





**CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**CAN DEEP LEARNING ALGORITHMS REVOLUTIONIZE DNA SEQUENCE ANALYSIS?**

**RAFAEL FERNANDES FARIAS**

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE – CAMPUS**

**PETRÓPOLIS.**

### **INTRODUÇÃO:**

O projeto em questão é desenvolvido no campo da bioinformática. Trata-se do uso de algoritmos de aprendizado de máquina (um ramo da inteligência artificial), mais especificamente, algoritmos de aprendizado profundo (AP), ou como é largamente conhecido pelo mundo: *Deep Learning*. A problemática em questão se dá pelas análises de genomas de bactérias, em particular, a detecção automática de genes de RNAs curtos (sRNAs), que não codificam proteínas e têm tamanho geralmente de 50-500 nucleotídeos. Os sRNAs agem normalmente como reguladores de RNAs codificantes, controlando o nível de produção de diversas proteínas na célula. Neste trabalho, utilizam-se técnicas de inteligência artificial (IA) para analisar a sequência de nucleotídeos de regiões selecionadas do genoma para identificar automaticamente se a região corresponde a um gene de sRNA ou não. Isto é de grande auxílio aos biólogos na chamada anotação de genomas.

O problema foi trabalhado junto à óptica da programação de computadores, utilizando a linguagem Python, o qual possui bibliotecas

adequadas para aprendizado de máquina e aprendizagem profunda.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Foram obtidas, a partir de um trabalho de mestrado de um ex-aluno do orientador deste projeto, 1152 sequências de nucleotídeos, sendo 576 de sRNAs, ou seja, os exemplos positivos para treinamento, e 576 de outros tipos, portanto, os exemplos negativos para treinamento. Como o uso de AP está bastante consolidado para análise de imagens, o primeiro desafio foi como adaptar essa técnica ao caso em que a entrada de exemplos de treinamento está na forma de cadeias de caracteres (as sequências de nucleotídeos) e não na forma de imagem. Para poder ganhar tempo, decidiu-se transformar as sequências em imagens que, neste caso, tratou-se de gerar a imagem da estrutura secundária de cada sequência. Portanto, a partir da estrutura primária (sequência), utilizou-se o software The ViennaRNA Package para prever a estrutura secundária de cada sequência, o que é dado pelo software na forma de uma imagem com dimensões 700x700.

De posse das imagens das estruturas secundárias dos positivos e dos negativos, foi possível a tentativa de treinamento da forma já consolidada de uso de uma rede de AP. O intuito então do trabalho prático foi utilizar as imagens para treinar uma rede neural profunda e utilizá-la para classificar sequências candidatas como sendo gene de sRNA ou não-sRNA. Assim, seria possível analisar até mesmo um genoma completo, fatiando-se a sequência inteira em trechos do tamanho típico de um gene sRNA e submetendo-se cada sequência obtida ao classificador. Aquelas que fossem dadas como positivas poderiam ser posteriormente validadas em laboratório por um biólogo. Isto faz com que o número de sequências candidatas a serem validadas caia drasticamente, o que significa diminuição significativa de custo e tempo em experimentos de bancada.

Foram concluídos com êxito a produção de um programa Python para treinamento e outro programa na mesma linguagem para formatação das imagens, gerando a entrada no formato adequado para uma rede neural profunda. Em ambos os programas Python foram utilizadas, principalmente, as bibliotecas TensorFlow e Numpy.

As primeiras tentativas de construção do modelo foram realizadas no super computador Santos Dumont, pertencentes ao LNCC (Laboratório Nacional de Computação Científica), instituição com a qual este trabalho é realizado em parceria. O trabalho está atualmente realizando uma série de experimentos para o treinamento da rede. Ainda

há alguma dificuldade devido ao grande uso de memória que imagens de dimensão 700x700 na quantidade reportada fazem. Mesmo num supercomputador como o Santos Dumont, este uso de memória elevado inviabilizou as primeiras tentativas. Neste momento, outras tentativas estão sendo realizadas. Há também a intenção, caso realmente o alto uso de memória inviabilize os experimentos, de se formatar a entradas para as redes a partir das sequências, diretamente, isto é, a partir da estrutura primária, evitando o uso de imagem, o que faria com que demanda de memória diminuísse. A continuidade dos testes e novas tentativas são o objeto do segundo ano de trabalho nesse projeto de pesquisa.

Na última parte do projeto o algoritmo teve êxito em ser construído, a partir de cadeia de caracteres (Strings), o foco então foi a otimização e aprimoramento do mesmo já antes feito, o objeto a ser alcançado era de melhorar a acurácia de validação do modelo de treinamento e diminuir suas perdas para o mesmo poder vir a ser um classificador eficaz.

## **CONCLUSÕES:**

Conclui-se que a criação do modelo de classificação foi realizada de forma esperada, uma vez que toda a coleta de dados e o respectivo processamento, bem como a programação dos scripts de treinamento foram realizados. Diversos trabalhos importantes para se chegar até o ponto de treinamento foram concluídos com êxito, incluindo a aquisição de vários conhecimentos em computação,

aprendizado de máquina e realização de um trabalho científico pelo aluno bolsista, o que é de alta importância na formação do mesmo.

A otimização e aprimoramento do algoritmo são passos fundamentais para a conclusão do trabalho, se fazem necessários para que se possa ter um modelo preditivo profundo eficaz, capaz de lidar com situações reais.

### **AGRADECIMENTOS:**

É importante agradecer aos dirigentes do campus Petrópolis e ao orientador responsável por conduzir o projeto, Fábio R. Cerqueira.

Deve-se agradecer também ao LNCC pela cessão do espaço físico e da infraestrutura computacional.

Agradecimentos também à Coordenação de Pesquisa da PROPP/UFF e ao CNPq pelo financiamento da bolsa de iniciação científica.

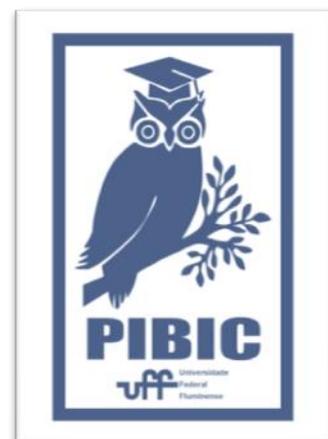


Imagem 1: Imagem PIBIC



## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### SÍNTESE DE CONJUGADOS CUMARINA-QUINOLONAS COM POTENCIAL ATIVIDADE ANTITUMORAL

JORDANA DE PAULA ALVES, LUANA DA S. M. FOREZI, MARIA CECÍLIA B. V. DE SOUZA, FERNANDA S. BOECHAT

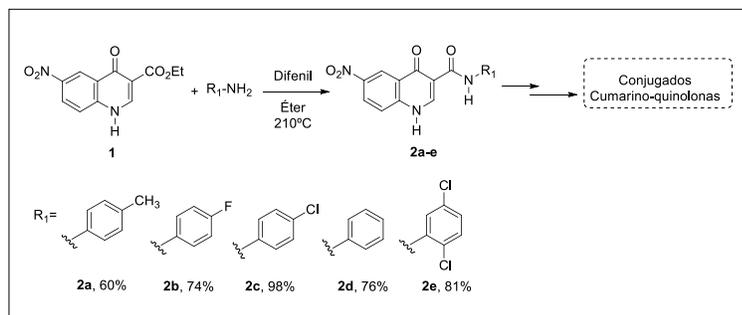
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA / INSTITUTO DE QUÍMICA / LABORATÓRIO DE NUCLEOSÍDEOS, HETEROCICLOS E CARBOIDRATOS - LNHC

#### INTRODUÇÃO:

O tratamento eficaz do câncer, com menores efeitos colaterais e melhora da qualidade de vida do paciente oncológico ainda é um grande desafio e a busca de agentes antitumorais com melhor potência terapêutica e menores efeitos colaterais motiva pesquisas no mundo inteiro. Quinolonas se constituem em uma classe de agentes quimioterápicos com grande biodinamicidade, incluindo-se dentre elas, a atividade antitumoral. Da mesma forma, cumarinas são amplamente estudadas na busca de novos agentes tumorais. Neste sentido, a estratégia de conjugação molecular é uma importante ferramenta utilizada no planejamento de novos derivados sintéticos, com a proposta de se investigar sua atividade anticâncer. Diante desta demanda, neste projeto vem sendo obtida uma série novos conjugados cumarina-quinolonas, unidos por ponte 1,2,3-triazólica, visando a sua investigação como potenciais agentes anticâncer. Os novos derivados terão sua atividade antitumoral avaliada e com isso espera-se desenvolver um novo protótipo para o enfrentamento desta doença aqui discriminada.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

As 6-nitro-4-(1*H*)quinolona **1** foi obtida segundo metodologia clássica de Gould Jacobs, que envolve a reação de adição de Michael da *p*-nitroanilina ao etoximetilenomalonato de dietila, seguida de reação de ciclização térmica para obtenção da quinolona correspondente. Uma vez obtida e devidamente caracterizada, a quinolona **1** é submetida a reação de substituição nucleofílica à carbonila utilizando-se diferentes anilinas como nucleófilos para obtenção das quinolonocarboxamidas **2a-e**.



**Esquema 1.** Esquema sintético parcial para obtenção dos conjugados cumarina-quinolonas.

As substâncias dos tipos **1** e **2** tiveram suas estruturas confirmadas pelos seus espectros na região do IV e por RMN de  $^1\text{H}$ . Uma vez obtidas, estas substâncias serão submetidas a reações de *N*-alquilação, redução, diazotação seguida de SNAr, e finalmente, acoplamento com o núcleo cumarínico, para obtenção dos conjugados cumarino-quinolônicos desejados.

## CONCLUSÕES:

Até o presente momento, a metodologia utilizada para a obtenção das quinolonocarboxamidas **2a-e** tem se mostrado eficiente, possibilitando a obtenção de uma série de 5 derivados em rendimentos satisfatórios. Estes intermediários sintéticos serão submetidos a uma sequência de etapas reacionais, para que finalmente sejam obtidos os derivados cumarino-quinolônicos de interesse, que uma vez sintetizados e devidamente caracterizados, serão encaminhados para avaliação de sua atividade antitumoral.

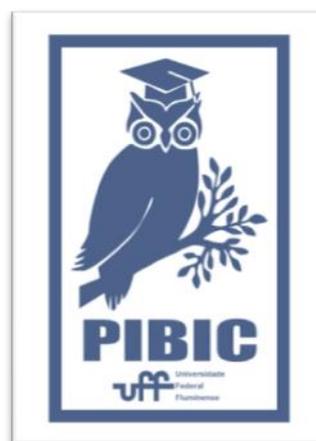
## Agradecimentos:

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

Cunha, A.C.; Ferreira, V.F.; Boechat, F.C.S.; Souza, M.C.B.V. *Molecules*, 2014, 19 (5), 6651-6670.

2. Li, G.; Zhang, J.; Liu, Z.; Wang, Q.; Chen, Y.; Liu, M.; Li, D.; Han, J.; Wang, B. *J. Inorg. Biochem.* 2019, 194, 34-43.

3. Oliveira, V.G.; Faioes, V.S.; Gonçalves, G.B.R.; Lima, M.F.O.; Boechat, F.C.S.; Cunha, A.C.; Andrade-Neto, V.V.; Silva, F.C.; Torres-Santos, E.C.; Souza, M.C.B.V. *Curr. Top. Med. Chem* 2018, 18, 1454-1464.



---

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.; Silva Jr, F.P.; Barreto, L.H.; Burbano, R.M.R.; Oliveira, R.;

## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### SÍNTESE DE DERIVADOS QUINAZOLÍNICOS COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL.

RITA H. S. SILVA (IC), MARIANA DE P. BATISTA (IC), FABRÍCIO P. MARTINS (IC), PEDRO N. BATALHA (PQ)

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA; INSTITUTO DE QUÍMICA; LABORATÓRIO DE NUCLEOSÍDEOS, HETEROCICLOS E CARBOIDRATOS

#### INTRODUÇÃO:

O uso de combustíveis fósseis, apesar do seu alto impacto ambiental, domina o mercado energético mundial.<sup>1</sup> Frente a isto, o hidrogênio representa um combustível alternativo promissor devido ao seu alto rendimento energético e ao fato de que sua conversão energética gera apenas água como subproduto.<sup>1-4</sup> O uso de dispositivos de fotossíntese artificial, os quais mimetizam o processo natural, a partir da conversão da água em hidrogênio a partir da absorção da luz solar e direcionamento desta energia em sítios catalíticos específicos, tem se mostrado uma alternativa promissora.<sup>5-6</sup> Nesse contexto, os fotossensibilizadores são componentes estratégicos, responsáveis por absorver a luz solar de forma eficiente e convertê-la em energia eletrônica a ser direcionada a um sítio reativo específico no qual a redução ou a oxidação da água (em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, respectivamente) ocorrem através de processos multieletrônicos. A proposta deste trabalho envolve a síntese de duas séries de corantes do tipo D-π-A (**8a-f** e **9a-c**), contendo o

núcleo quinolínico como aceptor eletrônico no qual o doador eletrônico pode ser um grupamento dimetilamina, difenilamina, fenotiazina ou carbazol. (Figura 1).

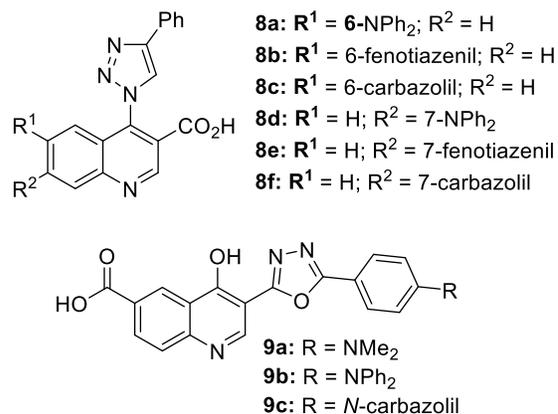
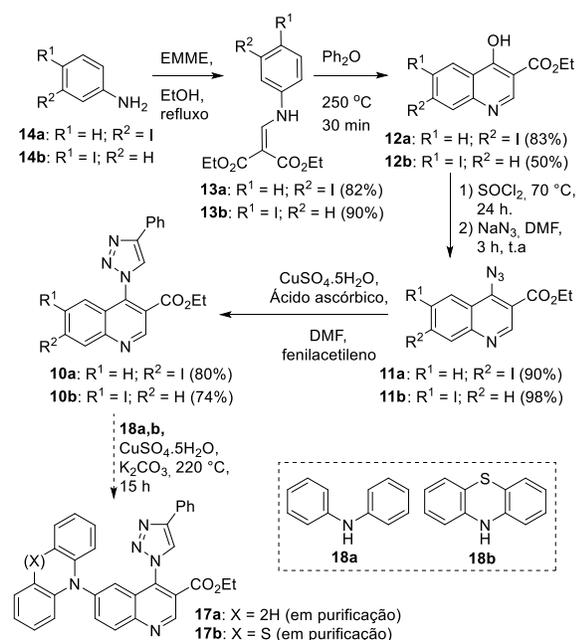


Figura 1. Estruturas **8a-f** e **9a-c** propostas.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Este trabalho teve início com a síntese das substâncias da série **8a-f**. Inicialmente, as hidroxiquinolininas **12a,b** foram sintetizadas após duas etapas envolvendo a condensação entre iodoanilinas (**14a,d**) e etoximetilnomalonato de dietila (EMME), seguido de ciclização térmica dos anilinoacrilatos intermediários (**13a,b**). As 4-hidroxiquinolininas **12a,b** foram então reagidas

com cloreto de tionila sob refluxo por 16 horas, seguido do tratamento com azida de sódio em DMF à temperatura ambiente, sendo dessa forma convertidas nas azidoquinolinas **11a,b**. As 4-azidoquinolinas **11a,b** foram então reagidas com fenilacetileno via cicloadição catalisada por Cu(I), levando à formação das triazolilquinolinas **10a,b**. A reação de acoplamento de Ullmann entre a iodoquinolína **10a** e difenilamina ou fenotiazina foi realizada na ausência de solventes, na presença de sulfato de cobre(II) e carbonato de potássio a 220 °C (Esquema 1).



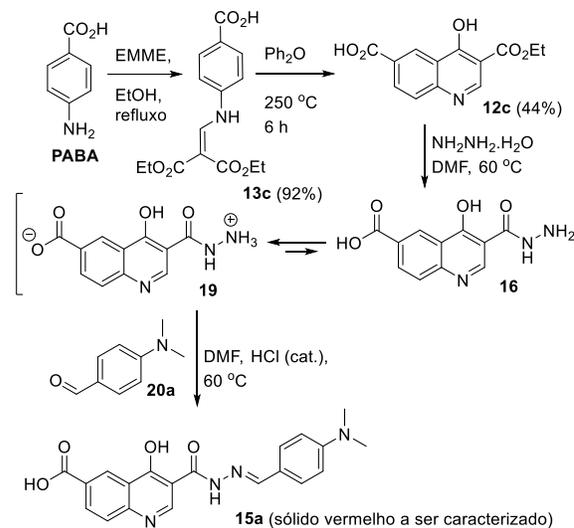
**Esquema 1.** Rota sintética para a síntese das substâncias **17a,b**.

As substâncias **17a,b** encontram-se em fase de purificação para a posterior confirmação de suas estruturas. Uma vez que o sucesso desta última etapa seja confirmado, as substâncias **17a,b** serão hidrolisadas fornecendo os respectivos corantes **8a,b**.

Para a síntese das substâncias **9a-c**, ácido p-aminobenzóico (PABA) foi reagido com EMME, na presença de etanol sob refluxo e o

anilinoacrilato intermediário (**13c**) formado foi convertido à 6-carboxil-4-hidroxiquinolina **12c** após ciclicação térmica ao longo de 6 horas a 250 °C. A 4-hidroxiquinolina **12c** foi reagida com monidrato de hidrazina na presença de *N,N*-dimetilformamida (DMF) sob aquecimento. O intermediário, formado *in situ* (**16/19**), foi, na sequência, reagido com 4-*N,N*-dimetilaminobenzaldeído (**20a**), na presença de ácido clorídrico como catalisador, fornecendo um sólido de coloração vermelho intensa o qual encontra-se em fase de caracterização estrutural para confirmação de que se trata da substância

### 15a.



**Esquema 2** Reação one pot de conversão da quinolina **12c** na acilidrazina **15a**.

Todos os intermediários sintetizados neste trabalho tiveram suas estruturas confirmadas por métodos físicos de análise, nomeadamente, espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H e na região do IV.

### CONCLUSÕES:

Até o momento, três anilinoacrilatos (**13a-c**), três 4-hidroxiquinolinas (**12a-c**), duas 4-

azidoquinolinas (**11a,b**) e dois 4-triazolilquinolinas (**10a,b**) intermediários foram devidamente sintetizados. A etapa que envolve o acoplamento de Ullmann entre as 6-iodoquinolinas (**10**) previamente sintetizadas e os três aza-nucleófilos inicialmente propostos, encontra-se em fase de otimização das condições reacionais. Paralelamente, foi também possível um teste inicial de conversão da 4-hidroxiquinolina (**12c**) na acilidrazida (**16**), a partir do qual hipotetizamos que esta substância deve existir majoritariamente em uma forma *zwitteriônica* (**19**), na presença de água. De modo a contornar este obstáculo decidiu-se aplicar o precursor **12c** na conversão *one pot* para obtenção da acilidrazona **15a**, sem o isolamento do intermediário **16/19**, formado no meio reacional. Apesar de não ter sido ainda possível a confirmação da estrutura desta substância, devido à necessidade de se interromper os experimentos devido à pandemia de COVID-19 que vivenciamos, as observações visuais feitas ao longo da reação e durante o seu isolamento, como mudança de coloração e precipitação em meio aquoso, são indicativos de que o experimento pode ter sido bem sucedido.

#### **Agradecimentos:**

CNPq, CNPq-PIBIC, CAPES, FAPERJ e PPGQ-UFF. Agradecemos também todo o apoio laboratorial dado pelas Professoras Maria Cecília Bastos Vieira de Souza (IQ-UFF) e Fernanda da Costa Santos Boechat (IQ-UFF).

#### **Referências Bibliográficas:**

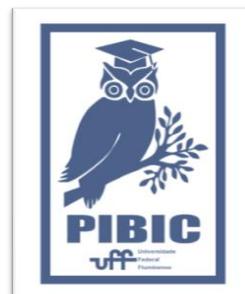
<sup>1</sup>Ahmad, H. et al. "Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review" *Renewable and Sustainable Energy reviews*, 2015, 43, 599-610.

<sup>2</sup>Youngblood, W. J. et al. "Visible Light Water Splitting Using Dye-Sensitized Oxide Semiconductors" *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42, 12, 1966-1973.

<sup>3</sup>Cook, T. R. et al. "Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds" *Chemical Reviews* 2010, 110, 6474-6502.

<sup>4</sup> Xu, P. et al. Water splitting dye-sensitized solar cells *Nano Today*, 2017, 14, 42-58.

<sup>5</sup> Lv, Z. et al. Synthesis of Quinazolines from N,N'-Disubstituted Amidines via I<sub>2</sub>/KI-Mediated Oxidative C-C Bond Formation *J. Org Chem.*, 2016, 81, 9924-9930





## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### OTIMIZAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLOS PARA DATAÇÃO POR $^{14}\text{C}$ -AMS

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  $^{14}\text{C}$  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 dois testes químicos: 1) utilizando ataques ácidos para obter a fração não hidrolisável do solo, removendo ácidos fúlvicos (AF); 2) utilizando ataques ácidos (HCl) e básicos (NaOH) para obter a fração humina do solo, ou seja, removendo AF e ácidos húmicos (AH). Neste estudo foram utilizadas duas

amostras de solo do tipo Latossolo com vegetação de floresta e vegetação de transição. floresta na região Amazônica e cerrado mostraram uma maior presença de AF considerável em relação ao AH. Para este tipo de ambiente, portanto, o tratamento ácido das amostras se mostrou suficiente para se obter uma boa estimativa da idade mínima de deposição. Nesse caso, o tratamento prolongado com base não apenas se mostra desnecessário, como também, acaba por contribuir para a contaminação das amostras. Novas amostras foram preparadas para comparação, porém ainda não foram levadas ao acelerador de partículas devido à pandemia de covid19.

#### CONCLUSÕES:

Com base nos resultados obtidos, pudemos concluir que o tratamento ácido pode ser aplicado a solos de determinados ambientes para obtenção das idades de radiocarbono. Vale ressaltar que o tratamento químico de qualquer tipo de amostra visa o isolamento do carbono

original, mas que o tratamento químico também possibilita a contaminação das amostras,

introduzindo material exógeno, principalmente quando uma base é utilizada.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO:**

Os resultados indicam que as datas mais antigas foram obtidas com o método 1. Considerando que os AF são solúveis em meio ácido (principalmente) e alcalino e os AH exclusivamente no alcalino, os dados sugerem que os solos em questão provavelmente contenham maior porcentagem de AF do que AH. Estudos anteriores com Latossolos Vermelho-Amarelo com vegetação nativa

## **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.



## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### BUSCA SINTÉTICA DE NOVOS ISÓSTEROS DA MIRA-1 E MIRA-3 INIBIDORES OU REVERSORES DA AGREGAÇÃO DA PROTEÍNA DE SUPRESSÃO TUMORAL P53 E DE SUAS PARÁLOGAS (P63 E P73) COMO ALVO PARA TERAPIA DO CÂNCER

KATHYA NG KA JI, THAÍS DE BRITO DA SILVA, VITOR F. FERREIRA, FERNANDO C. DA SILVA,

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA, INSTITUTO DE QUÍMICA, LABORATÓRIO DE SÍNTESE DE

#### MOLÉCULAS BIOLÓGICAMENTE ATIVAS

#### INTRODUÇÃO:

De acordo com estimativas mundiais da Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (Iarc, do inglês International Agency for Research on Cancer), da Organização Mundial da Saúde (OMS), é inquestionável que o câncer é um grande problema de saúde e, estima-se, que em 2018 levou ao óbito 9,6 milhões em todo o mundo.

A proteína p53 foi descoberta em 1979 e anos depois foi chamada de “guardiã do genoma” devido à sua capacidade de inibir o câncer através da manutenção de várias funções celulares. A estratégia de ativação da p53 através de moléculas de baixas massas moleculares, levando à morte de células tumorais ou a regressão de tumores já estabelecidos é uma estratégia que vem sendo explorada recentemente em Química Medicinal. MIRA é uma classe de compostos que demonstrou induzir a reativação de células dependentes de p53 mutantes em diferentes células tumorais humanas. Dentre estes

destacam-se os compostos MIRA-1 e MIRA-3, que são moléculas de baixas massas moleculares e em seus estudos foram relatados que essas substâncias previnem o desdobramento da proteína de supressão tumoral p53 mutante e restauram a conformação nativa da p53

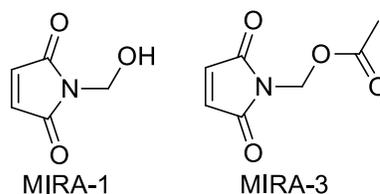


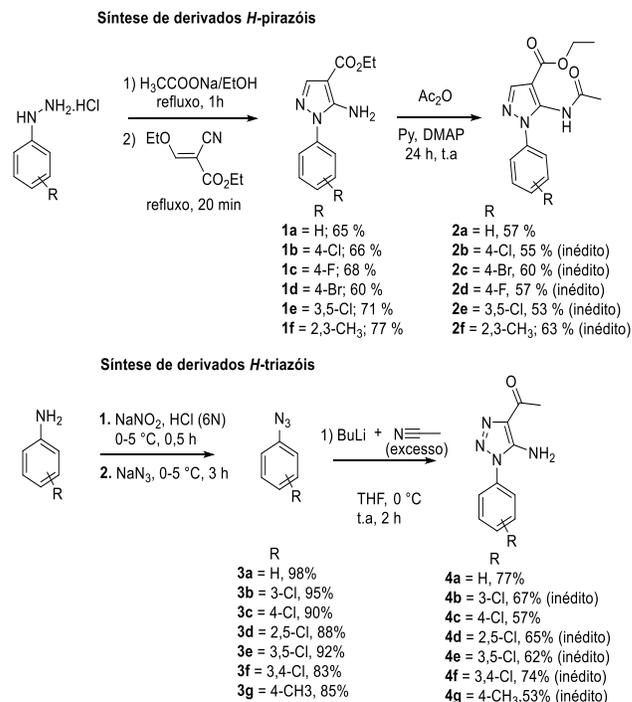
Figura 1: Estrutura da MIRA-1 e MIRA-3

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os derivados 5-amino-1-fenil-1*H*-pirazol-4-carboxilatos de etila (**1a-f**) foram obtidos através de uma reação de condensação do tipo Michael, entre cloridratos de fenilidrazina e etoximetilenoacetato de etila, seguido de adição nucleofílica ao grupo ciano e então, a ciclização com formação do anel pirazólico. E, seguida, os derivados **1a-e** foram submetidos a

reação de acetilação com anidrido acético, piridina e 4-dimetilaminopiridina (DMAP) como catalizador, a reação foi mantida a temperatura ambiente por 24 horas, obtendo-se os derivados 5-acetamido-1-fenil-1*H*-pirazol-4-carboxilato de etila (**11a-e**), onde cinco desses derivados são inéditos na literatura.

Os núcleos triazólicos foram preparados a partir de anilinas que são encontradas disponíveis no mercado, essas anilinas sofrem reação de diazotação seguida de substituição nucleofílica aromática para formar azidas aromáticas, que são intermediárias chaves para a síntese dos derivados triazólicos propostos. Para a síntese dos derivados inéditos 5-amino-1*H*-1,2,3-triazoles (**4a-g**) foi realizado uma reação de carbânio de lítio, gerado pela adição de BuLi a compostos com nitrilas, com as fenilazidas em tetraidrofurano (THF) como solvente, em agitação a temperatura ambiente por 2 horas.



**Figura 2:** Rota sintética das substâncias

Todas as substâncias sintetizadas foram caracterizadas por ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e espectrometria na região do infravermelho IV [KBr,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )]. Exceto as azidas (**3a-g**) que foram apenas caracterizadas por RMN de  $^1\text{H}$  devido a sua alta instabilidade.

## CONCLUSÕES:

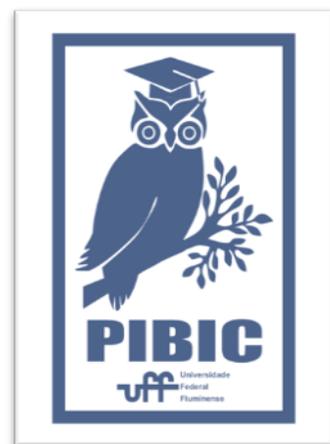
Foram obtidas dez substâncias inéditas, sendo cinco da classe de derivados 5-acetamido-1-fenil-1*H*-pirazol-4-carboxilato de etila (**2**) e cinco dos derivados 1-(5-amino-1-fenil-1*H*-1,2,3-triazol-4-il)etanona (**4**). As metodologias foram empregadas de maneira efetiva em todas as reações e se mostraram capazes de obter os produtos desejados de forma simples, com fácil purificação e em rendimentos satisfatórios.

Todas as substâncias sintetizadas neste trabalho foram devidamente caracterizadas por

métodos físicos de análise tais como RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$ /APT, espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas.

**Agradecimentos:**

Os autores agradecem o apoio da CNPq e Capes.





