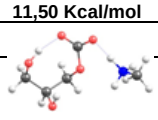
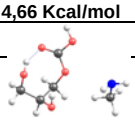
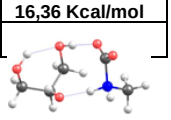


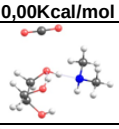
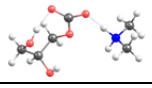
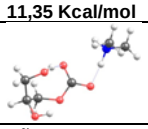
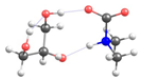
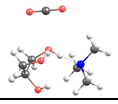
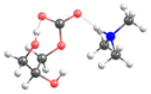
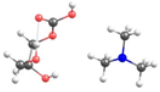
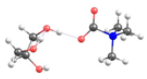
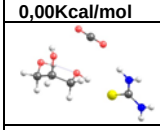
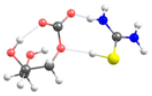
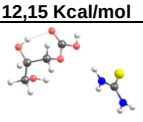
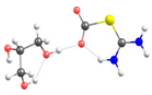
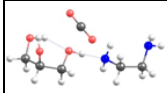
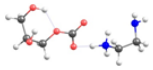
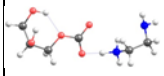
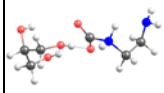
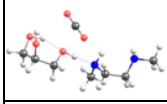
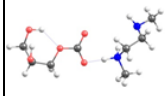
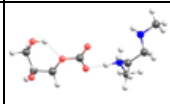
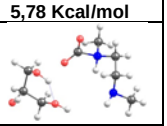
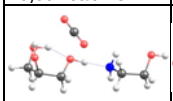
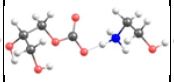
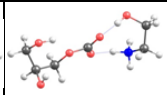
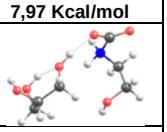
Figura 3. Perfil energético dos possíveis ânions do glicerol.

Pode-se observar que o ânion 1 é moderadamente mais estável, tendo a desprotonação da hidroxila primária como preferencial. A partir disso foi possível, iniciar os estudos do sistema composto por glicerol + base + CO_2

A Tabela 1 apresenta as energias relativas, em Kcal/mol, referentes ao estado inicial (antes de desprotonar o glicerol e este sequestrar o dióxido de carbono), estado final 1 (no qual o glicerol atua como sequestrante), a possível formação de bicarbonato a partir do estado 1 e o estado final 2 (no qual a base atua como sequestrante). As bases testadas foram: 1- TBD; 2- Amônia; 3- OH^-; 4- Piridina; 5- Ureia; 6- Guanidina acíclica; 7- Anilina; 8- Metil amina; 9- Dimetil amina; 10- Trimetil Amina; 11- Tioureia; 12- Etileno diamina; 13- Dimetil Etileno diamina e 14- Monoetanol amina.

Tabela 1 – Energias relativas, em kcal, de cada sistema estudado.

Estado inicial	Estado final 1	Bicarbonato	Estado final 2
			
1. 0,00Kcal/mol	**-11,19 Kcal/mol**	**Não encontrado**	**-8,24 Kcal/mol**
			
2. 0,00Kcal/mol	**4,06 Kcal/mol**	**8,13 Kcal/mol**	**11,07 Kcal/mol**
			
3. 0,00Kcal/mol	**-10,36 Kcal/mol**	**27,18 Kcal/mol**	**-3,07 Kcal/mol**
			
4. 0,00Kcal/mol	**3,03 Kcal/mol**	**3,46 Kcal/mol**	**8,15 Kcal/mol**
			
5. 0,00Kcal/mol	**11,51 Kcal/mol**	**7,66 Kcal/mol**	**2,69 Kcal/mol**
			
6. 0,00Kcal/mol	**-7,83 Kcal/mol**	**Não encontrado**	**-7,50 Kcal/mol**
			
7. 0,00Kcal/mol	**11,50 Kcal/mol**	**4,66 Kcal/mol**	**16,36 Kcal/mol**
			

8. **0,00Kcal/mol**	**0,75 Kcal/mol**	**11,35 Kcal/mol**	**6,38 Kcal/mol**
			
9. **0,00Kcal/mol**	**-1,17 Kcal/mol**	**Não encontrado**	**4,78 Kcal/mol**
			
10. **0,00Kcal/mol**	**-1,69 Kcal/mol**	**12,15 Kcal/mol**	**6,88 Kcal/mol**
			
11. **0,00Kcal/mol**	**13,02 Kcal/mol**	**8,11 Kcal/mol**	**10,89 Kcal/mol**
			
12. **0,00Kcal/mol**	**-0,94 Kcal/mol**	**Não encontrado**	**5,78 Kcal/mol**
			
13. **0,00Kcal/mol**	**-2,92 Kcal/mol**	**Não encontrado**	**7,97 Kcal/mol**
			
14. **0,00Kcal/mol**	**0,27 Kcal/mol**	**Não encontrado**	**8,25 Kcal/mol**

Comparando-se os esquemas, nota-se que o esquema 1 (utilizando a TBD) continua sendo o mais favorável de acontecer. Podemos atribuir isto ao fato da guanidina conseguir uma maior deslocalização da carga positiva, carga gerada ao sequestrar o CO_2, em relação ao resto das bases testadas. Percebe-se também, que em todos os casos, o sequestro de dióxido de carbono ocorrendo pelo glicerol é o que fornece melhores valores de ΔG. Isso pode ser atribuído aos valores de energia de ligação C-O (360 $kJ.mol^{-1}$)[6] e C-N (308 $kJ.mol^{-1}$)[6], onde se vê ser mais favorável e estável a ligação carbono – oxigênio.

O cálculo para encontrar a possível formação de bicarbonato foi feito para verificar se essa estrutura final seria mais estável ou não que a estrutura na forma iônica (estado final 1). Pode-se observar que para a amônia, OH^-, piridina, metil amina e trimetil amina esse cenário não ocorreu. Todavia, para a ureia, anilina e tioureia sim. Isso pode ser justificado pelas basicidades, com os valores de p*K*aH de cada base pesquisados: amônia - 9,2; OH^- - 15,7; piridina – 5,2; metil amina – 10,6; trimetil amina – 10,8; ureia – 0,1; anilina – 4,6. A partir desses valores atentou-se que a ureia e anilina são bases mais fracas que o resto, o que explica o fato da formação de bicarbonato ser mais favorável, pois é mais fácil retirar novamente o hidrogênio da base, e como a estrutura da tioureia se parece com a ureia, pode-se deduzir o mesmo para ela.

Vale ainda ressaltar, o quanto é vantajoso que os sistemas estabeleçam ligações de hidrogênio intramolecular (LHI). Pois estas LHIs ajudam a estabilizar as cargas negativas e positivas que são geradas quando ocorre o sequestro de dióxido de carbono, o que torna o processo ainda mais favorável termodinamicamente.

CONCLUSÕES:

No primeiro passo realizado deste trabalho, pode-se concluir que embora as estruturas 2-5 apresentem maior deslocalização eletrônica, observa-se que o efeito estabilizador fornecido pela ligação de hidrogênio intramolecular no zwitterion formado pelo sequestro de CO_2 pela **TBD** é mais importante. Logo é importante que os sistemas estabeleçam ligações de hidrogênio intramoleculares. O mesmo foi observado para o sistema de associação entre guanidina **TBD**, glicerol e CO_2. Isto pode ser aplicado também às outras bases testadas

Já na segunda etapa deste trabalho, é possível perceber que o processo utilizando a TBD em conjunto com o glicerol é termodinamicamente comparável ao apenas utilizando essa guanidina cíclica como sequestrante direta sem a presença do glicerol, formando carbononato no primeiro caso e carbamato no segundo. Porém, na presença de glicerol o produto principal é o carbonato. Assim, o glicerol, subproduto do biodiesel de pouca aplicabilidade industrial e com valor baixo no mercado, é ativado pela base, tornando-se um potencial sequestrante de CO_2.

Após estas 2 momentos da pesquisa, partiu-se para a variação da base **TBD** para outras estruturas no sistema contendo glicerol, com o intuito de encontrar bases com perfil energético comparável para sequestro de CO_2 ao exibido pela guanidina. As bases testadas

foram: amônia, OH^-, piridina, ureia, guanidina acíclica, anilina, metil amina, dimetil amina, trimetil amina, tioureia, etileno diamina, dimetil etileno diamina, e monoetanol amina.

Foi possível notar que o sistema com guanidina continua sendo o que possui o menor valor de ΔG, ou seja, se mantém sendo a base mais favorável a ser utilizada, apesar da desprotonação do glicerol pelo hidróxido e pela guanidina aciclica, seguidos da captura de CO_2 serem processos que possivelmente possam concorrer com ele.

Referências:

1. Pereira, F.S. et al. *Tetrahedron.* **2008**, 64, 10097-10106
2. Orestes, E.; Ronconi,C.M.; Carneiro, J. W. M. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 17213-17219.
3. Costa, O. A.; Oliveira, L. B.; Silva, A. C. M.; Araujo, M. S. M.; Jr. Pereira, A. O.; Rosa, L. P. *Renew. Sustain. Energy Rev.,* **2013,** 27, 407-412.
4. Heider, M. K.; Dummer, N. F.; Knight, D. W.; Jenkins, R. L.; Howard, M.; Moulijn, J.; Taylor, S. H.; Hutchings, G. J. Nature Chemistry, **2015**, 7, 1028-1032.
5. Zhang, S.; He, L.-N. *Aust. J. Chem*. **2014**, *67(7)*, 980.
6. J. Magalhães, *Elementos 11º ano*, Santillana, Carnaxide, 2008

Agradecimentos:

CNPq, PROPPi-UFF

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Título do Projeto: **"Caracterização do Sistema de Alerta e Alarme de Movimentos de Massa no Município de Angra dos reis/RJ"**

Autores: Almir Guilherme Lieberenz de Lima e Anderson Mululo Sato

Departamento/Unidade/Laboratório: Instituto de Educação de Angra dos Reis (IEAR) – Departamento de Geografia e Políticas Públicas (DGP) – Grupo de Pesquisa em Desastres Sócio-Naturais (GDEN)

INTRODUÇÃO:

O município de Angra dos Reis/RJ é reconhecido nacionalmente como uma área de recorrência de desastres hidrológicos (movimentos de massa e inundações). Coelho Netto et al. (2014) indicaram que somente na área central do município existem cerca de 8 mil pessoas residindo em áreas de alta e muito alta suscetibilidade a movimentos de massa.

Visando prevenir desastres, a gestão de risco a desastres no município de Angra dos Reis atualmente é pautada também no funcionamento de um sistema de alerta e alarme por sirenes e SMS (SEDECT/AR, 2015).

Neste sentido, os objetivos deste trabalho são compilar os mapeamentos de risco; espacializar os pontos de apoio, abrigos temporários, sirenes do AS e o monitoramento de chuvas; expor os critérios para a mudança de estágios de monitoramento, para alerta e, por fim, para evacuação; listar os meios utilizados para emissão de avisos, alertas e alarmes.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Na tabela 01 são detalhados os mapeamentos de risco que foram obtidos por meio de consulta à Secretaria de Defesa Civil de Angra dos Reis e também aos sites das instituições executoras. Observa-se que o município dispõe de diversos mapeamentos de risco, inclusive com articulação de escalas entre alguns destes.

A análise aponta que no período de 2007 a 2012 o número de pluviômetros teve pequenas alterações, sendo em sua maior parte representados por pluviômetros manuais, muitos dos quais operados por comunitários. A partir do ano de 2013 observa-se um aumento expressivo do número de pluviômetros, que deve-se à implantação de pluviômetros automáticos e semi-automáticos do CEMADEN,. O adensamento da rede pluviométrica é um fator positivo, pois amplia as possibilidades de relação entre os índices de chuva e a ocorrência de movimentos de massa, mas ressalta-se a importância do monitoramento por comunitários, para incorporá-los no sistema de proteção e defesa civil. Pela figura 01 observa-se que a distância entre os movimentos de massa e os postos pluviométricos (DMP) são de modo geral inferiores a 1 km, exceto em 2010, 2011 e 2012. A partir de 2013, com o adensamento de estações pluviométricas pela entrada em operação de estações automáticas e semi-automáticas do CEMADEN, observa-se uma significativa redução da DMP.

O limiar inicialmente indicado pela Defesa Civil Estadual era de 70 mm de chuva acumulados em 24 horas, sendo este revisto com base na expertise da Defesa Civil Municipal para 100 mm de chuva acumulados em 24 horas.

No município existem 59 abrigos temporários cadastrados, que também cobrem toda a extensão do município, incluindo suas áreas insulares. Estes também funcionam como pontos de apoio. Foram identificadas 20 sirenes distribuídas pelo município que estão em sua maioria em prédios públicos municipais. Atualmente as sirenes encontram-se desativadas em razão de problemas financeiros e burocráticos que envolvem o governo do Estado do Rio de Janeiro e a Prefeitura Municipal de Angra dos Reis. Já o sistema de envio de SMS cobre todo o município, sendo realizado em parceria com a Defesa Civil Nacional e as operadoras de telefonia móvel. Atualmente, no novo sistema de SMS da Defesa

Civil Nacional, existem 17.500 números cadastrados. Dessa forma, demonstra-se que a comunicação com as populações em áreas de risco mostra-se como uma grande ferramenta.

CONCLUSÕES:

É perceptível o grande desenvolvimento tecnológico ocorrido no SAA do município de Angra dos Reis nos últimos anos. Foi ampliada a diversidade de mapeamentos de risco, a quantidade de pluviômetros, de pontos de apoio, formas de emissão de alertas para a população, entre outros. No entanto, todo este desenvolvimento não tem se refletido em uma maior participação das comunidades neste sistema.

Para que o sistema conclua sua função de maneira plena, necessita-se do desenvolvimento de atividades que abranjam os cinco elementos constituintes do SAA, focando na identificação dos pontos vulneráveis, e, principalmente, na interação com a comunidade para que haja a compreensão em torno de suas necessidades, além do ensino de soluções em caso de eventos que possam vir a resultar em perdas. Dessa forma, há necessidade de condução dos conhecimentos locais e envolvimento dessas pessoas no mapeamento de riscos, estruturando suas possíveis respostas. É essencial que as comunidades entendam os riscos, respeitem e sigam os avisos e saibam como reagir. Educação e ações de prevenção exercem um papel fundamental no aumento do conhecimento. Planos de contingência e gestão de desastres devem estar presentes, dessa forma papéis e responsabilidades poderão ser estabelecidos pelos membros da comunidade. Todos devem ser bem informados a respeito das mensagens de avisos, quando e como agir, opções de comportamentos seguros, rotas de evacuação, além dos melhores modos de evitar impactos negativos. A partir disso, tem-se a ideia de “SAA de ponta a ponta” (end-to-end warning system).

Agradecimentos:

Agradeço aos agentes de Defesa Civil de Angra dos Reis e ao meu orientador pelo incentivo Prof. Dr. Anderson Mululo Sato por todo o apoio. Agradeço também ao Prof. Dr. Paulo Leal e à PROPPi/UFF pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.

Tabela 01: Descrição dos mapeamentos de suscetibilidade e risco para o município de Angra dos Reis/RJ.

Codinome	Elaboração	Ano	Escala	Abrangência	Ameaças
CPRM 2011	CPRM	2011	1:1.000 a 1:3.000	Todo o município	Movimentos de massa e enchentes
COPPETEC 2012	COPPE & IGEO	2012	1:5.000	Área central do município e 3 Enseadas da Ilha Grande	Movimentos de massa
DC 2014	Defesa Civil de Angra dos Reis	2014	1:2.000	Área central do município	Movimentos de massa, inundações e estrutural
CPRM 2014	CPRM	2014	1:25.000	Todo o município	Movimentos de massa e inundações
DRM 2015	DRM	2015	1:10.000	Todo o município	Movimentos de massa

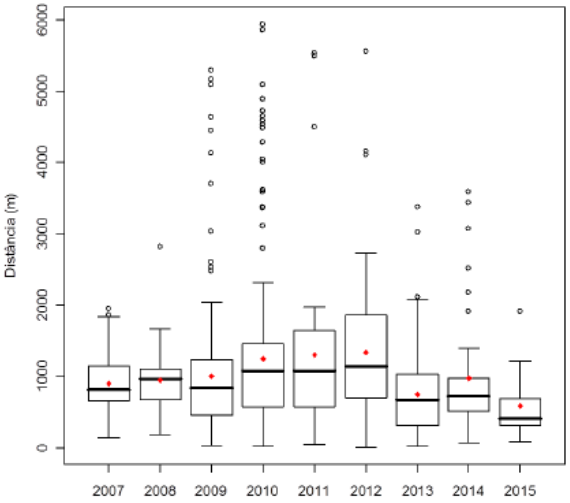


Figura 01: Boxplot da distância entre os movimentos de massa e o posto pluviométrico mais próximo no período de 2007 a 2015 em Angra dos Reis.