**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: MATEMÁTICA**

**TÍTULO DO PROJETO: EMPARELHAMENTO PERFEITO NO  
PRODUTO CARTESIANO DE ÁRVORES DO TIPO  
CATERPILLAR**

**AUTORES: YURI BARBOSA (BOLSISTA PIBIC) E MAURO  
WEBER (BOLSISTA FAPERJ)**

**ORIENTADORA: CYBELE T. M. VINAGRE**

**DEPARTAMENTO DE ANÁLISE – INSTITUTO DE MATEMÁTICA E ESTATÍSTICA**

### **INTRODUÇÃO:**

Sejam  $G_1=G_1(V_1,E_1)$  e  $G_2=G_2(V_2,E_2)$  dois grafos, onde  $V_i$  indica o conjunto de vértices e  $E_i$  o conjunto de arestas de  $G_i$ ,  $i=1,2$ . O **produto cartesiano** de  $G_1$  por  $G_2$ , que denotamos  $G_1 \square G_2$ , é o grafo com conjunto de vértices  $V=V_1 \times V_2$  no qual o vértice  $(u_1, v_1)$  é adjacente ao vértice  $(u_2, v_2)$  quando  $u_1$  é adjacente a  $u_2$  em  $G_1$  e  $v_1=v_2$  ou  $u_1=u_2$  e  $v_1$  é adjacente a  $v_2$  em  $G_2$ . Um **emparelhamento** em um grafo  $G$  é um subconjunto  $M$  do conjunto de arestas  $E(G)$  de  $G$  tal que nenhum par de arestas em  $M$  possui vértice em comum. Dizemos que o emparelhamento  $M$  **satura um vértice**  $v$  de  $G$  quando existe uma aresta em  $M$  que incide em  $v$ . Um **emparelhamento** é **máximo** quando satura o maior número possível de vértices de  $G$ . Dizemos que  $M$  é um **emparelhamento perfeito** quando  $M$  satura todos os vértices de  $G$ . Todo emparelhamento perfeito é um emparelhamento máximo e, se o grafo  $G$  com  $n$  vértices admite emparelhamento perfeito  $M$ , então necessariamente  $n$  é par e  $M$  tem cardinalidade  $n/2$ . Quando  $G$  admite emparelhamento perfeito dizemos que  $G$  é um **grafo perfeitamente emparelhável**.

É fato conhecido que, se  $G_1$  ou  $G_2$  possui emparelhamento perfeito então  $G_1 \square G_2$  possui

emparelhamento perfeito ([Imr]). Em sua tese de doutorado [Alm], A. Almeida exibe um grafo  $G$  sem emparelhamento perfeito tal que  $G \square G$  possui emparelhamento perfeito, resolvendo um problema em aberto. A mesma autora levanta a questão: que propriedades do grafo  $G$  produzem este efeito? Ou seja, como caracterizar grafos sem emparelhamento perfeito cujo produto cartesiano dele por ele mesmo possui um emparelhamento perfeito?

Como contribuição para a investigação deste problema, neste trabalho, apresentamos uma família infinita de árvores sem emparelhamento perfeito tais que o produto cartesiano entre quaisquer duas delas é perfeitamente emparelhável.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Dizemos que uma **árvore**  $T$  é **do tipo caterpillar** (ou, brevemente, é uma **caterpillar**) se ao retirarmos todos os **vértices pendentos**, isto é, os vértices de grau 1 de  $T$ , resta um caminho, chamado **corpo da caterpillar**.

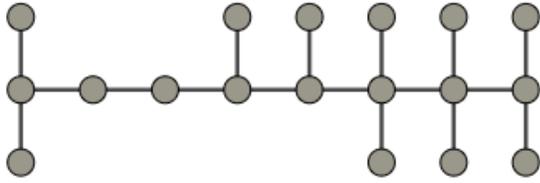


Figura 1: Uma *caterpillar*.

Na Figura 1, vê-se uma *caterpillar* cujo corpo é o caminho  $P_8$ .

Dados  $t \geq 1$  um inteiro e  $p = [p_1, p_2, \dots, p_t]$  uma sequência de tamanho  $t$ , onde  $p_1, p_2, \dots, p_t$  são inteiros não negativos,  $C(p)$  indica neste texto a *caterpillar* obtida das estrelas  $K_{1,p_1}, K_{1,p_2}, \dots, K_{1,p_t}$  e do caminho  $P_t$  identificando-se o centro da estrela  $K_{1,p_i}$  com o  $i$ -ésimo vértice do caminho  $P_t$  (para  $p_i=0$ , identificamos o único vértice com o vértice  $i$  do corpo da *caterpillar*, e se  $p_i=1$ , identificamos um dos vértices de  $K_{1,0} = K_2$  com o vértice  $i$  do caminho  $P_t$ ). Quando na representação  $p$  ocorrem dígitos repetidos em sequência, usaremos expoentes para indicar a repetição destes dígitos. Por exemplo,  $p = [2,0,0,1,1,2,2,2]$  é a representação da *caterpillar* da Figura 1, que escreveremos abreviadamente usando expoentes como  $p = [2^1,0^2,1^2,2^3]$ .

Dado  $G = (V,E)$ , uma partição  $P=\{V_1, V_2, \dots, V_k\}$  do conjunto de vértices  $V$  é dita uma **partição por estrelas induzidas** do grafo  $G$  quando para cada  $i, 1 \leq i \leq k$ , o subgrafo induzido  $G[V_i]$  de  $G$  for isomorfo a uma estrela (ver [Svs]). Na Figura 2, vê-se uma partição por estrelas induzidas para a *caterpillar* da Figura 1, onde da esquerda para a direita, temos  $K_{1,2}, K_{1,1}, 2 K_{1,1}$  e  $3 K_{1,2}$ .

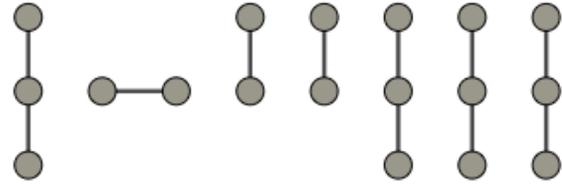


Figura 2: Uma partição por estrelas para  $C(p)$  com  $p=[2^1,0^2,1^2,2^3]$ .

**Lema:** Seja  $C(p)$  uma *caterpillar* cuja representação  $p$  começa e termina com dígito 2 de expoente ímpar e entre estes, ocorrem dígitos 0 com expoente par e um número par de dígitos 1. Então o produto cartesiano de  $C(p)$  por  $K_{1,2}$  é perfeitamente emparelhável.

Notamos que as *caterpillars* do Lema (vide Figura 1 para um exemplo) admitem partição por estrelas induzidas formada somente por estrelas do tipo  $K_{1,1}$  e  $K_{1,2}$ . Na prova, descrevemos a seleção das arestas do emparelhamento perfeito em  $C(p) \square K_{1,2}$ , para  $C(p)$  nas condições da hipótese do Lema.

**Teorema:** Seja  $C(p)$  uma *caterpillar* como no Lema. Se  $C(p_1)$  e  $C(p_2)$  são *caterpillars* obtidas de  $C(p)$  ligando-se *caterpillars* perfeitamente emparelháveis aos vértices que são centros das estrelas  $K_{1,2}$  das extremidades de  $C(p)$  então  $C(p_1) \square C(p_2)$  é perfeitamente emparelhável.

### CONCLUSÕES:

Descrevemos uma família infinita de árvores sem emparelhamento perfeito tais que o produto cartesiano de quaisquer dois grafos desta família possui emparelhamento perfeito. Pretendemos futuramente investigar a existência de emparelhamento perfeito nesta

família e em outras usando propriedades de matrizes que se associam a grafos.

## **REFERÊNCIAS:**

[Alm] Almeida, A.R., Propriedades do produto cartesiano de grafos. Tese de Doutorado, ICC/UFF, 2015

[Imr] R. Hammack, R., Imrich, W. Klavžar S. Product of graphs: Structure and Recognition, 2nd edition. Wiley-Interscience Series in Discrete Mathematics and Optimization, vol. 56. 2011.

[Svs] M. A. Shalu, S. Vijayakumar, and T. P. Sandhya The Induced Star Partition of Graphs: 5th International Conference, CALDAM 2019, Kharagpur, India, February 14-16, 2019, Proceedings.

## **AGRADECIMENTOS:**

(\*) Y. Barbosa agradece à UFF, pelo apoio através da bolsa de IC PIBIC-UFF.

(\*\*) M. Weber agradece à FAPERJ pelo apoio através de bolsa de IC, processo E-26/202.245/2019.

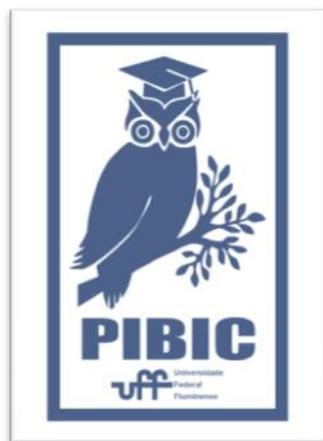


Figura 3: Imagem PIBIC



## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### APLICAÇÃO DO MÉTODOS DOS VOLUMES FINITOS NA SOLUÇÃO NUMÉRICA DE UM PROBLEMA DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTE

ANNA LUISA SOARES CASTRO COIMBRA, WAGNER

RAMBALDI TELLES

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS, BIOLÓGICAS E DA TERRA / INSTITUTO DO NOROESTE FLUMINENSE DE EDUCAÇÃO SUPERIOR (INFES)

#### INTRODUÇÃO:

Sendo a água um dos recursos fundamentais para a qualidade de vida e existência de futuras gerações, a preservação ambiental se torna dever de todo ser humano. Entretanto, é notável a existência de algum tipo de poluição na maioria dos rios no Brasil e, diante de situações como essa no mundo todo, a própria Organização das Nações Unidas enfatiza a importância de se ter um exímio controle sobre a qualidade desses corpos hídricos. O cenário é preocupante devido ao fato dessa poluição ser uma das causadoras da escassez de água potável (Coimbra, 2019).

Assim, o presente trabalho buscou simular um cenário de poluição acidental em um curso de água, especificamente, o rio São Pedro que está situado na região serrana do Estado do Rio de Janeiro, dentro da bacia hidrográfica do rio Macaé, onde foi analisado um lançamento de uma descarga de cloreto de sódio (sal de cozinha) no curso d'água em questão. Para a modelagem foi usado um modelo matemático unidimensional devido à geometria da área de

estudos, resolvido utilizando o Método dos Volumes Finitos (MVF), com as formulações explícita e implícita, o qual tem como base as integrais múltiplas e as séries de Taylor, comparando os resultados numéricos com a solução analítica e dados experimentais retirados de Sousa (2009).

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O modelo matemático para o problema proposto neste trabalho é expresso pela Equação de Advecção-Dispersão, Eq. (1), que descreve o comportamento de um constituinte em relação ao seu deslocamento e sua dispersão ao longo do rio, com condições inicial e de contorno, descritas pelas Eq. (2) e (3), respectivamente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = E_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$C(x, 0) = C_0 + \frac{M}{A} \delta(x), -\infty < x < \infty \quad (2)$$

$$C(\pm\infty, t) = C_0, t > 0 \quad (3)$$

onde  $C$  é a concentração do constituinte (mg/l),  $x$  é a variável espacial (m),  $t$  é a variável temporal (s),  $U$  é a velocidade do escoamento (m/s),  $E_L$  é o coeficiente de dispersão longitudinal (m<sup>2</sup>/s),  $M$  é a massa do constituinte (mg),  $A$  é a área da seção transversal do rio (m<sup>2</sup>),  $C_0$  é a concentração inicial do rio (mg/l) e  $\delta(x)$  é a função *Delta de Dirac*.

A solução analítica da Eq. (1), com condições inicial e de contorno dadas pelas Eqs. (2) e (3), é descrita em Sousa (2009) por:

$$C(x, t) = C_0 + \frac{M}{A\sqrt{4\pi E_L t}} \exp\left(-\frac{(x - Ut)^2}{4E_L t}\right) \quad (4)$$

Para a resolução numérica da equação foi aplicado o Método dos Volumes Finitos, o qual utiliza a forma integral da equação para obter sua aproximação, dando origem às formulações explícita e implícita, conforme descrito das Eqs. (5) e (6), onde, esta primeira necessita atender a um critério de estabilidade.

#### Formulação Explícita:

$$C_p^{t+\Delta t} = \left(U \frac{\Delta t}{\Delta x} + E_L \frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right) C_w^t + \left(1 - U \frac{\Delta t}{\Delta x} - 2E_L \frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right) C_p^t + \left(E_L \frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right) C_E^t \quad (5)$$

#### Formulação Implícita:

$$\left(U \frac{\Delta t}{\Delta x} + E_L \frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right) C_w^{t+\Delta t} + \left(1 - U \frac{\Delta t}{\Delta x} - 2E_L \frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right) C_p^{t+\Delta t} + \left(E_L \frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right) C_E^{t+\Delta t} = C_p^t \quad (6)$$

Ambas as equações podem ser escritas como um sistema linear, resolvido de forma matricial, sendo a formulação implícita resolvida usando o método de Gauss-Seidel.

Com o intuito de validar e calibrar o modelo matemático resolvido pelo Método dos Volumes Finitos, foram realizadas diversas simulações, as quais tiveram com base os parâmetros da Tabela 1.

Tabela 1: Dados utilizados na simulação.

PARÂMETROS	VALORES
Concentração inicial do rio	15,50 mg/l
Largura média do rio no local do experimento	2,40 m
Profundidade média do rio no local do experimento	0,43 m
Comprimento do trecho do rio sob análise	500 m
Tempo do experimento (tempo final)	550 s
Posição de lançamento do poluente no domínio	100 m
Posição de coleta do poluente no domínio	200 m

Primeiramente, foram realizadas algumas variações na malha espacial para mostrar a influência do critério de estabilidade em ambas as formulações, conforme Figuras 1 e 2, onde é possível visualizar a oscilação na formulação explícita devido a não observância do mesmo.

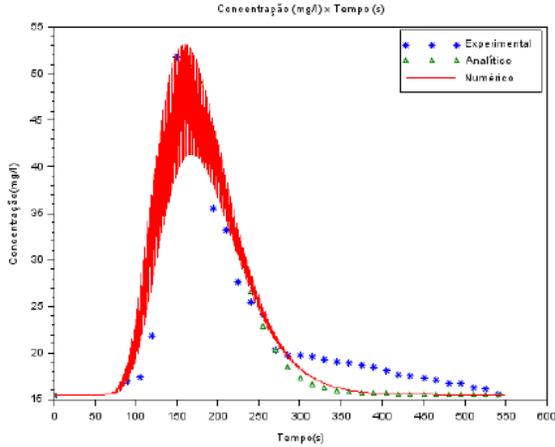


Figura 1: Resultados obtidos com a formulação explícita considerando 225 volumes na malha especial,  $\Delta t = 1$  s,  $U = 0,59$  m/s e  $E_L = 1,5$  m<sup>2</sup>/s.

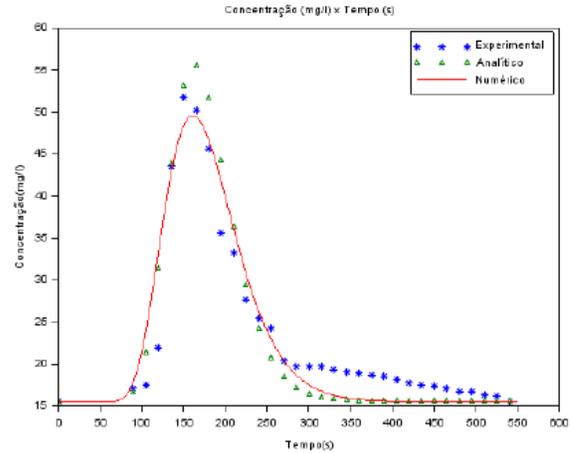


Figura 3: Calibração da formulação explícita, considerando,  $\Delta x = 2,5$  m,  $\Delta t = 1$  s,  $U = 0,6$  m/s e  $E_L = 1,5$  m<sup>2</sup>/s.

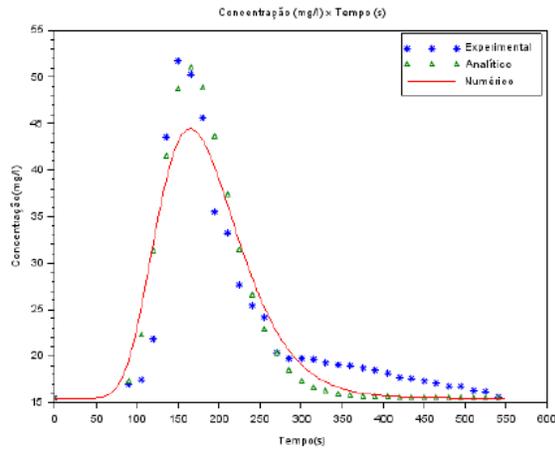


Figura 2: Resultados obtidos com a formulação implícita considerando 225 volumes na malha especial,  $\Delta t = 1$  s,  $U = 0,59$  m/s e  $E_L = 1,5$  m<sup>2</sup>/s.

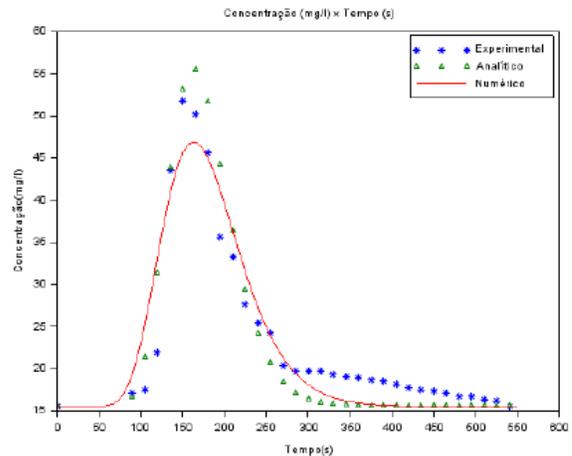


Figura 4: Calibração da formulação implícita, considerando,  $\Delta x = 2,5$  m,  $\Delta t = 1$  s,  $U = 0,6$  m/s e  $E_L = 1,5$  m<sup>2</sup>/s.

Posteriormente, foram realizados mais alguns testes no que se refere à discretização das malhas espacial e temporal, bem como nos valores da velocidade e coeficiente de dispersão, de forma a obter o ajuste mais coerente entre resultados numéricos, solução analítica e dados experimentais, conforme mostrado nas Figuras 3 a 5.

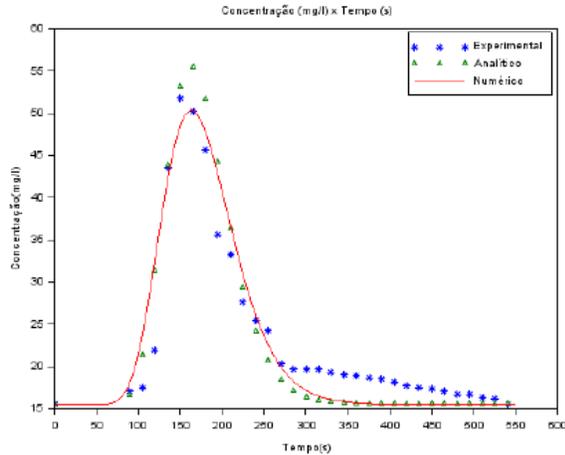


Figura 5: Calibração da formulação implícita, considerando,  $\Delta x = 1$  m,  $\Delta t = 1$  s,  $U = 0,6$  m/s e  $E_L = 1,5$  m<sup>2</sup>/s.

É importante destacar que, devido ao critério de estabilidade da formulação explícita, não houve um maior refinamento da malha espacial. Para uma malha com maior número de volumes espaciais, seria necessário adotar intervalos de tempo muito pequenos para que os resultados não apresentassem oscilações, acarretando em um elevado custo computacional.

Analisando os resultados obtidos com as formulações explícita e implícita, pode-se verificar que a formulação implícita torna-se a mais indicada no que se refere à maior flexibilidade ao se combinar a variação das malhas espacial e temporal, bem como a velocidade e o coeficiente de dispersão, uma vez que esta é incondicionalmente estável.

## CONCLUSÕES:

O presente trabalho buscou simular e investigar o transporte de contaminantes em um trecho específico do rio São Pedro e, após as

variações dos parâmetros e comparação dos resultados numéricos, obtidos na resolução do modelo matemático utilizando o Método dos Volumes Finitos com formulações explícita e implícita, com a solução analítica e os dados experimentais, foi possível configurar o modelo para que as simulações por ele realizadas se comportassem de maneira satisfatória na região de interesse, sendo uma alternativa para o diagnóstico e monitoramento das águas de maneira a assemelhar-se à realidade.

## AGRADECIMENTOS:

À UFF e ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica referente ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC).

## REFERÊNCIAS:

COIMBRA, A. L. S. C.; TELLES, W. R. **Modelagem e Solução de um Problema de Transporte de Contaminantes Utilizando o Método dos Volumes Finitos**. In: XIX SIMPÓSIO DE PESQUISA OPERACIONAL E LOGÍSTICA DA MARINHA, Rio de Janeiro, 2019.

SOUSA, E. P. **Avaliação de Mecanismos Dispersivos em Rios Através de Problemas Inversos**. Dissertação (Mestrado), Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2009.



CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

SÍNTESE DE NOVAS BASES DE SCHIFF E TIAZOLIDINONAS  
CONTENDO O NÚCLEO ISATINA COM POTENCIAL ATIVIDADE  
ANTITUMORAL

THAMIRES MORAIS DA COSTA (IC), LUCAS FAJARDO ELMOR  
MOOR (PG), VINÍCIUS RANGEL CAMPOS (PQ), ALESSANDRA

LEDA VALVERDE (PQ), THATYANA ROCHA ALVES VASCONCELOS (PQ)

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA/INSTITUTO DE  
QUÍMICA/ LABORATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO DE HETEROCICLOS BIOATIVOS  
(HETBIO)

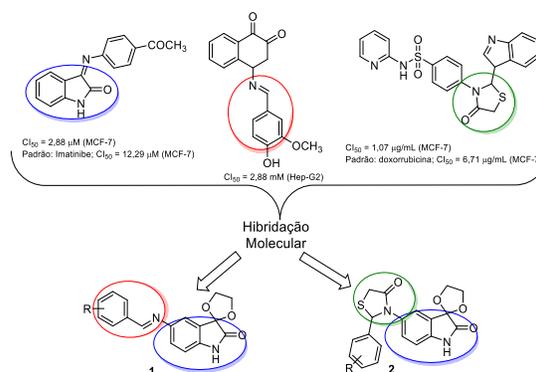
### INTRODUÇÃO:

O câncer continua representando uma ameaça à saúde humana, sendo a segunda principal causa de morte no mundo.<sup>1</sup> Neste contexto, um dos maiores desafios é o desenvolvimento de substâncias que sejam mais efetivas e seguras para o tratamento desta doença, 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 terapêutica.<sup>2</sup>

Uma das abordagens para a obtenção de novos fármacos é a síntese de substâncias contendo heterociclos de reconhecida atividade farmacológica.<sup>3</sup> Dentre os diversos sistemas existentes, os núcleos isatina e tiazolidinona, assim como as bases de Schiff, vêm sendo relatados com importantes propriedades biológicas, incluindo, antitumoral.<sup>4,5,6</sup>

Portanto, o objetivo deste trabalho é a síntese de novas bases de Schiff **1** e tiazolidinonas **2** contendo o núcleo isatina com potencial

atividade antitumoral, baseado em moléculas bioativas reportadas na literatura (**Figura 1**).

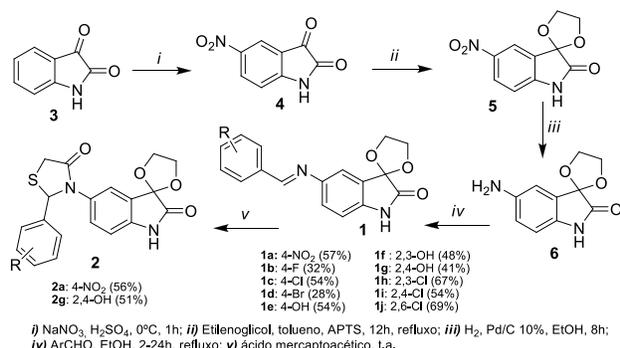


**Figura 1.** Planejamento estrutural das novas substâncias dos tipos **1** e **2**.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Inicialmente, promoveu-se a nitração da isatina (**3**), levando ao intermediário **4**.<sup>7</sup> A nitroisatina **4** foi reagida com etilenoglicol,<sup>8</sup> levando à obtenção de **5**. Na seqüência, o intermediário **5** foi submetido a hidrogenação catalítica,<sup>9</sup>

formando o derivado amino **6**. Reações entre o derivado **6** e benzaldeídos substituídos resultaram na formação das bases de Schiff **1a-j**. As tiazolidinonas **2a,g** foram obtidas através de reação entre **1a,g** e ácido mercaptoacético. (Figura 2).



**Figura 2.** Rota sintética para obtenção das substâncias dos tipos **1** e **2**.

Todas as substâncias foram analisadas por métodos espectroscópicos (IV e RMN de  $^1\text{H}$ ) e espectrométrico (EM-IES), estando de acordo com as estruturas propostas. A base de Schiff **1c** também teve sua estrutura confirmada por cristalografia de raio-X. Os produtos **1a-j** e **2a,g** estão sendo avaliados quanto à possível atividade antitumoral na Universidade Federal do Ceará, através de um trabalho em colaboração com a professora Raquel Carvalho Montenegro.

## CONCLUSÕES:

Através de uma rota sintética viável e reprodutível, foram obtidas 12 substâncias inéditas com bons rendimentos. As substâncias estão sendo avaliadas quanto ao potencial antitumoral.

## AGRADECIMENTOS:

UFF, CNPq, CAPES, FAPERJ e UFC.

<sup>1</sup>[www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/en/](http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/en/), acessado em 1 setembro de 2020.

<sup>2</sup>Caleta, I. *et al.* J. Med. Chem., **2009**, 52, 1744.

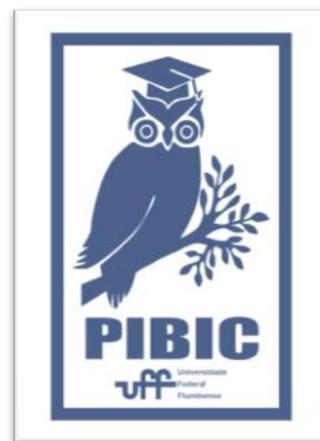
<sup>3</sup>Katritzky, A.R. Tetrahedron, **1995**, 52 (9), xiii.

<sup>4</sup>Ammar, Y.A. *et al.* Res Chem Intermed, **2017**, 43, 6765-6786.

<sup>5</sup>Anand, P.; Patil, V.M.; Sharma, V.K.; Khosa, R.L.; Masand, N.; Int J. Drug. Des. Discov., **2012**, 3, 851-868.

<sup>6</sup>Kamel, M.M. *et al.* Eur. J. Med. Chem., **2010**, 45, 572-580.

<sup>7</sup>Kilic-Kurt, Z.; Bakar, F.; Olgen, S. Arch. Pharm. Chem. Life Sci., **2015**, 729, 348, 715-



<sup>8</sup>Zaryanova, E.V.; Ignatov, A.A.; Lozynskaya, N.A.; Tetrahedron, **2017**, 73, 6887-6893.

<sup>9</sup>Chazin, E. L. *et al.* Molecules, **2015**, 20, 1968-1983.





**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: QUÍMICA**

**TÍTULO DO PROJETO: DESENVOLVIMENTO DE NOVOS DISPOSITIVOS PARA PRODUÇÃO DE FASES ESTACIONÁRIAS MONOLÍTICAS EMPREGADAS EM ELETROFORESE CAPILAR, CROMATOGRÁFIA A LÍQUIDO E CROMATOGRÁFIA A GÁS.**

**AUTORES: SANDY POLYCARPO VALLE, ISABELA DE PAULA LIMA,**

**FLÁVIA FERREIRA DE CARVALHO MARQUES, FERNANDO ANTONIO SIMAS VAZ.**

**DEPARTAMENTO/UNIDADE/LABORATÓRIO: DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA/ CENTRO DE ESTUDOS GERAIS/ LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA FUNDAMENTAL E APLICADA.**

## **INTRODUÇÃO**

### **TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO ANALÍTICA**

Dentre as técnicas mais expressivas, se destacam a cromatografia a líquido (CL), a cromatografia a gás (CG) e a eletroforese capilar (EC). Tanto a CL quanto a CG utilizam como método de separação a diferença de interação dos analitos com a fase estacionária (FE) e com a fase móvel (FM) [1-2]. A EC não depende do uso de uma FE para seu funcionamento [3], mas é possível combiná-la com a CL, empregando-se uma FE em um modo denominado Eletrocromatografia Capilar (ECC) [4].

### **FASE ESTACIONÁRIA MONOLÍTICA**

Segundo Gusev [5], uma fase estacionária monolítica (FEM) é definida como uma estrutura contínua, unitária e porosa preparada por polimerização in situ ou consolidação no interior do tubo e, se necessário, com a superfície funcionalizada para convertê-la em um sorvente com as propriedades cromatográficas desejadas. As FEM são aplicadas nas técnicas analíticas mencionadas e apresentam determinadas vantagens em relação as FE convencionais como

a facilidade de preparação, a ausência da necessidade do uso das fritas, maior área superficial e alta porosidade da FE, permitindo maior transferência de massa de FM através da coluna.

### **OBJETIVO**

O objetivo principal desse projeto é a construção de dispositivos para preparo de FEM utilizadas em técnicas de separação analítica. Como objetivos específicos, destacam-se: a construção e teste do dispositivo de preenchimento controlado (DPC) de FEM e soluções líquidas em colunas cromatográficas e de EC; a construção de dispositivo para visualização ampliada das colunas, que consiste em um suporte para acomodar o capilar de maneira retilínea e uma lente cilíndrica de 1,0 cm de diâmetro, atuando como uma lupa longitudinal e facilitando o preenchimento e observação do monólito formado.

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O DPC desenvolvido nesse estudo corresponde a um suporte rígido obtido por impressão 3D capaz de fornecer alta precisão na injeção de fases líquidas no interior de tubos capilares (Figura 1).

Uma microseringa é presa ao dispositivo e por meio de um parafuso de rosca que é girado manualmente, o anteparo empurra o êmbolo da microseringa e o líquido passa da seringa para o capilar.

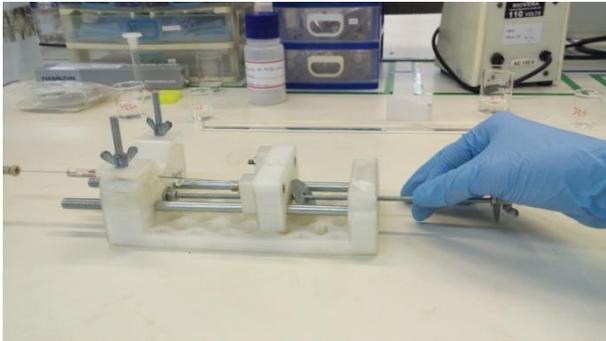


Figura 1: Dispositivo de preenchimento controlado.

A FEM é obtida através da polimerização via processo *sol-gel*, preparada com base no procedimento descrito por Vaz et al. [6]. No fluxograma da Figura 2 pode-se observar uma simplificação desse procedimento.

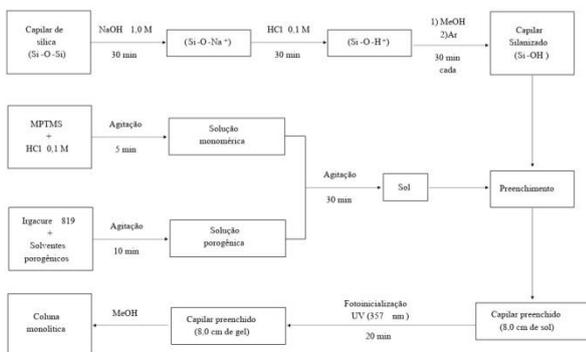


Figura 2: Fluxograma para preparo de uma FEM.

A variação do tamanho de poros garante a alta porosidade da FEM e está relacionada com a eficiência da separação cromatográfica. Sendo assim, visando propor diferentes tamanhos de poros na estrutura da FEM, uma mistura de solventes com porcentagens diferentes foi utilizada como solução porogênica. Inicialmente, as soluções foram polimerizadas em caixas organizadoras de comprimidos (Figura 3), os

solventes testados foram: solvente A (Tolueno) e solvente B (1-dodecanol); e as proporções testadas foram: A (100%); A:B (95:5); A:B (90:10); A:B (85:15); A:B (80:20); A:B (75:25); e A:B (70:30), sendo que a única proporção que foi introduzida no capilar foi a A:B (90:10), tendo em vista que as demais proporções não apresentaram aparência satisfatória quanto à porosidade e homogeneidade a olho nu.



Figura 3: Soluções polimerizadas em caixa organizadora de comprimidos.

A solução fotopolimerizável dessa mistura foi introduzida em um capilar tipo poliacrilato e polimerizada *in situ*. Certas dificuldades foram encontradas no preenchimento dos tubos capilares, dentre elas destaca-se a introdução de bolhas de ar juntamente com a solução. Um dos motivos para essa ocorrência pode estar relacionado com a conexão entre o capilar e a seringa, já que com esta conexão, o capilar não fica diretamente conectado a seringa, o que pode permitir a entrada de bolhas de ar em conjunto com a solução a ser polimerizada. A figura abaixo (Figura 4) mostra trechos do capilar preenchido com a FEM de proporção A:B (90:10).

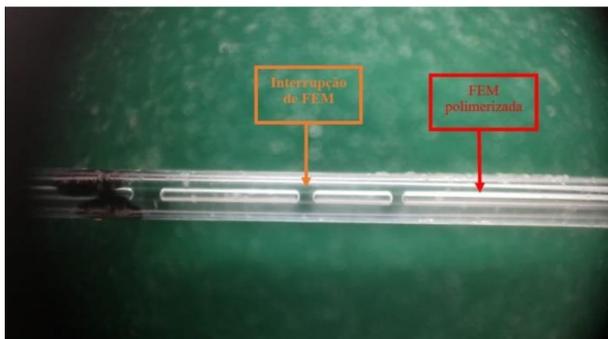


Figura 4: Capilar preenchido com a FEM de proporção A:B (90: 10).

Os trechos onde há interrupção da FEM prejudicam a homogeneidade do polímero, o que pode interferir de alguma maneira na separação cromatográfica. Como alternativa para esse problema, outro tipo de conector Luer-lock será testado. Além disso, o apoio do bastão de vidro que será acoplado ao DPC (Figura 5) irá permitir uma ampliação interna do capilar e facilitará o preenchimento do mesmo.

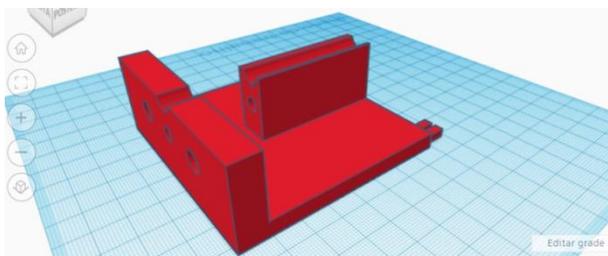


Figura 5: Vista em perspectiva do projeto para impressão 3D do dispositivo para visualização ampliada de capilares (DVAC).

## CONCLUSÕES

O emprego do DPC permitirá não só que as FEM sejam devidamente produzidas, mas também, um controle minucioso do seu processo de produção. Com a construção concluída dos dispositivos, já será possível sua aplicação rotineira na produção de novas FEM, para emprego futuro em técnicas de separação em projetos de Mestrado e Doutorado. Assim, pode-se concluir que a criação

deste dispositivo traz benefícios tanto na esfera econômica, pois os equipamentos disponíveis no mercado possuem alto custo, quanto nos resultados da produção das FEM.

## REFERÊNCIAS

1. Collins, C.H., et al. 2006, Campinas, SP: Unicamp.
2. Jennings, W., et al. 2ª ed. 1997: Academic Press. 389.
3. Tavares, M.F.M. Química Nova, 1996. 19(2): p. 173-181.
4. Segato, M.P., et al. Química Nova, 2009. 32: p. 431-440.
5. Gusev, I., et al. Journal of Chromatography A, 1999. 855(1): p. 273-290.
6. Vaz, F.A.S., et al. Microchemical Journal, 2012. 100: p. 21-26.



## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ÍONS MAGNÉSIO E CÁLCIO NA ATUAÇÃO DE INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO DE $BaSO_4$ EM ÁGUAS DE ELEVADA SALINIDADE ENVOLVIDAS NA PRODUÇÃO DO PETRÓLEO

RENNAN VALE LIMA KLEM DE MATTOS E ANDERSON

ARAÚJO ROCHA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA/IQ E NAB

#### INTRODUÇÃO:

Depósitos de incrustações minerais têm sido um dos maiores problemas na indústria de petróleo, uma vez que implicam em menores produções de óleo e maiores gastos operacionais e manutenção. Esses depósitos são formados devido à presença de espécies iônicas nas águas envolvidas na produção e recuperação de petróleo resultando na formação de sais inorgânicos como, por exemplo, sulfato de bário ( $BaSO_4$ ). As águas de formação são ricas em íons bário, cálcio e estrôncio, podendo resultar em uma mistura incompatível com a água de injeção (água do mar, que contém alto teor de sulfato), implicando num alto potencial de formação de incrustação.

A inibição da formação de precipitados inorgânicos pode ser realizada a partir de moléculas que podem interagir com os cátions responsáveis pela precipitação. Além das condições termodinâmicas poderem influenciar a ação dos inibidores, a presença de outros produtos químicos, como inibidor de corrosão, sequestrante de  $H_2S$  também poderão interferir, de forma sinérgica ou antagônica, na atuação do inibidor de incrustação.

O presente trabalho se propõe a avaliar a ação de diferentes inibidores de incrustação quanto à inibição de  $BaSO_4$ , na presença de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ , em diferentes proporções no sistema, buscando identificar um sinergismo ou antagonismo neste efeito inibitório, uma vez que, por semelhança físico-química, tais íons poderão comprometer a disponibilidade do produto para coibir a formação de  $BaSO_4$ . Cabe destacar que serão consideradas o novo cenário do pré-sal, onde se tem águas com elevado teor de salinidade ( $NaCl$ ) e de cálcio. Em função das limitações provocadas pela pandemia do COVID-19, que impôs restrição a trabalhos presenciais, o trabalho foi ajustado para um estudo teórico.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Na primeira parte do projeto, envolvendo o estudo da determinação do analito bário por Espectrofotômetro de Absorção Atômica (contraAA 300), identificou-se que, das duas misturas gasosas disponíveis para queima da amostra,  $C_2H_2$  - Ar atmosférico e  $C_2H_2$  -  $N_2O$ , a primeira se mostrou inadequada, não havendo atomização suficiente do analito. Um estudo do efeito da salinidade na determinação de bário

por AA foi conduzido, onde foi constatado elevado grau de interferência, resultando em alto coeficiente de variação para leituras de réplicas (Figura 1).



Figura 1: Sinais analíticos para réplicas sob efeito da salinidade.

Este elevado desvio padrão relativo (DPR %) é justificado pela presença do cloreto de sódio que, em concentrações significativas, como o caso destas águas salinas, interfere no processo de atomização do analito. Uma alternativa para minimizar tal evento seria a diluição das amostras, mas os testes preliminares demonstraram que ao realizar tal procedimento, a concentração do analito ficava abaixo do limite de detecção. A estratégia a ser adotada, deveria ser o método de adição padrão, que buscaria normalizar o efeito de matriz e incrementar o teor do elemento no meio reacional. Entretanto, a pandemia comprometeu a continuidade das atividades laboratoriais.

Na segunda parte do estudo, uma crítica sobre o trabalho publicado por Shaw e colaboradores foi evoluída. Os autores estudaram o comportamento de quatro inibidores de incrustação, sob influência de cálcio e magnésio, além da força iônica e grau de supersaturação do meio. Com relação a este último parâmetro, as moléculas OMTHP e

DETPMP apresentaram melhor correlação entre eficiência de inibição e índice de saturação (IS), quando comparadas às HMTMP e HMDP. Do ponto de vista de força iônica, os resultados indicaram que os produtos OMTHP e DETPMP são mais eficientes em matriz de menor força iônica (menor salinidade), enquanto que, HMTMP e HMDP, com maior força iônica (maior salinidade). Por fim, a influência da presença dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na atuação das moléculas foi estudada e os autores identificaram melhor atuação para HMTMP e HMDP.

## CONCLUSÕES:

O estudo de analitos em matrizes com elevada salinidade é um constante desafio analítico. As águas envolvidas na produção de petróleo podem ser classificadas como hipersalinas e, neste contexto, produzirão interferência nas análises que, invariavelmente, necessitará de tratamentos prévios ou procedimentos alternativos na amostra. A determinação de bário por AA se mostrou não ser trivial e, em função da matriz salina e baixa concentração do analito, a diluição e o método de adição padrão se fará necessário para obter êxito nas medidas. Diferentes moléculas estão disponíveis no mercado para atuação como inibidor de incrustação. Porém, diversos fatores poderão influenciar na ação anti-incrustante, inclusive a presença de outros cátions. Shaw demonstrou tal influência e uma provável justificativa é a semelhança físico-química de bário e estes cátions, o que pode conferir uma interação

paralela entre inibidor-cátion, que passa a ser um fator negativo na ação do inibidor.

**AGRADECIMENTOS:**

Ao NAB, pelo apoio logístico.



## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### GEOQUÍMICA SEDIMENTAR DO ENXOFRE COMO REGISTRO DE MUDANÇAS REDOX EM SEDIMENTOS MARINHOS DEPOSITADOS SOB A INFLUÊNCIA DO RIO SÃO FRANCISCO.

NATHALIA MAYRA & RUT DÍAZ

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA/ LABORATÓRIO DE OCEANOGRAFIA OBSERVACIONAL E PALEOCEANOGRAFIA (LOOP).

#### INTRODUÇÃO:

O ciclo biogeoquímico do enxofre desempenha um papel fundamental na regulação das condições redox da superfície da terra através de múltiplas reações abióticas e biológicas. A Pirita ( $\text{FeS}_2$ ) sedimentar tem sido considerada o maior sumidouro de enxofre reduzido em ambientes sedimentares, em contraste, outros estudos têm demonstrado que os compostos de enxofre orgânico são uma fração significativa quantitativamente dentro da fração total de enxofre reduzido, alcançando valores até de 80%.

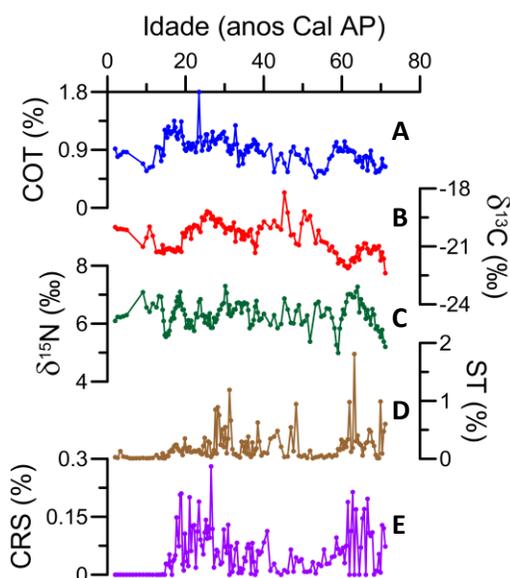
A geoquímica sedimentar das espécies reduzidas de enxofre tem sido utilizada como indicadora paleoambiental na reconstrução das condições redox nos ambientes marinhos antigos. A proporção entre as espécies inorgânicas do enxofre, operacionalmente definidas como AVS ( $\text{FeS} + \text{H}_2\text{S}$  remanescente na água intersticial) e CRS (principalmente  $\text{FeS}_2 + \text{S}^0$ ) vem sendo utilizada para a interpretação do registro histórico das condições redox do ambiente deposicional.

Assim este projeto testará a hipótese da geoquímica inorgânica do enxofre pode refletir as variações paleo-redox nos sedimentos depositados sob a influência do Rio São Francisco, baseando-se numa análise multi-paramétrica, envolvendo o fracionamento dos diferentes compostos, assim como suas relações com a matéria orgânica através do conteúdo de carbono orgânico. Este trabalho visa a melhor compreensão da variação da condição redox em sedimentos marinhos de mar profundo no talude do Rio São Francisco, a fim de compreender melhor a dinâmica do ciclo sedimentar do enxofre na Costa Brasileira, onde há uma grande escassez de dados e no conhecimento científico.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A concentração de COT pode ser considerado um indicador fundamental para descrever a abundância de matéria orgânica em sedimentos marinhos, representando a fração deste material que escapou da remineralização e ficou preservada nos sedimentos. No testemunho estudado, as concentrações de

COT variaram entre 0,5% e 1,8%, apresentando uma tendência geral de incremento desde 70 mil anos até os últimos 12 mil anos. As maiores concentrações de carbono podem ser associadas a um aumento da produtividade primária e a condições de menos oxigenação, as quais favorecem a preservação da matéria orgânica.



**Figura 1:** A) Conteúdo de Carbono orgânico total (COT); B) Composição isotópica do Carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ); C) Composição isotópica do Nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ); D) Conteúdo de enxofre total (ST); E) Conteúdo de Enxofre Pirítico (CRS).

O  $\delta^{13}\text{C}$  pode indicar fonte do material orgânico (marinha ou terrestre), visto que o sinal isotópico é diferente dependendo do tipo de fonte. No testemunho estudado, o  $\delta^{13}\text{C}$  ao longo dos últimos 75 mil anos variou entre -23 a -18 ‰ (Figura 1B), pelo qual pode ser inferido que a fonte de matéria orgânica é principalmente de origem marinha. A composição isotópica de nitrogênio no testemunho estudado apresentou variações entre 5‰ e 7‰ (Figura 1C), indicando uma possível fonte de origem marinho.

O enxofre total abrange as espécies inorgânicas, principalmente a pirita (CRS) e as formas orgânicas associadas à matéria orgânica. A pirita é considerada o produto final da diagênese do enxofre, e como o composto inorgânico de enxofre mais abundante e mais estável em sedimentos marinhos (BERNER, 1989).

As concentrações de enxofre total variaram entre 0,01% a 1,2% (Figura 1D). O AVS não foi detectado (<0,01 Mm) nas análises feitas e as concentrações do CRS variaram entre 0,001% e 0,3% (Figura 1E). O maior acúmulo de enxofre total e do CRS a partir de 20 mil anos podem indicar que a decomposição da matéria orgânica foi realizada principalmente por bactérias sulfato-redutoras.

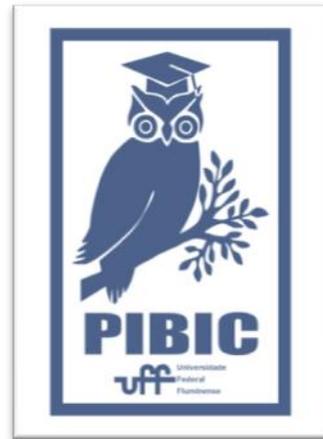
A comparação entre as concentrações de enxofre total e CRS no perfil estudado (Figura 1D - 1E) mostra que as concentrações de enxofre total são maiores que as concentrações de CRS. Isto indica que o enxofre total não está apenas na forma de pirita, podendo estar também na forma de enxofre orgânico, uma vez que esta é a segunda forma de enxofre mais importante.

## CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos nos permitem concluir que matéria orgânica acumulada ao longo dos últimos 70 mil anos no testemunho estudado teve uma origem principalmente marinha, assim como inferir que o maior acúmulo de carbono, de enxofre total e pirítico após os últimos 20 mil anos podem estar relacionados com uma condição de menor oxigenação na água de fundo.

### **AGRADECIMENTOS:**

Agradeço ao projeto SAMBA por fornecer o material de análise para este projeto. Ao programa de bolsas PIBIC por incentivar o desenvolvimento de pesquisa nas Universidades, auxiliando na estruturação de um país instruído e capaz de desenvolver conhecimento.





CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

COMPOSTOS POLIPIRIDÍNICOS DE RUTÊNIO(II) COM  
POTENCIAL APLICAÇÃO EM DSSC: ESTUDO TEÓRICO E  
ESPECTROSCÓPICO

ANA CAROLINA CELLIS DO NASCIMENTO (IC) E FABIO DA

SILVA MIRANDA (PQ)

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA/INSTITUTO DE  
QUÍMICA/LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA MOLECULAR

### INTRODUÇÃO:

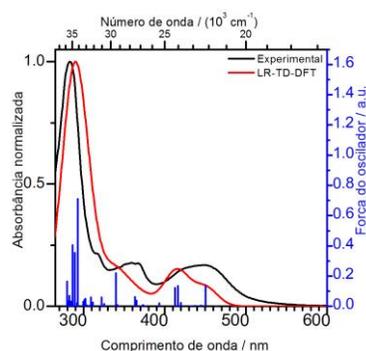
Complexos polipiridínicos de Rutênio(II) têm sido amplamente estudados nas últimas décadas, devido à sua aplicabilidade em inúmeras áreas de pesquisa, como protótipos para produção de células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) e para aplicação em terapia fotodinâmica, entre outras.<sup>1</sup> Esse trabalho tem como objetivo utilizar cálculos DFT para explicar as propriedades fotofísicas de uma família de complexos polipiridínicos de rutênio(II), relacionando-os com resultados obtidos experimentalmente por espectroscopia de absorção UV-visível, luminescência e espectroscopia de absorção de raios-X (XANES e EXAFS), permitindo uma ampla correlação entre as diferentes estruturas e suas propriedades.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Primeiramente, foram realizados cálculos DFT de otimização de geometria e de frequências vibracionais, além dos espectros teóricos de absorção no UV-Vis, levando em conta o efeito de solvatação em acetonitrila por meio do método COSMO, seguindo três metodologias de

cálculo distintas: RI-PBE/def2-SVP/COSMO//B3LYP/def2-SVP/COSMO, RI-PBE/def2-SVP/COSMO//PBE0/def2-SVP/COSMO e RI-PBE/def2-SVP/COSMO//PBE0/def2-TZVP/COSMO.

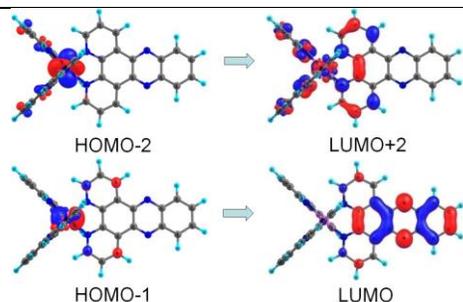
Então, comparou-se o espectro teórico de cada um dos complexos com seu respectivo espectro experimental para a determinação do método de cálculo que melhor descreve os dados observados experimentalmente. Para isso, foi calculado o erro médio absoluto (MAE). Os resultados mostraram que o método de cálculo mais apropriado para a descrição dos sistemas estudados é o RI-PBE/def2-SVP/COSMO//PBE0/def2-TZVP/COSMO. Na **Figura 1**, encontra-se a comparação entre o espectro teórico (TD-DFT) e o espectro de absorção experimental no UV-visível, para o complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ .



**Figura 1.** Espectros de absorção UV-visível teórico (em vermelho) e experimental (em preto) para o complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ .

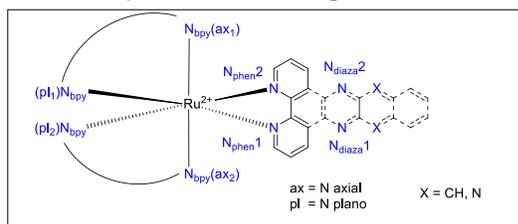
**Tabela 1.** Transições eletrônicas selecionadas para o composto  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$  calculadas pelo método PBE0/def2-TZVP/COSMO e respectivos dados espectroscópicos.

Nº	$\lambda(\text{nm})$	Força do oscilador (u. a.)	Atribuição	%	Exp
					$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) $\epsilon$ ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
6	450,4	0,1276	MLCT	77,5	446 11693
10	416,4	0,1265	MLCT	51,7	446 11693



**Figura 2.** Transições eletrônicas 6 e 10 calculadas para o composto  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$  pelo método RI-PBE/def2-SVP/COSMO//PBE0/def2-TZVP/COSMO.

As estruturas obtidas pelos cálculos computacionais foram utilizadas como coordenadas iniciais para a comparação com os dados de absorção de raios-X, obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. O modelo utilizado para o ajuste dos dados de EXAFS é representado na **Figura 3**.



**Figura 3.** Modelo utilizado para o ajuste dos dados de EXAFS.

A **Figura 4** e a **Tabela 2** mostram os resultados do ajuste experimental do espectro EXAFS com transformada de Fourier. Pode-se observar que a primeira esfera de coordenação foi completamente ajustada.

**Figura 4.** Comparação entre os dados experimentais de EXAFS (azul) e ajustado (vermelho) para o complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ .

**Tabela 2.** Comprimentos de ligação selecionados para o composto  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$  obtidos por cálculos DFT e EXAFS.  $\sigma^2$  ( $\text{Å}^2$ ) = 0,003(0).

Ligação	R (Å) (DFT)	R(Å) (EXAFS)
Ru—N <sub>bpy</sub> (pl <sub>1</sub> )	2,05999	2,060(0)
Ru—N <sub>bpy</sub> (pl <sub>2</sub> )	2,05999	2,060(0)
Ru—N <sub>bpy</sub> (ax <sub>1</sub> )	2,06366	2,063(7)
Ru—N <sub>bpy</sub> (ax <sub>2</sub> )	2,06367	2,063(7)
Ru—N <sub>phen</sub> 1	2,07045	2,070(5)
Ru—N <sub>phen</sub> 2	2,07045	2,070(5)

## CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos por EXAFS permitiram caracterizar com precisão a primeira esfera de coordenação do Ru(II) em todos os complexos, que foram confirmados por cálculos DFT. Os cálculos dos estados excitados se mostraram eficientes, permitindo a atribuição das bandas dos espectros de absorção no UV-visível.

## AGRADECIMENTOS:



## LAME

---

<sup>1</sup>Carella, A.; Borbone, F.; Centore, R. *Frontiers in Chemistry*,  
**2018**, *6*, 1-24.



## **MODELAGEM E MIGRAÇÃO VISCO-ACÚSTICA BASEADA NOS DADOS SÍSMICOS DO CAMPO DE BÚZIOS, BACIA DE SANTOS**

**PEDRO HENRIQUE ALBUQUERQUE DE CAMPOS SOUSA**

**ORIENTADOR: MARCO ANTONIO CETALE SANTOS**

**GRUPO DE IMAGEAMENTO SÍSMICO E INVERSÃO SÍSMICA  
GISIS / DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E GEOFÍSICA – INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS /  
UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE**

### **INTRODUÇÃO:**

Hoje em dia, cada vez mais existe a necessidade de se obter informações sobre a subsuperfície, principalmente na área da indústria petrolífera, e é com isso que se motiva a realização dos levantamentos geofísicos. Neste trabalho abordaremos sobre os métodos sísmicos. A aquisição de dado consiste na emissão de uma onda mecânica gerada através de uma fonte sísmica, essa se propagará na subsuperfície causando fenômenos, como os de reflexão, úteis para a obtenção dos resultados.

Esses fenômenos serão então, captados pelos receptores em superfícies gerando modelos de imagem conhecidos como sismogramas. Posteriormente o foco foi realizar uma migração reversa no tempo (RTM) e por fim aplicar o conhecimento aprendido ao caso do campo de Búzios pertencente à Bacia de Santos.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Conhecendo as equações acústica e visco-acústica da onda, buscou-se as ferramentas para poder aplicá-las de forma

computacional. Para isso veio estudos sobre fonte sísmicas, critérios de estabilidade de modelo e o principal, método das diferenças finitas.

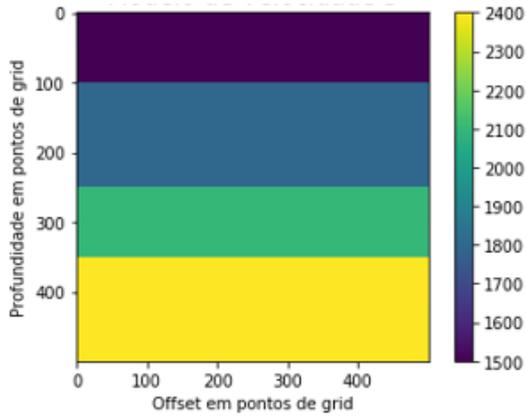
Com isso, montou-se um código computacional simples de modelagem sísmica para a equação da onda acústica 2D. Próximo passo foi melhorar a qualidade dos sismogramas. Removeu-se as reflexões de borda através do método de Cerjan, (1985) e também fez a filtragem da onda direta.

Depois, estudou-se conceitos da equação de onda visco-acústica e do fator Q. Depois, comparou-se a influência do fator Q nos dados resultantes através de gráficos da amplitude do sinal.

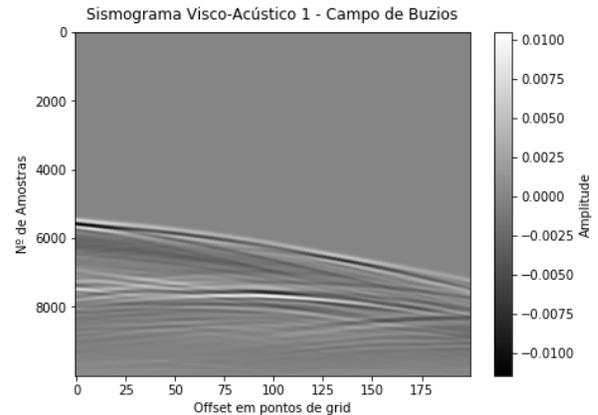
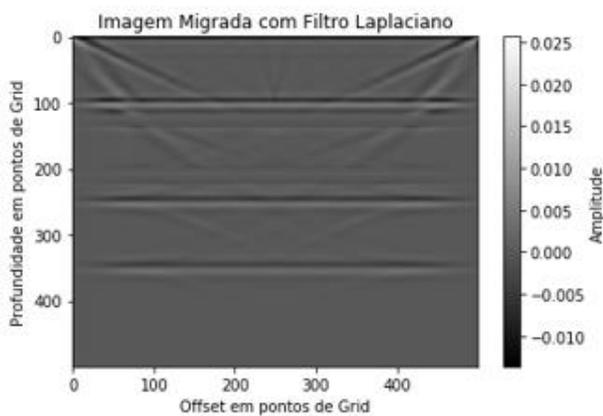
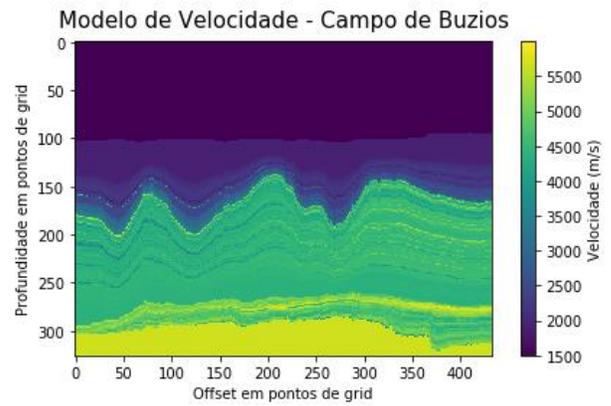
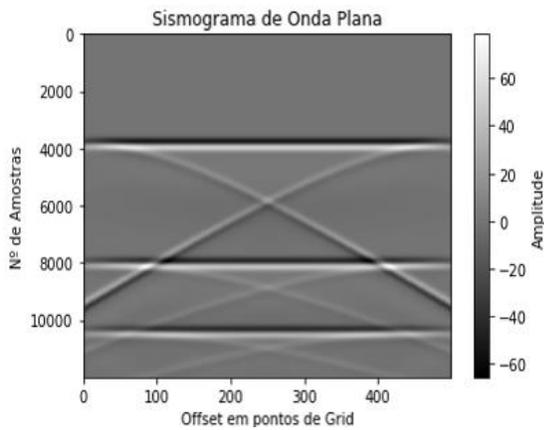
Também se estudou a migração RTM., conceitos de campo da fonte, campo do receptor e condição de imagem da correlação cruzada. E com isso, por fim, produzir computacionalmente um modelo de migração com base em um modelo plano-paralelo apresentado posteriormente e assim encerrar a primeira parte do trabalho.