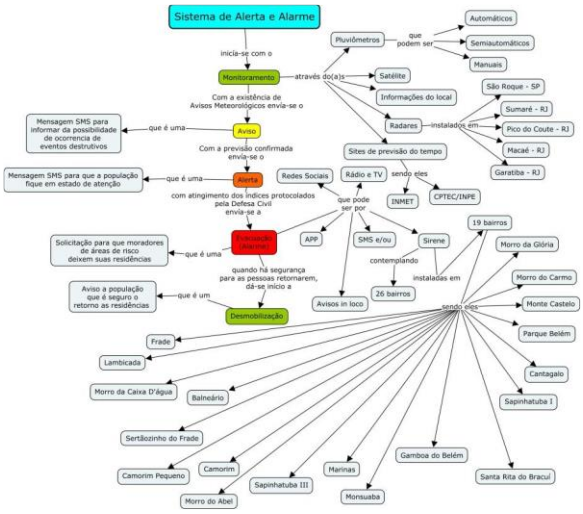


Figura 02: Esquematização do Sistema de Alerta e Alarme de Angra dos Reis (NUNES, 2018).

Ciências Exatas e da Terra

Síntese de Novos Heterociclos com Potencial Atividade Antitumoral

Thamires Morais da Costa (IC), Danrley Magalhães Felix Lima (IC), Raísa da Rocha Reis (PG), Lucas Fajardo Elmor Moor (PG), Thatyana Rocha Alves Vasconcelos (PQ)

Departamento de Química Orgânica/Instituto de Química/ Laboratório de Desenvolvimento de Heterociclos Bioativos (HETBIO)

INTRODUÇÃO:

O câncer continua representando uma ameaça à saúde humana, sendo a segunda principal causa de morte em todo o mundo.[1] Dentro deste contexto, o maior desafio é o desenvolvimento de substâncias mais efetivas e mais seguras para o tratamento do câncer, considerando-se a ocorrência de efeitos colaterais severos, associados principalmente à falta de especificidade às células tumorais, e ainda à ocorrência de resistência aos fármacos comumente utilizados na prática clínica.

Uma das abordagens para a obtenção de novos candidatos a fármacos é a síntese de substâncias contendo heterociclos de reconhecida atividade farmacológica.

Os heterociclos compõem uma importante classe de substâncias que desperta grande interesse sintético devido à sua ocorrência em produtos naturais e na composição de moléculas farmacologicamente ativas, sendo em sua maioria utilizadas como medicamentos. Derivados quinolínicos e oxadiazólicos vem atraindo atenção especial no campo da pesquisa por novos agentes anticancerígenos (**Figura 1**).[2-8]

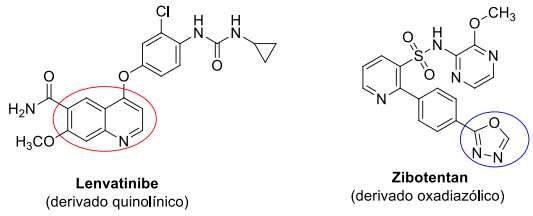


Figura 1. Fármacos antitumorais contendo os núcleos quinolínico e oxadiazólico.

Portanto, o presente projeto propõe a síntese de uma série de substâncias inéditas contendo estes heterociclos com potencial atividade antitumoral, baseado em moléculas bioativas reportadas na literatura[6,7] (**Figura 2**) e em resultados obtidos anteriormente pelo nosso grupo de pesquisas.[4]

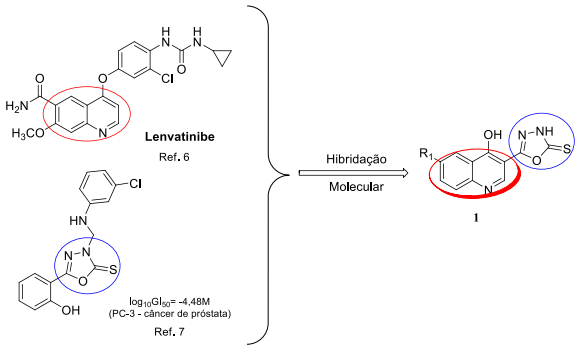
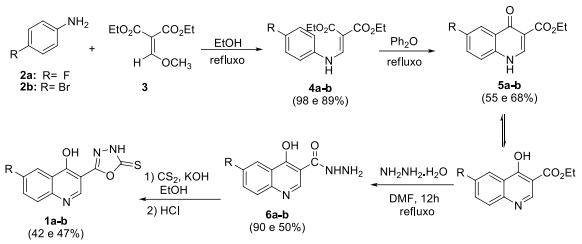


Figura 2. Planejamento estrutural dos novos heterociclos do tipo **1**.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A primeira etapa consistiu na formação do intermediário enamínico **4** através da reação entre a anilina devidamente substituída **2** e o etoximetilenomalonato de dietila **3**. Em uma etapa subseqüente, o intermediário **4** foi submetido à reação de ciclização em meio a difeniléter, resultando na formação das quinolonas **5**.[4] Posteriormente, as quinolonas foram submetidas à reação com hidrazina hidratada em DMF para a formação das respectivas hidrazidas **6**. Estas, por sua vez, foram reagidas com dissulfeto de carbono em meio básico com posterior acidificação para a formação dos heterociclos inéditos **1a-b** contendo os núcleos quinolínico e oxadiazólico (**Esquema 1**).



Esquema 1: Rota sintética para obtenção dos novos heterociclos do tipo **1**.

Os intermediários **4a-b**, **5a-b** e **6a-b** e os novos heterociclos **1a-b** foram obtidos com rendimentos satisfatórios, após purificação por recristalização. Todas as substâncias foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e tiveram suas estruturas confirmadas por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^{1}H) e espectrometria de massas (EM-IES).

CONCLUSÕES:

Através de uma metodologia viável e reprodutível, os intermediários dos tipos **4**, **5** e **6** foram sintetizados com bons rendimentos. Já os heterociclos inéditos, **1a-b**, foram obtidos com rendimentos razoáveis. A condição reacional para a obtenção das substâncias do tipo **1** está sendo otimizada. O potencial citotóxico das novas substâncias do tipo **1** será avaliado frente a diferentes linhagens de células tumorais, na Universidade Federal do Ceará, em colaboração com o grupo da Prof[a.] Raquel Carvalho Montenegro.

Agradecimentos:

UFF-PROPPI, CNPQ-PIBIC, FAPERJ, CAPES e FIOCRUZ.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1- http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/en/, acessado em 11 setembro de **2018**.
2- Musiol, R. *Expert Opin. Drug Discov.* **2017**, *12*, 583-597.
3- Solomon, V. R.; Lee, H. *Curr. Med. Chem.* **2011**, *18*, 1488-1508.
4- Reis, R. R.; Azevedo, E. C.; Souza, M. C. B. V.; Ferreira, V. F.; Montenegro, R. C.; Araújo, A. J.; Pessoa, C.; Costa-Lotufo, L. V.; Moraes, M. O.; Filho Marinho, J. D. B.; Souza, A. M. T.; Carvalho, N. C.; Castro, H. C.; Rodrigues, C. R.; Vasconcelos, T. R. A. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 1448-1452.
5- Fachinetti, V.; Gomes, C. R. B.; Souza, M. V. N.; Vasconcelos, T. R. A. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2012**, *12*, 866-874.
6- https://www.fda.gov/drugs/informationondrugs/approveddrugs/ucm617185.htm, acessado em 11 de setembro de **2018**.
7- Aboraia, A. S.; Abdel-Rahman, H. M.; Mahfouz, N. M.; El-Gendy, M. A. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 1236-1246.
8- Boström, J.; Hogner, A.; Llinàs, A.; Wellner, E.; Plowright, A. T. *J. Med. Chem.* **2012,** *55*, 1817-1830.

Ciências Exatas e da Terra

Caracterização de Materiais por Elipsometria

Munique Eva Paiva de Araújo, Denimara Dias dos Santos, Camila Ferreira da Silva, Elivelton Alves Ferreira, Michele Lemos de Souza e Ladário da Silva

Departamento de Física/ICEx/Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais

INTRODUÇÃO:

A discussão de reduzir os danos gerados pelo homem, trouxe à tona a reutilização de materiais que antes eram entendidos como rejeitos. Isto fez com que o discurso de reaproveitamento dos produtos ganhasse grande valor na hora de escolher a matéria prima. A partir disso, a escória [1] proveniente da fabricação do aço é utilizada como um dos formadores na produção de vidros neste trabalho.

A escória é um coproduto na fundição de minérios e tem como destinos finais o empilhamento ou a produção de asfalto. Escolhe se a escória na produção de vidro devido a Sílica, a qual é um elemento essencial para a formação da rede vítrea. A diversa gama de aplicação dos vidros no cotidiano, o tornou um material necessário para a sociedade moderna.

Como definido, vidros são classificados como não cristalinos, os quais possuem uma temperatura de transição vítrea [2]. Portanto, a motivação de usufruir da escória no processo de fusão do vidro é a possibilidade de reutilizá-la em um material amplamente difundido o que gera uma nova vertente de aplicabilidade desse coproduto.

Após a síntese dos vidros, esses foram caracterizados. Duas técnicas foram utilizadas como complemento, tornando o trabalho mais conciso, a temperatura de transição vítrea através da Calorimetria Exploratória Diferencial, a estrutura cristalina dos sólidos com a Difração de Raio-X. Também se avaliou as propriedades ópticas e dielétricas através da Elipsometria. A técnica de Elipsometria possui uma característica especial devido a sua precisão e por não ser destrutiva. Já que avalia a mudança do estado de polarização da luz ao interagir com a amostra [3].

A luz inicialmente é linearmente polarizada e ao entrar em contato com o material pode ou não mudar o seu estado de polarização, o qual geram informações do vidro. Esse equipamento possui duas opções a de elipsometria e a de fotometria, no processo de elipsometria obtém-se dados sobre o cos(Δ) e tg(Ψ) versus comprimento de onda (λ) e à partir desses valores é possível utilizar uma modelagem do tipo “Bulk”, ou seja considera-se o vidro como um volume compacto, onde não há camadas bem definidas. Com essa modelagem consegue-se extrair o índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) do vidro. Já a opção de fotometria avalia a transmitância e reflectância do vidro, ou seja, o quanto é transmitido ou refletido da luz nas duas componentes do campo elétrico s e p [3].

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Na Figura 1, observa-se dois vidros, o primeiro é produzido com o acréscimo da escória de aciaria (V1) e o segundo, com escória de distribuidor do lingotamento (V2).

Figura 1: Vidros, V1 e V2, respectivamente.

Visivelmente os dois materiais produzidos são considerados vidros, mas para comprovar, fez-se a caracterização da estrutura do mesmo. Os pontos gerados representam a Intensidade versus (2θ). Se há ausência de picos (interferência destrutiva) o material em análise é amorfo, mas se houver picos de intensidades (interferência construtiva), os materiais possuem periodicidade, ou seja, cristalinos.

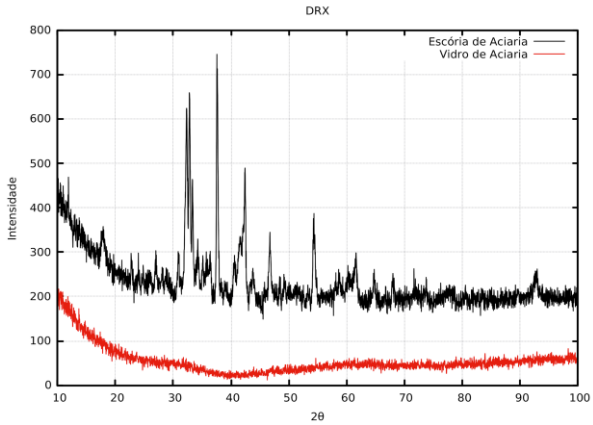


Figura 2: DRX - Intensidade versus 2θ da Escória de Aciaria (preto) e do V1.

Na Figura 2, a escória de aciaria possui estrutura cristalina, bem definida através de picos, entretanto o V1 é amorfo, devido à ausência de picos.

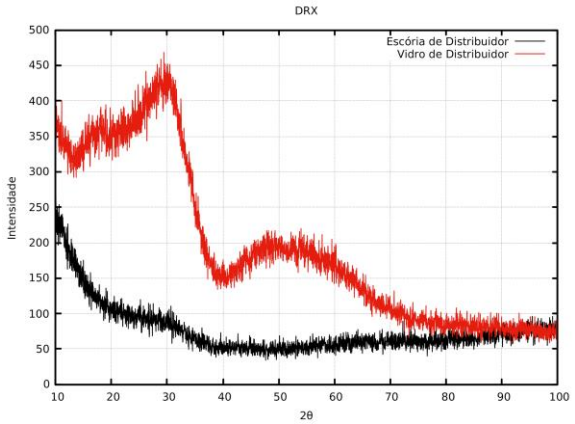


Figura 3:DRX Intensidade versus 2θ da Escória de Distribuidor (preto) e do Vidro com a Escória de Distribuidor (vermelho) do Lingotamento.

Na Figura 3, a escória de distribuidor não possui picos definidos, como ocorre na escória de aciaria devido não possuírem a mesma composição e o V2 possui característica amorfa como a observada na Figura 2. Já com a Calorimetria Exploratória Diferencial nota-se a temperatura de transição vítrea do vidro. O V1, possui uma Tg de aproximadamente 557,13ºC, já o V2 a Tg é antecipada, com valor de 538,19ºC.

Nas medidas elipsométricas o índice de refração do V1 e V2 é aproximadamente 1.6 e o coeficiente de extinção é próximo de 0, em todos os ângulos medidos (65º, 70º e 75º), como observa-se nas Figuras 4 e 5.

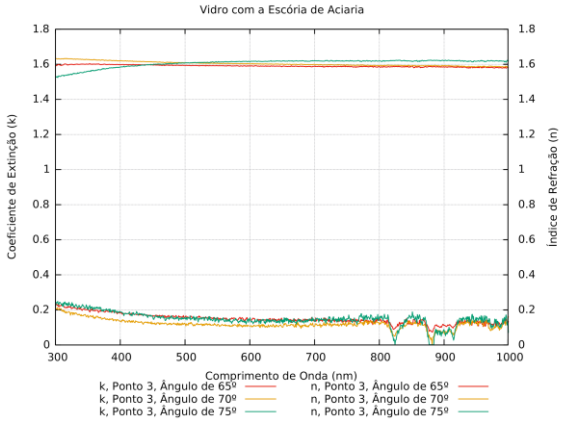


Figura 4: Medidas Elipsométricas do V1.

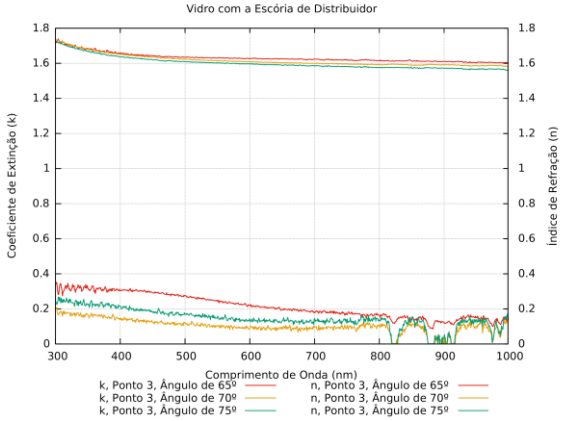


Figura 5: Medidas Elipsométricas do V2.