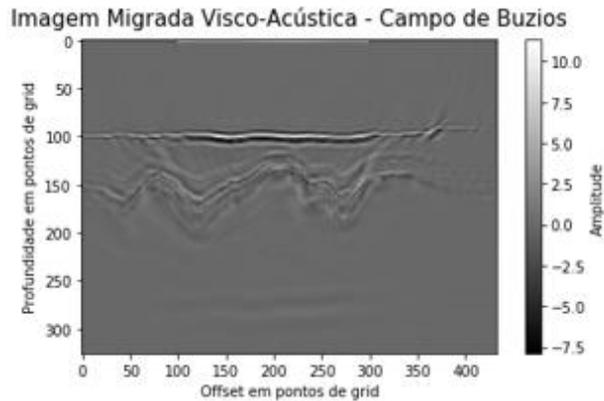
Já na segunda parte do trabalho, o foco foi aplicar o aprendido para um modelo baseado em um levantamento real. Produziu-se um

modelo de velocidade com base no campo de Búzios da bacia de Santos e posteriormente um modelo de fator Q. Por fim realizou-se a modelagem e migração desses dados.



Legenda: Em cima: Modelo de velocidade representando camadas Plano-Paralelas; No Centro: Sismograma acústico de onda plana do modelo (foram realizados 20 tiros simultâneos); Em baixo: Imagem da Migração acústica do modelo plano-paralelo melhorada com um filtro Laplaciano.





Legenda: Em cima: Modelo de velocidade representando o campo de Búzios; No Centro: Sismograma visco-acústico de um tiro na posição 1 do modelo de Búzios; Em baixo: Imagem da Migração visco-acústica do modelo de Búzios.

## CONCLUSÕES:

A primeira parte do trabalho era executar e desenvolver um robusto código de modelagem acústica e visco-acústica para servir como base para a migração de modelos cada vez mais complexos que foi realizado com sucesso, com leves ressalvas sobre o método de filtragem da onda direta, posteriormente aprimorado. Feito isso, buscou-se começar a implementação do código de migração, que já se mostrou funcional desde o início em modelos de velocidade simples.

Já na segunda parte do projeto foi realizada a criação de um código de migração visco-acústico baseado no caso acústico, a implementação de modelos de velocidades mais

complexos baseados nos dados de Búzios para ambas as migrações e por fim realizar uma comparação entre os resultados dos dados para descobrir a real importância de se optar pelo caso visco-acústico.

Por fim, vale a pena ressaltar a importância observada sobre o estudo de diferentes tipos de propagação de onda, visto que a Terra não é um meio perfeitamente elástico, com isso pode-se tentar buscar um modelo mais próximo da realidade. Por causa disso, se observa que no caso da recuperação do fator  $Q$ , a migração possui uma resolução maior tanto nas regiões mais profundas, quanto nas com maiores contrastes de velocidade sendo mais condizente com a realidade da Terra.

## AGRADECIMENTOS:

Gostaria de agradecer ao Pibic e ao CNPq, pois sem o financiamento para esta pesquisa ela não seria concluída. Além disso, a todos os colegas e professores do Grupo de Imageamento sísmico e inversão sísmica (GISIS) que me ajudaram direta ou indiretamente para que o concluísse. Também, à JetBrains por fornecer gratuitamente a IDE para que pudesse implementar os códigos de maneira mais eficiente.





CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
SÍNTESE DE N-ACIL-HIDRAZONAS A PARTIR DE  
PIRAZÓIS E PIRAZOLONAS SUBSTITUÍDOS COM  
POTENCIAIS ATIVIDADES BIOLÓGICAS  
BOLSISTA: ALEXANDRA SILVA SANTORO  
ORIENTADOR: PROF. DR GILBERTO ALVES ROMEIRO  
QUÍMICA ORGÂNICA/ INSTITUTO DE QUÍMICA  
/SINCROMA

### INTRODUÇÃO:

A busca por novas substâncias com a capacidade de inibir bactérias, fungos e, especialmente, vírus, é um apelo de grandes organizações como OMS e ANVISA a fim de buscar prevenir e/ou conter surtos.<sup>1,2</sup>

Na área farmacológica, a literatura relata atividade biológica tanto para compostos derivados do núcleo pirazólico quanto de n-acil-hidrazonas, atuando independentemente com propriedades bactericida, anti-viral, anti-térmico, anti-inflamatório, anti-câncer dentre muitas outras aplicações. É possível que a união deste dois grupamentos em uma única estrutura amplie as aplicações farmacológicas, assim como uma maior eficiência frente a outros microorganismos patogênicos mais resistentes.<sup>2</sup> A síntese dos compostos 1a a 1c, foi planejada a partir da reação de ciclocondensação entre a hidrazina correspondente e acetoacetato de etila (1:1), sob refluxo entre 110 e 120°C. Já a obtenção dos compostos 2a a 2e, teve como proposta a reação entre a hidrazina correspondente e o 1,1,3,3-tetrametóxiopropano, sob refluxo em 80°C. Ambas reações já são conhecidas amplamente na literatura.

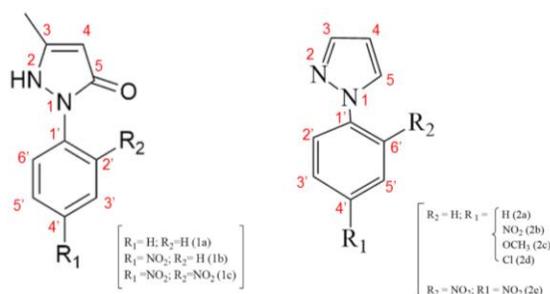


Imagem 1. Pirazolonas à esquerda (compostos 1a a 1c), e piraóis (compostos 2a a 2e), à direita.

Os produtos obtidos nesta primeira etapa seriam funcionalizados na posição 4 do anel pirazólico por meio de uma reação de formilação, permitindo a formação do grupamento N-acil-hidrazona.

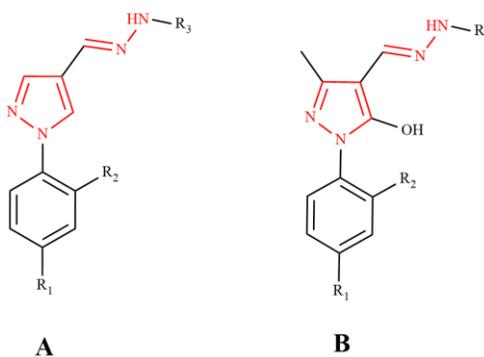


Imagem 2. Produtos de interesse com diferentes substituintes para avaliação biológica.

Este projeto teve como objetivo a síntese, caracterização e o estudo biológico de substâncias derivadas do acoplamento de pirazóis e pirazolonas substituídas com diferentes grupos N-acil-hidrazonas.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Dentre as oito substâncias propostas para a primeira etapa deste projeto, quatro foram sintetizadas e caracterizadas (1C, 2B, 2C e 2E), duas foram sintetizadas, mas as caracterizações estão pendentes (1A e 1B) e as outras duas não foram sintetizadas (2A e 2D).

Os pontos de fusão foram obtidos através do medidor de ponto de fusão da marca "Fisatom" modelo 430. Os espectros de infravermelho das amostras foram feitos na faixa de 550 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  em um espectrômetro "Nicolet iS50 FT-IR" usando-se um método de inserção direta da amostra no ATR. Os dados foram tratados utilizando-se o programa "OriginPro 9 64 bit". Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $\text{H}^1$  foram obtidos com Espectrômetro "Varian VNMRS 500 MHz" e tratados utilizando-se o programa "MestReNova.exe".

### 3-metil-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-5-ona

**(1C):** sólido amarelo, rendimento: 99,4%, FT-IR: 1424  $\text{cm}^{-1}$  (C=N); 1330 e 1515  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ); 1594  $\text{cm}^{-1}$  (C=C); 1616 e 1722  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 3106  $\text{cm}^{-1}$  (C-H, aromático), 3311  $\text{cm}^{-1}$  (C-N). RMN  $\text{H}^1$  (500 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$ : 2,17 ppm (s,  $\text{H}_{\text{metila}}$ ); 5,16 ppm

(s,  $\text{H}_4$ ); 9,13 e 7,95 ppm (d,  $\text{H}_3$  e  $\text{H}_6$ ); 8,32 ppm (dd,  $\text{H}_5$ ).

**1-(4-nitrofenil) - 1H - pirazol (2B):** sólido castanho escuro, rendimento: 28,2%, faixa de fusão 170 a 174  $^\circ\text{C}$ , FT-IR: 1502  $\text{cm}^{-1}$  (C=N); 1331 e 1513  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ); 1593  $\text{cm}^{-1}$  (C=C), RMN  $\text{H}^1$  (500 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$ : 6,56 ppm (t,  $\text{H}_4$ ); 7,80 e 8,04 ppm (d,  $\text{H}_3$  e  $\text{H}_5$ ); 7,9 e 8,34 ppm (dd, pares  $\text{H}_2$  /  $\text{H}_6$  e  $\text{H}_3$  /  $\text{H}_5$ ).

**1-(4-metóxi) - 1H - pirazol (2C):** sólido castanho claro, rendimento 72,2%, ponto de fusão: 40 $^\circ\text{C}$ . FT-IR: 1518,2  $\text{cm}^{-1}$  (C=N); 1304/1200  $\text{cm}^{-1}$  (C-N); 1244  $\text{cm}^{-1}$  (C-O); 3111,8  $\text{cm}^{-1}$  (C-H aromático); 831  $\text{cm}^{-1}$  (C-H anel aromático DI 1,4). RMN  $\text{H}^1$  (500 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$ : 3,77 ppm (s,  $\text{H}_{\text{metóxi}}$ ); 6,90 e 7,53 ppm (dd, pares  $\text{H}_3$  /  $\text{H}_5$  e  $\text{H}_2$  /  $\text{H}_6$ ); 6,37 ppm (t,  $\text{H}_4$ ); 7,62 e 7,76 ppm (d,  $\text{H}_3$  e  $\text{H}_5$ ).

**1-(2,4-dinitrofenil) - 1H - pirazol (2E):** sólido amarelo claro, rendimento 92,4%. FT-IR: 1501  $\text{cm}^{-1}$  (C=N); 1278/1196  $\text{cm}^{-1}$  (C-N); 1525/1336  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ); 1606  $\text{cm}^{-1}$  (C=C); 3090  $\text{cm}^{-1}$  (C-H aromático). RMN  $\text{H}^1$  (500 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$ : 6,57 ppm (t,  $\text{H}_4$ ); 7,79; 7,80; 7,83; 8,67 ppm (d,  $\text{H}_3$   $\text{H}_5$   $\text{H}_2$   $\text{H}_5$ , respectivamente); 8,50 ppm (dd,  $\text{H}_3$ ).

As sínteses realizadas para os quatro compostos apresentados se mostraram eficientes em termos de rendimento, com exceção da substância 2B. Os pontos de fusão para os compostos 2B e 2C estão compatíveis com a literatura.

As análises de IV e RMN  $\text{H}^1$  forneceram espectros que permitiram a identificação dos

sinais característicos de cada substância, no entanto é importante ressaltar a presença de sinais de impureza, principalmente no composto 1C, onde alguns deslocamentos podem se atribuídos aos hidrogênios do acetoacetato de etila (1,3, multipeto; 4,24, multipeto e 2,25 ppm singlete), mostrando que o reagente não foi consumido por completo. Além disso, as resultados de IV e RMN mostram que o produto 1C apresentou-se na forma dos dois tautômeros, 1,57 (singlete), 2,21 (singlete), 3,48 (singlete).<sup>3,4</sup>

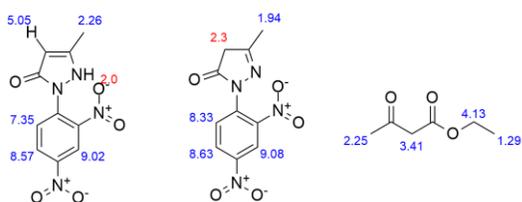


Figura 3. Deslocamentos químico teórico de RMN H<sup>1</sup> referente aos dois tautômeros e ao acetoacetato de etila

## CONCLUSÕES:

Os laboratórios da UFF estão indisponíveis desde de março deste ano, devido a pandemia do coronavirus. Sendo assim, os objetivos deste projeto não foram alcançados conforme o planejado. As reações de formilação e formação do N-acil-hidrazona não foram realizadas e alguns produtos intermediários não tiveram sua caracterização concluída. Consequentemente, também não foi possível a avaliação da atividade biológica.

## REFERÊNCIAS

1.OMS publica lista inédita de bactérias resistentes a antibióticos. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/oms-publica-lista-inedita-de-bacterias-resistentes-a-antibioticos/>. Acesso em 05/04/2020.

2.Comunicado de risco nº 01/2017-GVIMS/GGTES/ANVISA. Relato de surtos de Candida auris em serviços de saúde da América Latina. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33852/458700/Comunicado+de+Risco+n%C2%BA+01+2017+GVI+MS-GGTES-Anvisa/1d23b200-5640-4aa3-a8e8-5239c8d2e000>. Acesso em 05/04/2020.

3.Linhares, C.R.Dissertação (Mestrado em Química). Síntese de Derivados Pirazólicos com Potencial Atividade Antiincrustante. Universidade Federal Fluminense, p.135-137. 2013.

4.Pal, S; Mareddy, J; Devi. High Speed Synthesis of Pyrazolones using Microwave-Assisted Neat Reaction Technology. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 19, No. 6, 1207-1214, 2008.

## AGRADECIMENTOS:

Agradeço a orientação do Prof. Dr Gilberto Romeiro, ao CNPq pelo apoio financeiro e a Universidade Federal Fluminense (UFF).





**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**TÍTULO DO PROJETO: TESTE DE SISTEMAS-DE-SISTEMAS BASEADO EM MISSÕES**

**AUTORES: JHONATAN AZEVEDO GONÇALVES, VÂNIA DE OLIVEIRA NEVES**

**DEPARTAMENTO/UNIDADE/LABORATÓRIO: DEPARTAMENTO DE COMPUTAÇÃO/ INSTITUTO DE COMPUTAÇÃO / LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE SOFTWARE**

## **INTRODUÇÃO:**

Sistemas-de-Sistemas (SoS) consistem em um grupo de sistemas independentes que são associados para ofertar novas funcionalidades. Tais funcionalidades surgem da interoperabilidade entre os sistemas constituintes, articulando as funcionalidades individuais para formar outras mais elaboradas que não poderiam ser realizadas por nenhum desses sistemas de forma isolada [1]. Nesse sentido, essa funcionalidade de um SoS é chamada de missão que, em outras palavras, é um objetivo operacional e define as capacidades exigidas dos seus sistemas constituintes.

Para todos os sistemas desenvolvidos, é necessária a garantia de seu funcionamento como esperado, para isso usamos técnicas de teste de software. No entanto, como sistemas de sistemas possuem características próprias, além de possuir uma estrutura mais complexa, as técnicas de tradicionais nem sempre podem ser diretamente aplicadas. Sendo então necessário, adaptar e/ou propor novas técnicas para esse contexto.

Com esse propósito, este trabalho faz parte de um contexto mais amplo que tem por objetivo desenvolver estratégias de teste de sistemas-de-sistemas baseados em missões a fim de avançar o estado da arte no teste de SoS e produzir sistemas-de-sistemas mais maduros e menos propenso a falhas quando comparado com SoSs produzidos com as técnicas atuais. Especificamente neste trabalho, foi desenvolvido uma ferramenta que oferece suporte a definição dos requisitos de teste para os teste de unidade, integração e de sistemas de SoSs, conforme definidos em [2] e também foi projetado um estudo de caso para validar a ferramenta proposta.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

A fim de definir estratégias para geração de requisitos de teste em sistemas-de-sistemas, foi implementada uma ferramenta, chamada TESOS (Test Engine for Systems Of Systems), que a partir de um algoritmo define quais são os requisitos de teste de um sistema de sistemas,

considerando as fases de unidade, integração e sistema do SoS. Após concluída a ferramenta, também foi necessário um estudo de caso, que pudesse ser usado como experimento para seu funcionamento.

A TESOS foi construída como um sistema WEB, e é capaz de mapear a estrutura de um sistema-de-sistemas educacional e armazená-la em um banco de dados relacional. O mapeamento é feito a partir de dois tipos de modelos feitos na ferramenta MKAOS. O primeiro é o modelo de missões, no qual é apresentada a arquitetura do sistema, e o segundo é o modelo do constituinte, no qual são apresentadas todas as capacidades operacionais daquele sistema constituinte.

Depois de mapeado, a ferramenta recupera a estrutura do banco de dados, lê o modelo de missões, define os requisitos de teste das fases de unidade, integração e sistema e lista os requisitos em uma tabela. A definição dos requisitos obedece ao seguinte critério: os requisitos do teste de unidade são as capacidades operacionais dos sistemas constituintes; os requisitos do teste de integração são as capacidades comunicacionais dos comportamentos emergentes e os requisitos do teste de sistema são as missões que precisam ser cumpridas.

Uma vez que a ferramenta estava pronta, o próximo passo foi implementar um estudo de caso para validar a ferramenta. O estudo escolhido foi o "International Master", projetado pela fábrica de estudos de caso EDUFYSoS<sup>1</sup>. Ele um cenário controlado, em

que um aluno que está matriculado em um mestrado internacional e necessita utilizar os sistemas acadêmicos, de aprendizagem virtual e de calendário das universidades participantes. O SoS International Master diz respeito a um sistema de sistemas educacional colaborativo, que possui como sistemas constituintes o FullTeaching, RosarioSis, SAPOS e Google Agenda. Todos esses sistemas, bem como as adaptações necessárias para implementar esse SoS estão disponíveis no repositório do EDUFYSoS.

## **CONCLUSÕES:**

Durante este projeto de Iniciação Científica foi realizada a implementação da ferramenta TESOS para oferecer suporte aos requisitos de teste de um SoS para as fases de unidade, integração e sistemas. Também foi implementado e realizado um estudo de caso para validar a ferramenta proposta. Após realizados os experimentos foi possível observar que a TESOS satisfaz as necessidades, e pudemos perceber que os algoritmos propostos, são eficazes em identificar os requisitos de teste a partir do modelo.

Como trabalhos futuros, pretende-se: estender a ferramenta para que seja possível automatizar a seleção de casos de testes provenientes do próprio sistema constituintes de forma a satisfazer os requisitos de testes unitários do SoS, já identificados pela TESOS. Além disso, pretende-se gerar automaticamente os casos de teste que atendem os requisitos expostos e executar os casos de teste gerados em conjunto

---

<sup>1</sup> <https://github.com/edufysos>

com os casos de teste já existentes e disponíveis dos sistemas constituintes, para garantir que o SoS mapeado atende todos os requisitos expostos.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:**

[1] MAIER, M. W. Architecting principles for systems-of-systems. *Systems Engineering*, v. 1, n. 4, p. 267 – 284, 1998.

[2] NEVES, V. O.; BERTOLINO, A. ; ANGELIS, G. ; GARCES, L. . Do we need new strategies for testing Systems-of-Systems? In: 6th International Workshop on Software Engineering for Systems-of-Systems at ICSE 2018 Gothenburg, 2018.



## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### “COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NOS RIOS DA BAIXADA DE JACAREPAGUÁ COMO SUBSÍDIO À CARACTERIZAÇÃO DE FONTES POLUIDORAS”.

VICTOR L. S. DOS ANJOS, MARCELO C. BERNARDES

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA, INSTITUTO DE QUÍMICA, LABORATÓRIO DE GEOQUÍMICA

## ORGÂNICA (LAGO).

### INTRODUÇÃO:

São vastos os estudos que utilizam marcadores orgânicos, como os esteróis e n-alcenos, no material sedimentar como traçadores de contaminação devido a sua boa especificidade em relação à origem e à maior resistência à ação microbiana.

Como exemplo, os esteróis são utilizados com a intenção de identificar as fontes alóctones do aporte de esgotos domésticos para ambientes aquáticos, como o coprostanol e epicoprostanol discriminando da origem autóctone das algas como os fitoesteróis. Ainda em relação à origem alóctone oriunda da lavagem dos solos da bacia de drenagem os n-alcenos, apresentam diferenças em relação ao tamanho da cadeia de carbono que permitem a identificação da contaminação por derivados de petróleo.

A região de estudo do trabalho apresentado é o Complexo Lagunar de Jacarepaguá, situado no município do Rio de Janeiro, onde o mesmo é formado por três lagoas principais: Tijuca, Jacarepaguá e Marapendi. Todas essas lagoas sendo

conectadas por rios ao seu entorno, que por fim desaguam no mar através do Canal da Joatinga. Foram coletadas amostras de água nos quatro principais rios que deságuam nas Lagoas, em 4 estações representando as Lagoas e no canal de contato com o Mar, totalizando 9 estações coletadas no verão e no inverno. As análises de lipídios foram realizadas no material particulado em suspensão obtidos a partir da filtração das amostras de água com filtros de fibra de vidro de 0,7  $\mu\text{m}$ , previamente calcinados.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

#### ● N-ALCANOS

O IPC (índice de preferência de carbono), apontou que os locais de amostras mais significativas com proporções similares de n-alcenos pares e ímpares ocorreram principalmente nos rios que sofrem com intenso processo de degradação e urbanização e que recebem esgotos não tratados dos moradores locais oriundos de adensamentos urbanos com ocupações informais e indústrias. O acúmulo dessa matéria orgânica também ocorre nas Lagoas, denotando o destino dessa contaminação. O RTA (razão entre a matéria

orgânica de origem terrestre e aquática) os valores foram acima do estipulado (1) para detritos presentes na bacia de drenagem como restos de plantas presentes nos solos e nos efluentes, sendo importantes para o acúmulo de matéria orgânica alóctone no setor marinho. A razão Pr/Ph em torno de 1 são respectivos a contaminação petrogênica e para 3-5 de origem biogênica, como os resultados demonstram há uma predominância da contaminação por petróleo e/ou seus derivados nas amostras coletadas.

### ● ESTERÓIS

Os compostos da classe dos esteróis e estanonas são os marcadores químicos mais utilizados em estudos sobre o aporte de esgotos, devido à especificidade com material fecal de origem humana.

A concentração total de esteróis no presente estudo para rios foram de  $134,9 \pm 78,1\mu\text{gL}^{-1}$  e  $270,8 \pm 185,5\mu\text{gL}^{-1}$ , e para lagoas de  $7,4 \pm 3,3\mu\text{gL}^{-1}$  e  $30,8 \pm 16,4\mu\text{gL}^{-1}$ . O coprostanol, indicador de contaminação fecal, foi o esterol com maior concentração dentre as amostras de rios e o campestanol, indicador de algas degradadas, teve maiores concentrações nas amostras de lagoas. Em algumas regiões a presença concomitante do coprostanol junto ao seu epímero o epicoprostanol indicaram contaminação por esgotos degradados em ambiente anóxico, visto que não são naturais dos sedimentos marinhos e estão diretamente associados ao material fecal.

### CONCLUSÕES:

Todo o complexo estuarino de Jacarepaguá é uma notável concepção dos malefícios do crescimento populacional

abrupto e desordenado que estamos vivenciando à décadas. A infraestrutura existente, não acompanha o aumento da população, tornando-se ineficaz a coleta e tratamento dos efluentes gerados. Os indicadores utilizados como critério de avaliação para os resultados demonstraram a contaminação tanto de material fecal humano, quanto o de origem petrogênica.

### REFERÊNCIAS:

Dantas E. W. et. al. Efeito das variáveis abióticas e do fitoplâncton sobre a comunidade zooplânctônica em um reservatório do Nordeste brasileiro. Iheringia, Sér. Zool. vol.99, no. 2, 132-141. Porto Alegre, Junho de 2009;

Carreira R. S. et. al. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Quim. Nova, Vol. 32, No. 7, 1805-1811. São Paulo, Agosto de 2009;

Martins C. C. et. al. Marcadores Orgânicos De Contaminação Por Esgotos Sanitários Em Sedimentos Superficiais Da Baía De Santos, São Paulo. Quim. Nova, Vol. 31, No. 5, 1008-1014. São Paulo, Junho de 2008.

### AGRADECIMENTOS:

À Pró-reitora de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPPI) da Universidade Federal Fluminense (UFF); e às agências de fomento CNPq e CAPES.





## CIÊNCIAS EXATAS

### ESTUDO DA DINÂMICA DE REAÇÕES QUÍMICAS EM REATORES EM BATELADA E TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM SUPERFÍCIES ESTENDIDAS

IAN VIEIRA BARBOSA<sup>1</sup> E BEGOÑA ALARCÓN COTILLAS<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ALUNO DE GRADUAÇÃO, ENGENHARIA QUÍMICA EE/UFF.

<sup>2</sup> DOCENTE, INSTITUTO DE MATEMÁTICA E ESTATÍSTICA IME/UFF.

#### INTRODUÇÃO:

Neste trabalho será estudada a estabilidade das reações nos reatores em batelada e CSTR. No primeiro, os componentes são introduzidos, então agitados por um misturador; a mistura resultante é, então, descarregada. Portanto, ele opera em regime não-estacionário.

Já no Reator Continuamente Agitado (CSTR), o modo de operação é contínuo: os reagentes são introduzidos e os produtos retirados continuamente. Por apresentarem uma solução homogênea, as composições de ambos os sistemas variam apenas em relação ao do tempo.

Com base no funcionamento desses reatores, desenvolveu-se um modelo que determina as concentrações dos componentes envolvidos na reação, em função do tempo, a partir das variáveis que especificam o reator e a

reação em questão; isso permitiu estudar a influência da variação de tais parâmetros a partir da análise dos retratos de fase das equações geradas na modelagem.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Com base em aproximações e considerações, foi obtido o modelo representado na equação (1). Ele envolve os parâmetros da reação química e do reator onde ela acontece, são eles: volume da mistura no interior do reator ( $V$ ), vazões volumétricas ( $F_{entrada} = F_{saída} = F$ ), constante de velocidade ( $k$ ) e as concentrações das espécies envolvidas ( $C_A, C_B$ ).

$$\begin{cases} C'_A = -\frac{F}{V}C_A - kC_A \\ C'_B = kC_A - \frac{F}{V}C_B \end{cases} \quad (1)$$

Dessa forma, obtemos um sistema do tipo  $X' = AX$ , onde  $X(t) = \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}$  e  $A =$

$$\begin{pmatrix} -\left(\frac{F}{V} + k\right) & 0 \\ k & -\frac{F}{V} \end{pmatrix}$$

no caso do reator CSTR. Para  $F = 0$ , temos o sistema de EDOs do reator em batelada, logo  $A = \begin{pmatrix} -k & 0 \\ k & 0 \end{pmatrix}$ .

A solução geral do sistema (2) é uma família a dois parâmetros:  $X(t) = c_1 X_1(t) + c_2 X_2(t)$ , onde  $\{X_1(t), X_2(t)\}$  é um sistema fundamental de soluções do tipo  $X_i(t) = e^{\lambda_i t} \vec{v}_i$ , sendo  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  autovalores reais distintos (ou repetidos) com dois autovetores linearmente independentes associados,  $\vec{v}_1$  e  $\vec{v}_2$ .

No reator em batelada, como  $F = 0$ , temos  $\lambda_1 = k$  e  $\lambda_2 = 0$ . Neste caso, o retrato de fase do sistema vem representado na Figura 1.

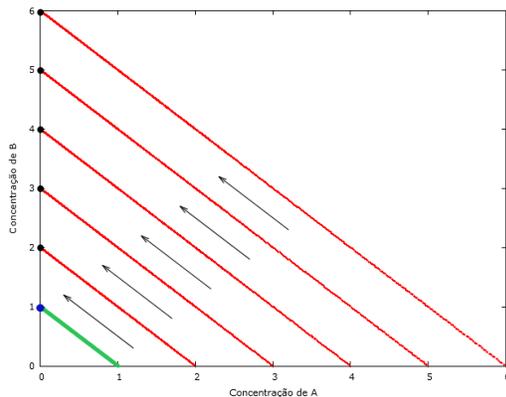


Figura 1: Retrato de fase do reator em batelada

As setas representam a direção do campo de vetores definido pela equação (1) e as linhas vermelhas e verde as soluções do sistema; já os pontos pretos indicam os pontos de equilíbrio, soluções nas quais o sistema não sofre mais variações. Observa-se que, a partir da condição inicial, as concentrações do reagente e do produto variam, seguindo a reta

de equilíbrio, até o ponto de equilíbrio respectivo.

Já no reator CSTR, temos  $\lambda_1 = \frac{-F}{V}$  e  $\lambda_2 = -\left(\frac{F}{V} + k\right)$ . O retrato de fase do sistema vem representado na Figura 2: as linhas vermelhas, azul e verde correspondem às soluções do sistema (1) e o único ponto de equilíbrio corresponde ao ponto preto.

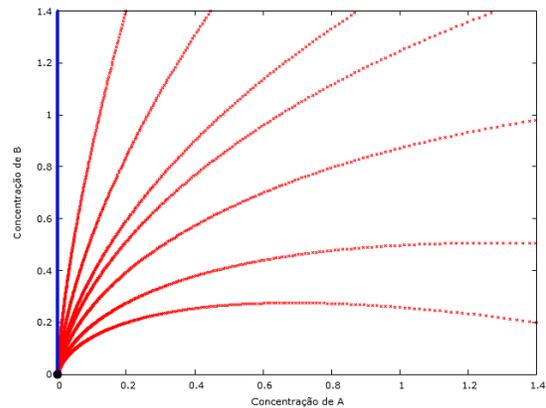


Figura 2: Retrato de fase do reator CSTR

O caso CSTR, todas as curvas convergem à origem no futuro. Portanto, as reações em reatores do tipo CSTR são estáveis no sentido em que a concentração final de reagente e produto independe das condições iniciais no interior do reator.