Para as medidas fotométricas, a transmitância do V2 nas componentes s e p é significativamente maior em comparação ao do V1, disposta nas Figuras 6 e 7.

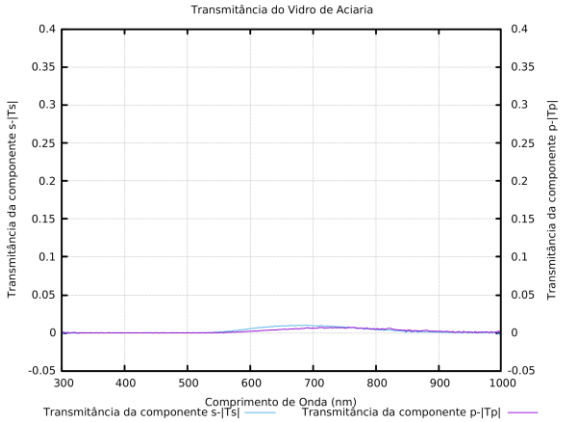


Figura 6: Transmitância do V1.

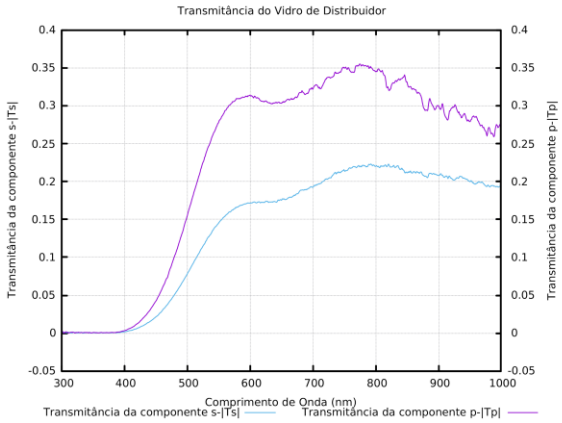


Figura 7: Transmitância do V2.

Já na Reflectância os valores de V1 são relativamente maiores que V2, como observa-se nas Figuras 8 e 9.

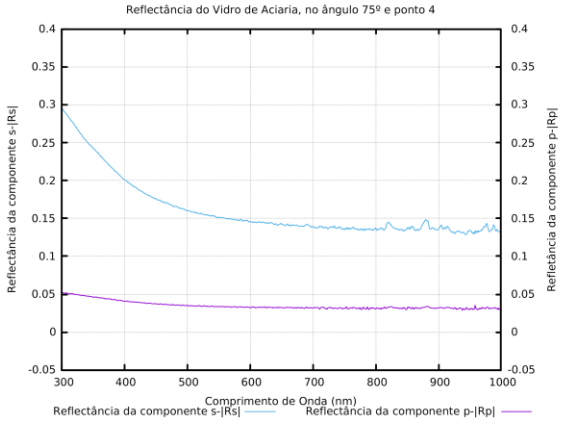


Figura 8: Reflectância do V1.

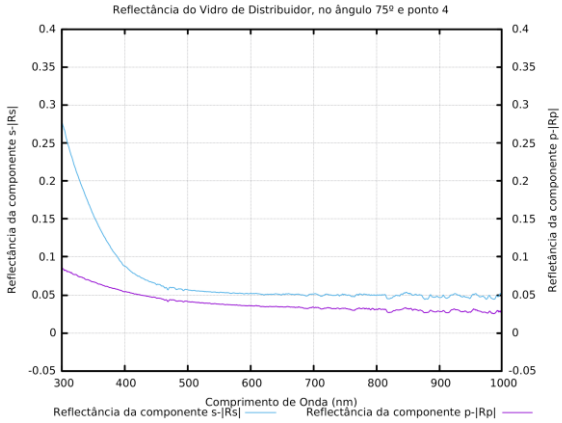


Figura 9: Reflectância do V2.

É possível afirmar que os dois vidros possuem polarização na componente S, o que condiz com a natureza do material. Isso quer dizer que na natureza, os materiais possuem a característica de ser intensificados em uma certa componente.

CONCLUSÕES:

O trabalho desenvolvido demonstra o avanço na área de caracterização por diferentes métodos, que foram submetidas as amostras de vidros com a presença de escória. As interações entre as técnicas demonstram uma pesquisa sólida e consistente. Tivemos êxito nas análises, o que motiva a busca pelo aperfeiçoamento da técnica e caracterização desses vidros.

Agradecimentos:

Os autores agradecem às agências brasileiras: Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ)—Projeto E26/110.321/2012,à Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPPI) da Universidade Federal Fluminense(UFF)–Projeto23069.004676/2014-97 pelo apoio financeiro e pela bolsa de IC da aluna, e à FINEP pela compra do Elipsômetro Espectroscópico SEMILAB GES 5S. Agradecemos ainda ao Prof. Sebastião Ribeiro do DEMAR/USP pela disponibilidade do DRX e o Luis Felipe Guedes da UNIFAL pela ajuda nas medidas DSC.

Referências:

[1] FERREIRA, Eduardo Bellini; ZANOTTO, Edgar Dutra; SCUDELLER, Luis Augusto

Marconi. Nano vitrocerâmica de escória de aciaria. Química Nova, v. 25, n. 5, p. 731-735, 2002.

[2] ZANOTTO, Edgar D.; MAURO, John C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 471, p. 490-495, 2017.

[3] FUJIWARA, Hiroyuki. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. 1a. ed. Tókio, Japão: John Willey & Sons, Ltd, v. único, 2003.

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA-Física

Nanoespumas de Carbono de densidade ultra-baixa, produzidas por deposição por laser pulsado (PLD)

Ana Carolina L.B. Lustosa, Dante F. Franceschini, Yutao Xing

LaMAR/CAIPE, Universidade Federal Fluminense

INTRODUÇÃO:

Recentemente têm sido estudadas cadeias à base de carbono com hibridização sp, ou carbino [1]. Neste âmbito foi relatada recentemente a possível obtenção deste tipo de material por meio de PLD de alvos de carbono em atmosferas tampão de Ar [2]. Essas nanoespumas de C, inclusive, encontraram aplicações em fontes de íons ativadas por laser [3]. A hibridização sp foi observada a partir da espectroscopia Raman. A morfologia das amostras observada pelo microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentou filamentos de carbono. Entretanto, não há resultado de microscopia eletrônica de transmissão mostrando as cadeias de carbono sp.

Neste trabalho foram geradas nanoespumas de carbono com PLD, realizando-se uma análise detalhada das amostras com espectroscopia Raman, MEV, MET, a fim de descobrir a origem de sinal sp. Desta forma, pretendemos suprimir as dúvidas acerca da formação de cadeias longas de carbono com hibridização sp (carbino) relatadas recentemente na literatura.

METODOLOGIA:

As amostras estudadas foram obtidas por meio de deposição por laser pulsado de alvos de grafite, em atmosferas de Ar, a pressões iguais ou superiores a 5 mbar. À essas pressões, a interação da pluma de plasma de Carbono com os átomos da atmosfera de base resultou na formação de um sólido nanoestruturado com densidade muito baixa.

A partir disso, com a espectroscopia RAMAN, foi possível a identificação da composição química das amostras, cujas informações estruturais e morfológicas foram detectadas com a utilização do MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e do MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão) . Além disso, com o uso do EDS (espectroscopia por dispersão de energia de raios-X), foi fornecida a composição química e elemental das regiões do substrato em que ocorreu a deposição.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A morfologia da amostra de nanoespuma de carbono feita em Ar foi observada pelo MEV conforme demostrado na figura 1 abaixo. A composição da amostra foi construída por filamentos de carbono, que são parecidos com os dos resultados na literatura. Na figura 2 podemos observar que os filamentos de C são formados por nanopartículas amorfos. Nessa amostra não foram observadas cadeias longas.

Na figura 3 são observados os espectros Raman de uma amostra de nanoespuma de carbono. Nela foi observado um pico de Si em 500 cm^{-1}, um deslocamento Raman referente à banda D (em torno de 1400 cm^{-1}), que ocorre devido à desordem estrutural do composto analisado, além de estar relacionada à presença da forma do tipo sp2 do C. O pico da banda G ocorre em torno de 1580 cm^{-1}, estando também relacionado às vibrações da forma sp2. Além disso, ocorre formação de pico no intervalo 2500-2800 cm^{-1}, sendo esse relacionado à banda G'. Nessa amostra não foi detectada a presença de pico sp.

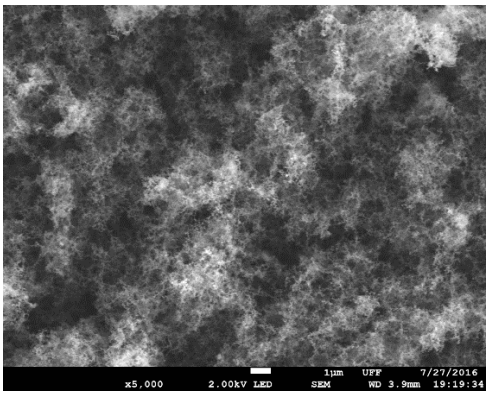


Figura 1: Imagem de nanoespuma de C

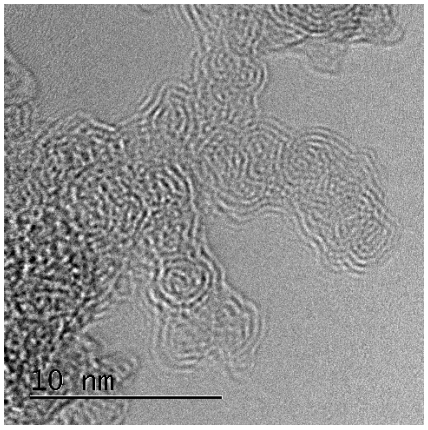


Figura 2 Imagens de MET demonstram formação de nanoespumas de C

A fim de aumentar o sinal sp da espectroscopia Raman, foi preparada uma amostra contendo carbono com uma camada de Ag. As imagens de MEV dessa amostra estão demostradas na figura 4. A partir das imagens do MEV podemos observar os filamentos de C e as nanopartículas de Ag no fundo.

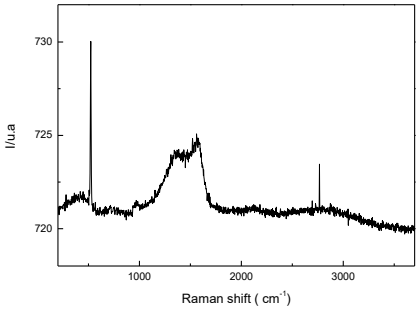


Figura 3: Espectro Raman de nanoespuma de C na presença de Ar apresenta pico de silício e deslocamentos Raman referentes às bandas D, G e G'.

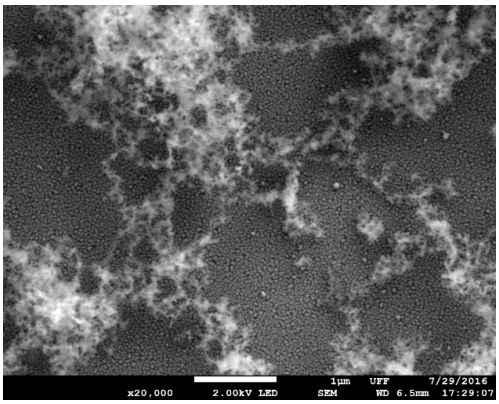


Figura 4: Imagem de nanoespuma de C com nanopartículas de Ag

Com imagem de maior aumento, podemos observar que os diâmetros das nanopartículas de Ag são menores que 50 nm. Além disso, a nanoespuma de C está acima das nanopartículas de Ag.

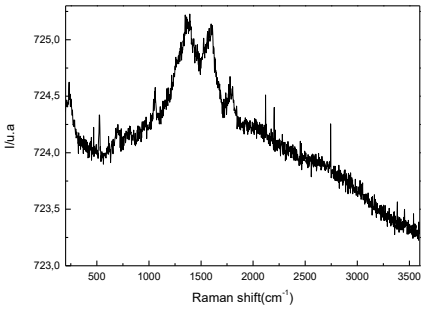


Figura 5 Amostra de C e Ag apresenta deslocamentos referentes às bandas D e G , e um pico em torno de 1800 cm^{-1}, sendo esse relacionado à ligação tipo sp.

O espectro de Raman dessa amostra (Figura 5) mostrou um pico forte na posição 1800 cm^{-1}, conforme demonstrado na figura 5. Esse aumento pode ter sido causado pelo contato C- Ag ou pelo contato C-C. O espectro Rama dessa amostra apresentou um pico menor em relação ao o da amostra de C com uma camada de Ag. Com isso, podemos concluir que as cadeias longas de C não foram geradas pelo contato entre C e Ag.

A fim de se analisar melhor os resultados obtidos, foram realizadas duas amostras em uma mesma deposição, a partir da qual dois substratos foram montados, sendo um deles colocado na porta amostra (assim como as demais amostras até então) e outro montado perto do alvo, de forma que os feixes dos átomos durante a deposição não puderam

atingir esse substrato diretamente. Os espectros dessas amostras são representados pela figura 6.

Dessa forma, realizando-se uma análise comparativa entre as imagens (a) e (b), percebemos que a deposição feita com o substrato colocado próximo ao alvo apresentou espectros Raman com pico muito elevado num deslocamento de 1800 cm^{-1}, enquanto que na imagem (a) esse pico é imperceptível. As duas amostras foram feitas em condições idênticas de deposição, com exceção da posição do substrato: um na frente de pluma e outro ao lado da pluma. Enquanto o feixe dos átomos pode chegar ao primeiro substrato diretamente, não pode chegar à segundo. Com a pressão alta dentro da câmera, as nanopartículas formadas por causa de colisão entre átomos de C e Ar baixam sua velocidade e uma parte deles volta na direção contrária à pluma. Neste caso, a velocidade das partículas que retornam do porta amostra em direção à placa é menor, fazendo com que o contato entre essas partículas lentas possa gerar uma ligação tipo sp. Esse fato, entretanto, ainda requer mais discussões e análises do assunto, sendo necessário maior tempo e dedicação para um melhor estudo sobre os resultados.

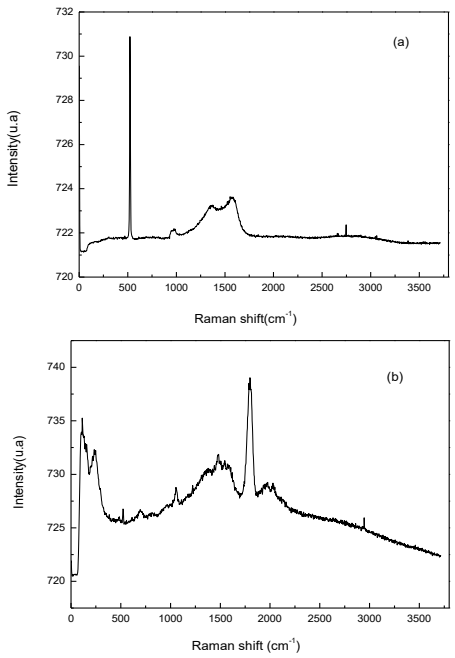


Figura 6: (a) espectro da amostra de C e Ag com deposição realizada a partir do substrato colado no porta amostra. (b) espectro da amostra de C e Ag com deposição realizada a partir do substrato colado perto do alvo.

CONCLUSÕES:

As amostras de nanoespumas de C foram preparadas em atmosfera de Ar por PLD com e sem nanopartículas de Ag. Já a morfologia foi estudada por MEV e MET, enquanto as bandas de ligação entre C foram investigadas por Raman. A presença de Ag e C foi confirmada com EDS.

Nesse experimento, as imagens de MET revelaram que os filamentos foram construídos por nanopartículas de C amorfo. Além disso, com base nos espectros gerados pelo Raman, foi observada a presença da forma de carbono do tipo sp em um deslocamento em torno de 1800 cm^{-1}. Esse pico se tornou mais perceptível graças ao acréscimo de uma camada de Ag na composição da amostra, cujo aumento do sinal sp na espectroscopia pode ter sido causado pelo contato C-C. Os experimentos com a deposição em posições diferentes do substrato confirmaram que o sinal de hibridação sp nos espectros de Raman é devido ao contato C-C entre partículas lentas durante a deposição.

Referências

1 - L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J.Kotakoski, J.C. Meyer, H. Peterlik, M. Wanko, S. Cahangirov, A. Rubio, Z.J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala, T. Pichler - "Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne" - NATURE MATERIALS 15 (2016), 634

2 - C.S. Casari, C.S. Giannuzzi, V. Russo "Carbon-atom wires produced by nanosecond pulsed laser deposition in a background gas" – CARBON 104 (2016), 190

3 - I. Prencipe, A. Sgattoni, D. Dellasega, L. Fedeli, L. Cialfi, I.W. Choi, I.J. Kim, K.A. Janulewicz, K.F. Kakolee, H.W. Lee, J.H. Sung, S.K. Lee, C.H. Nam, M. Passoni - "Development of foam-based layered targets for laser-driven ion beam" production - PLASMA PHYSICS AND CONTROLLED FUSION - 58 (2016), 034019

Agradecimentos:

Os autores da referente pesquisa agradecem ao apoio financeiro fornecido pelo programa PIBIC da UFF, assim como ao suporte dado pelo Laboratório de Produção de Nanomateriais (LPN), pelo Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) e pelo laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) da UFF.

Ciências Exatas e da Terra/ Química/ Físico-Química

Encapsulamento de inibidores de corrosão em nanoesferas de quitosana

Natália Nascimento Gomes (IC); Adriana Maldonado Barrios (PG); Eduardo Ariel Ponzio (PQ)

Departamento de Físico-Química/Instituto de Química/Grupo de Eletroquímica e Eletroanalítica (G2E)

INTRODUÇÃO

Durante muitos anos, acreditava-se que a corrosão era um problema incontornável, onde a única solução seria a troca dos equipamentos danificados. Neste século somente, conseguiu-se aprofundar os mecanismos dos processos corrosivos, o que possibilitou desenvolver metodologias anticorrosivas mais eficazes.

Para minimizar as perdas por corrosão, são comumente utilizados revestimentos orgânicos, como tintas, pois é de baixo custo e fácil aplicação.

Para tanto, é preciso analisar a eficiência de um revestimento, que é dependente das propriedades intrínsecas da película orgânica, como, por exemplo: propriedades de barreira, interface/revestimento de substrato em termos de aderência.

Na formulação dos revestimentos, a maioria possui metais pesados, como chumbo (Pb), cromo (Cr) e bário (Ba), que possuem efeitos danosos tanto ao meio ambiente quanto à saúde do homem. Por exemplo, o Cr possui alta toxicidade e efeitos cancerígenos, os quais são lixiviados espontaneamente para o ambiente. Sendo assim, este fato ocasionou a criação de normas rigorosas de proteção ambiental, que proíbem o uso de Cr (VI) como inibidor de corrosão em muitos países.

Uma estratégia que ganhou força nos últimos anos é a ideia de intercalar ou encapsular os inibidores de corrosão em sistemas micro/nano estruturados de alojamento. Existem materiais que são usados como matriz para reservatórios de inibidores de corrosão como filmes metálicos, polímeros condutores ou bio-polímeros.

Na prática, a quitosana tem sido explorada como um material de escolha para produzir micro/nano-partículas, devido à sua biodegradabilidade e biocompatibilidade, e, também, ao fato da quitosana ser solúvel tanto em solventes orgânicos quanto em água.

A microencapsulação envolve controle da difusão, identificação de material de cobertura adequado e o processo de sua fabricação. O tipo, a porosidade e o tamanho das microcápsulas podem ser variados para acomodar muitos produtos.

O objetivo geral deste trabalho consiste em avaliar o encapsulamento de compostos inibidores de corrosão em nanoesferas de quitosana misturados com resina epóxi, na ação inibidora da corrosão metálica no aço carbono.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Sob as condições contidas na metodologia antes proposta, percebeu-se que, o uso da bomba peristáltica seria dificultado devido à densidade da solução de quitosana com ácido acético. Desta forma, a partir de estudos de literatura, optou-se por aquecer a solução em refluxo, para que o ácido não fosse volatilizado. No entanto, diferentemente do esperado, a bomba peristáltica manteve o seu comportamento de ter um gotejamento de fluxo variado, diferentemente do que era ideal. Portanto, a partir destas condições, fez-se uso da bureta para gotejamento na solução de hidróxido de sódio com o inibidor de corrosão. Os resultados encontrados para esta última metodologia foram:

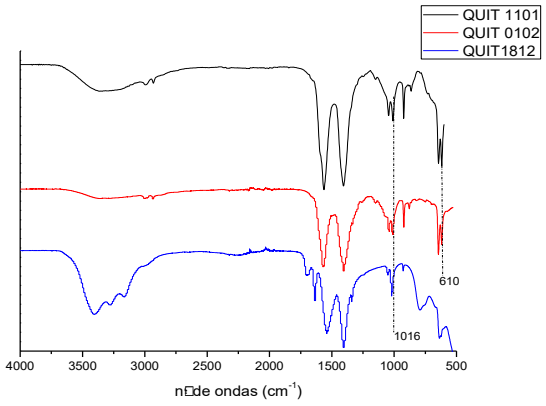


Figura 1. Espectroscopia de infravermelho da esfera de quitosana com (1101 e 0102) e sem (1812) o inibidor de corrosão BIM.

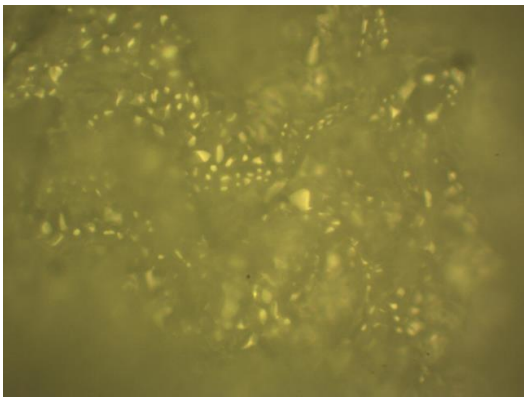


Figura 2. A imagem mostra as esferas de quitosana sem o inibidor de corrosão sob lente de 40x.

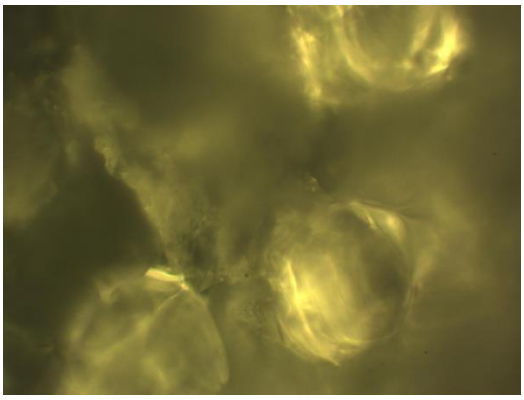


Figura 3. A imagem mostra as esferas de quitosana com o inibidor de corrosão sob lente de 40x.

A partir das imagens microscópicas da esfera de quitosana, podemos concluir que, no caso das que possuíam o inibidor de corrosão, – Figura 3 – estavam em maior tamanho e com mais definição.

Quanto à análise do espectro de infravermelho, podemos perceber, com sucesso, que os dois principais comprimentos de onda estavam presentes. São estes: 1020 cm^{-1}, referente à quitosana, e 610 cm^{-1}, referente ao inibidor de corrosão Benzimidazol (BIM), presente na QUIT 1101 e 0102.

Apesar de resultados promissores, as esferas estavam em grandes tamanhos e, para que reduzisse sua granulometria, precisaria passar pelo moinho de bolas. No entanto, o objetivo principal do projeto, o de alojar o inibidor de corrosão nas esferas não seria realizado, o que nos fez optar por utilizar outro tipo de sistemas de alojamento: as argilas.

Devido à estrutura lamelar da argila montmorillonita, tornou-se possível aplicar o mesmo princípio deste projeto de forma similar. Os inibidores de corrosão, desta vez, ficariam intercalados entre as lamelas da argila, garantindo que o efeito de inibidor a corrosão fosse mais acentuado. Para esta nova metodologia, encontrou-se os seguintes resultados:

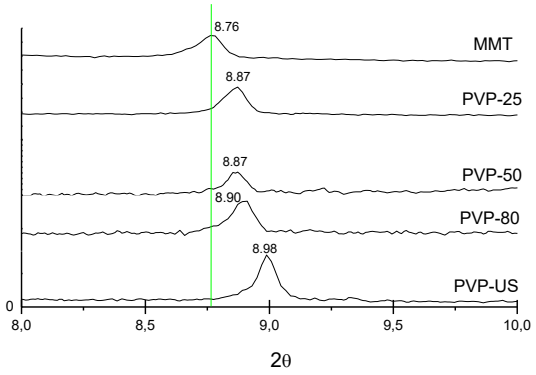


Figura 4. Gráfico de difração de raio-x (DRX) da argila modificada com inibidor de corrosão em diversas condições de temperatura.

Contrariamente ao resultado esperado, a sinal d001 da argila que inicialmente aparece em 2θ= 8,76, indicando um espaçamento de 10,1 Å, se desloca a valores 2θ maiores, este resultado indica que o espaçamento interlamelar é diminuído depois da troca iônica com a molécula do inibidor de corrosão num valor de d= 9,96 e 9,83 Å. Este resultado permite inferir que a argila está sofrendo o fenômeno conhecido como delaminação ou perda da estrutura lamelar e formação de uma estrutura macroporosa, na qual é possível que o inibidor carregado tenha ficado fixo nas cargas externas das lamelas da argila.

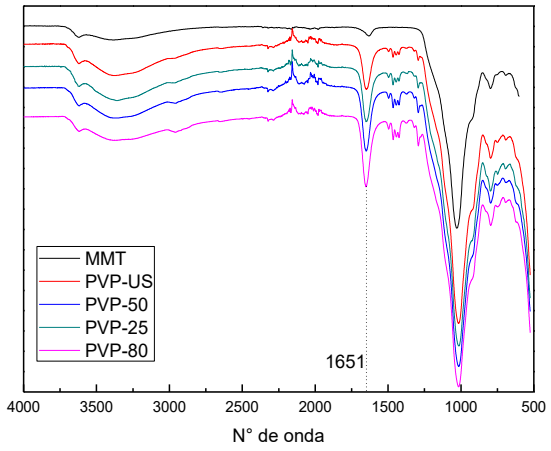


Figura 5. Espectros de IV para a argila MMT modificada com Polivinilpirrolidona (PVP).

Neste gráfico, referente ao espectro de infravermelho, podemos perceber a presença do comprimento de onda relativo à argila MMT - 1651 cm-1, quando submetido a sua modificação pelo inibidor de corrosão PVP. No caso do PVP-80, percebe-se que este é mais

definido e, sendo assim, o usado para os testes eletroquímicos.

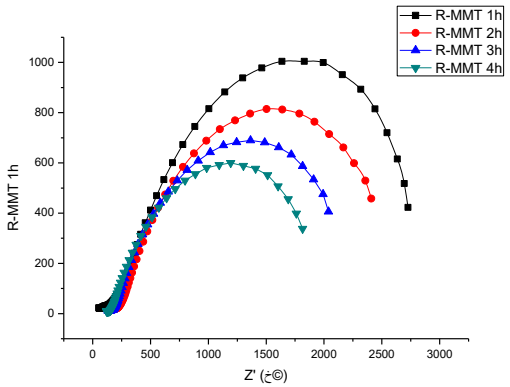


Figura 6. Impedância eletroquímica realizada sob a resina epóxi com a argila montmorillonita.

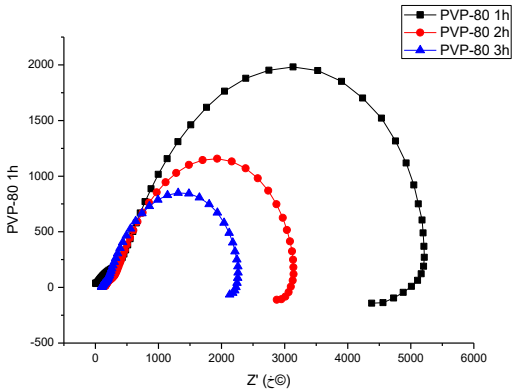


Figura 7. Impedância eletroquímica realizada sob a resina epóxi com argila montmorillonita modificada com o inibidor de corrosão PVP-80.

Comparando esses dois gráficos referentes a testes eletroquímicos – Figuras 6 e 7, respectivamente, argila MMT pura e modificada com o inibidor de corrosão PVP-80, podemos perceber que, como esperado, a inibição da corrosão – que o gráfico mostra – está mais forte no segundo, quando a argila está modificada com o inibidor. Enquanto este, sob contato com o ácido por 1h está com 5000 ohm de resistência, a argila pura, também com o contato de 1h está em cerca de 2700 ohm.

Também foram realizados testes eletroquímicos tanto no aço puro – sem qualquer revestimento, como também no aço somente com a resina epóxi. Estes, por sua vez, também deram resultados promissores, visíveis pelo fato de suas resistências à corrosão serem ainda menores se comparadas aos dois acima explicitados.

CONCLUSÕES

Podemos concluir, portanto, que, embora o projeto inicial não fosse concluído com êxito, foi possível recuperar e aplicar o mesmo objetivo – o de utilizar nanocompósitos que fizessem alojamento de inibidores de corrosão.

Dessa maneira, esta nova pesquisa teve êxito em seu resultado, de forma que é possível analisar, a partir dos gráficos adquiridos, a inegável contribuição do inibidor de corrosão na argila modificada para com a corrosão. Em outras palavras, é visível que o processo realizado foi um sucesso, mesmo que não fosse o planejado. Os resultados encontrados foram ideais e apresentou um ótimo rendimento e uma boa reprodutibilidade.

Agradecimentos

Um agradecimento especial ao Grupo de Eletroquímica e Eletroanalítica, responsável por manter um trabalho em equipe, onde todos sempre pensam no bem-estar coletivo e na ajuda mútua.

Não menos importante, agradeço à CNPq, por tornar este projeto possível e viável, e pelo incentivo à pesquisa no nosso país.

Ciências Exatas e da Terra

Flimple – Ficha de Processos

Felipe de Brito Vieira (Bolsista)

Instituto de Computação (IC) – Process & Collaboration Group

INTRODUÇÃO:

A Gestão de Processos de Negócio (do inglês *Business Process Management* - BPM) é uma abordagem amplamente aceita nas organizações brasileiras que buscam a melhoria dos seus processos de negócio.

Durante um projeto de BPM (*Business Process Management* – Gestão de Processos de Negócio) passamos por diversas etapas: Projeto, Modelagem, Simulação, Execução, Monitoramento e Melhoria.

Para o bom funcionamento deste ciclo de BPM, a atividade de levantamento de processos é crucial. Neste momento, os analistas de processos interagem com os gestores e executores do processo para compreender como o processo é realizado no dia-a-dia. Para o levantamento, podem ser realizadas entrevistas ou aplicadas outras técnicas de levantamento (tais como workshops, questionários e etc.).

Apesar de ser uma etapa extremamente importante, o levantamento de processos ainda é feito de maneira muito manual Porém, esta etapa possui desafios, pois ainda é feita de maneira muito manual, sem suporte tecnológico, que depende muito da interação entre o cliente e o analista de processos e da experiência do analista de processos, ficando muito propensa a erros humanos relacionados à má comunicação, falta de informações ou pouca experiência com a área discutida.

O enfoque de solução proposto para lidar com este problema é trabalhar com fichas de processos que resumem as principais informações (objetivos, atividades, entradas e saídas) sobre cada processo.

O uso de fichas de processos visa o levantamento de processos através do resumo das principais informações sobre cada processo, agrupando-as de acordo com os macroprocessos da cadeia de valor de cada projeto de BPM. Isso permite uma melhor organização e visão das informações levantadas, garantindo uma maior consistência nos processos e provê agilidade no levantamento.