O seguinte diagrama mostra como a estabilidade do sistema (1) varia em função dos seguintes parâmetros:  $k$  e  $F$ .

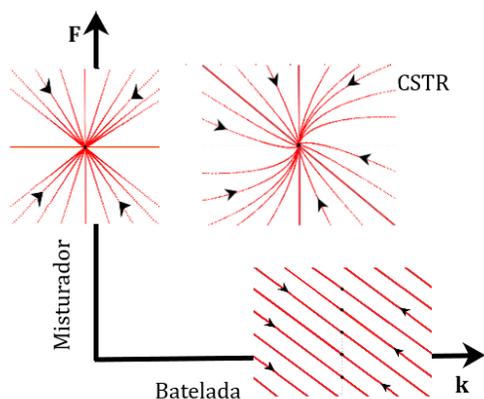


Figura 4: Diagrama batelada x CSTR

Analisando o diagrama da Figura 4, temos que baixos valores de  $F$ , assim como altos valores de  $V$ , geram sistemas mais similares ao do reator em batelada, já que teríamos um valor de  $\lambda_2$  próximo de zero; enquanto isso, baixos valores de  $k$  geram sistemas mais similares ao do misturador, obtido quando  $k = 0$ ; ele consiste em um equipamento onde não ocorre reação: apenas recebe a corrente de entrada, promove sua agitação e a devolve como corrente de saída.

## CONCLUSÕES:

Um modelo confiável do funcionamento de reatores químicos (em batelada e CSTR), durante o processamento de uma reação química, foi obtido. A partir da análise dos retratos de fase, concluiu-se que, no reator em batelada, os equilíbrios são instáveis, pois cada pequena variação na concentração inicial de A e B implicará em concentrações finais diferentes. Seu retrato de fase é formado por retas que convergem, cada uma delas, a um único ponto determinado pela concentração inicial do

reagente, o que vai de acordo com a hipótese de que as reações são irreversíveis: toda a quantidade introduzida de reagente A no reator deve, ao fim do processo reacional, ter reagido formando o produto B.

Já o retrato do reator CSTR é constituído de curvas que convergem a um único ponto determinado pela concentração de entrada do reagente, levando em conta a relação entre o volume do reator, a vazão de operação e a quantidade consumida de reagente. Assim, após um certo tempo, as concentrações de A e B não irão mais variar, qualquer que tenham sido as quantidades de ambos no início no interior do reator.

Contudo a análise da estabilidade nos reatores prova que há uma importante relação entre os reatores e o misturador, a qual não é tão evidente por serem equipamentos com diferenças significativas de operação. Observado o diagrama da Figura 4, concluímos que a estabilidade na operação do misturador é maior que no caso dos reatores, como não há formação de produto, nem consumo de reagente, a única variação da concentração ocorre ao introduzir a corrente de entrada no reator. A partir da análise do diagrama, temos ainda que baixos valores da constante de reação, reações lentas, geram sistemas mais estáveis, e baixos valores de corrente de entrada e saída, ou altos valores de volume do reator, geram sistemas mais instáveis.

## AGRADECIMENTOS:

Agradeço à Universidade Federal Fluminense pelo suporte na realização do projeto e ao CNPq pela oportunidade de pesquisa. Agradeço ainda

à Begoña que, além de ter me orientado, foi quem teve a ideia do projeto e ao Criador por nos permitir sermos livres nas nossas próprias escolhas.

## **REFERÊNCIAS:**

1. LEVENSPIEL, Octave. Engenharia das Reações Químicas: volume 1 - cinética química aplicada. São Paulo: Edgard Büchler, 1974.
2. LIMA, Cláudio F. Cinética Química: introdução. Universidade Federal de Viçosa: Departamento de Química.



**CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**IDENTIFICAÇÃO E ANÁLISES DE DADOS DE TEMPESTADES**  
**MAGNÉTICAS DE ORIGEM SOLAR NA MAGNETOSFERA**  
**MYLENA CRUZ ALBERNAZ VIEIRA**  
**INSTITUTO DE FÍSICA DA UFF**

## **INTRODUÇÃO:**

A Terra é bombardeada por milhares de partículas carregadas todos os dias, porém quando o Sol está em um nível mais alto de atividade a quantidade dessas partículas pode aumentar ainda mais e fazer com que Auroras, que geralmente só podem ser vistas em latitudes polares, sejam vistas em latitudes mais baixas como nos EUA, na Europa e na Ásia. O aumento da energia dessas partículas pode causar, além de fenômenos lindos, muitos prejuízos à vida na Terra como perdas totais da comunicação de rádio de alta frequência, degradação de redes elétricas e a modificação de sinais dos sistemas de navegação por rádio (GPS e GNSS) que causam perdas de precisão, por isso a observação e a previsão desses eventos é tão importante.

Para analisar uma tempestade geomagnética precisamos descobrir sua fonte, por estarmos na fase de mínimo solar, que corresponde ao período onde o sol possui uma atividade magnética menor e um número baixíssimo de manchas solares, a maior parte dos eventos observados são causados por buracos coronais. Esses buracos coronais são regiões mais frias e menos densas do Sol onde

as linhas de campo magnético são abertas, essa estrutura permite que o vento solar escape mais rapidamente para o espaço causando fluxos de alta velocidade que conhecemos como HSS (High Speed Streams). A interação entre esses fluxos e o vento solar ambiente, que é mais lento, pode causar regiões de compressão que atingem a Terra alterando a densidade e a temperatura das partículas e afetando o campo magnético terrestre.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Neste projeto fizemos observações de alguns buracos coronais que foram recorrentes, ou seja, duraram por mais de uma rotação solar (27 dias, aproximadamente) e que causaram tempestades geomagnéticas consideráveis, além das observações o projeto consiste em comparar os dados encontrados com os obtidos pelo telescópio New Tupi do Instituto de Física da UFF.

O evento solar descrito aqui teve início em agosto de 2018 e término em fevereiro de 2019, ele durou 8 rotações solares e se transformou em um artigo que está em processo de submissão a uma revista da área.

## Buraco Coronal Recorrente 2018

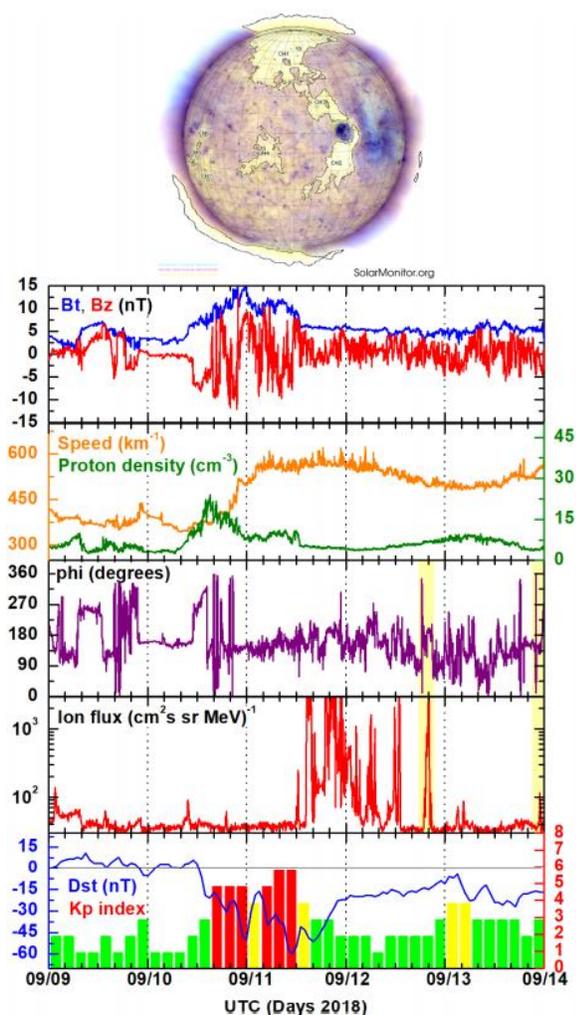


Imagem 1: No topo a imagem do buraco coronal no dia 9 de setembro de 2018. Os gráficos mostram as assinaturas da passagem da HSS pela Terra no mês de setembro de 2018, de cima para baixo temos os painéis de: 1-Indicadores de campo magnético total (azul) e vertical (vermelho). 2- Velocidade (laranja) e densidade (verde) das partículas. 3-Ângulo longitudinal do vento solar  $\phi$  (roxo). 4-Fluxo de íons nas faixas de Kev-MeV (vermelho). 5-índices Dst (azul) e Kp (barras verticais).

O primeiro sinal que observamos ao procurar uma tempestade geomagnética é o Índice Kp que mostra as flutuações do campo magnético em uma escala de 0 a 9, utilizamos a

escala de tempestades geomagnéticas do NOAA para classificar a intensidade das mesmas, essa escala varia de uma tempestade menor de nível G1 com Kp=5 até tempestades extremas de nível G5 com Kp=9. No evento descrito aqui em 5 das 8 passagens a atividade atingiu a categoria de tempestade e em duas dessas ela atingiu o nível G2 de tempestade moderada, com Kp=6.

Para o índice Dst é induzido um campo magnético diretamente oposto ao campo magnético da Terra, quando esse campo induzido é maior que o da Terra a diferença será negativa e esse comportamento é característico de tempestades solares. Logo, quanto menor o valor do Dst mais intenso é o evento. Obtivemos 3 passagens com Dst inferiores a -50nT.

Quando passamos a analisar os dados advindos do espaço, especificamente do ponto de Lagrange L1, podemos adquirir informações sobre o vento solar que descrevem melhor ainda o evento. Uma tempestade desse tipo se inicia com um pico na densidade de partículas, isso ocorre pois o vento solar mais rápido entra em contato com o vento solar ambiente criando uma zona de choque que chega a Terra com muitas partículas, esse pico coincide com o início do aumento da velocidade das partículas e, na maioria dos casos, com o momento em que o campo magnético total atinge um máximo e o componente magnético ao sul atinge o mínimo.

Inferimos a origem dessas partículas em L1 utilizando os gráficos do ângulo  $\phi$  e do fluxo de partículas. Se os picos do fluxo de partículas coincidem com as oscilações de 180° (faixa amarela nos gráficos) de  $\phi$  dizemos que eles

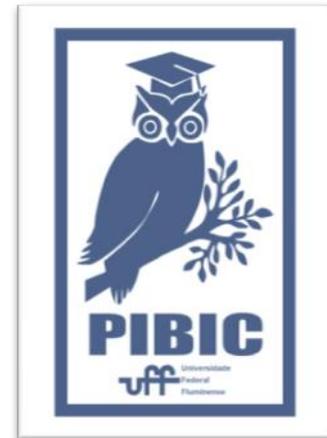
são compatíveis com os processos de aceleração por meio de reconexão magnética, que provavelmente é o caso das passagens que foram analisadas.

## **CONCLUSÕES:**

Nesse projeto o objetivo foi aprender a analisar eventos solares e suas causas no contexto do mínimo do ciclo solar. Entendemos que a criação de um banco de dados é essencial para analisar de que forma tempestades geomagnéticas influenciam a Terra, nosso trabalho quanto a isso é salvar as análises feitas e utilizar os dados do telescópio TUPI do IF-UFF para os futuros trabalhos. Como o telescópio está em funcionamento todo o período, a qualquer momento podemos comparar as informações adquiridas por ele com outros telescópios do mundo inteiro e fazer com que, futuramente, ele também seja um ponto de referência para o estudo de fenômenos magnéticos.

## **AGRADECIMENTOS:**

Agradeço à UFF, ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) e ao professor Carlos Navia por todo suporte durante esse período.





**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**TÍTULO DO PROJETO: FABRICAÇÃO POR IMPRESSÃO 3D E APLICAÇÃO DE DISPOSITIVO ELETROQUÍMICO DESCARTÁVEL DE BIA PARA A DETERMINAÇÃO DE FÁRMACO FUROSEMIDA EM FLUIDOS BIOLÓGICOS UTILIZANDO COMO ELETRODO DE TRABALHO SUBSTRATO DE PAPEL**

**AUTORES: AMANDA G. BATISTA (IC), MARCO H. S. CAMPOS (IC), RAFAEL M. DORNELLAS (PQ)**

**DEPARTAMENTO/UNIDADE/LABORATÓRIO: DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA/ UNIDADE NITERÓI, CAMPUS VALONGUINHO / LABORATÓRIO PETER SØRENSEN DE QUÍMICA ANALÍTICA, Nº 110 - FÍSICA VELHA.**

#### **INTRODUÇÃO:**

A furosemida é uma molécula eletroativa que age no néfron como diurético, além disso, é um medicamento indicado para tratamento de hipertensão arterial e síndrome nefrótica. Contudo, ela pode ser utilizada indevidamente para mascarar o exame de doping, ocultando substâncias proibidas. É um medicamento de fácil acesso e seu uso pode causar hipocalcemia, por isso é interessante o desenvolvimento de métodos rápidos e eficazes para sua determinação. As folhas de grafite são um material de baixo custo, possuem boa flexibilidade, baixa resistência elétrica e são capazes de se adaptar a diversos tamanhos, ou seja, são bons candidatos para a fabricação de sensores satisfatórios. O projeto tem como objetivo fabricar um dispositivo eletroquímico descartável e portátil por impressão 3D para técnica BIA em associação com sensores eletroquímicos de folhas de grafite para o

desenvolvimento de método eletroanalítico com detecção voltamétrica e amperométrica para a determinação de furosemida em fluidos biológicos de forma rápida, sensível, seletiva e portátil.

#### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Foram fabricados 2 tipos de células eletroquímicas por manufatura aditiva, uma para análise por injeção em batelada (BIA) e outra para análises voltamétricas. Estudo do eletrólito suporte foi realizado por voltametria cíclica, observando picos mais definidos e maior intensidade de sinal no Tampão Acetato. O estudo da velocidade de varredura foi realizado para verificar qual transporte de massa rege o sistema proposto e observou-se um fenômeno difusional. Esse resultado indicou que não era necessário o uso de agitação na análise por BIA. Para a obtenção do potencial de análise no

sistema BIA, foi efetuado um voltamograma hidrodinâmico com dados originados por Amperometria e o melhor potencial de análise foi constatado em +1300V. A velocidade de injeção da micropipeta foi outro parâmetro estudado através de injeção de furosemida em diferentes velocidades e após a construção de um gráfico constatou-se  $298 \mu\text{Ls}^{-1}$  como a maior velocidade para a conseguir a maior intensidade de corrente. Além desses parâmetros, também foi realizado o estudo do volume de injeção e constatou-se aumento de sinal com o aumento do volume somente entre  $50 \mu\text{L}$  e  $100 \mu\text{L}$ , dessa forma, foi escolhido o volume de  $100 \mu\text{L}$ . Para verificar o nível de precisão do método analítico foi realizado um estudo de repetibilidade ( $n=20$ ), para as concentrações  $1$  e  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  onde os desvios padrões relativos aceitáveis foram obtidos,  $6,62$  e  $3,04 \%$ , respectivamente. Para a avaliar a faixa linear efetuou-se Amperometria nas concentrações  $1, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ , contudo, não houve aumento de sinal após  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ , em vista disto curvas analíticas foram construídas na faixa linear de  $1$  a  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ . A curva crescente obteve coeficiente angular de  $0,5382$  e  $R^2 = 0,992$ , enquanto a curva decrescente obteve coeficiente angular de  $0,4973$  e  $R^2 = 0,996$ . Além disso, os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados e atingiu  $0,39 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $1,29 \mu\text{mol L}^{-1}$  respectivamente.

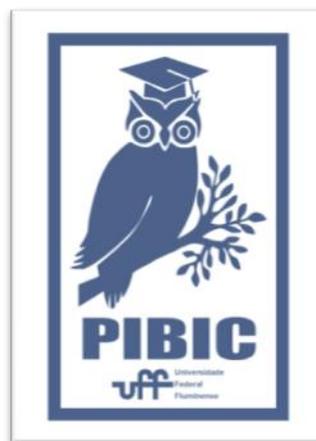
### **CONCLUSÕES:**

Uma célula por impressão 3D foi construída satisfatoriamente para acoplar a um sistema BIA e um método analítico para determinar furosemida por um sistema BIA-amperometria

no eletrodo de folhas de grafite foi desenvolvido. O método se apresentou preciso, rápido e sensível. Apesar dos resultados satisfatórios apresentados, não foi possível realizar os testes de determinação de amostras reais devido ao fechamento do laboratório devido a pandemia do covid-19.

### **Agradecimentos:**

**PROPPI-UFF**





## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### SÍNTESE DE NOVOS DERIVADOS DA ISOQUINOLINA-5,8-DIONA CONTENDO 1,2,3-TRIAZÓIS FENIL-SUBSTITUÍDOS

Brenda de Moraes Cordeiro (IC), Kaio Reinaldo Lucio (IC), Flaviana Rodrigues Fintelman Dias (PQ), Anna Claudia Cunha\* (PQ)

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA, INSTITUTO DE QUÍMICA, LABORATÓRIO DE COMPOSTOS BIOATIVOS (LACBIO)

#### INTRODUÇÃO:

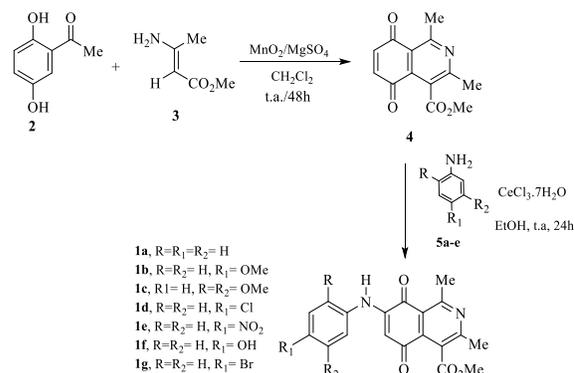
A mitomicina C e a streptonigrina representam uma classe de aza-quinonas naturais contendo anéis heterocíclicos nitrogenados usadas clinicamente na terapia clínica do câncer.<sup>1</sup>

Na busca por novos agentes antitumorais menos tóxicos para células saudias, apresentamos neste trabalho à síntese das amino-isoquinolina-5,8-dionas **1a-g**, com vistas ao desenvolvimento de uma nova classe de substâncias híbridas triazol-isoquinolina-5,8-dionas.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A síntese das aminoquinonas **1a-g** envolveu inicialmente a obtenção da isoquinolina-5,8-diona (**3**), através da reação entre a 2,5-diidroxiacetofenona (**1**) e o 3-aminocrotonato (**2**), na presença dos agentes oxidante e desidratante MnO<sub>2</sub> e MgSO<sub>4</sub>, respectivamente<sup>2</sup>. Uma vez obtida, a isoquinolina-5,8-diona (**4**) foi reagida com anilina **5a** e seus derivados **5b-g** na presença do CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O transformando-se em

aminoquinonas **1a-g**, respectivamente. Essas substâncias foram obtidas com rendimentos entre 82 a 92%, após purificação através da cromatografia em coluna com sílica gel, empregando-se como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila (9:1).



**Esquema:** Preparação da isoquinolina-5,8-diona **3** e das 7-anilino-isoquinolininas **1a-g**.

A substância **4** e os derivados aminados **1a-g** tiveram suas estruturas confirmadas através de análise por espectroscopia na região do Infravermelho [(Pastilha de KBr 1%),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ ], RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C em 2D [HSQC - <sup>1</sup>H x <sup>13</sup>C].

#### CONCLUSÕES:

A isoquinolina-5,8-diona **4** foi sintetizada com bom rendimento através da reação entre 3-aminocrotonato (**2**) e 2,5-diidroxiacetofenona (**3**). A metodologia de adição-1,4 para a preparação das isoquinolina-5,8-dionas **1a-g**, contendo na posição C-7 do anel quinonoídico substituintes aminados, mostrou-se satisfatória, fornecendo as substâncias desejadas com bons rendimentos.

#### **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.* 2018, 527;
- 2) Valderrama, J., A.; Ibacache, A.; Arancibia, V.; Rodriguez, J.; Theoduloz, C. *Bioorg. Med.Chem.* 2009, 17, 2894.



## **GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

### **TÍTULO DO PROJETO: INVESTIGANDO PONTES PARA O ENSINO DA MATEMÁTICA E RACIOCÍNIO COMPUTACIONAL NA EDUCAÇÃO BÁSICA**

**AUTORES: TAÍS BRUNO RABELO E LUCIANA SALGADO**

#### **DEPARTAMENTO/UNIDADE/LABORATÓRIO: CIÊNCIA DA COMPUTAÇÃO**

##### **INTRODUÇÃO:**

Com o crescente avanço da tecnologia, é fundamental estimular o raciocínio computacional no âmbito educacional em crianças e jovens. O pensamento computacional é compreendido como um processo de resolução de problemas, projeto de sistemas e compreensão do comportamento humano norteados por conceitos fundamentais da Ciência da Computação (WING, 2006; (BARCELOS e SILVEIRA, 2012). Pode ser colocado como uma das habilidades intelectuais básicas de um ser humano de forma semelhante a ler, escrever, falar e fazer operações aritméticas.

A medida que a tecnologia da informação ganha novos espaços na vida cotidiana, torna-se clara a importância e a utilidade da introdução ao Raciocínio Computacional nas escolas (de Souza, 2014). O pensamento computacional e o raciocínio lógico deveriam ser ensinados desde cedo, pois aumentam a capacidade de dedução e de resolução de problemas (SICA, 2008). A maioria das iniciativas de ensino-aprendizagem do raciocínio computacional se situam no desenvolvimento de linguagens e ferramentas que estimulam os alunos a aprender sobre programação por meio da criação de seus próprios jogos e simulações. Nosso trabalho,

entretanto, tem como foco o desenvolvimento dessa habilidade nos professores, para que possam aplicar o conceito em suas disciplinas. Por isso, realizamos um minicurso utilizando a plataforma App Inventor <sup>1</sup> para que os professores desenvolvam o pensamento computacional e possam ver como ocorre a construção de um aplicativo para Android na prática. O objetivo deste trabalho é investigar o potencial da ferramenta App Inventor como recurso comunicacional durante suas aulas.

##### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Das 4 (quatro) pessoas que concluíram o estudo, o participante 1 (P1) não possuía nenhuma experiência com lógica de programação e raciocínio computacional e os outros 3 (três) já tinham visto um pouco desses conceitos em algum outro momento. P1 não possuía experiência, mas concluiu o estudo. Ele apresentou um pouco mais de dificuldade comparada aos outros participantes, mas isso não a impediu de finalizar o minicurso nem de se interessar pelo assunto.

Todos os participantes consideraram o App Inventor como uma ferramenta útil e eficaz no ensino-aprendizado e disseram que pretendem

---

<sup>1</sup> <https://appinventor.mit.edu/>

aprofundar seus conhecimentos em relação ao mesmo.

Em relação à proposta de explorar o pensamento computacional como ferramenta no ensino-aprendizado, os educadores apresentaram uma impressão positiva em relação ao seu potencial: trazer aos alunos a criatividade, o gosto pela lógica, gosto pela arte e estética, desenvolvimento do raciocínio dedutivo para a formação crítica dos alunos e para o avanço na aprendizagem, entre outros benefícios.

Este projeto teve como produto técnico principal o material do mini-curso que inclui 5 videoaulas e uma *live* gravada que pode auxiliar muitos professores com a ferramenta App Inventor.

Dentre as contribuições científicas destacamos, o grande potencial da expressividade da ferramenta App Inventor e como ela pode ser aproveitada pelos professores.

### **CONCLUSÕES:**

Nessa pesquisa, buscamos compreender os problemas relacionados à apropriação do raciocínio computacional na educação básica e foi possível identificar as facilidades e as dificuldades que eles teriam com o uso das tecnologias no ensino.

Como vantagens observadas, podemos considerar o bom potencial da ferramenta no ensino do pensamento computacional e também para ensino de Disciplinas como a Matemática e Biologia. Os participantes comentaram sobre ideias de como usar a ferramenta com seus alunos, ainda mais neste período de Pandemia, para o desenvolvimento de avaliações

continuadas, por exemplo. Assim como o fato da mesma não gerar custos, visto que está disponível para acesso via web.

A pesquisa em si possibilitou um maior entendimento sobre a importância deste trabalho. Os professores mostraram-se interessados e com muitas ideias acerca do uso do App Inventor em sala de aula.

Um ponto negativo é a necessidade de conexão com a internet e computador para de fato poder construir os aplicativos pelo navegador, e um celular Android para poder testar os aplicativos e vê-los funcionar na prática. Como alternativa, é possível emular um dispositivo Android virtualmente, mas tal procedimento traz ainda mais complexidade para o processo.

### **AGRADECIMENTOS:**

Marina Cotta, Include Meninas, Viviane Romero, Eliana Bruno, Luciana Salgado, Eduardo Médiçi, Natália Bruno.

### **REFERÊNCIAS:**

BARCELOS, T. S.; SILVEIRA, I. F. Pensamento Computacional e Educação Matemática para o Ensino da Computação na Educação Básica. *In*: XX WorkShop sobre Educação em Computação, 2012, Curitiba. XX Congresso da Sociedade Brasileira de Computação, 2012a.

WING, J. M. Computational thinking. **Communications of the ACM**, v. 49, n. 3, p. 33–35, 2006.

SICA, C. Ciência da Computação no Ensino Básico e Médio, 2008.

Imagem 1: Imagem

SOUZA, C.; SALGADO, L.; LEITÃO, C.; SERRA, M. Cultural appropriation of computational thinking acquisition research:

Seeding fields of diversity. *In*: PROCEEDINGS OF THE 2014 CONFERENCE ON INNOVATION & TECHNOLOGY IN COMPUTER SCIENCE EDUCATION, 2014, New York.. New York: ITiCSE, ACM, 2014. p. 117-122.





**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**TÍTULO DO PROJETO: A APLICAÇÃO DE ANÁLISES DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS EM COMPOSTOS ESPECÍFICOS ORGÂNICOS PARA TRAÇAR O IMPACTO DE FLORAÇÕES DE**

**ALGAS NOCIVAS EM ECOSISTEMAS COSTEIROS E MARINHOS.**

**AUTORES: L.D. CHAO, P. H. C. DE ANDRADE, B. CARDOZO, T.A.S. BERNARDO, S.S.V. AMARAL, M. VEZZONE, M. MUNIZ, J.P. FELIZARDO, R. CARDOSO, R.M. ANJOS**

**DEPARTAMENTO/UNIDADE/LABORATÓRIO: INSTITUTO DE FÍSICA/LABORATÓRIO DE RADIOECOLOGIA E ALTERAÇÕES AMBIENTAIS (LARA)**

**INTRODUÇÃO:**

A floração de algas é um fenômeno que acontece naturalmente em todo o mundo e afeta quase todos os biomas aquáticos, podendo ser tóxica ou não tóxica. Ela ocorre regularmente por todo o Brasil devido a vários fatores como mudança climática e agentes antrópicos, por exemplo eutrofização e modificação do habitat. As algas nocivas são conhecidas como HABs em inglês, que significa *Harmful Algal Blooms*, essas florações podem ser de algas bentônicas, que se aglomeram no fundo de corpos d'água ou em rochas, ou de algas que formam "tapetes" na água. Essa Iniciação Científica faz parte de um projeto maior que tem como foco três espécies de microalgas e analisará os compostos orgânicos de cada uma. São elas a *Ostreopsis ovata*, *Prorocentrum lima* e *Gambierdiscus excentricus*. Para esse trabalho, daremos ênfase na *O. Ovata*, pois ela floresce no Estado do Rio de Janeiro, que é onde se encontra o grupo desse projeto, e por produzir toxinas potentes (ovatoxinas).

O estudo de ácidos graxos na biologia normalmente serve como um biomarcador característico. Contudo seria relevante conseguir correlacionar os ácidos graxos das algas às diferentes toxinas produzidas por elas. Assim estaríamos procurando pela toxina no topo da cadeia trófica e não pela alga.

**RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

No atual momento deste projeto foram preparadas e coletadas diversas amostras de algas. Estas foram extraídas a partir da implementação de uma nova técnica de extração de ácidos graxos no laboratório. Esse procedimento foi testado anteriormente e aplicado na área de microalgas para avaliação de sua eficiência. Elas já estão prontas para serem injetadas nos equipamentos. O que está sendo feito é testar as massas mínimas de amostras de algas que serão necessárias para uma boa estatística na medida das amostras. Contudo, devido às circunstâncias do isolamento social e da quarentena causados

pela pandemia do Covid-19 ou SARS-CoV-2, não foi possível gerar os dados necessários a tempo.

A coleta das algas foi feita em algumas praias de Arraial do Cabo e Búzios. Macroalgas foram coletadas através do mergulho livre (Figura 1A), em profundidades de até 2 metros. Elas foram coletadas utilizando-se zip-locks com a água do mar adjacente e cada saco contendo apenas um indivíduo (Figura 1B). No mínimo três indivíduos de cada espécie de macroalga. Em seguida, agitou-se manualmente cada ziplock por dois minutos a fim de separar os organismos epífitos, ou seja, separar os organismos que vivem sobre a macroalga, que incluem as microalgas, da mesma. As soluções contendo microalgas epífitas são então filtradas utilizando malhas de 255  $\mu\text{m}$  e 125  $\mu\text{m}$  a fim de retirar detritos e areia e, posteriormente, fixadas com lugol neutro a 1% para posterior contagem e identificação dos dinoflagelados epibentônicos. As macroalgas foram preservadas com formol 4% para posterior identificação e determinação do peso úmido.