Neste contexto, surgiu a ideia de criação da ferramenta Flimple. O Flimple é uma ferramenta web online (http://www.flimple.com.br) para trabalhar com as fichas de processos de forma simples.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O principal resultado deste trabalho foi a especificação de requisitos (através do Documento Visão), projeto da arquitetura, desenvolvimento, testes e implantação em produção do site da ferramenta Flimple, atualmente disponível em: http://www.flimple.com.br.

O Flimple foi criado pensando na ideia do uso da técnica de Ficha de Processos, que durante o levantamento de processos, O uso de fichas de processos visa o levantamento de processos através do resumo das principais informações sobre cada processo, agrupando-as de acordo com os macroprocessos da cadeia de valor de cada projeto de BPM. Isso permite uma melhor organização e visão das informações levantadas, garantindo uma maior consistência nos processos e provê agilidade no levantamento.

O Flimple foi desenvolvido seguindo as melhores práticas de Engenharia de Software. A

aplicação adotou a linguagem de programação Phython combinada com HTML. Também utilizou o Django, um framework de desenvolvimento web que permite criar aplicativos online que funcionam como páginas web sendo hospedado pelo Heroku, uma plataforma em nuvem que permite a hospedagem de aplicativos em diversas linguagens. Através dessa combinação foi possível manter o Flimple como um sistema online que pode ser acessado em qualquer lugar, a qualquer momento por qualquer sistema operacional e tendo as informações salvas online.

O Flimple oferece ainda um alto nível de flexibilidade e customização, permitindo criar diversos templates de fichas para o levantamento de processos, tais como Objetivos, Atividades, Insumos, Produtos, Atores e etc. Desta forma, é possível criar as fichas da maneira mais adequada a cada projeto de BPM, permitindo se ter um padrão nas informações levantadas, diminuindo problemas de falta de informações essenciais.

Além disso, como o levantamento de informações precisa ser prático, a ferramenta conta com uma interface leve e de fácil visualização permitindo um grande controle de criação, edição e remoção de projetos, macroprocessos e fichas.

Por fim, vale ressaltar que o Flimple possui integração com as principais redes sociais (como Facebook, Google e LinkedIn), permitindo ter um acesso mais rápido às contas de usuários.

CONCLUSÕES:

O Flimple é uma ferramenta com foco na melhoria da etapa de levantamento de processos, usando a técnica de Ficha de Processos, já utilizada na prática no mercado mas que antes não tinha uma ferramenta para prover o suporte tecnológico.

Durante seu desenvolvimento, o Flimple implementou as partes mais essenciais para seu uso e desenvolvimento, com a implementação total de projetos, permitindo controle de suas características visuais e textuais. Dentro do projeto foi implementado as fichas de processos, sem limite de criação, todas usando templates de ficha configurado na criação do projeto. Esse conjunto de características criam um aplicativo que pode ser distribuído e usado por usuários de diversos níveis.

Apesar da conclusão e lançamento desta versão inicial da ferramenta, ainda existem várias funcionalidades previstas para serem implementadas futuramente, tais como a implementação de grupos, exportação de dados, funcionamento offline e etc.

Durante a implementação, foram enfrentadas algumas dificuldades tecnológicas, principalmente no que diz respeito às conexões com API's externas, códigos ligados ao Facebook e ao PagSeguro. A falta de documentação completa explicando o uso de alguns comandou combinada com atualizações frequentes acabou trazendo desafios à fase de implementação.

No geral, o Flimple foi um projeto de desenvolvimento real, tanto por necessidade de lidar com problemas típicos do desenvolvimento de software quanto pela necessidade de trabalhar em diversas etapas importantes relacionadas à especificação do sistema. A combinação de todo esse processo permitiu um grande aprendizado e garantiu que a versão inicial do Flimple fosse finalizada.

Agradecimentos:

Este projeto de pesquisa foi financiado pelo CNPq – através de bolsa PIBIC.

Figure 1: Logo PIBIC

Ciências Exatas e da Terra

Utilização de mineração de dados em meta-heurísticas para resolução de problemas em otimização combinatória

Erick Guimarães de Oliveira , Alexandre Plastino, Simone de Lima Martins

Departamento de Ciência da Computação/Instituto de Computação/LABIC

INTRODUÇÃO: Problemas de otimização combinatória estão dentre os mais difíceis de serem resolvidos computacionalmente. Meta-heurísticas são técnicas que buscam encontrar soluções aproximadas para essa classe de problemas e tem tido sucesso em resolver problemas de áreas diversas, como biotecnologia, logística, redes de computadores e muitas outras.

A utilização de meta-heurísticas híbridas é um fenômeno recente que tem obtido bons resultados. A ideia é misturar conceitos de diferentes meta-heurísticas, ou até mesmo de outras técnicas, para prover um comportamento mais eficiente e maior flexibilidade no tratamento de problemas muito grandes.

No início dos anos 90, pesquisadores notaram que, por meio de estratégias específicas, informações importantes, inicialmente desconhecidas, poderiam ser extraídas de grandes bases de dados. Esse foi o embrião do que hoje se tornou uma das grandes áreas de pesquisa em Banco de Dados – a Mineração de Dados.

Surge então a idéia de se integrar estas técnicas de mineração de dados com meta-heurísticas com o objetivo de viabilizar a extração e utilização de padrões que representem boas soluções para problemas de otimização combinatória. A ideia básica é de utilizar padrões extraídos de boas soluções a fim de obter soluções ainda melhores ou de melhorar o tempo computacional.

A hibridização das meta-heurísticas GRASP (Greedy Randomized Search Procedures), GRASP com reconexão de caminhos e ILS (Iterated Local Search) com técnicas de mineração de dados já foi aplicada com sucesso em várias aplicações. Nestes trabalhos, as heurísticas originalmente desenvolvidas para o problema são executadas durante um número específico de iterações para gerar um repositório de soluções de boa qualidade. Técnicas de mineração de dados para extração de conjuntos de itens freqüentes são utilizadas para se obter padrões deste repositório. Posteriormente, estes padrões são fixados nas próximas iterações na fase de construção das meta-heurísticas GRASP e ILS, ou na fase de busca local da meta-heurística ILS.

O presente projeto tem como objetivo investigar formas de utilizar a mineração de dados em heurísticas de forma a obter soluções de maior qualidade ou em menor tempo computacional, comparando os resultados com a heurística pura.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Inicialmente, abordou-se neste projeto o problema do conjunto mínimo de alvos ponderados. Este problema consiste na seleção de um subconjunto de nós com peso mínimo em um grafo **G**, de modo que ativar os nós deste conjunto ativa todos os nós no grafo e a soma dos pesos dos nós é mínima. Foi provado que este problema é NP - difícil e existem muitas aplicações deste problema em análise de redes sociais e fenômenos naturais, como epidemias.

O objetivo inicial deste projeto era estudar formas de inserir padrões minerados de soluções geradas pelas iterações de uma heurística GRASP já desenvolvida para este trabalho que obteve bons resultados para instâncias pequenas, mas que demanda muito tempo computacional para instâncias maiores, de modo a diminuir o tempo computacional mantendo ou melhorando a qualidade das soluções obtidas.

O algoritmo e o código originais foram estudados e executados e os mesmos

resultados obtidos pelo GRASP original foram obtidos.
O tema teve que ser mudado porque este trabalho estava sendo desenvolvido em conjunto com outro aluno que não tinha compatibilidade de horário.
Recentemente, resultados promissores foram obtidos aplicando as técnicas de mineração de dados em meta-heurísticas de uma maneira diferente. Em um problema de roteamento de veículos resolvido com a meta-heurística ILS, a estratégia adotada foi unir clientes que aparecem juntos em um mesmo segmento de rota em um padrão, tratando-os como um único cliente. Nessa estratégia, a fase de geração de uma solução inicial foi definida como uma iteração completa (construção e busca local) sobre a versão reduzida do problema. A solução obtida nesse processo foi utilizada como a solução inicial para a busca local sobre a versão completa do problema. Essa estratégia aumentou a complexidade computacional da fase de geração da solução inicial, mas este aumento foi compensado pela diminuição do tempo de convergência na fase de busca local, em decorrência de o ponto de partida ser uma solução inicial de melhor qualidade. Foram obtidas soluções de melhor qualidade em tempos computacionais menores que os resultados obtidos pelas meta-heurísticas utilizando os padrões somente na fase de construção do ILS.
Iniciou-se então o estudo de um outro problema para tentar utilizar a mineração de dados para reduzir o problema. Já foi desenvolvida no nosso grupo de pesquisa uma heurística híbrida com mineração de dados para resolver o problema de roteamento com mínima latência, que obteve bons resultados em relação à qualidade e tempo computacional. Este código está disponível e foi estudado e executado pelo aluno, conseguindo-se reproduzir os resultados originais.

CONCLUSÕES:

O aluno teve bastante trabalho para entender os algoritmos e os códigos disponíveis e conseguiu reproduzir o resultado obtido pelas heurísticas originais. Atualmente estamos especificando a maneira de utilizar padrões para reduzir o problema de roteamento com mínima latência. Além da minha orientação e do professor Alexandre Plastino, ele está trabalhando com alunos de doutorado. Achamos muito importante esta interação entre alunos de graduação e pós-graduação que já renderam bons resultados.

Agradecimentos:

Agradecemos a UFF pela concessão da bolsa de Iniciação Científica e ao CNPq pela bolsa de produtividade dos professores Alexandre Plastino de Carvalho e Simone de Lima Martins.

Ciências Exatas e da Terra

Desenvolvimento de um índice de qualidade de água subterrânea para áreas costeiras (IQASAC) para consumo humano

Hullysses Sabino e Juliana Menezes

Departamento de Análise Geoambiental,
Instituto de Geociências, Praia Vermelha, Niterói

INTRODUÇÃO:

No Brasil, uma significante parcela dessa população litorânea tem o recurso hídrico subterrâneo como a sua única fonte de água. Contudo, a excessiva explotação de água subterrânea em áreas costeiras ocasiona intrusão marinha, isto é, entrada de água salgada no aquífero, o que pode afetar a disponibilidade e potabilidade de água.

A avaliação eficaz da qualidade da água subterrânea é imprescindível. Tal análise pode ser feita com o auxílio de um Índice de Qualidade de Água Subterrânea (IQAS), um mecanismo matemático capaz de unir diversos tipos de parâmetros em um único valor. Atualmente existem diversos IQAS, porém muitos deles são desenvolvidos sem levar em conta especificidades geoquímicas das áreas estudadas.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é selecionar os parâmetros físicos, químicos e biológicos que devam estar presentes no algoritmo do Índice de Qualidade de Água Subterrânea para Áreas Costeiras (IQASAC) para consumo humano para ser aplicado em áreas urbanas em regiões tropicais costeiras.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A área de estudo está inserida no distrito de Tamoios, no município de Cabo Frio, Rio de Janeiro (Fig. 1).

Para a construção de um IQAS, é necessário especificar os objetivos da aplicação do mesmo, principalmente no que se refere à composição dos parâmetros no índice, à normalização dos dados, à escolha da equação e dos pesos. Os parâmetros que constituem um índice estão focados nos resultados que se deseja obter, sendo estes parâmetros umas das principais partes do algoritmo de um IQAS. Logo, aplicou-se dois métodos para obtenção

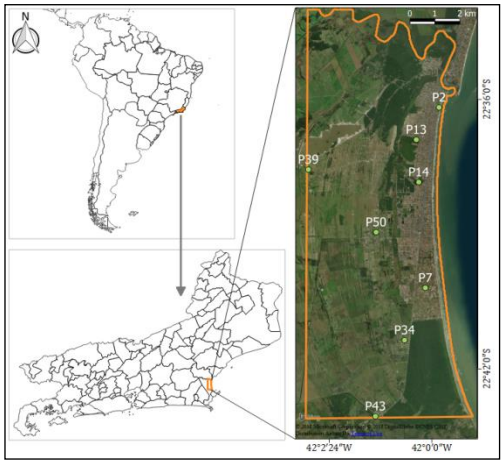


Figura 1. Área de estudo em destaque e localização dos poços amostrados.

dos parâmetros físicos, químicos e biológicos que devam compor o IQASAC:

- Análise bibliográfica: revisão exploratória na literatura especializada, constituída por 50 artigos científicos que aplicaram IQAS para avaliar a potabilidade para ingestão humana publicados em revistas científicas;

- Método Delphi: Um formulário com 8 perguntas foi enviado para 15 especialistas em águas subterrâneas em zonas tropicais; o especialista deveria selecionar os parâmetros que concordasse que fosse incluído no algoritmo de IQASAC.

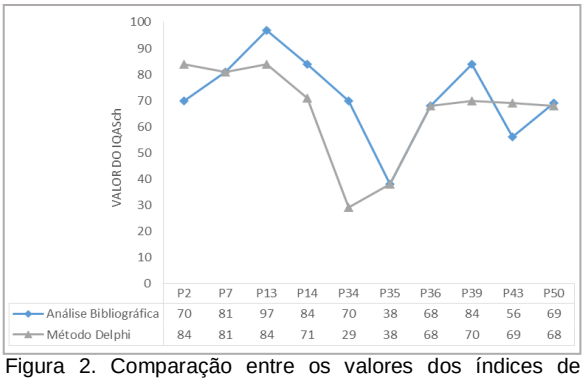
Os 12 parâmetros mais aplicados em estudos de IQAS de acordo com a análise bibliográfica são, respectivamente: cloreto, nitrato, pH, sulfato, sólidos totais dissolvidos, magnésio, cálcio, dureza total, fluoreto, sódio, potássio e ferro.

Já os 12 parâmetros mais aconselhados e considerados na pesquisa Delphi foram, na devida ordem; nitrato, manganês, ferro, sólidos totais dissolvidos, coliformes totais,

condutividade elétrica, pH, cloreto, alumínio, sódio, cálcio.

Para a validação dos parâmetros obtidos pela revisão bibliográfica e pelo método Delphi, os respectivos parâmetros foram inseridos no algoritmo do Índice de Qualidade de Água Subterrânea para consumo humano (IQASch) desenvolvido por Menezes (2009).

Em média, os valores do IQASch aplicado com os parâmetros aconselhados pela pesquisa Delphi (IQASch_D) foram 6,9% mais rigorosos do que IQASch aplicado com os parâmetros extraídos do revisão bibliográfica (IQASch_A). Um exame dos valores dos índices (Fig. 2) permitiu constatar variação de até 58,6% entre as classificações dos índices.



	P2	P7	P13	P14	P34	P35	P36	P39	P43	P50
Análise Bibliográfica	70	81	97	84	70	38	68	84	56	69
Método Delphi	84	81	84	71	29	38	68	70	69	68

Figura 2. Comparação entre os valores dos índices de qualidade.

Na Figura 3 é possível observar a distribuição espacial da qualidade da água de acordo com cada índice. Segundo IQASch_A, somente uma pequena área apresenta água com qualidade boa para consumo, enquanto a maioria da área restante possui qualidade inadequada para o consumo. O IQASch_D classificou toda a água da área como inadequada.

A distribuição espacial da qualidade da água apresentada por ambos os índices indicam que, em geral, a parte sul da área de estudo é a zona mais poluída e a parte norte, a com melhor qualidade, sendo a área central uma zona de transição. Ambos os índices indicam que a qualidade da água subterrânea classifica-se majoritariamente na classe “Precisa de Tratamento Nível 1”.

CONCLUSÕES:

O IQASch mostrou-se uma ferramenta objetiva no auxílio da análise da qualidade da água subterrânea.

A água subterrânea em Tamoios foi classificada pelo IQASch_A e IQASch_D como “Precisa de Tratamento Nível 1”, demonstrando que a água foi afetada por agentes poluidores. Sendo assim, sugere-se que os recursos hídricos subterrâneos de Tamoios passem a ser monitorados regularmente e tratados antes do consumo humano.

O método Delphi apresentou as classificações d’água subterrânea mais rigorosas por conter importantes parâmetros para a análise da água subterrânea em áreas urbanas sob influência marinha. Sendo assim, recomenda-se que o IQASAC tenha em seu algoritmo os parâmetros obtidos pelo método Delphi.