As algas coletadas são medidas em um cromatógrafo gasoso (GC-C), acoplado a um quadrupolo (MS) onde é identificado cada composto medido; e a um espectrômetro de massa de razão isotópica (IRMS) para a identificação dos ácidos graxos respectivos de cada espécie, e possível identificação das espécies a partir dos perfis de ácidos graxos encontrados. Onde cada composto é transformado em  $\text{CO}_2$  separadamente e é

medido o delta  $\delta^{13}\text{C}$  de cada composto.



**Figura 1.** A) Coleta de Macroalga com zip-lock; B) Zip-lock contendo apenas um indivíduo.



**Figura 2.** Equipamento de GC-C-MS-IRMS presente no laboratório LARA

Para a extração dos ácidos graxos das algas foi utilizado um método atualmente aceito o método *Folch* modificado com uma extração de solvente acelerada (ASE - Accelerated Solvent Extraction) com o uso do diclorometano (DCM) como solvente orgânico.

Após esse processo, todas as amostras foram totalmente secas e foram esterificadas com Trifluoreto de boro ( $\text{BF}_3$ ) e Metanol (MeOH) e estão prontas para serem medidas no GC-C-MS-IRMS.

## **CONCLUSÕES:**

Ainda não conseguimos tirar nenhuma conclusão concreta no trabalho, pois ele foi abruptamente interrompido pela pandemia e o Covid-19.

O estudo desse tipo de fenômenos aquáticos é de suma importância para o meio ambiente e o ser humano, pois somos afetados por eles. Mesmo morando longe da fonte do problema, com a globalização do comércio e o saneamento, somos afetados por fatores de outras regiões. A floração de algas tóxicas pode causar inúmeros danos, desde a morte de recife de corais por falta de oxigênio no fundo marinho até a morte ou doença de animais maiores pela cadeia alimentar. Como o ser humano é um dos responsáveis pelo crescente número de florações do mundo, é de extrema relevância o estudo e a prevenção dos fatores causadores.

## **AGRADECIMENTOS:**

Agradeço ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) pelo apoio ao projeto, ao CNPQ, Capes, Faperj pelo financiamento, ao Departamento de Ecologia e Recursos Marinhos (DERM-Unirio) e ao Laboratório de Radioecologia e Alterações Ambientais (LARA-UFF).





## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### SÍNTESE DE HÍBRIDOS DE 1,4-NAFTOQUINONA, 1,2,3-TRIAZOL E 4-QUINOLONA COM PERFIL ANTITUMORAL

CLAUDIO S. VIANA JR, AMANDA R. P. COSTA, BRUNO D. T. DE MATOS, PEDRO N. BATALHA, FERNANDA C. S. BOECHAT, MARIA CECÍLIA B. V. DE SOUZA

INSTITUTO DE QUÍMICA / DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA / LABORATÓRIO DE NUCLEOSÍDEOS, HETEROCICLOS E CARBOIDRATOS (LNHC)

#### INTRODUÇÃO:

Anualmente, milhares de pessoas são diagnosticadas com câncer ao redor do mundo. A doença é um grave problema de saúde pública, atrelada a altas taxas de morbidade e mortalidade. A quimioterapia é um dos tratamentos disponíveis - assim como radioterapia e remoção cirúrgica do tumor - apresentando boa efetividade na maior parte dos casos. Contudo, a seletividade dos fármacos empregados frente às células neoplásicas é um problema que precisa ser superado, visto os efeitos colaterais observados nos pacientes, tal como a possibilidade das células-alvo desenvolverem resistência aos fármacos empregados na terapêutica do câncer.<sup>1</sup> A busca por novos agentes anticâncer é alvo constante de pesquisas a medida que o desenvolvimento de novos fármacos, mais seletivos e potentes, consiste em um importante passo na melhoria dos tratamentos disponíveis para esta doença. Dentre algumas das classes de substâncias associadas à atividade antitumoral estão as 1,4-naftoquinonas,<sup>2</sup> os 1,2,3-triazóis<sup>3</sup> e as 4-quinolonas.<sup>4,5</sup>

Uma estratégia utilizada no planejamento de novas fármacos envolve a construção de moléculas híbridas contendo, em uma mesma estrutura, duas ou mais unidades estruturais, as quais individualmente estejam presentes nas estruturas de substâncias bioativas. Isto se configura, portanto, em uma abordagem racional na qual novas entidades químicas são planejadas visando potencialização de sua atividade biológica, em muitos casos decorrente de sua atuação frente a múltiplos alvos biológicos, em nível molecular.<sup>6</sup> A Figura 1 mostra alguns exemplos de híbridos que apresentaram atividade antitumoral significativa e que contêm as unidades estruturais supracitadas em destaque.<sup>7-10</sup>

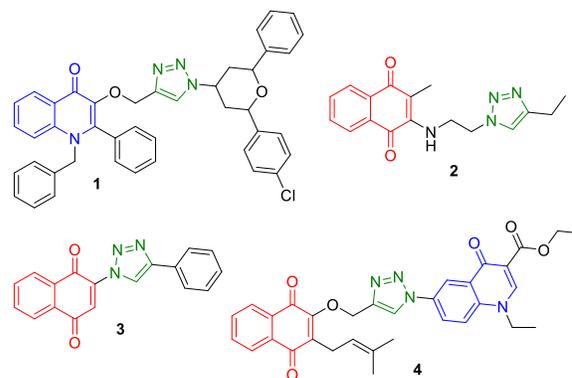


Figura 1: Estruturas de híbridos contendo os núcleos 1,4-naftoquinona, 1,2,3-triazol e/ou 4-quinolona, com perfil antitumoral.

Considerando todo o exposto, este projeto propõe a síntese de novas substâncias híbridas (**6**), contendo em sua estrutura os núcleos 1,4-naftoquinônico, 1,2,3-triazólico e 4-quinolônico, para estudo de sua atividade antitumoral.

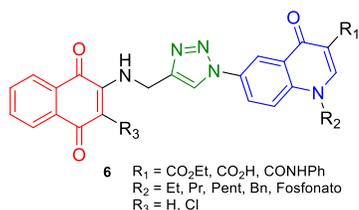


Figura 2: Estruturas das novas substâncias híbridas (**6**).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A 4-quinolona **10** foi obtida por metodologia conhecida e empregada correntemente em nosso grupo de pesquisas, envolvendo a ciclização térmica do anilinoacrilato **9**. Em seguida, essa quinolona foi submetida a reações de *N*-alquilação para obtenção dos intermediários **11**.

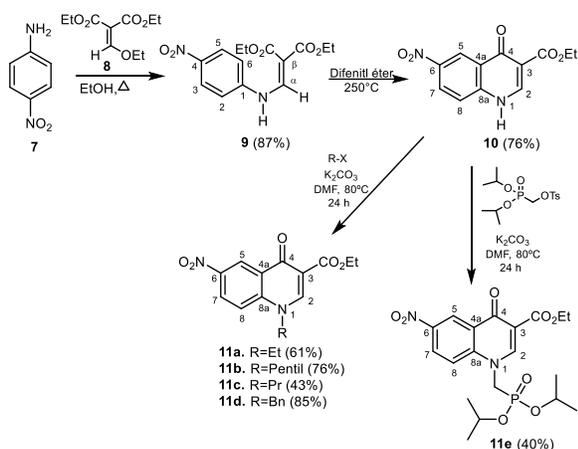


Figura 3: Esquema reacional para síntese dos intermediários **11a-e**.

Os intermediários **11** foram submetidos à reação de redução química do grupo nitro levando à obtenção dos derivados aminoquinolônicos **12**

que foram então submetidos a reação de diazotação, seguida do tratamento com azida de sódio para a obtenção dos derivados azidoquinolônicos **13**, intermediários chave para o planejamento de novos híbridos.

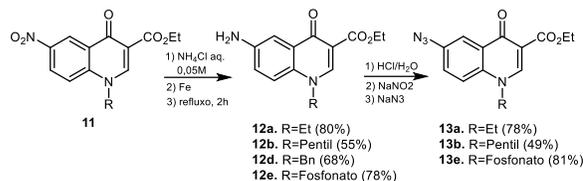


Figura 4: Esquema reacional para as sínteses das azidoquinolonas **13**.

Os híbridos **6a** e **6b** foram sintetizados utilizando-se procedimento *one pot* desenvolvido por nosso grupo neste projeto. Dessa forma, inicialmente, a 1,4-naftoquinona **14** foi reagida com propargilamina, utilizando-se etanol como solvente para obtenção do intermediário **15**, que foi então submetido a reação de cicloadição 1,3 dipolar catalisada por Cu(I) – “click chemistry” – com as azidoquinolonas **13**.

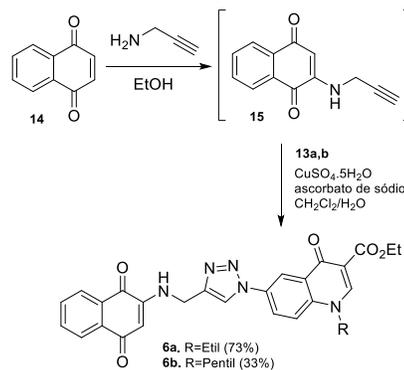


Figura 5: Esquema reacional para síntese das novas substâncias híbridas **6a** e **6b**.

As substâncias **6a** e **6b** tiveram suas estruturas confirmadas pelos seus espectros na região do IV e por RMN de  $^1\text{H}$ .

## CONCLUSÕES:

A metodologia proposta se mostrou eficiente para a síntese dos híbridos propostos, obtendo-se até o momento as substâncias **6a** e **6b**.

Uma vez que toda a série de substâncias congêneres 16 seja sintetizada, elas serão submetidas a avaliação de sua atividade anticâncer (grupo de pesquisas da Profa. Dra. Patrícia Zancan -Faculdade de Farmácia/UFRJ).

## AGRADECIMENTOS:

O presente trabalho foi realizado com apoio do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## REFERÊNCIAS:

1. World Health Organization <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/en/>> (Acessado em 17/08/2020).
2. Qiu, H. Y. *et. al. Chemical Biology & Drug Design*, **2018**, 91, 681.
3. Dheer, D.; Singh, V.; Shankar, R. *Bioorganic Chemistry*, **2017**, 71, 30.
4. Batalha, P. N. *et. al. Current Pharmaceutical Design*, **2016**, 22, 39, 6009.
5. Forezi, L. S. M. *et. al. Molecules*, **2014**, 6651.
6. Scotti, L. L. *et. al. Current Topics in Medicinal Chemistry*, **2017**, 17, 843.
7. Xu, J. H.; Fan, Y. L.; Zhou, J. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **2018**, 55, 1854.
8. Couliadiati, T. H. *et. al. Journal of Pharmacy and Pharmacology*, **2015**, 67, 1682.
9. Prasad, C. V. *et. al. Chemical Biology & Drug Design*, **2018**, 91, 220.
10. Branco, J. R. *et. al. Current Topics in Medicinal Chemistry*, **2018**, 18, 1.



**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**TÍTULO DO PROJETO: ESTUDO ESTRUTURAL E MAGNÉTICO DE OXIBORATOS**

**AUTORES: DANIELE CRISTINA SILVA DE FREITAS E JOÃO VITOR MOTTA MUNIZ**

**DEPARTAMENTO/UNIDADE/LABORATÓRIO : DEPARTAMENTO DE FÍSICA/CAMPOS PRAIA VERMELHA UFF /LABORATÓRIO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (LDRX)**

### **INTRODUÇÃO:**

Os oxiboratos são compostos químicos nos quais os íons metálicos estão localizados no centro de octaedros formados por íons de oxigênios. Estes, por sua vez, se vinculam formando subestruturas de baixa dimensionalidade que conferem ao material diversas propriedades interessantes. Os oxiboratos são subdivididos em 3 grupos de acordo com a organização de suas subestruturas: ludwigitas, warwikitas e hulsitas, Estas possuem subestruturas do tipo escadas de 3 pernas (3LL), fitas e planos respectivamente.

As ludwigitas podem apresentar comportamentos magnéticos interessantes, como por exemplo, a coexistência de *high spin* (HS) e *low spin* (LS) na ludwigita  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  [1] e a ordem de cargas na ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  [2]. Também podem possuir possíveis aplicações práticas, como osciladores de baixa frequência ( $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ) [3] e como catalisadoras em reação de evolução do oxigênio para geração de energia limpa ( $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ) [4].

A introdução do íon não magnético Sn na estrutura faz com que ocorra uma elevação

da temperatura de ordenamento magnético na ludwigita  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)$  [2]. A provável explicação para tal fenômeno é a eliminação do *low spin* (LS) dos íons de  $\text{Co}^{3+}$  neste composto. Neste sentido o estudo de compostos com composições intermediárias pode nos ajudar a compreender a influência do *low spin* (LS) nas propriedades físicas do material. O presente trabalho teve por objetivo a produção de ludwigitas com fórmula química  $\text{Co}_{6-x}\text{Sn}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , sendo  $0 < x < 1$ , e o estudo de sua estrutura cristalina e comportamento magnético.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Diversas tentativas de síntese foram realizadas e cinco diferentes ludwigitas,  $\text{Co}_{6-x}\text{Sn}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ , foram produzidas com as seguintes concentrações nominais de Sn (parâmetro x): 0.25, 0.50, 0.60, 0.75 e 0.90.

As amostras foram analisadas por difração de raios X no LDRX utilizando os programas EVA [5] e fullprof [6] para verificarmos respectivamente as fases presentes nas amostras e realizar estudo estrutural das ludwigitas obtidas. Em todas as amostras analisadas obtivemos a ludwigita.

Para altas concentrações de estanho ( $x > 0.5$ ), as amostras eram compostas por mais de 90% de ludwigita. Enquanto que para baixas concentrações de estanho ( $x = 0.25$ ) houve o surgimento de muitas impurezas e a porcentagem de ludwigita na amostra não passou de 80%. Todas as tentativas de eliminar completamente tais impurezas foram infrutíferas. A principal impureza encontrada foi a Kotoita ( $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ), uma impureza magnética que chegou a representar 20% da amostra  $\text{Co}_{5.75}\text{Sn}_{0.25}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ . Isto parece indicar que a estrutura das ludwigitas não acomoda Sn em baixas concentrações.

Para verificar se o Sn de fato entrou nas estruturas como o esperado, análise dos difratogramas utilizando o método de Rietveld foram realizadas em todas as concentrações sintetizadas. Foi observado um aumento linear dos parâmetros de rede e volume da cela unitária em função da concentração nominal de estanho. Este comportamento indica que o Sn de fato entra na estrutura uma vez que o raio atômico do estanho é maior do que o do cobalto. Além disso o Sn parece ocupar somente o sítio 4 em todas as amostras analisadas.

## CONCLUSÕES:

Neste trabalho foram realizadas sínteses das ludwigitas  $\text{Co}_{6-x}\text{Sn}_x(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  com  $0 < x < 1$ , com o intuito de estudar suas propriedades estruturais e magnéticas. Ao variar a concentração de estanho houve uma modificação significativa dos parâmetros de

rede do material, indicando que apesar da existência de uma fase secundária, a proporção de estanho na ludwigita está sendo alterada. Neste sentido, o estudo magnético e estrutural desses compostos pode ser usado para sondar a evolução do LS e sua influência no magnetismo do material.

Infelizmente por causa da pandemia as medidas magnéticas não puderam ser realizadas. Por outro lado, houve um aumento da fase secundária, kotoita, para concentrações menores de Sn. Nossas tentativas de eliminar a formação de tal fase não produziram o resultado esperado. Isto pode indicar uma dificuldade do Sn em se acomodar na estrutura para dopagens pequenas. Nossos próximos passos serão a realização das medidas magnéticas em todas as amostras dopadas e a tentativa de síntese de monocristais para uma melhor avaliação da estrutura cristalina do material.

## AGRADECIMENTOS:

Agradeço pela excelente orientação da prof<sup>a</sup>. Dra. Daniele Cristina Silva de Freitas, muito dedicada e atenciosa. Agradeço à CNPq/PIBIC pela oportunidade de me aprimorar na pesquisa e contribuir para a sociedade. Também deixo meu obrigado à UFF, instituição que proporcionou os meios para a realização desse trabalho.

## Referências bibliográficas:

[1] FREITAS, Daniele *et.al.* Magnetism and charge order in the ladder compound

Co<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>. PHYSICAL REVIEW B **94**, 174409 (2016), 4 de Novembro, 2016.

[2] MEDRANO, C, *et.al.* Nonmagnetic ions enhance magnetic order in the ludwigite Co<sub>5</sub>Sn(O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. PHYSICAL REVIEW B **91**, 054402 (2015), 10 de Fevereiro, 2015.

[3] E.C. dos Santos, D.C. Freitas, I. Fier, J.C. Fernandes, M.A. Continentino, A.J.A. de Oliveira and L. Walmsley, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **90**, 65, (2016).

[4] E. Fabbri, A. Habereeder, K. Waltar, R. Kötz, and T. J. Schmidt, *Catal. Sci. Technol.* **4**, 3800 (2014).

[5] DIFFRAC.EVA V5.1, BRUKER AXS.

[6] ToolBar FullProf Suite, version July – 2017.



## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### SÍNTESE E AVALIAÇÃO BIOLÓGICA DE NOVOS 1*H*-1,2,3-TRAZÓIS COMO INIBIDORES DO COMPLEXO MDM2-p53

WISLAYANNE R. SANTOS, FERNANDA P. PAULI, VITOR F. FERREIRA (PQ) E FERNANDO DE C. DA SILVA (PQ).

#### INSTITUTO DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA, LABORATÓRIO DE SÍNTESE ORGÂNICA APLICADA

#### INTRODUÇÃO:

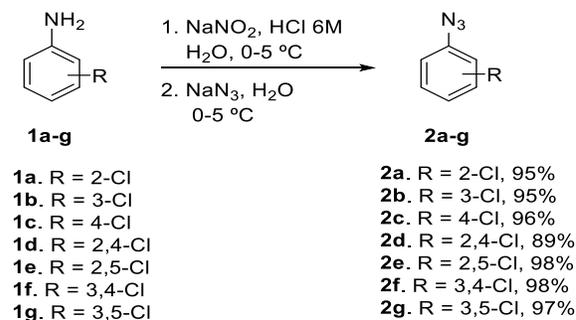
O câncer é uma doença multifatorial caracterizada pelo crescimento descontrolado de células.<sup>1</sup> Nesse contexto, a presença de genes supressores tumorais, capazes de atuarem como reguladores da proliferação celular, são essenciais no controle da progressão do câncer.<sup>1</sup> Um dos genes considerado um potente alvo na terapia do câncer, é o p53, que quando ativado, promove a transcrição da proteína p53, responsável por atuar no ciclo celular.<sup>1,2</sup> No entanto, em diferentes tipos de câncer ocorre a desativação da proteína p53. Dessa forma, uma das formas de reativação da p53 é por meio da inibição do complexo formado entre a proteína MDM2 e a p53.<sup>2</sup> A proteína MDM2 (do inglês, *murine double minute 2*) antagoniza p53 por meio da formação do complexo MDM2-p53. O rompimento desse complexo é considerado uma estratégia promissora para o tratamento de vários tipos de câncer.<sup>4,5</sup>

Diante disso, em 2004 foram relatadas as 4,5-*cis*-imidazolininas 1,2,4,5-tetrasubstituídas, ou seja, Nutlins como potentes inibidores de MDM2 e restauradores da função de p53.<sup>6</sup> O derivado Nutlin-3a, por exemplo, mostrou eficácia em modelos de tumores in vivo e in vitro.<sup>7</sup>

Nesse contexto, o objetivo central deste projeto consistiu no planejamento estrutural, síntese e avaliação biológica de derivados 1*H*-1,2,3-triazólicos originais, baseados na estrutura do Nutlin-3a, como candidatos a protótipos antitumorais capazes de reativar a proteína p53 por meio da inibição da formação do complexo MDM2-p53.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

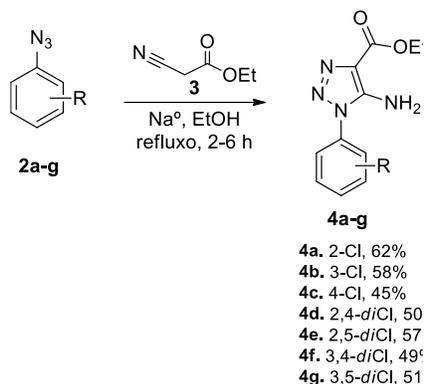
Esse projeto teve início com a síntese das arilazidas **2a-g**, através da reação de diazotização seguida de uma reação de substituição nucleofílica aromática. Assim, as arilazidas foram obtidas reagindo-se as anilinas aromáticas comerciais **1a-g** com azida de sódio resultando nos derivados **2a-g** (Esquema 1).



#### Esquema 1. Síntese das arilazidas **2a-g**

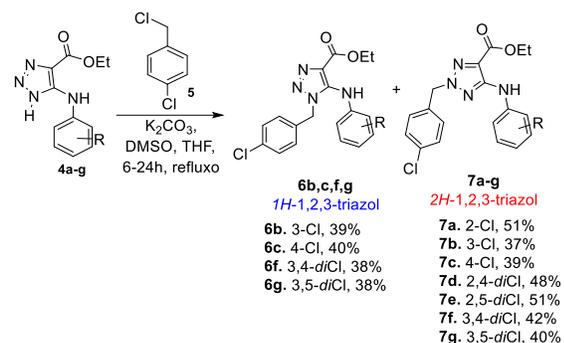
Em seguida, para a obtenção dos intermediários **4a-g**, foi realizada uma reação de cicloadição

entre as arilazidas **2a-g** e cianoacetato de etila (**3**), na presença de sódio metálico (Esquema 2).



**Esquema 2.** Preparação dos intermediários **4a-g**

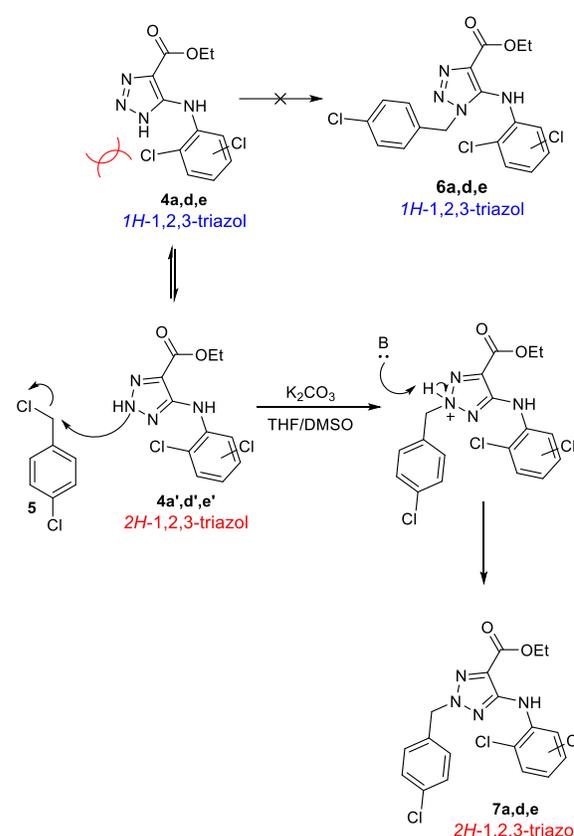
Após a síntese dos intermediários triazólicos **4a-g**, foi realizada a síntese dos derivados planejados **6a-g**. Esta última etapa consistiu na reação de substituição nucleofílica ( $S_N$ ) alifática, dos derivados **4a-g** com cloreto de 4-clorobenzila **5** (Esquema 3).



**Esquema 3.** Síntese dos derivados planejados **6a-g**

No entanto, para os derivados **4a,d,e**, que contém o grupo cloro na posição 2 do anel fenílico, a obtenção do produto do tipo  $1H$ -1,2,3-triazólicos (**6**) não foi possível. Nesses casos, foram obtidos exclusivamente os produtos do tipo **7** ( $2H$ -1,2,3-triazóis), devido ao impedimento estérico na posição  $N1$  do anel triazólico e

tautomerização em solução do intermediário triazólico, conforme observado no Esquema 4.



**Esquema 4.** Proposta mecanística para obtenção dos derivados **7a-g**

Nesse contexto, todos os produtos finais (**6b,c,f,g** e **7a-g**) apresentam o padrão trifenílico análogo aos derivados Nutlins. Portanto, ambos derivados  $1H$  e  $2H$ -1,2,3-triazólicos são promissores para o estudo de reativação da p53 por meio da inibição do complexo MDM2-p53.

## CONCLUSÕES:

Nesse projeto foram obtidos 14 intermediários sintéticos e 11 produtos finais. As metodologias foram empregadas de maneira efetiva, com fácil purificação e em rendimentos satisfatórios. Todas as substâncias sintetizadas neste trabalho

foram devidamente caracterizadas por métodos físicos de análise tais como RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$ /APT, espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas.

As moléculas sintetizadas serão enviadas para estudos de prospecção biológica assim que retomarem as atividades laboratoriais da Universidade Federal Fluminense.

### Agradecimentos

À Universidade Federal Fluminense e ao Laboratório de Síntese Orgânica Aplicada (LabSOA). Aos órgãos de fomento, Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro. Às centrais analíticas da UFF pela caracterização dos compostos.

### Referências:

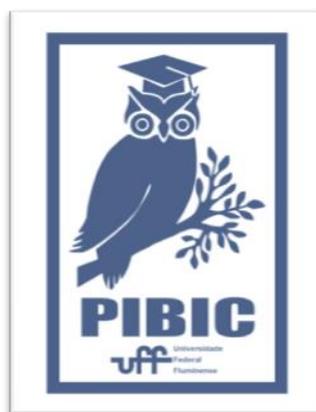
1. Vermeulen, K., Bockstaele, D. R. Van & Berneman, Z. N. The cell cycle: a review of regulation, deregulation and therapeutic targets in cancer. *Cell Proliferation* 2003, 36, 131–149.
2. Lane, D. P. p53, guardian of the genome. *Nature* 1992, 358, 15–16.
3. Silva, J. L., Cino, E. A., Soares, I. N., Ferreira, V. F. & Oliveira, G. A. P. De. Targeting the Prion-like Aggregation of Mutant p53 to Combat Cancer. *Acc. Chem. Res.* 2017, 51, 181–190.
4. Shi, D. & Gu, W. Dual Roles of MDM2 in the Regulation of p53: Ubiquitination Dependent and Ubiquitination Independent Mechanisms of

MDM2 Repression of p53 Activity. *Genes Cancer* 2012, 3, 240–248.

5. Deb, S. P. & Deb, S. Mutant p53 and MDM2 in Cancer. (*Springer Netherlands*, 2014). doi:<https://doi.org/10.1007/978-94-017-9211-0>

6. Vassilev, L. T.; Vu, B. T.; Graves, B.; Carvajal, D.; Podlaski, F.; Filipovic, Z.; Kong, N.; Kammlott, U.; Lukacs, C.; Klein, C.; Fotouhi, N.; Liu, E. A. In vivo activation of the p53 pathway by small-molecule antagonists of MDM2. *Science* 2004, 303, 844-848.

7. Tisato, V.; Voltan, R.; Gonelli, A.; Secchiero, P.; Zauli, G. MDM2/X inhibitors under clinical evaluation: perspectives for the management of hematological malignancies and pediatric cancer. *Journal of Hematology & Oncology* 2017, 10, 133, 1-17.





## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES À BASE DE NIÓBIO PARA A GERAÇÃO DE H<sub>2</sub> A PARTIR DO ETANOL

LARISSA RIBEIRO PINTO E MAURO CELSO RIBEIRO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DO INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – VQI/ICEX

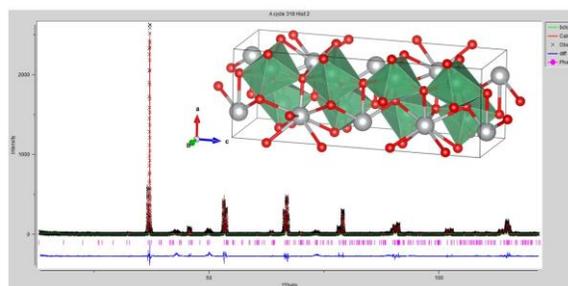
#### INTRODUÇÃO

Neste estudo, serão apresentados os resultados da caracterização estrutural e fotocatalítica do AgNbO<sub>3</sub> sintetizado a partir da reação em alta temperatura entre o pentóxido de nióbio (CBMM, 99%) e o nitrato de prata (Aldrich, 99%). A caracterização estrutural foi feita utilizando Espectroscopia de Absorção de Raios X (XANES) e de Difração de Raios X (DRX), ambas realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas – SP). O projeto inicial é o de aplicar esses materiais na geração de H<sub>2</sub> a partir de soluções aquosas de álcoois (etanol e glicerol). Contudo, dado o estágio ainda incipiente da implantação do setup necessário para este tipo de experimento em nosso laboratório, optou-se entretanto, por realizar a caracterização fotocatalítica do AgNbO<sub>3</sub> *a priori* utilizando a reação de fotodecomposição do corante azul de metileno, uma sistema considerado como padrão na avaliação de avaliação fotocatalítica de semicondutores.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES

O efeito da presença de prata nos niobatos foi investigado por Difração de Raios X

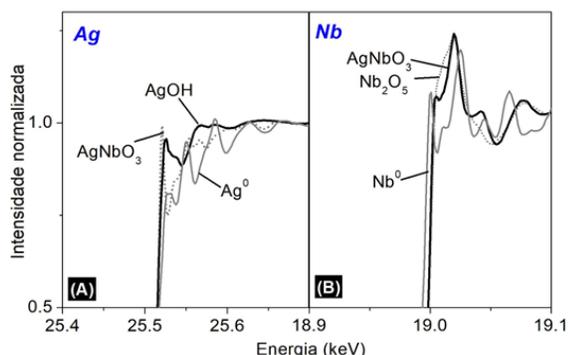
Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XANES). O difratograma experimental do AgNbO<sub>3</sub> foi modelado (por metodologia de refinamento de Rietveld, utilizando software GSAS [3]) utilizando como modelo a estrutura AgNbO<sub>3</sub> (Pbcm, ACMSD 11959). Pode-se observar na figura 2 a estrutura de perovskita distorcida, onde os octaedros distorcidos de NbO<sub>6</sub> (em verde) formam uma rede tridimensional, cujos interstícios dodecaédricos são ocupados por íons de Ag<sup>+</sup>. Os parâmetros de célula encontrados foram a = 5.553523, b = 5.607992, c = 15.657104.



**FIGURA 2:** Difratograma do AgNbO<sub>3</sub>, evidenciando o ajuste de Rietveld e a estrutura cristalina resultante. Poliedros em verde (octaedros NbO<sub>6</sub>). Íons de Ag<sup>+</sup> esferas prateadas.

Foram efetuadas medidas de XANES/EXAFS no modo transmissão, e os

espectros XANES (estrutura próxima à borda) das bordas K tanto do Nióbio como da prata estão expostos na figura 3, esses espectros foram calculados e normalizados pelo programa Athena [4].



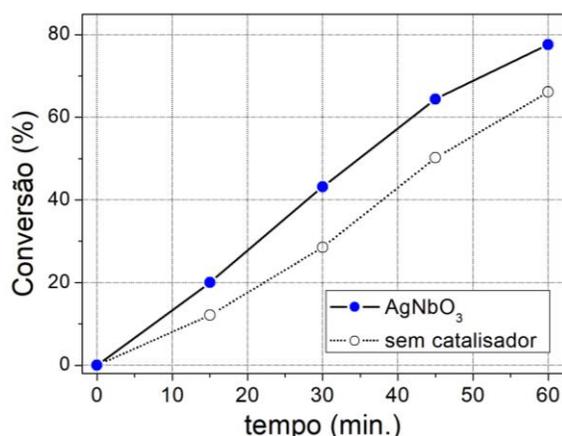
**Figura 3:** Espectro XANES da borda K do AgNbO<sub>3</sub>(A) borda da Ag e (B) para borda do Nb.

Os espectros de XANES na borda da K da prata ( $E^0 = 25512$  eV) são apresentados na Figura 3 A. Observa-se que o espectro referente ao AgNbO<sub>3</sub> apresenta estrutura fina bastante diferente, em comparação com os espectros-referência da Ag metálica e do AgOH, indicando que o ambiente químico (e por conseguinte, a estrutura eletrônica) no entorno da Ag no AgNbO<sub>3</sub> é diferenciado. Isso é esperado, já que espera-se que a Ag na estrutura perovskita está cercada por uma gaiola dodecaédrica distorcida de átomos de oxigênio, enquanto que no AgOH, espera-se uma simetria tetraédrica de átomos de oxigênio em torno do íon de Ag<sup>+</sup>.

Os espectros XANES na borda K de absorção do nióbio ( $E^0 = 18985,6$  eV) são apresentados na Figura 3 B. Observa-se que as trajetórias de oscilações do AgNbO<sub>3</sub> e o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são diferentes entre si, denotando a dissimilaridade do ambiente químico em torno dos íons de Nb<sup>5+</sup>. Na AgNbO<sub>3</sub>, Nb<sup>5+</sup> está

majoritariamente no interior de octaedros levemente distorcidos (Figura 2), enquanto que no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sup>5+</sup> está presente tanto em interstícios octaédricos quanto tetraédricos. O efeito da estrutura atômica do AgNbO<sub>3</sub> na estrutura eletrônica e, por conseguinte, em suas propriedades fotocatalíticas deverá ser estudada em etapas futuras deste projeto. Os espectros de XANES das amostras de LiNbO<sub>3</sub> e NaNbO<sub>3</sub> foram similares ao espectro do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, indicando que a estrutura de curto alcance em torno do íon Nb(V) é similar nestes materiais.

Testes fotocatalíticos, baseados na fotodecomposição do azul do metileno, através de uma suspensão de 200 mg de AgNbO<sub>3</sub> em uma solução do corante  $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, foram efetuados, sob irradiação de lâmpada de Hg de 150 W. Os resultados, apresentados na Figura 5, indicam que as conversões de azul de metileno (medidas pela diminuição da banda de absorção em 664 nm, no espectro de UV-vis) foram maiores na presença do fotocatalisador do que em sua ausência, indicando que o material é fotoativo nas condições empregadas.



**FIGURA 5:** Testes fotocatalíticos de decomposição do azul de metileno com e sem AgNbO<sub>3</sub>. Condições

iniciais: [azul de metileno]<sub>0</sub>:  $5 \times 10^{-5}$ , 200mg de AgNbO<sub>3</sub>. Lâmpada de vapor de Hg de 150 W.

[2] B. Ravel and M. Newville, Journal of Synchrotron Radiation **12**, 537–541 (2005) .

## CONCLUSÕES

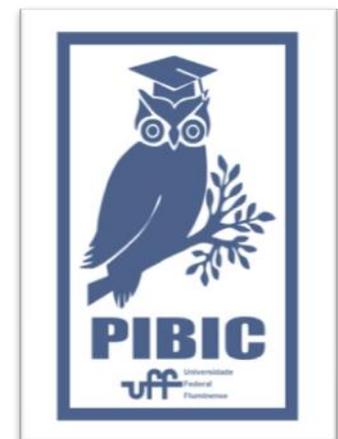
O niobato de prata apresentou resposta fotocatalítica face decomposição do azul de metileno, em presença de radiação UV. A análise do difratograma de raios X da amostra indicou a formação de uma única fase cristalina, AgNbO<sub>3</sub> ortorrômbica (Pcbm, parâmetros de célula encontrados foram  $a = 5.553523$ ,  $b = 5.607992$ ,  $c = 15.657104$ ). A Espectroscopia XANES mostrou que a presença do Ag altera a estrutura eletrônica do material.

## AGRADECIMENTOS:

À UFF, ao ICEX, ao LNLS, ao CNPq-PIBIC, ao Drº Raimundo Crisostomo (INT) e aos colaboradores.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] A.C. Larson and R.B. Von Dreele, "General Structure Analysis System (**GSAS**)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994).





**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**TÍTULO DO PROJETO: GERENCIAMENTO EM NUVENS EXPLORANDO ELASTICIDADE DE RECURSOS**

**AUTORES: GUSTAVO MULLER MOREIRA E CRISTINA BOERES**

**DEPARTAMENTO/UNIDADE/LABORATÓRIO: DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DA COMPUTAÇÃO, INSTITUTO DE COMPUTAÇÃO**

## INTRODUÇÃO:

Nuvens computacionais oferecem recursos e serviços a seus usuários, que desejam que suas requisições sejam atendidas rapidamente, com baixos custos de utilização. O provedor deseja maximizar o uso de recursos do ambiente para atender um maior número de clientes. Nesse contexto, este projeto almeja analisar *Memory Elasticity Management in Clouds* (MEMiC), proposta em [Sawamura 2016, Valencia 2018], em uma gama mais ampla de cenários, a fim de atestar sua eficiência e apontar melhorias. Ainda, será proposto um modelo preditivo que correlaciona informações coletadas das execuções sob o gerenciamento do MEMiC e serve de base para modificações nas suas políticas preemptivas. O propósito é tornar o MEMiC proativo em relação ao gerenciamento dos requisitos de memória, considerando o impacto das decisões preemptivas em cada máquina virtual que executa sua aplicação.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os experimentos realizados seguem as configurações de [Valencia 2018] a fim de

entender melhor o gerenciador local MEC (*Memory Elastic Controller*), visto na Figura 1.

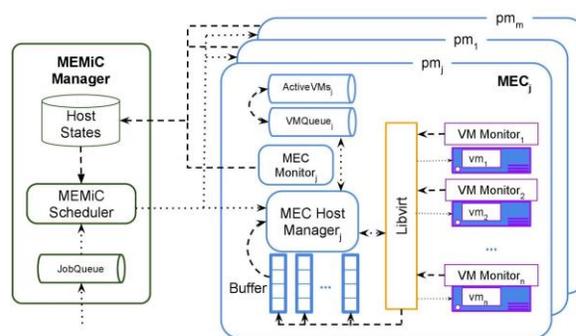


Figura 1: Arquitetura do MEMiC

Constatou-se a ocorrência de *deadlocks* em certos cenários devido à maneira como o MEC contabiliza a memória alocada para as aplicações submetidas e ao algoritmo da política preemptiva de pausa. Apesar disso, foi averiguado que o MEMiC apresenta melhor desempenho do que as abordagens comuns de gerenciamento em nuvem, especialmente em cenário de extrema escassez de memória.

Em uma análise mais minuciosa do *framework* verificou-se que este possui caráter reativo e de escopo curto, isto é, as decisões tomadas pelos algoritmos baseiam-se em métricas coletadas nos momentos atual e anterior, além de serem,

em geral, referentes a cada VM individualmente com pouca ponderação de todo o sistema.

Para contornar essa situação e tornar o MEMiC mais proativo, é proposto um modelo preditivo que correlaciona a métrica coletada *swap in* com o atraso por esta produzido na execução de cada aplicação. Em cada intervalo de gerenciamento, é possível calcular a quantidade de “trabalho” feita até o momento em cada aplicação, excluindo-se o atraso devido a *swap in*. Como resultado a nova versão MEC\_PRO é proposta, integrando as estimativas da quantidade de trabalho restante de cada aplicação aos mecanismos preemptivos que passam a priorizar *jobs* que potencialmente terminariam primeiro. Isso é feito para que os recursos alocados sejam liberados e a vazão do sistema aumente. Ainda, modificações pontuais no gerenciador foram feitas para que o MEMiC se torne menos reativo e para que os problemas de *deadlock* encontrados sejam sanados.

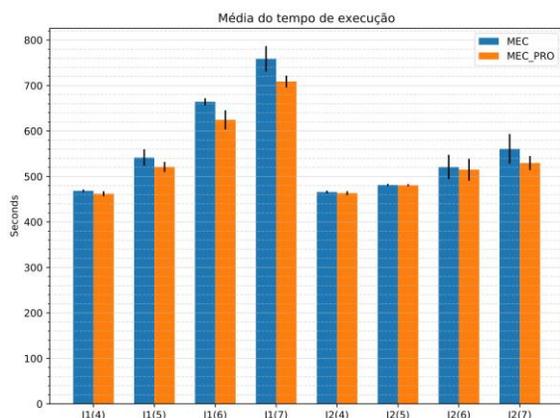


Figura 2: Comparativo entre MEC e MEC\_PRO.

É visto na Figura 2 que MEC\_PRO produz resultados com média no tempo de execução dos *jobs* menor do que aquele produzido pelo

MEC. No maior cenário de competitividade por memória testado, a quantidade de ações preemptivas diminuíram (em média) de 6,75 para 2,75 e o tempo médio de execução em 6,56%, o que se traduz no total 348,6 segundos da utilização de recursos computacionais poupados. Na verdade, este é um número expressivo dado que as aplicações usadas executam em 450s.

## CONCLUSÕES:

O trabalho constatou que MEC não contempla algumas situações, como os exemplos de *deadlock*. Além disso, apontou-se os benefícios de uma abordagem proativa para guiar decisões de escalonamento a partir da análise e estabelecimento de correlações entre informações associadas ao desempenho de execução. O resultado é um gerenciador capaz de ponderar sobre as informações coletadas e a partir delas tomar decisões que, para a versão anterior do MEC, seriam classificadas como prejudiciais à execução da aplicação.

Como trabalhos futuros, se planeja munir o MEMiC e o MEC de mecanismos para possibilitar a criação de um escalonamento proativo efetivo, elaborando algoritmos de escalonamento mais efetivos.

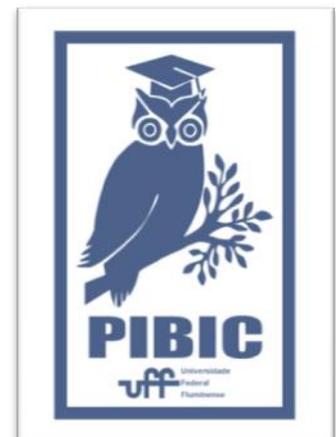
## REFERÊNCIAS:

[Sawamura 2016] R. Sawamura, C. Boeres, and V. E. F. Rebello, “MEC: The memory elasticity controller,” IEEE 23rd Int. Conf. on High Performance Computing (HiPC), pp. 111–120, 2016.

[Valencia 2018] J. Valencia, C. Boeres, and V. E. Rebello, “Combining VM preemption schemes to improve vertical memory elasticity scheduling in clouds,” in IEEE/ACM 11th Int. Conf. on Utility and Cloud Computing (UCC). pp. 53–62, 2018.

### **AGRADECIMENTOS:**

Agradeço a Deus e minha família que sempre estiveram ao meu lado durante a elaboração desse trabalho. Também agradeço a professora Cristina Boeres e o professor Vinod Rebello por estarem sempre disponíveis e solícitos a ensinar, corrigir e estimular o aprendizado acima de tudo. Por fim, sou grato ao André que pacientemente trabalhou ao meu lado em uma troca de conhecimentos constante.





**CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**MODELOS ESPACIAIS PARA DADOS DE CONTAGEM: UMA**  
**AVALIAÇÃO DAS PRINCIPAIS CLASSES DE MODELOS DA**  
**LITERATURA**  
**ALUNO: RICARDO JUNQUEIRA DE SOUZA**  
**ORIENTADOR: JONY ARRAIS PINTO JUNIOR**  
**DEPARTAMENTO DE ESTATÍSTICA**

## **INTRODUÇÃO:**

Dados de área são definidos como quantidades agregadas de uma variável de interesse dentro de subdivisões arbitrárias de uma região de estudo  $S$ . Ao se trabalhar com este tipo de dado é natural se esperar que sub-regiões vizinhas estejam mais relacionadas do que sub-regiões mais distantes. Este fenômeno é denominado autocorrelação espacial e, ao se modelar dados de área, deve se garantir que seu efeito seja considerado.

Uma escolha popular para se lidar com este tipo de cenário é o uso de modelos hierárquicos, sob um ponto de vista Bayesiano, com distribuições *a priori* tipo condicional autorregressiva para os efeitos espaciais. Em 1974, Besag propôs o CAR Próprio, um modelo capaz que incorporava a estrutura espacial na distribuição condicional completa de cada unidade de área.

Desde então inúmeros outros modelos foram propostos. Em 1991, Besag *et al.* propuseram os modelos CAR Intrínseco e BYM, o primeiro era um modelo capaz de estimar os efeitos espaciais em cenários de forte autocorrelação espacial e o segundo, tanto em cenários de fraca ou forte autocorrelação espacial. Em 2000, Leroux *et al.* propuseram o modelo Leroux, que

apresentava bom desempenho para intensidades intermediárias de autocorrelação.

O aumento do volume de dados e a necessidade da aplicação de modelos para um grande número de unidades de área de uma única vez faz com que o uso destes modelos clássicos não seja viável.

Considerando este cenário, Datta *et al.* propuseram o modelo DAGAR (*Directed Acyclic Graph Auto Regressive*) em 2019. Enquanto os modelos clássicos são baseados em grafos não direcionados, o DAGAR é construído a partir de um grafo direcionado, gerando assim uma maior escalabilidade para uso com grandes volumes de dados.

O objetivo do trabalho é realizar uma análise profunda das diversas classes de modelos propostas. A partir de uma extensa revisão de literatura, foram selecionados quatro modelos: o CAR Próprio, o CAR Intrínseco, o Leroux e o DAGAR.

A avaliação dos modelos se deu por meio de estudos de simulação e por dois estudos de caso utilizando dados reais. O primeiro deles utilizou dados de tuberculose nos municípios do Rio de Janeiro para comparar os modelos CAR Intrínseco, Leroux e DAGAR com base no critério DIC. O segundo utilizou dados de órbitas

confirmados por COVID-19 ocorridos no estado no Rio de Janeiro até o mês de Junho de 2020.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os estudos de simulação foram realizados sob a seguinte especificação: a estrutura espacial utilizada foi baseada nos municípios do Rio de Janeiro, ela foi representada por uma matriz de distância binária construída a partir dos centroides de cada um dos 92 municípios do estado.

As contagens foram geradas a partir de uma distribuição  $Poisson(\exp(x_i^T \beta + \phi_i))$ , com  $\beta = (4, 5)^T$ ,  $x_i$  gerados a partir de distribuições normais independentes com média 0 e desvio padrão 0.1 e  $\phi_i$  os efeitos espaciais gerados a partir de um processo exponencial gaussiano. A partir disso foram gerados 100 conjuntos de dados para cada uma das seguintes magnitudes de autocorrelação espacial: 0,1, 0,3, 0,6 e 0,9. A Figura 1 apresenta a probabilidade de cobertura para  $\beta$ , isto é, a proporção de vezes em que o verdadeiro valor do parâmetro estava contido no intervalo de credibilidade de 95% para a estimativa. Nota-se que de forma geral o único modelo a apresentar um desempenho inferior ao dos demais foi o CAR Intrínseco, os demais apresentaram probabilidade de cobertura em torno de 95%, o que foi considerado um bom desempenho.

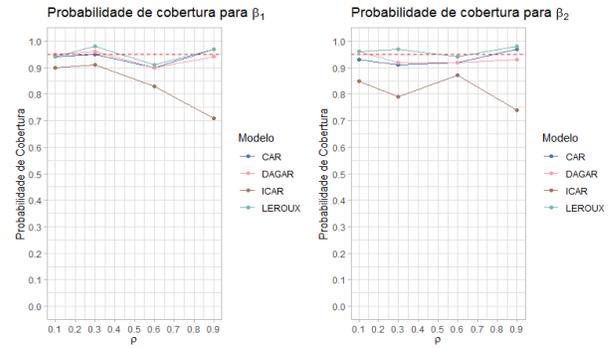


Figura 1: Probabilidade de cobertura para  $\beta$ .

O desempenho ligeiramente pior do CAR Intrínseco é melhor observado na Figura 2. Nela o valor real do parâmetro é representado pela linha vermelha, sendo possível perceber a discrepância nas estimativas deste modelo.

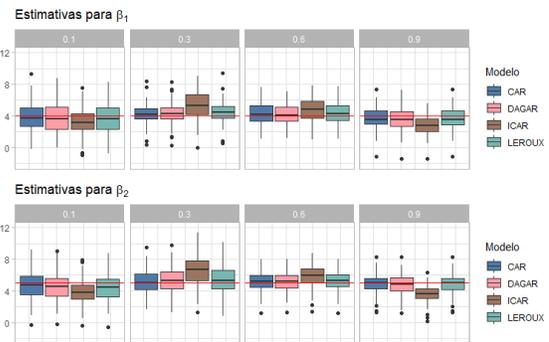


Figura 2: Estimativas para  $\beta$ .

No estudo simulado foi avaliada a influência da ordenação do DAGAR: Nordeste > Sudoeste, Sudoeste > Nordeste, Noroeste > Sudeste e Sudeste > Noroeste.

Este era um resultado importante a ser verificado, pois entre todos os modelos propostos o DAGAR era o único a depender de um ordenamento. A Figura 3 apresenta as dispersões para os efeitos espaciais estimados entre os diferentes ordenamentos, tomando como base o ordenamento Sudoeste > Nordeste. A ideia deste gráfico é que como as estimativas devem ser suficiente similares, sua

dispersão deve se concentrar em torno da reta de 45°.

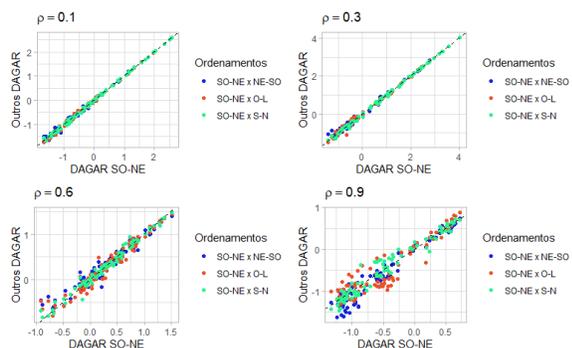


Figura 3: Efeitos espaciais estimados nos diferentes ordenamentos do DAGAR.

Para os quatro cenários não foram notadas diferenças significativas entre os ordenamentos. A Figura 4 apresenta os resultados da análise de sensibilidade feita para a especificação de  $\rho$  no BMA. Um resultado a ser verificado nesta etapa era favorecimento do limite superior do intervalo ao se obter as estimativas.

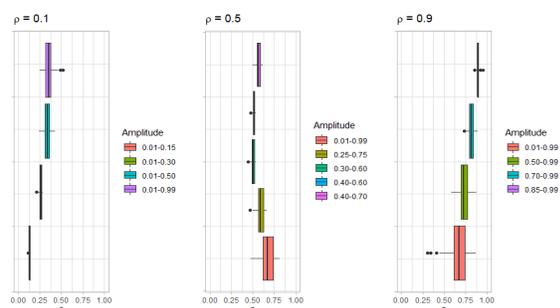


Figura 4: Estimativas para  $\rho$  considerando diferentes intervalos para o BMA.

Este favorecimento acaba causando uma superestimação do parâmetro, o que é especialmente visível nos cenários em que  $\rho = 0,1$  e  $\rho = 0,5$ .

Foi ajustado um modelo para as contagens de óbitos confirmados pela COVID-19 nos municípios do Rio de Janeiro, considerando uma estrutura de dependência espacial.

A Figura 5 apresenta o mapa com o risco estimado pelo modelo de melhor desempenho. Este utilizava como variáveis explicativas os Índices de Desenvolvimento Humano e Vulnerabilidade Social, a proporção de idosos e o número de leitos do SUS. Nota-se que os municípios da região metropolitana do estado são aqueles com maior risco de óbito por COVID-19, em especial no município do Rio de Janeiro apresentou o maior risco entre os 92 municípios do estado.

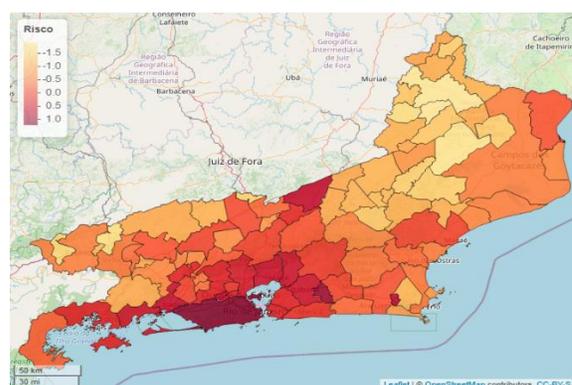


Figura 5: Risco estimado para óbitos por COVID-19.

## CONCLUSÕES:

A comparação de modelos é tema frequente na literatura, porém em geral estas comparações se restringem a variáveis respostas com distribuição normal e tendem a repetir a escolha dos modelos utilizados. Reforçando assim, a relevância de propor comparações mais abrangentes.

Neste trabalho foi possível confirmar tanto resultados conhecidos da literatura, como o mau desempenho do CAR Intrínseco para cenários de baixa autocorrelação espacial e a robustez do DAGAR em relação ao ordenamento, como

também propor novas comparações, como entre os modelos DAGAR e Leroux.



**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**TÍTULO DO PROJETO: FASES TOPOLÓGICAS DA MATÉRIA: DE FÉRMIONS MAJORANA A COMPUTAÇÃO QUÂNTICA**

**AUTORES: LILYANE BARBOSA, FERNANDO IEMINI**

**DEPARTAMENTO/UNIDADE/LABORATÓRIO: DEPARTAMENTO DE FÍSICA DA UFF.**

## **INTRODUÇÃO:**

Há diversas maneiras de partículas se organizarem na matéria, tais organizações são chamadas “ordens”.

Quando consideramos a temperatura zero Kelvin as fases da matéria são ditas fases quânticas de matéria, por exemplo, cristal, condutor, isolantes, superfluido e magnetos. Pelo fato de muitos spins quirais terem a mesma simetria e o entendimento que a simetria não era suficiente para distinguir estados de spins quirais foi necessário a proposta de um novo tipo de ordem: a ordem topológica.

Assim, queremos desenvolver conceitualmente como uma partícula se comporta em diferentes fases da matéria e quais as consequências de determinadas organizações levando em conta as propriedades apresentadas. Em adição, buscaremos um modo geral de como esses conceitos auxiliam ao realizarmos abordagens numéricas nos modelos de Ising, Su-Schrieffer-Heeger (SSH) e no supercondutor spin polarizado 1D.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

### **MODELO DE ISING**

Utilizamos o modelo de Ising com campo transversal em uma cadeia unidimensional. O espaço de Hilbert total do modelo é formado por spins  $\frac{1}{2}$  (representados por qubits) em cada sítio.

Seja a hamiltoniana:

$$H_s = -J \sum_{j=1}^{N-1} \sigma_j^x \sigma_{j+1}^x - h_z \sum_{j=1}^N \sigma_j^z$$

$J$  representa o valor de transição entre os spins e  $h_z$  o campo magnético.

### **-ENERGIA E MAGNETIZAÇÃO**

Pela literatura se o termo  $h_z = 0$  então os estados fundamentais são duplamente degenerados e são dados pelo produto tensorial dos estados  $\otimes_i |\uparrow_i\rangle$  e  $\otimes_i |\downarrow_i\rangle$ .

O segundo termo da hamiltoniana se anula, então podemos dizer que a dinâmica do modelo será dominada pelos estados  $\otimes_i |\uparrow_i\rangle$  e  $\otimes_i |\downarrow_i\rangle$ . Ou seja, sem campo aplicado observamos um par de estados fundamentais de Ising.

Realizando a diagonalização numérica do Hamiltoniano, obtemos os níveis de energia do sistema, os quais apontam que mais de um estado quântico possui a mesma energia, então temos estados degenerados.

Se  $J \gg h_z$ , onde utilizamos  $h_z = 0.01$  e  $J = 1$ .

Como  $h_z$  tem um valor bem menor comparado a  $J$ , o campo magnético não influencia no sítio dos spins.  $J > 0$  e a interação entre os spins é ferromagnética.

### CORRELAÇÃO

Calcular as correlações entre os spins significa calcular os valores esperados.

No Modelo de Ising, temos que o spin no sítio  $(i+1)$  pode ser alinhado com o spin no sítio  $i$ .

Se, por exemplo,  $J \gg h_z$  temos correlações apenas no eixo  $x$ , onde podemos desprezar os valores de magnetização.

Na situação que  $h_z \gg J$  podemos desprezar as interações entre troca de spins no eixo  $x$  e as correlações só ocorrem no eixo  $z$ .

### MODELO SSH

Consideremos agora o modelo SSH onde esse pode ser representado por uma cadeia que apresenta sítios em sub-redes A (ou B) e em cada sítio há um único estado. Eles são agrupados para formar uma célula unitária. Há dois parâmetros,  $v$  e  $w$ , onde o primeiro configura saltos intracelulares e o segundo saltos intercelulares.

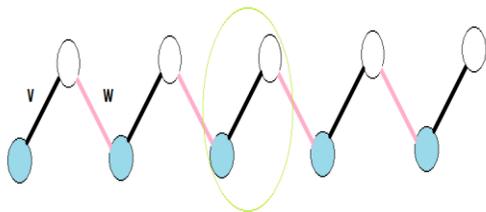


Figura 1: Os círculos azuis e brancos representam os estados nas sub-redes A e B, respectivamente. O círculo verde engloba um par de estados formando uma célula unitária. As amplitudes de hopping são indicadas pelas hastes preta (hopping intracelular) e rosa (hopping intercelular).

A cadeia é formada por  $N$  células unitárias, cada célula unitária tem dois sítios, uma presente na sub-rede A e outra na B.

O modelo SSH tem duas fases distintas: uma topologicamente não trivial e a trivial.

Há uma transição topológica em  $w=v$ .

Se  $v=0$  e  $w=1$  temos o caso topológico é a vez do salto de amplitude intracelular desaparecer.

Há elétrons que estão a determinadas configurações que não tornará possível, por exemplo, seu deslocamento de uma ponta da cadeia para a outra devido a uma constante presença de diferença de energia separando-os.

### MODELO SUPERCONDUTOR 1D

A temperaturas muito baixas a resistência elétrica cai significativamente em determinados materiais. A supercondutividade é um fenômeno no qual a eletricidade flui sem resistência no material, descrita pela Hamiltoniana:

$$H_F = \sum_{j=1}^{N-1} (-w(a_{j+1}^\dagger a_{j+1} + a_{j+1}^\dagger a_j) + \Delta a_j a_{j+1} + \Delta^* a_{j+1}^\dagger a_j^\dagger) - \mu \sum_{j=1}^N a_j^\dagger a_j - \frac{1}{2}$$

$a_j$  e  $a_j^\dagger$  são operadores fermionicos de aniquilação e criação, respectivamente,  $w$  é a amplitude de hopping,  $\Delta$  é o gap supercondutor e  $\mu$  o potencial químico.

## **CONCLUSÕES:**

Foi possível observar que condições prévias do sistema físico facilitam para que o estado passe de um nível menor de energia para um nível maior, como por exemplo, que sua fase quântica seja condutora. O sistema sempre procura atingir seu estado fundamental.

O modelo de Ising é importante para observarmos como se comporta um sistema semi clássico onde há a quantização do momento magnético (comportamento quântico) e ausência de flutuações quânticas (comportamento clássico).

No modelo SSH analisamos a dinâmica de uma Hamiltoniana de partícula única, onde o modelo descreve elétrons que tem spins polarizados. Quando os parâmetros  $v$  e  $w$  são iguais podemos verificar que o gap de energia é menor e assim mantê-los diferentes resulta em uma situação energeticamente menos favorável.

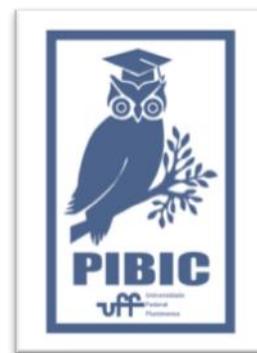
Finalmente, analisamos no modelo supercondutor uma situação energeticamente favorável em relação aos outros modelos, pois a supercondutividade irá permitir que a energia de gap seja menor para que os estados quânticos mudem de nível de energia com maior facilidade.