Referência:

MENEZES, J. M. Índice de Qualidade de Água Subterrânea Aplicado em Área de Aquíferos Cristalinos Com Uso Agrícola: Bacia do Rio São Domingos. Rio de Janeiro, 2009. 189 f. Tese (Doutorado em Geologia) Programa de Pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

Agradecimentos:

Os autores agradecem à Universidade Federal Fluminense, à Proppi-UFF e ao PIBIC-UFF.

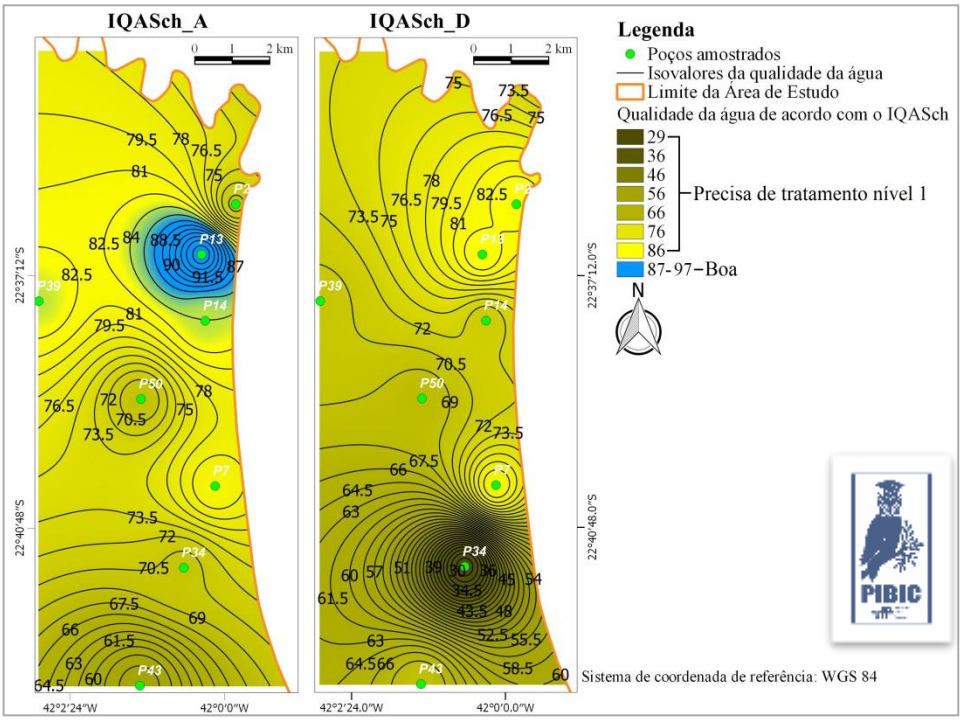


Figura 3. Mapa da qualidade de água subterrânea segundo cada índice.

Grande Área: Ciências Exatas e da Terra

Título do Projeto: Determinação Da Rotação Óptica De Moléculas Orgânicas Através De Cálculos De Primeiros Princípios

Autores: Henrique de Almeida Silva Mascalhusk Bernardo Leite (discente) e Marcos Verissimo Alves (orientador)

Departamento/Unidade/Laboratório: Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas (Volta Redonda)

INTRODUÇÃO: A compreensão das propriedades eletrônicas e estruturais de materiais e moléculas é um passo fundamental para o desenvolvimento de novos materiais e de suas aplicações tecnológicas, nas mais diversas áreas: ciência dos materiais, nanotecnologia e áreas de interface. Para aplicações como hidrólise, é fundamental saber se uma molécula terá uma dada conformação e, para isto, uma das características sondadas é a capacidade de rotação óptica da molécula. onde o plano da polarização do campo elétrico da luz que atravessa uma solução das moléculas de interesse é girado em relação a seu plano inicial. Sabendo-se o sentido da rotação da polarização da luz (horário ou anti-horário), é possível determinar a conformação da molécula.

Por outro lado, para acelerar a seleção de moléculas candidatas, é interessante poder prever de antemão se ela exibirá rotação óptica ou não. Nos métodos de química quântica, resolve-se a equação de Schrödinger para um sistema de elétrons e núcleos, mas isto apenas é factível para moléculas pequenas, com até no máximo trezentos ou quatrocentos átomos. Moléculas biológicas, como enzimas, podem chegar a ter dezenas de milhares de átomos, de modo que uma aplicação direta de cálculos de química quântica a uma enzima, para determinar suas propriedades ópticas, é uma tarefa absolutamente impraticável. A ideia deste trabalho é tentar prever a atividade óptica de uma molécula orgânica através de modelos efetivos (1,2) que sejam parametrizados através de cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (3,4).

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Inicialmente, encontramos as energias de todas as possíveis conformações de 24 compostos orgânicos diferentes (5), tendo como base um ciclohexano com alguns dos hidrogênios substituídos por grupos químicos: i) derivados de Mentol ($C_{10}H_{20}O$); ii) derivados de Metilamina ($C_{10}H_{21}N$); iii) derivados de Carvomentol ($C_{10}H_{18}O$); iv) derivados de Carvometilamina ($C_{10}H_{18}$); v) derivados de Dihidrocarveol ($C_{10}H_{20}O_2$); vi) derivados de Hidrato de Dihidrocarveol ($C_{10}H_{18}O$), utilizando o código ORCA 4.0. Todas as geometrias iniciais das moléculas foram construídas usando-se o programa Molden 5.0.

Através de uma varredura de valores possíveis dos ângulos diedrais dos grupos substituintes, determinamos as estruturas aproximadas das moléculas que correspondessem a um mínimo na superfície de energia em função dos ângulos diedrais. Para esta etapa, usamos o funcional BLYP e uma base mínima def2-SVP e, no total, 31.104 cálculos de energia total a geometria fixa foram efetuados. Como o volume de dados a ser processado é enorme, a seleção das conformações candidatas a relaxação foi feita através de um programa escrito em Fortran 90 (F90) em conjunto com um script em Bash shell.

Para a determinação das geometrias de equilíbrio das conformações candidatas, utilizamos uma base def2-TZVP, o funcional B3LYP e uma grade Grid4, seguido da aproximação RIJCOSX com grade GridX5. Como as geometrias finais de duas estruturas diferentes poderiam ser idênticas, criamos outro conjunto de shell script e código em F90 que calcula os ângulos diedrais entre conjuntos de átomos pré-selecionados dos substituintes nas geometrias relaxadas. O critério para que duas

conformações fossem consideradas diferentes entre si era que os ângulos diedrais dos grupos substituintes diferissem por mais de 0,5º entre as duas estruturas. Ao final, apenas 473 conformações distintas foram encontradas. Na Figura 1 mostramos uma geometria relaxada por nosso procedimento.

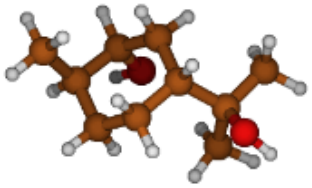


Figura 1: Estrutura relaxada de um dos compostos orgânicos estudados

CONCLUSÕES:

Efetuamos cálculos de DFT para determinar todas as conformações estáveis possíveis para 24 moléculas orgânicas constituídas por um ciclohexano com três hidrogênios substituídos por diferentes radicais que devem apresentar atividade óptica de rotação do plano de polarização da luz. Os cálculos envolveram a determinação da superfície de energia total em função do ângulos de rotação dos radicais. Numa segunda etapa, as geometrias correspondentes aos mínimos desta superfície de energia foram relaxadas e garantiu-se que não haverá geometrias duplicadas, o que será importante para a determinação da atividade óptica de rotação do plano de polarização da luz. Como isto envolve o tratamento de um enorme volume de dados, foi necessário criar um conjunto de scripts em linguagem Bash shell e códigos na linguagem Fortran 90 para a execução das tarefas.

De posse destes dados, passaremos à parte de parametrização dos dois modelos efetivos que pretendemos usar para o estudo da rotação óptica do plano de polarização da luz, os modelos de Whiffen (1), que empiricamente determina a atividade óptica de um composto baseado apenas nos ângulos diedrais entre dois grupos substituintes, e o modelo de Kirkwood (2), que utiliza o tensor de polarizabilidade das moléculas como parâmetro de entrada. Portanto, os passos seguintes envolverão (*i*) cálculos dos tensores de polarizabilidade para as conformações selecionadas e (*ii*) a criação de outro conjunto de scripts em Bash shell e programas em Fortran 90 para fornecer os dados de geometria nos modelos.

O cálculo dos tensores de polarizabilidade será um passo razoavelmente rápido, uma vez que é um passo de pós-processamento ao resultado do cálculo de relaxação de geometria. Já a previsão dos sinais dos ângulos de rotação será mais demorado, o que exigirá a criação de códigos em F90 para os cálculos dos modelos efetivos que utilizaremos. Os resultados teóricos poderão ser comparados com os resultados experimentais disponíveis na Ref. (5) para avaliar a confiabilidade das previsões dos dois modelos.

Referências:

(1) WHIFFEN, D. H.. **Optical rotation and Geometrical Sructure.** Chem. Ind. (1956), pp. 964-968 (1956).

(2) KIRKWOOD, J. G.. **On the Theory of Optical Rotatory Power.** J. Chem. Phys. 5 (1937), pp. 479-491.

(3) HOHENBERG, P. ; KOHN, W.. **Inhomogeneous Electron Gas.** Phys. Rev., 136 (1964), pp. B864-B871.

(4) KOHN, W. ; SHAM, L. J.. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.** Phys. Rev., 140 (1965), pp. A1133-A1138.

(5) GALISTEO, D. *et al.* **Empirical relationship between structure and optical rotation in cyclohexane derivatives (part 1).** J. Mol. Struc. 326 (1994), pp. 239-247.

(8) NEESE, F.. **Software update: the ORCA program system, version 4.0.** WIREs Comput Mol Sci 8 (2018), pp. e1327-1331.

Química

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO OS ÍONS METÁLICOS Co(II), Cu(II), Fe(II), Gd(II) E Dy(II)

Raissa Ecard da Costa Cruz, Susana Quintal, Maria G. F. Vaz

Instituto de Química UFF/Laboratório de Magnetismo Molecular – MagMol

INTRODUÇÃO:

O ferroceno[1] atrai atenção dos pesquisadores por suas múltiplas propriedades, tais como oxidação fácil e reversível do centro metálico, estabilidade e solubilidade em solventes orgânicos. Além disto, destaca-se a grande variedade de derivados que podem ser obtidos. O seu uso constitui uma estratégia para a obtenção de compostos com funcionalidades diversas como aplicações biológicas ou na ciência de materiais. Sendo que uma das características do magnetismo molecular é a possibilidade de modular as propriedades magnéticas dos compostos, através de mudanças dos centros portadores de momento magnético ou dos ligantes. Deste modo, o uso blocos construtores derivados do ferroceno é atrativo.[2-3]

Nesse trabalho iremos apresentar a síntese e caracterização do bloco construtor FcOOBt, usado para obter os complexos contendo os ions metálicos Co(II), Cu(II)[4] e de um complexo inédito de Mn(II). Também serão descritos os resultados iniciais obtidos na síntese do 1,1'-diacetilferroceno.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

FcCOOBt[5] foi preparado a partir da reação do ácido ferrocenocarboxílico, 1-hidroxibenzotriazole e 1,3-diciclohexilcarbodiimida conforme esquema apresentado na **Figura 1**.

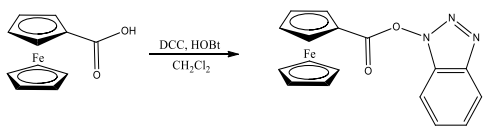


Figura 1: Esquema de síntese do bloco FcCOOBt

O composto foi caracterizado a partir de espectroscopia na região do infravermelho. As bandas principais encontradas estão representadas na Tabela 1. Ele também foi caracterizado por ressonância magnética nuclear (^{1}H-RMN), onde foram encontrados os sinais associados aos hidrogênios do aromáticos do anel benzotriazólico, aos dois hidrogênios em posicionamento orto ao grupamento carbonila do anel ciplopentadienil substituído, e o dos dois hidrogênios em posição meta ao substituinte. Além do sinal em singleto que corresponde o anel não substituído.

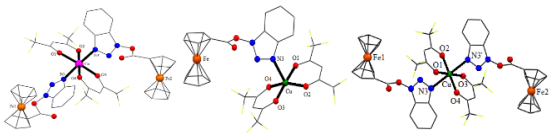
Tabela 1: Principais modos vibracionais de absorção e respectivos números de onda (em cm^{-1}) do bloco construtor FcCOOBt.

Modo vibracional	Número de onda (cm-1)
Deformação axial de (C-H)OBt	3098
Deformação axial de (C-H)Cp	3055
Deformação axial de C=O	1759
Deformação axial de C...N	1363
Deformação axial de N...N	1052
Deformação axial assimétrica de Fe-Cp	475

A partir da reação de $[M(hfac)_2(H_2O)_2]$ M=Cu(II), Co(II)) com FcCOOBt, em *n*-heptano, foram obtidos novos complexos heterobimetálicos do tipo **$[M(FcCOOBt)_n(hfac)_2]$** {n=1: Cu(II); n=2: M=Cu(II) ou Co(II)}. Foi também obtido um complexo de Mn(II) utilizando como precursor o composto $[Mn(hfac)_2(H_2O)_2]$.

Os complexos foram caracterizados por espectroscopia de absorção no IV. As estruturas cristalinas dos complexos **$[Co(FcCOOBt)_2(hfac)_2]$ (1)**, **$[Cu(FcCOOBt)(hfac)_2]$ (2)** e **$[Cu(FcCOOBt)_2(hfac)_2]$ (3)** foram resolvidas por difração de raios-X de monocristal. Em todos os complexos, o ligante FcCOOOBt coordena ao centro metálico pelo nitrogênio N^3 do anel benzotriazólico e o ligante Hfac está coordenado de modo bidentado pelos átomos de oxigênio

originando uma geometria octaédrica distorcida nos complexos **1** e **3** e piramidal quadrada distorcida no complexo **2** (Esquema 1).



1 2 3

Figura 2: Estruturas moleculares dos complexos contendo o ligante FCCOOBt.

Com o sucesso da síntese dos complexos, esforços foram dedicados à síntese de um novo ligante bidentado, 1,1'-diacetilferroceno, conforme esquema da figura 3.

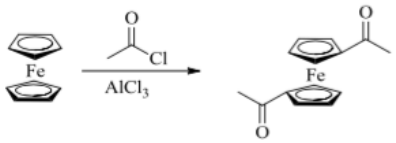


Figura 3: Esquema síntese 1,1'-diacetilferroceno

O interesse em sintetizar este derivado é que utilizando-o será possível a obtenção de sistemas envolvendo a coordenação de um maior número de centros metálicos. Os resultados parciais indicam que neste caso, o controle das condições para realização da síntese é mais complexo em relação a síntese do precursor FCCOOBt. Os resultados serão discutidos na apresentação do trabalho.

CONCLUSÕES

O bloco construtor derivado do ferroceno, FCCOOBt, foi sintetizado e caracterizado. A partir dele e utilizando os precursores $[M(hfac)_2(H_2O)_2]$ M=Cu(II), Co(II), Mn(II)) foram obtidos complexos. Na sequência do trabalho esforços foram dedicados para sintetizar o 1,1'-1,1'-diacetilferroceno, precursor bidentado de interesse.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] T. J. Kealey, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, *168*, 1039.
[2] D. Astruc, *Eur. J. Inorg.Chem*, **2017**, *2017*, 6.
[3] A. A. Patrascu, S. Calancea, M. Briganti, S. Soriano, A. M. Madalan, R. A. Cassaro, A. Caneschi, F. Totti, M. G. F. Vaz, M. Andruh, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 6504.
[4] Almeida, M. E. N. O. Compostos de coordenação de Cu(II) e Co(II) com potencial aplicação em interruptores moleculares. 2017. 83f. Monografia (Curso de Química) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2017.
[5]H. B. Kraatz, J. Lusztyk, G. D. Enright, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2400.

Agradecimentos:

MagMol Laboratório de Magnetismo Molecular

PIBIC

CNPq

Grande área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Título do Projeto: MemoGinga – Jogo Cognitivo voltado a idosos para o SBTVD

Autores: Luiz Felipe de Melo, Mayara dos Santos, Gustavo Lopes, Yolanda Boechat, Glauco Amorim, Débora Muchaluat-Saade.

Instituto de Computação/UFF/Laboratório MídiaCom

INTRODUÇÃO:

A difusão dos games e das plataformas de entretenimento tem atraído a atenção de pesquisadores, especialmente aqueles que estudam o impacto de seu uso nas funções cerebrais humanas. Um grande número de pesquisas aponta correlações entre o uso dos jogos eletrônicos e a melhora de faculdades mentais como memória [Oei and Patterson 2013], funções executivas e velocidade de processamento de informações. A partir dessas pesquisas, o interesse do setor comercial e da academia em desenvolver plataformas de jogos cognitivos levou ao surgimento de "Lumosity", "BrainHQ", dentre outras. Essas plataformas de exercício cognitivo dependem de conexão à Internet e portanto que os usuários tenham certos conhecimentos de informática para usá-las. Por outro lado, por conhecimento geral, sabe-se que idosos frequentemente têm menos afinidade com dispositivos eletrônicos modernos e no uso da Internet. Sendo assim, o uso dessas plataformas por grande parte deste público-alvo pode tornar-se dificultado. Diante disso, o jogo cognitivo MemoGinga foi proposto com o objetivo principal de ser voltado ao público citado. MemoGinga é um jogo que estimula a memorização de figuras geométricas de diferentes cores durante cada uma de suas partidas. O jogo foi desenvolvido na linguagem NCLua para o middleware Ginga de TV digital brasileira, com a intenção de tornar seu uso facilitado por parte de idosos – o que deve-se a enorme difusão deste meio de comunicação no país e a familiaridade em seu uso por parte de todas as faixas etárias.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

MemoGinga foi baseado em jogos de exercícios cognitivo existentes em plataformas online como "Lumosity" ou "BrainHQ". Procurando exercitar as capacidades de categorização e memorização recente [Santana et al. 2013], o jogo consiste na apresentação de figuras geométricas ao jogador. As figuras apresentam-se em quatro distintas formas e cores. O jogo permite que o usuário selecione o nível de dificuldade dentre três e o idioma do jogo dentre Português, Espanhol e Inglês. Em cada um dos níveis a lógica de jogo é similar mas seu funcionamento é distinto.

No primeiro nível do jogo o jogador deve memorizar uma figura que é mostrada por um tempo determinado. Após isso, uma nova figura é exibida e o jogador deve decidir se essa nova figura é igual em forma e cor em relação a figura que ele memorizou. O jogador tem a sua disposição três botões para interagir com o jogo: um verde para confirmar caso acredite que as figuras são iguais, um vermelho para negar a similaridade entre as duas figuras apresentadas ou um amarelo que finaliza o jogo. Esses botões podem ser selecionados usando as teclas de movimentação do controle remoto de sua TV ou usando os botões coloridos do controle, correspondendo aos botões mostrados na tela. Após decidir se as figuras são iguais ou não, uma nova figura para memorização é exibida. Ele deve comparar essa figura com a que será exibida em seguida e novamente deve avaliar a similaridade ou diferença entre ambas. O jogo assim prossegue até seu fim.

Os níveis dois e três seguem lógica similar. Porém, ao invés de memorizar apenas uma figura para compará-la com a seguinte, o usuário deve memorizar duas ou três figuras. Após o tempo determinado em que o grupo de figuras é exibido, uma figura única é mostrada e o jogador deve compará-las com as figuras

memorizadas. Os botões cumprem as mesmas funções do nível um e podem ser selecionados de mesmo modo. As Figuras 1 e 2 mostram telas do nível dois.

Figura 1: Tela do jogo.

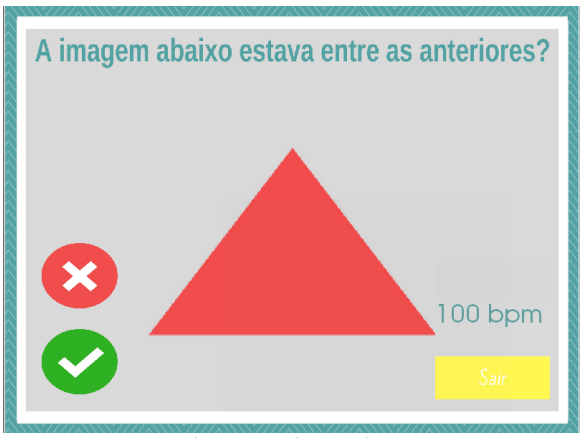


Figura 2: Tela seguinte.

Após o fim do jogo, uma tela exibindo a duração da partida e a porcentagem de acertos do jogador é exibida, conforme a figura 3.

Figura 3: Tela de resultado.

Durante todo o decorrer de uma partida, os batimentos cardíacos do jogador são mostrados na tela por meio da captação de dados de um sensor. Logo, seria possível avaliar dados de excitação cardíaca e assim possivelmente validar níveis de estresse e ansiedade.

Para a configuração do segmento de hardware do projeto foi utilizado um PulseSensor para a aquisição dos dados e um NodeMCU como microcontrolador. No que tange a comunicação o projeto utiliza o protocolo MQTT.

Para a validação do projeto, testes foram feitos no CRASI (Centro de Referência em Assistência à Saúde do Idoso) e com outros voluntários. É possível avaliar com os testes que idosos com menor grau de escolaridade ou em idades mais avançadas possuem menores níveis de acerto juntamente e com maior tempo de duração de partida. Nenhum dos participantes se queixou de desconforto durante o jogo e todos afirmaram querer jogá-lo mais vezes.

CONCLUSÕES:

Uma vez que o MemoGinga atua sem a necessidade de alta tecnologia, o mesmo pode ser usado de maneira fácil para exercício da memória recente. Outro ponto destacável é a fácil adaptação de idosos para manuseio do jogo, uma vez que nos testes realizados todos os usuários não se queixaram de desconforto.

Agradecimentos:

Agradecemos o financiamento parcial do CNPq e FAPERJ.

REFERÊNCIAS:

Oei, A. C. and Patterson, M. D. (2013). Enhancing cognition with video games: A multiple game training study. PLOS ONE, 8:1–16.

Santana, F., Lima, T. B., Bettine, E., and Moreira, E. (2013). Estimulação Cognitiva Para Idosos - Ênfase em Memória. Editora Atheneu.

Ciências Exatas e da Terra

Efeito da eutrofização sobre a relação mercúrio-matéria orgânica em sedimentos de manguezal

Breno Q. A. Rodrigues, Phelipe P. Marinho, Cecília Cavalcanti, Ana Paula Rodrigues, Wilson Machado

Departamento de Geoquímica / Instituto de Química

INTRODUÇÃO:

Os manguezais são reconhecidos como eficientes na retenção de matéria orgânica e de poluentes metálicos associados a ela. Porém, não existe um único padrão de correlação na literatura (seja positiva, negativa ou ausente) entre a matéria orgânica de diferentes sistemas de manguezal e o Hg, assim como não há uma compreensão sobre os processos envolvidos.

Considerando que a elevação da produtividade primária em função da eutrofização tem sido reconhecida como um fator que pode causar biodiluição dos níveis de Hg e metil-Hg na biomassa fitoplanctônica lacustre, um estudo anterior realizado em Cubatão (SP) evidenciou que um processo biodiluição do Hg pela biomassa da vegetação de manguezal que pode explicar a ocorrência de correlação negativa entre os conteúdos de matéria orgânica e Hg.

Como forma de contribuir para elucidar futuramente as associações entre Hg e matéria orgânica, este estudo avaliou a distribuição destas variáveis em sedimentos numa área de manguezal do Rio Estrela, Baía de Guanabara (Mauá, RJ). Esta área sofreu desmatamento do manguezal cerca de três décadas antes da amostragem.

Um testemunho sedimentar foi coletado com um tubo de acrílico. O perfil coletado (42 cm) foi seccionado a cada 2 cm. Uma alíquota úmida de cada amostra foi separada para granulometria e outra para secagem e homogeneização. O restante do material foi enviado para análises para datação por ^{210}Pb.

Para a caracterização das amostras superficiais, foram determinadas a granulometria, matéria orgânica, concentração de fósforo total (PT) e o mercúrio total (Hg), além da densidade aparente.

A granulometria foi obtida empregando-se um analisador de partículas CILAS 1064. Foi utilizado hexametafosfato de sódio 4% como agente dispersante.

A matéria orgânica foi estimada pelo método de perda por ignição a 450º C durante 4h.

Para a determinação de fósforo total (PT), foram pesados 0,200g de material macerado, submetidos a calcinação na mufla a 450º C e extração em HCl 1 M, de acordo com o método de Aspila et al (1976).

As concentrações de PT foram obtidas utilizando o método colorimétrico e as medidas foram feitas no comprimentos de onda de 880 nm utilizando um espectrofotômetro THERMO, modelo GENESYS 10S UV-VIS.

Amostras de 0,5 g, juntamente com brancos, foram usadas para a análise do Hg total, adicionando-se a cada amostra 1 mL de água milli-Q e em seguida 5 mL de uma solução de HCl:HNO3 (3:1 v/v), passando ao aquecimento em banho-maria (60°) por 5 minutos. Após resfriarem a temperatura ambiente adicionou-se 5 mL de KMnO4 5% com o intuito de não volatilizar o Hg associado, mantendo-o na forma Hg^{2+}. Repousou-se as amostras por cerca de 16 h e adicionou-se 1 mL de cloridrato de hidroxilamina para reduzir o excesso de agente oxidante ($KMnO_4$). Utilizando espectrofotômetro de absorção atômica acoplado ao gerador de vapor frio FIMS 400, fez-se a determinação das concentrações, após filtragem. As análises foram realizadas em duplicatas e foi analisado o material certificado PACS-3, para controle de qualidade analítica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O perfil sedimentar de PT (Figura 1) apresentou claramente uma fase (de 20 a 42 cm de profundidade) com valores de concentração mais baixos, em comparação com os resultados entre 276 a 445 µg/g das camadas mais recentes. Estes valores das camadas inferiores

representam uma condição do passado de baixa poluição ou não poluição. Acima dos 20 cm ocorre um crescimento desta concentração, indicando uma outra fase na qual as atividades antrópicas começam a influenciar mais fortemente o ambiente, chegando a níveis acima de 1000 µg/g, que foram aproximadamente três vezes maiores que os valores anteriores à eutrofização intensa da Baía da Guanabara.

O testemunho apresentou uma característica bem definida para concentração de Hg, ocorrendo duas fases com intervalos de concentração bem distintos (Figura 2). A partir da camada mais antiga até 20 cm de profundidade, há uma primeira fase com valor máximode 79 ng/g, enquanto que numa segunda fase de camadas mais recentes encontra-se um valor mínimo de 128 ng/g.

Estes dados sugerem que as camadas mais profundas do testemunho possuem pouca ou ausência de atividade antrópica, atingindo valores de concentração de Hg a níveis próximos de "background" encontrados na literatura para a baía de Guanabara.

Devido a essa separação entre as duas fases do testemunho de Mauá foi considerado que a primeira fase corresponde a um período com valores sem efeito significativo de influência antrópica, enquanto que a segunda fase corresponde a um período de influência de aporte industrial e urbano.

Esta variabilidade do Hg concorda com o aumento da eutrofização neste período pós-industrial, conforme foi indicado pela maior concentração de fósforo, também encontrado acima de 20 cm de profundidade do testemunho.

As estimativas de densidade aparente variaram entre 0,30 e 0,55 g/cm^3, e serão usadas para calcular os fluxos de Hg quando as análises de ^{210}Pb estiverem concluídas. A Figura 3 mostra o perfil de densidade aparente, indicando que possui relativamente baixa variabilidade, sem forte tendência de variação vertical e não deverá causar estimativas de fluxo de Hg e de PT com tendência geral diferente das de concentração (já mostradas nas Figuras 1 e 2).

Destaca-se que as camadas superiores que correspondem ao período após a remoção da cobertura da vegetação de mangue, mesmo assim mostra uma retenção de Hg e PT elevada, devido ao aporte antrópico aumentado nas últimas décadas.

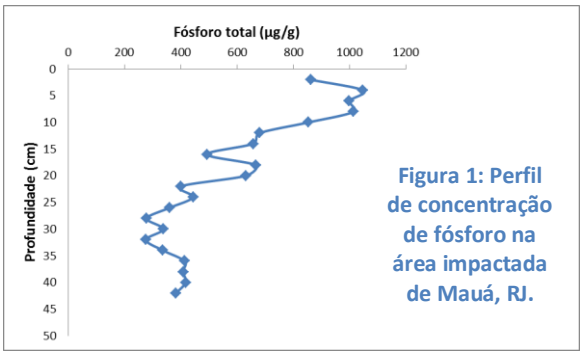


Figura 1: Perfil de concentração de fósforo na área impactada de Mauá, RJ.

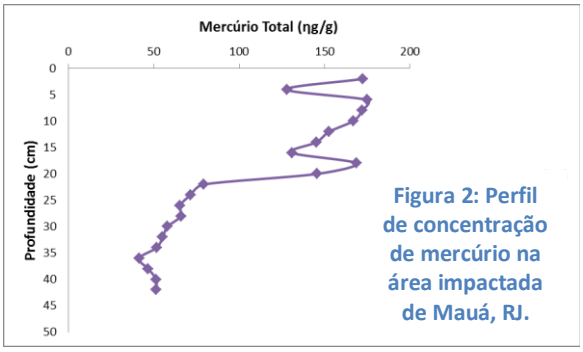


Figura 2: Perfil de concentração de mercúrio na área impactada de Mauá, RJ.

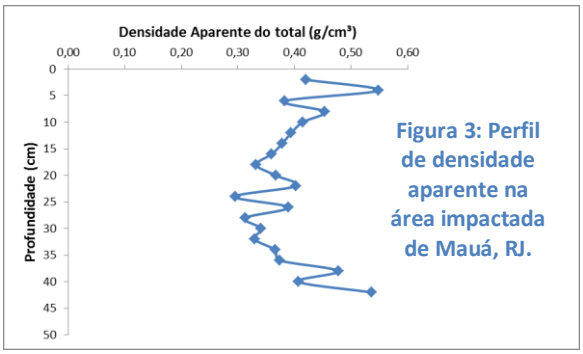


Figura 3: Perfil de densidade aparente na área impactada de Mauá, RJ.

CONCLUSÕES:

Este perfil estudado apresenta um bom registro do histórico da contaminação por mercúrio na Baía da Guanabara, mostrando o enriquecimento antrópico nas camadas superiores, mais recentes. Estes resultados coincidem razoavelmente com o padrão de distribuição do PT, que reflete o histórico da eutrofização da baía. O papel dos sedimentos costeiros na retenção destes poluentes foi evidente pelos resultados.

Como o projeto tem o objetivo de testar as hipóteses da relação entre as acumulações de Hg e matéria orgânica em sedimentos, existe a necessidade de mais resultados referentes ao projeto no qual este estudo se insere, como a assinatura isotópica de carbono e nitrogênio e a datação do perfil, que estão sendo trabalhados.

Agradecimentos:

Ao CNPq pelas bolsas e ao Instituto de Biofísica da UFRJ pelo suporte laboratorial para análises de Hg e metil-Hg. Ao projeto Mangue Vivo, sob responsabilidade da ONG Onda Azul, que forneceu importante apoio na área de estudo.

Ciências Exatas e da Terra

Axiomas e Princípios de Indução: equivalências e aplicabilidade na Teoria dos Grafos

Márcia R. Cerioli (orientadora, IM-UFRJ), Raphael de Marreiros (bolsista, IME-UFF), Petrucio Viana (orientador, IME-UFF) Departamento de Análise/IME-UFF

INTRODUÇÃO:

Dada uma propriedade *P(n)* que possui um número natural *n* como parâmetro, existem quatro métodos de prova, também chamados de princípios, que são amplamente utilizados nas demonstrações de que *P(n)* é verdadeira para todos os números naturais: o *Princípio de Indução Matemática Primeira Forma* [2], o *Princípio de Indução Matemática Segunda Forma* [6], o *Princípio da Boa Ordem* [7] e o *Princípio da Descida Infinita* [5]. Todos estes princípios desempenham papéis essenciais em aritmética, álgebra, combinatória, teoria dos grafos, etc. e estão relacionados a três axiomas que são bem conhecidos serem dois a dois equivalentes: o *Axioma de Indução Primeira Forma*, o *Axioma de Indução Segunda Forma*, e o *Axioma da Boa Ordem*.

Em nosso trabalho, estudamos as provas das equivalências destes axiomas, a tradução entre provas usando estes princípios e a aplicabilidade destes princípios na prova de resultados da Teoria dos Grafos.

Em particular, diferenciamos dois tipos de equivalência: a *lógica* e a *aritmética;* e mostramos que, embora sejam aritmeticamente equivalentes, estes axiomas não são logicamente equivalentes. Apresentamos, também, provas baseadas o máximo possível nas leis da lógica, das equivalências destes axiomas, ou seja, produzimos provas de equivalências aritméticas que utilizam somente a quantidade mínima de aritmética necessária.

Além disso, embora os três axiomas sejam dois a dois aritmeticamente equivalentes, em geral, as provas destas equivalências não nos fornecem métodos diretos para transformar uma prova obtida por um dos métodos em uma prova obtida por outro. Na verdade, existem exemplos interessantes na Teoria dos Grafos em que é fácil aplicar um dos métodos mas parece difícil aplicar qualquer um dos outros [2]. Assim, examinamos algumas formas de aplicar os métodos de prova baseados em indução e boa ordem na Teoria dos Grafos e buscamos apresentar técnicas que nos permitem transformar provas obtidas por um método em provas obtidas pelos outros ou mostrar que esta transformação é impossível.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os resultados do nosso trabalho se deram por meio de textos, redigidos conforme cumpríamos os nossos objetivos. Todos os textos já redigidos foram discutidos com os orientadores em encontros semanais. E revisados para que, ao final do trabalho, não exista nenhuma pendência em relação ao conteúdo.

Até o momento, produzimos os seguintes textos:

> *Introdução aos Métodos de Prova por Indução e por Boa ordem.*

Nele apresentamos os métodos de prova por indução e por boa ordem. Iniciamos com exemplos simples, para familiarizar o leitor com estes métodos. Em seguida, partimos para exemplos mais complexos que salientam características importantes dos métodos, por exemplo, na determinação da cardinalidade de conjuntos finitos e na solução do problema da Torre de Hanoi.

> O Problema das Moedas para uma Balança de p Pratos.

Nele discutimos as formas de indução que podem ser aplicadas na solução do problema das moedas, discutido em [3], onde aspectos

lógicos e pedagógicos do método de indução são abordados.

A Prova de Ross de que $\sqrt{2}$ é um número irracional.

Nele apresentamos a prova de Ross [4] de que raiz de 2 é um número irracional. Analisamos o trabalho de Ross sob o aspecto do Princípio de Indução, da Boa Ordem e da Descida Infinita. Generalizamos a prova de modo que o mesmo raciocínio, sob restrições naturais, pode ser aplicado a qualquer número natural que não é um quadrado perfeito.

Equivalências entre os Princípios de Indução e o Princípio da Boa ordem:

Nele discutimos as diferenças entre as equivalências lógicas e as equivalências aritméticas. Mostramos que, embora sejam dois a dois aritmeticamente equivalentes, os axiomas de indução, Primeira e Segunda Forma, e o Axioma da Boa Ordem não são logicamente equivalentes. Apresentamos provas destas equivalências que utilizam o mínimo de aritmética possível, mostrando o "quão próximo de serem logicamente equivalentes" estes axiomas estão.

CONCLUSÕES:

Dadas as inúmeras aplicações dos princípios de indução e boa ordem no desenvolvimento das teorias matemáticas fundamentais, estes conteúdos devem fazer parte do conhecimento de qualquer um que se dedique a esta área do conhecimento. Apesar disto, não são muitos os textos em português onde o assunto é tratado de maneira didática e correta, com exemplos que realmente esclarecem o uso destes princípios. O nosso principal objetivo é contribuir para o fechamento desta lacuna, além de termos obtido alguns resultados que envolvem estes axiomas e princípios.

Ainda temos dois textos em produção: um sobre a tradução entre provas e outro sobre a aplicação dos princípios estudados na Teoria dos Grafos. Ambos os assuntos parecem ser mais complexos do que os temas já tratados, principalmente por terem que ser elaboradas sobre conceitos que não são, usualmente, abordados na graduação em matemática.

No final, concatenaremos estes novos textos com os que já temos, de modo a obter um trabalho completo e conciso sobre o tema.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos ao CNPq, à UFF, e à UFRJ pelo apoio, e ao Grupo de Lógica do IME-UFF pelo ambiente estimulante e prazeroso de trabalho.

REFERÊNCIAS:

[1] O.G. Coks. The well ordering principle as an alternative to mathematical indution in our lower division recursive formulas proofs. *The two-year College Mathematics Journal* 73:13-14 (1976)

[2] L. Henkin. On mathematical induction. *The American Mathematical Monthly* **67**:323-338 (1960)

[3] N. Movshovitz-Hadar. The false coin problem, mathematical induction and knowledge fragility. *Journal of Mathematical Behavior* **12**:253-268 (1993)

[4] M. Ross. Irrational thoughts. *The Mathematical Gazette* **88**:68-78 (2004)

[6] C.M.F. Sebastião. *Método da Descida Infinita*. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2011

[7] J. C. Shepherdson. Weak and strong induction. *The American Mathematical Monthly* **76**:989-1004 (1969)

[8] D. R. Woodall. Induction ad absurdum? *The Mathematical Gazette* **59**:64-70 (1975)

Ciências exatas e da terra

Determinação do Carbono Grafítico como indicador de incêndios e da refratariedade da matéria orgânica em área de floresta de terra firme na Bacia do Rio Negro (Amazonas, AM)

Rocha, G. S, , Cordeiro, R.C, Silva, L. J, Moreira, L.S

Departamento de geoquímica/ Laboratório de Sedimentologia

INTRODUÇÃO:

Em escalas de tempo mais antigas, a ocorrência de incêndios se deu pela ocorrência de paleoclimas mais secos e a inicial intervenção das primeiras civilizações no território americano. Incêndios em florestas tropicais são bem documentadas para os últimos 10.000 anos Antes do Presente (AP) com uma alta ocorrência no Holoceno médio entre 8000 a 4000 anos AP (BUSH et al, 2007; BUSH et al., 2008; TURCQ et al. 1998; CORDEIRO et al. 2008; CORDEIRO et al. 2014).

Á vista disso, é de substancial valor possuir indicadores e marcadores de perturbações climáticas que estejam relacionados aos sistemas florestais amazônicos. Do ponto de vista analítico, a utilização de Carbono Grafítico (CG) como indicador geoquímico de queimadas pode ser considerado como uma das principais técnicas de determinação destes acontecimentos, levando em consideração a sua alta resistência a biodegradação. Segundo Goldberg (1985), a caracterização deste composto foi definida como uma substância altamente refratária remanescente após a queima incompleta de biomassa, melhor compreendida como um modelo continuum de combustão com elevados teores de carbono, quimicamente heterogêneo e estruturas aromáticas.

O Carbono Grafítico apresenta inúmeras aplicações ambientais, tais como: ser um significante componente do reservatório global do carbono; afetar o balanço térmico da Terra; ser um eficiente indicador de incêndios; corresponder uma fração significante de carbono estocado em solos e sedimentos o que alterando a disponibilidade do carbono a biota (BRODOWSKI et al., 2005, KOELMANS et al 2005, HSIEH, 2008, HAMMES, 2007). Além disso, também é possível entender por meio de uma análise comparativa de padrões de carvão e CG, as lacunas espaciais e temporais na reconstrução da história de incêndios naturais, permitindo uma nova percepção sobre o ciclo global do carbono (TAN et al., 2013). Sendo assim, é indiscutível que sua aplicabilidade em linhas de pesquisas apresente insumos de grandes valores ao meio acadêmico, podendo levar à diversas finalidades com consequências benéficas ao meio ambiente, como por exemplo, a mitigação do aquecimento global por meio da redução das emissões dessas partículas. (SCHMIDT, 2000).

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

DATAÇÃO DE CARVÕES POR ^{14}C

A partir da tabela 1 é possível encontrar as idades calibradas de oito fragmentos de carvões do perfil analisado, por meio de datação por espectrometria de massa de ^{14}C.

Com os resultados apresentados é possível conhecer mais sobre a geocronologia do material cabonáceo em questão, no qual, é possível inferir que todos os fragmentos analisados correspondem ao holoceno superior (3000 anos AP- presente). Nota-se que não existe um ordenamento esperado entre a idade de ^{14}C dos fragmentos de carvões com o aumento da profundidade do perfil, podendo ser uma evidência de processos de remobilização pela atividade biológica.

Tabela 1: Tabela de idades ^{14}C do perfil em área de floresta de terra firme as margens do Rio Negro na localidade de Livramento.

Profundidade da amostra (cm)	Idade ^{14}C (AP)	Idade calibrada
18	385±20	470
35	1450±20	1337
50	920±45	843
55	1250±30	1211
66	2000±30	1949
88	2120±25	2094
102	1410±25	1315
127	1990±25	1939

CARBONO GRAFÍTICO

A distribuição do carbono pirogênico nos solos, tanto lateral como verticalmente, pode ser altamente variável e, através do ensaio de determinação oxidativa do carbono pirogêncio, observa-se na figura 1 que a incorporação deste componente ocorreu de forma mais acentuada durante a seção de 40-70 cm. Uma possível explicação para este fenômeno pode estar associada ao processo de erosão e eluviação que pode ter provocado um movimento descendente e, consequentemente, o transporte deste material carbônico do horizonte A para partes mais inferiores do perfil.

É de importante objeto entender o mecanismo e a disposição espacial do carbono grafítico no solo, isso porque, sendo este contínuo carbonáceo altamente estável, devido à presença de estruturas aromáticas condensadas, ele pode refletir uma parcela significativa nos estoques de carbono no solo. Este parâmetro está intrinsecamente ligado à densidade apresentada nos diferentes horizontes do perfil, logo, não é possível observar um padrão bem definido com o aumento da profundidade justamente pelo grande aporte de diferentes frações granulométricas presentes no mesmo, interferindo diretamente no sequestro de carbono em cada seção e apresentando grande oscilação entre os horizontes, e com ligeiro aumento com o decorrer da profundidade.

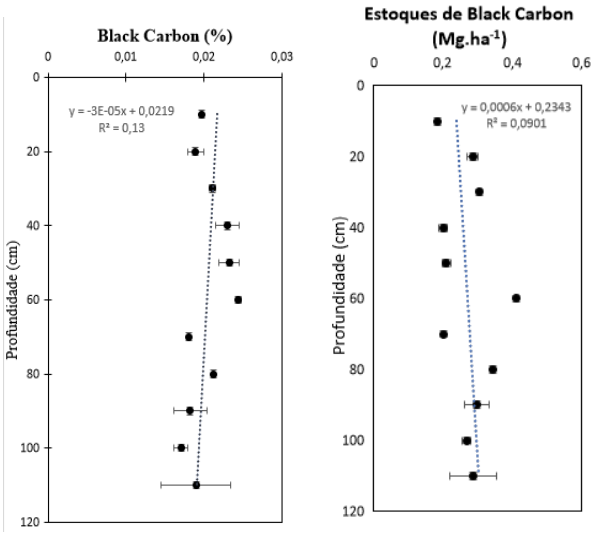


Figura 1 – Concentração de Carbono Grafítico e Estoques de Carbono Grafítico do perfil de solo na Bacia do Rio Negro

PARTÍCULAS DE CARVÃO

As Partículas de carvão são associadas a eventos de queima de biomassa e podem proporcionar a identificação da magnitude dos incêndios florestais na região devido as suas dimensões.

Na figura 2 é possível observar a distribuição espacial destas partículas e, a partir desta análise inferir que nos primeiros 50 cm do perfil há o maior aporte deste material, no qual, tende a diminuir em decorrência do aumento da profundidade. Sendo este um parâmetro ligado à indícios de processos de queimadas, espera-se de fato que as seções inferiores do perfil apresentem valores inferiores ao horizonte A e sem muita variação entre elas.

É importante salientar a semelhança entre os gráficos obtidos pela concentração de COT e o Número de partículas de carvão, podendo ser um indicativo da composição da matéria orgânica analisada.

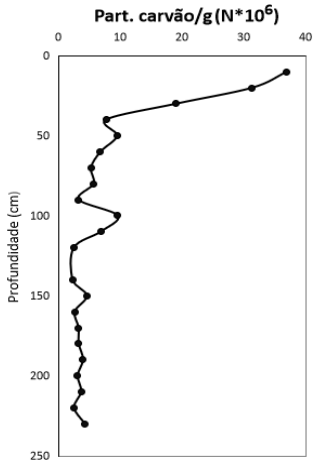


Figura 2 –Número de partículas de carvão por grama na Bacia do Rio Negro (Amazonas, AM).

CARBONO ORGÂNICO TOTAL

Sendo o horizonte A a seção com o maior valor carbonáceo apresentado pelo perfil, o que era algo esperado já que as áreas superiores possuem um maior aporte de matéria orgânica devido aos próprios mecanismos ligados a região de estudo, ocorre então um declínio subsequente deste material até os 125 cm de profundidade que se estabiliza ao decorrer do perfil, como é possível observar na imagem a seguir:

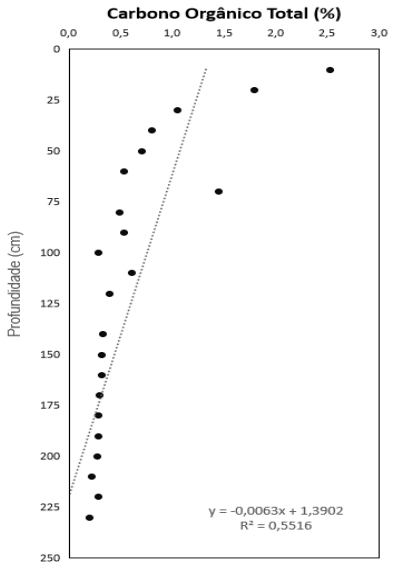


Figura 3 – Carbono Orgânico Total na Bacia do Rio Negro.

E através da correlação do valor de COT e o número de partículas de carvão obtidos ao longo do perfil é possível inferir que estas partículas podem possuir importância composicional na matéria orgânica presente na região, podendo ser indícios de queimadas antropomórficas recentes já que há os maiores valores encontrados para os dois parâmetros sem encontram no horizonte A.

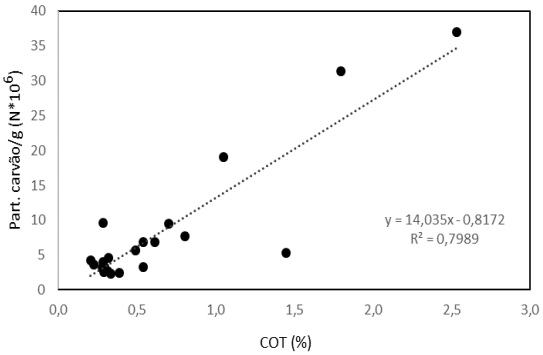


Figura 4 -: Relação entre Partículas de Carvão/g e COT (%)

CONCLUSÕES:

Por meio dos resultados obtidos e da discussão é possível observar uma ligeira tendência da diminuição carbono grafítico ao longo de perfil analisado, mas sem variações abruptas entre as seções. Sendo este contínuo considerado altamente estável devido á sua composição aromática, sua estocam no perfil apresenta oscilações com tendências de acúmulos nas frações descendentes do perfil devido ao aumento da compactação do solo. Isso porque, devido as dimensões que este contínuo carbonáceo apresenta, este sofre a intensa participação dos mecanismos no solo, como erosão e eluviação, provocando esta variação.

Agradecimentos:

Aos meus orientadores Luciane, Renato e Libério, pela ajuda e ensinamentos.