Ao variar parâmetros da Hamiltoniana fomos capazes de observar o comportamento dos spins, suas correlações e magnetizações.

## **Agradecimentos:**

Agradeço ao meu orientador Fernando Lemini pela proposta do tema e pela paciência em introduzir tantos conceitos novos da Física o que me tornou cada vez mais curiosa pela

Física Quântica. Agradeço aos meus colegas de graduação e pós-graduação pelas conversas e discussões da pesquisa. Por fim, agradeço ao CNPq e UFF pela oportunidade em realizar o projeto.





CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
AVALIAÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA DA ESPÉCIE *PIPER*  
*CERNUUM* VELL

BIANCA ROBERTA P. ANGRISANI; ROSIANE F. N.  
MARINHO; ARTHUR L. MACEDO; BRUNO K. ROBBS;  
DAVYSON L. MOREIRA; THATYANA R. A. VASCONCELOS;  
ALESSANDRA L. VALVERDE.

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE – GQO / INSTITUTO DE QUÍMICA /  
CAMPUS VALONGUINHO / LAPROMAR – PESQUISA EM PRODUTOS NATURAIS

### INTRODUÇÃO:

O câncer é um problema de saúde global, sendo o câncer de boca um dos principais tipos em todo o mundo. Estima-se, para o Brasil, a ocorrência anual de 15.190 novos casos da doença durante o triênio 2020-2022, sendo o quinto tipo mais frequente entre homens e décimo terceiro entre mulheres<sup>1</sup>. Nas últimas quatro décadas, os quimioterápicos de origem natural ou seus derivados têm tido papel significativo no tratamento de câncer<sup>2</sup>. Nesse sentido, o estudo do potencial farmacológico dos metabólitos secundários das plantas do gênero *Piper* tem se mostrado promissor. *Piper cernuum* Vell. é uma planta pertencente à família Piperaceae e está amplamente distribuída pelo país. A partir do extrato metanólico das folhas desta espécie já foi relatado o isolamento de substâncias com atividade citotóxica<sup>3</sup>. Portanto, o presente estudo tem por objetivo realizar análise química e avaliar o efeito citotóxico de frações de *P. cernuum* utilizando a linhagem de carcinoma de células escamosas orais humanas SCC9.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foram coletados 6 kg de folhas frescas de *P. cernuum* no Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PNSO - Guapimirim/RJ). O extrato bruto foi obtido por maceração estática em MeOH. Em seguida, a amostra foi solubilizada em uma mistura de MeOH:H<sub>2</sub>O (1:3) e submetida à partição líquido-líquido por gradiente de polaridade (hexano, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, AcOEt, BuOH). As partições obtidas foram avaliadas quanto ao potencial citotóxico contra linhagem celular de SCC9, utilizando o método de MTT<sup>4</sup>. Embora todas tenham apresentado citotoxicidade, a partição diclorometânica (FDFPC) foi a mais ativa (Cl<sub>50</sub>=35,0 µg/mL)<sup>5</sup>. Então, a amostra FDFPC foi submetida ao fracionamento pela técnica de Cromatografia Líquida a Vácuo (CLV) (Figura 1).

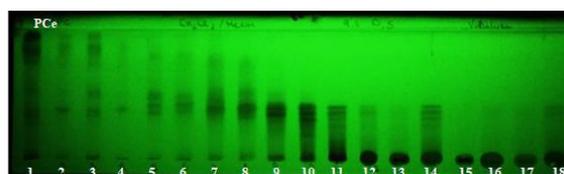
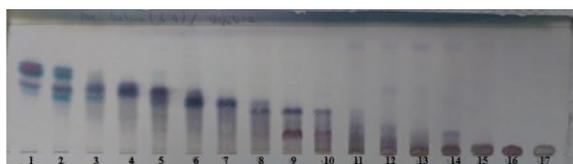


Figura 1: Frações obtidas por CLV de FDFPC. Revelação em luz UV-Vis 254 nm. Eluente: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH (9,5:0,5). Fase estacionária: sílica.

Sete frações de FDFPC foram selecionadas e enviadas para teste de viabilidade celular. Como resultado, todas se mostraram ativas, sendo que FDFPC-09 revelou-se seletiva ( $IS=2,67$ ) e a mais ativa ( $CI_{50}=40,25 \mu\text{g/mL}$ ), com valor menor que o padrão carboplatina ( $CI_{50}=322,30 \mu\text{g/mL}$ ). Já a fração FDFPC-14 foi significativamente seletiva ( $IS>7,7$ ).

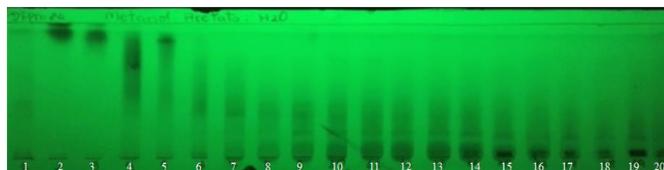
Portanto, foi realizada a remoção de clorofila da fração FDFPC-09 com carvão ativo. Em seguida, a amostra foi submetida à técnica de CLV (Figura 2).



**Figura 2: Frações obtidas por CLV de FDFPC-09. Revelador: vanilina sulfúrica. Eluente: hexano:AcOEt (6:4). Fase estacionária: sílica.**

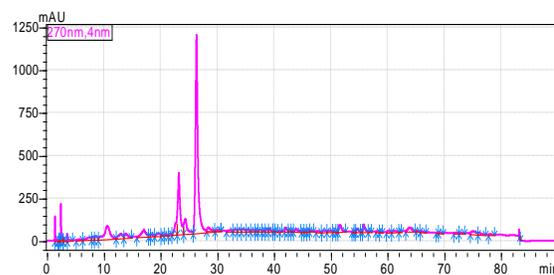
Cinco frações de FDFPC-09 foram selecionadas e submetidas ao teste de citotoxicidade. Todas as frações mostraram-se ativas, e a fração FDFPC-09-07 foi a mais ativa ( $CI_{50}=36,87 \mu\text{g/mL}$ ) e mais seletiva ( $IS=2,03$ ). Esta amostra seria analisada por RMN e CL-EM, mas não foi possível devido ao período de quarentena.

Posteriormente, foi realizada a remoção de clorofila da fração FDFPC-14 com carvão ativo, e a amostra foi, então, submetida à CLV (Figura 3).



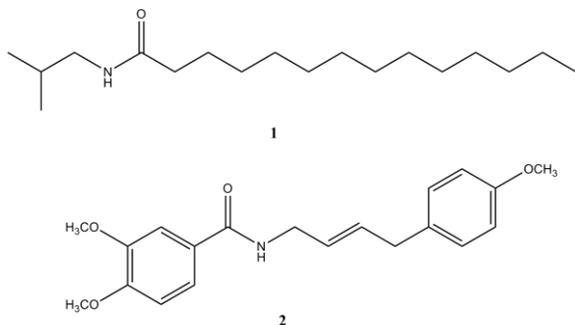
**Figura 3: Frações obtidas por CLV de FDFPC-14. Revelação: UV-Vis 254 nm. Eluente: AcOEt:MeOH:H<sub>2</sub>O (10:1,5:1). Fase estacionária: sílica.**

Cinco frações de FDFPC-14 foram submetidas ao teste de citotoxicidade. Notou-se que a fração FDFPC-14-05 foi a mais ativa ( $CI_{50}= 64,20 \mu\text{g/mL}$ ) e mais seletiva ( $IS=2,53$ ). Diante desse resultado, decidiu-se analisar FDFPC-14-05 por CLAE-DAD modo analítico, sendo observadas três bandas cromatográficas (Figura 4).



**Figura 4: Cromatograma da fração FDFPC-14-05, em 270 nm. Fase móvel: água acidificada com ácido acético (pH 3,0) (A) e ACN (B), gradiente de 5 a 95% de B. Coluna C18.**

Em seguida, foi realizado o fracionamento de FDFPC-14-05 utilizando CLAE-DAD modo semipreparativo, sendo obtidas três frações, as quais foram analisadas por EM-IES. Dessa forma, com base nos dados fornecidos pelo espectro de RMN  $^1\text{H}$  da amostra FDFPC-14-05 e espectros de massas das três frações, foram inferidas duas substâncias pertencentes à classe das amidas: *N*-isobutilatetradecamida (1) e (*E*)-*N*-((4',5'-dimetoxifenil)-4-(5-metoxifenil)but-2-em-1-il)benzamida (2) (Figura 5).



**Figura 5: Substâncias identificadas na fração FDFPC-14-05.**

As substâncias **1** e **2** estão sendo identificadas pela primeira vez nesse gênero, mas pode-se afirmar que amidas dos dois tipos (*N*-isobutilamida e contendo o núcleo *N*-beziltiramida, respectivamente) já foram relatadas como citotóxicas contra diferentes linhagens celulares<sup>6</sup>.

## CONCLUSÕES:

A partição e as frações de *Piper cernuum* se mostraram ativas contra linhagem celular de SCC9. Além disso, as substâncias identificadas são inéditas no gênero e se tratam de amidas, metabólitos secundários que se destacam por apresentarem diversas atividades biológicas. Logo, a planta em questão é uma fonte promissora de substâncias com potencial anticâncer.

## AGRADECIMENTOS:

UFF, PIBIC, CNPq, CAPES.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

<sup>1</sup>INCA. *Estimativa 2020*. **2019**, 120 p.

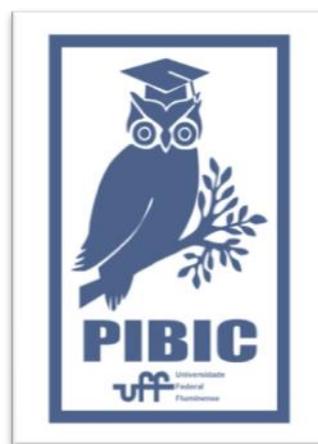
<sup>2</sup>Newman, D.J. ; Cragg, G.M. *J. Nat. Prod.* **2020**, 83, 770-803.

<sup>3</sup>Capello et al. *Nat. Prod. Commun.* **2015**, 10 (2), 285-288.

<sup>4</sup>Mosmann, T. *J. Immunol. Meth.* **1983**, 65, 55-63.

<sup>5</sup>Macedo, A. L. *et al. Biom. & Pharm.* **2019**, 110, 342-352.

<sup>6</sup>Nascimento et al. *Quim. Nov.* **2012**, 35 (11), 2288-2311.



**Figura 6: Imagem PIBIC**



**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**TÍTULO DO PROJETO: USO DE GRAUS DE LIBERDADE DE LUZ EM PROTOCOLOS DE INFORMAÇÃO QUÂNTICA**

**AUTORES: GABRIELA DA SILVA GREGORIO PEREIRA**

**TIAGO, JOSÉ AUGUSTO OLIVEIRA HUGUENIN**

**DEPARTAMENTO/UNIDADE/LABORATÓRIO: DEPARTAMENTO DE FÍSICA – INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS / LABORATÓRIO DE ÓPTICA**

## **INTRODUÇÃO:**

A coerência de um feixe de laser intenso nos permite estudar fenômenos quânticos, como o análogo do emaranhamento em limites clássicos. Com isso e seus graus de liberdade (polarização, modos e caminho) é uma ferramenta importante no estudo de áreas como a informação quântica e teoria de jogos quântica (Balthazar, 2016).

Neste trabalho iremos mostrar os resultados da simulação experimental da porta lógica quântica “Não” e um jogo de um qubit, ademais, de uma simulação computacional de experimentos de manipulação da polarização com placas de meio/quarto de onda.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Inicialmente, com o software octave, programamos um programa que por meio do formalismo matricial da óptica nos permite calcular o vetor de Jones de um estado de polarização depois que um estado inicial passa por uma placa de onda (HWPs, QWPs). Além disso, mostra os estados inicial e final na esfera

de Poincaré e seus parâmetros de Stokes, sendo um exemplo a Fig.1.

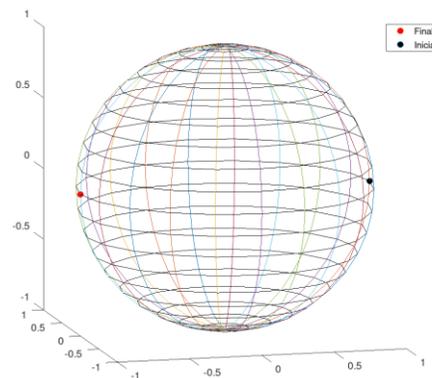


Figura 1 : Resultado da simulação computacional, plotado na esfera de Poincaré, depois de uma luz polarizada horizontalmente passa HWP à  $45^\circ$ . Ponto vermelho: Estado final com parâmetro de Stokes normalizado:  $s_0 = 1; s_1 = -1; s_2 = 0; s_3 = 0$ . Ponto preto: Estado inicial com o parâmetro de Stokes normalizado:  $s_0 = 1; s_1 = -1; s_2 = 0; s_3 = 0$

Os resultados mostrados na Fig.1 estão de acordo com a teoria.

Assim como nos trabalhos (Balthazar, 2014; Balthazar, 2015), codificamos um qubit na polarização para simular a porta lógica “Não”. Sendo H a polarização horizontal e V vertical, a codificação fica da seguinte forma:  $|0\rangle = |H\rangle$  e  $|1\rangle = |V\rangle$ . A ação da porta “Não” faz com que o

qubit se inverte, ou seja,  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  e  $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ . Considerando um qubit fotônico, essa modificação pode ser feita por uma HWP. Isso é mostrado na Fig.2, que é a tabela verdade com os resultados teóricos e experimentais da porta lógica quântica “Não” que foi implementada por uma HWP à  $45^\circ$ .

Entrada (Teórico)	Entrada (Experimental)	$\theta_{\text{Not}}$	Saída (Teórico)	Saída (Experimental)
$ 1\rangle$		$45^\circ$	$ 0\rangle$	
$ 0\rangle$		$45^\circ$	$ 1\rangle$	

Figura 2: Tabela verdade em false color da porta lógica “Não”.

Com a mesma premissa da porta lógica “Não”, realizamos experimentalmente (mostrada na Fig.3) um jogo de um qubit proposto por pelos colaboradores Alan C.Santos e M.A. de Ponte, gerando um artigo publicado na revista Quantum information processing. Este como objetivo observar um comportamento parecido com transição de fase.

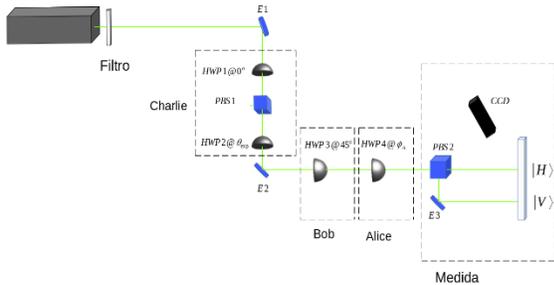


Figura 3: Circuito óptico da simulação experimental do jogo de um qubit. HWP: Placas de meio de onda; E: Espelho; PBS: Polarizing Beam Splitter.

Para resumir o que foi obtido, mostraremos somente os resultados que estão na Fig.4, onde calculamos o ganho máximo de uma jogadora quântica (Alice) para quando um jogador clássico (Bob) aplica uma das suas estratégias  $C = \{I, \sigma_x\}$ , o árbitro do jogo (Charlie) varia o ângulo  $\theta$  do estado de um qubit inicial do

jogo (Moeda) e Alice pode jogar  $Q = \{I, \sigma_x, U(\phi_{LA})\}$ , mantendo o ângulo  $\phi_A$  de seu operador quântico  $U(\phi_{LA})$ . Em ambas as imagens temos os resultados para três valores de  $\phi_A$ .

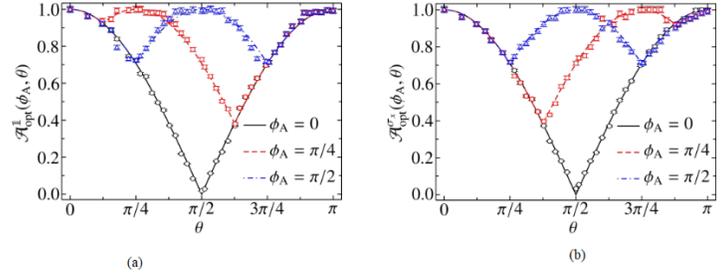


Figura 4: Resultado experimental e previsto teoricamente (com barras de erro) do ganho máximo de Alice para o caso que ela escolhe três valores para  $\phi_A$ . Alice joga suas três estratégias e Bob as suas duas, sendo (a) quando Bob implementa  $I$  e (b) Bob implementa  $\sigma_x$ . O eixo y apresenta os valores para a função do payoff ótimo de Alice e x os valores do ângulo de Charlie  $\theta$ . Figura feita pelo colaborador Marcelo H.M. Passos

Na Fig.4, em ambos os casos, notamos uma mudança brusca no comportamento das curvas em  $\phi_A = \pi/4$  (pontos quadrados vermelhos-resultado experimental e linha pontilhada vermelho-resultado teórico) e  $\phi_A = \pi/2$  (pontos triangulares azuis-resultado experimental e linha pontilhada azul-resultado teórico), mostrando um comportamento claramente parecido com transição de fase. Ademais, observamos em Fig.4.b) um comportamento de simetria entre as curvas de  $\phi_A = 0$  (pontos circulares pretos-resultado experimental, linha pontilhada preta-resultado experimental) e  $\phi_A = \pi/2$  com as de ângulos semelhantes da Fig.4.a), e uma assimetria em  $\theta = \pi/4$ .

Podemos dizer que os dados experimentais obtidos batem com o esperado teoricamente.

### CONCLUSÕES:

Concluindo, fizemos um programa no qual seria interessante para a verificação de experimentos que envolvem a polarização da luz. Ademais, codificamos estados de um qubit na polarização, nos possibilitando implementar a porta lógica “Não” e um jogo de um qubit. Ambos experimentos tiveram resultados de excelente concordância com o teórico. Dessa forma, mostramos que um feixe de laser intenso pode ser uma ferramenta experimental bem notável.

#### **Referência Bibliográfica:**

Balthazar, W.F. **Não-separabilidade de graus de liberdade de um feixe laser e aplicações em informação quântica.** 2016. 145f. Tese de Doutorado em física - Instituto de ciências exatas, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2016.

#### **. AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer ao professor José Augusto de Oliveira Huguenin pela orientação, dedicação durante a minha iniciação científica. Também queria agradecer ao Marcelo H Passos pelos seus ensinamentos e parceria. A CNPq pela bolsa.

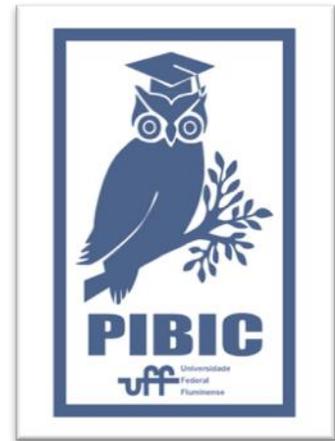


Imagem 1: Imagem PIBIC



**Grande área: Ciências Exatas e da Terra**

**Título do Projeto: TOUCH – Ferramenta de Dessensibilização para Pessoas com Necessidades Terapêuticas Especiais**

**Autores: Jenniffer Crystine Souza dos Santos, Pedro Alves Valentim, Débora Muchaluat-Saade.**

**Departamento de Ciência da Computação / Instituto de Computação / Laboratório MídiaCom**

## **INTRODUÇÃO:**

O uso de múltiplos efeitos sensoriais para o tratamento de doenças mentais como a demência [Taher, 2015], transtorno do espectro do autismo (TEA), entre outras, tem sido amplamente explorado em pesquisas científicas recentes. Por isso, uma sala de terapia imersiva para o tratamento de pessoas autistas e outras necessidades terapêuticas possibilitaria uma nova forma de tratamento e monitoramento dessas pessoas e mais controle para o terapeuta, já que pessoas com transtorno do espectro do autismo são altamente sensíveis a estímulos sensoriais [PosarVisconti, 2018].

Este projeto foi desenvolvido com finalidades terapêuticas, seu objetivo é construir uma aplicação e um ambiente imersivo para o uso de pessoas com TEA, ou outras necessidades terapêuticas. Foi desenvolvida uma aplicação a qual permite interação do usuário, e que ao ver uma cena na qual exista explosão, abertura de janela, chuva, cheiro de flores ou de praia, seus respectivos sentidos possam ser aguçados, através de efeitos sensoriais, como calor, respingos de chuva cheiro das flores, etc. Além disso, o usuário pode interagir via voz.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

A aplicação desenvolvida foi intitulada TOUCH por se tratar de uma ferramenta para dessensibilização de pessoas com transtorno do espectro autista ou outras necessidades terapêuticas. A aplicação aborda a integração da exploração de novos sentidos, já que ferramentas desse tipo se mostraram cientificamente eficazes no tratamento de distúrbios e demências [Taher, 2015].

A dinâmica de funcionamento da aplicação é descrita a seguir. Consiste em um vídeo que possui cenários de vários lugares do mundo com características variadas, nos quais, de acordo com as características do lugar, os efeitos disponíveis podem ser ativados via voz ou controle remoto.

Na tela inicial, são disponibilizados dois botões, o primeiro, de cor azul, com texto “Iniciar”, ao ser selecionado, dá início a aplicação. O segundo, de cor vermelha, com texto “Sair”, que ao ser selecionado, encerra a aplicação. A Figura 1 ilustra a página inicial da aplicação em questão.



Figura 1: Tela inicial da aplicação.

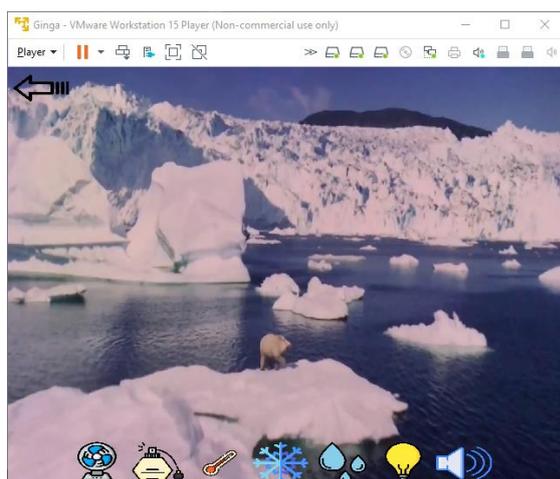


Figura 2 : Instante seguinte à seleção do botão iniciar.

Nessa aplicação foram usadas várias tecnologias para que cada interação pudesse ser realizada. A aplicação roda em cima do middleware Ginga [Ginga-NCL, 2020] usando a linguagem NCL [NCL, 2009]. A ativação dos efeitos pode ser feita usando módulos em Lua [Lua, 1993] juntamente com o protocolo de comunicação MQTT [MQTT, 1990] para a ativação do MOODO [MOODO, 2020], um dispositivo de liberação de fragrâncias. A interação via voz foi implementada usando NCLua [NCLua, 2020] e MQTT, juntamente com algumas tecnologias de reconhecimento de voz fornecidas pela Google [Google, 2020].

**CONCLUSÕES:** A aplicação desenvolvida tem como foco pessoas com transtorno do espectro do autismo ou outras necessidades terapêuticas e por isso tem por objetivo trabalhar a dessensibilização delas através de variados estímulos e exposição a múltiplos efeitos sensoriais já que autistas são pessoas com enorme sensibilidade sensorial que não são notadas devido às dificuldades que eles possuem em se comunicar [PosarVisconti, 2018]. Seu desenvolvimento feito em Ginga-NCL torna mais acessível seu acesso, além de ser uma aplicação de uso simples e intuitivo.

## REFERÊNCIAS:

- [NCL, 2009] SOARES, L. F. G.; BARBOSA, S. D. J. Programando em NCL 3.0: Desenvolvimento de Aplicações para o Middleware Ginga: TV digital e Web. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.
- [MOODO, 2020] MOODO: The Smart Home Fragrance Diffuser. MOODO. Disponível em: <<https://moodo.co/>>. Acesso em: 23 mar. 2020.
- [LUA, 1993] The Programming Language Lua. PUC Rio. Disponível em: <<https://www.lua.org/>>. Acesso em: 23 mar. 2020.
- [Ginga-NCL, 2020] Ginga-NCL. Disponível em: <<http://www.gingancl.org.br/>>. Acesso em: 17 ago. 2020.
- [PosarVisconti, 2018] POSAR, A.; VISCONTI, P. Alterações sensoriais em crianças com transtorno do espectro do autismo. SciELO, 2018. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0021-75572018000400342&Ing=pt&nrm=iso&tIng=](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0021-75572018000400342&Ing=pt&nrm=iso&tIng=)

pt#fn2>. Acesso em: 17 ago. 2020.

[NCLua, 2020] NCLua. Disponível em:  
<<http://www.telemidia.puc-rio.br/~francisco/nclua/>>. Acesso em 17 ago. 2020.

[MQTT, 1990] Protocolo Mqtt. Disponível em:  
<<https://pt.wikipedia.org/wiki/MQTT>>. Acesso em 17 ago. 2020.

[Google, 2020] Google. Disponível em:  
<<https://console.actions.google.com/u/0/?pli=1>>. Acesso em 26 ago. 2020.



## CIÊNCIAS DA TERRA E DA NATUREZA

### ESTUDO DE CINÉTICA E ATIVIDADE DE NOVOS FÁRMACOS PARA O TRATAMENTO DA TUBERCULOSE POR CROMATOGRAFIA A LÍQUIDO

SARAH MELO DA COSTA (IC), IAGO MENDES GONÇALVES (IC), MARCOS M. GOUVÊA (PG), ANNIBAL D. PEREIRA NETTO (PQ), FLÁVIA F. DE C. MARQUES (PQ)

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA / INSTITUTO DE QUÍMICA / LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA FUNDAMENTAL E APLICADA (LAQFA)

#### INTRODUÇÃO:

A tuberculose é uma doença infecciosa que tem como agente a bactéria *Mycobacterium tuberculosis*. O antibiótico de primeira escolha para o tratamento da doença é a Isoniazida (INH). Contudo, para contornar as limitações do seu uso, a adição de grupos de proteção (GP) à molécula de INH, o que dá origem aos chamados novos derivados de INH, vem sendo estudada. [1] Logo, este trabalho tem como objetivos: (i) verificar a liberação da INH ao longo do tempo, a partir dos novos derivados e; (ii) avaliar se há relação entre a atividade antimicobacteriana dos derivados com a velocidade de degradação dos mesmos através da técnica de Cromatografia a Líquido por detecção no UV (HPLC-UV).

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Uma vez que a cinética de degradação dos derivados 21A-D (Figura 1) foi estudada, otimizada e seus parâmetros definidos (Tabela 1), um sistema de eluição tipo gradiente foi utilizado para uma melhor separação cromatográfica. O tampão fosfato 10 mmol L<sup>-1</sup> foi preparado diariamente pela diluição de solução estoque de hidrogeno fosfato dissódico (100 mmol L<sup>-1</sup>) e ajuste de pH com solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> ou hidrogeno fosfato dissódico 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Soluções estoque dos derivados 21A-C (1000 µg mL<sup>-1</sup>), isatinas

A-C (1000 µg mL<sup>-1</sup>) e INH (1000 µg mL<sup>-1</sup>) foram preparadas por dissolução em acetonitrila de massas adequadas previamente pesadas. Soluções diluídas dos derivados 21A-C, com concentrações de 25,0 e 50,0 µg mL<sup>-1</sup>, foram preparadas em tampão fosfato 10 mmol L<sup>-1</sup> em pH 3,0; 7,4 e 8,0 por diluição de alíquotas apropriadas das soluções estoque. A avaliação foi feita em diferentes tempos (Figura 2).

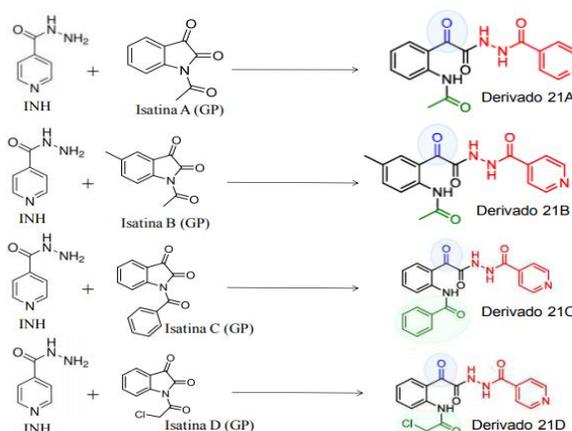
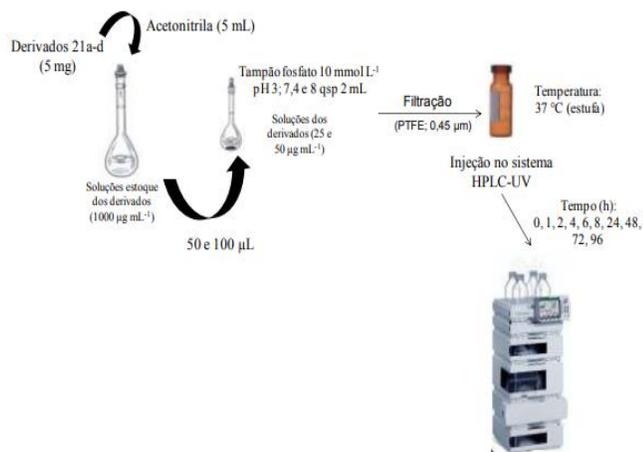


Figura 1: Novos derivados de INH sintetizados.

Tabela 1: Parâmetros analíticos para determinação cromatográfica (HPLC-UV) da INH e seus derivados:

Parâmetro	Descrição
Fase móvel	Água ultrapura:acetonitrila
Fase estacionária	Coluna XDB-C18 (4,6 x 150 mm, 5 µm); pré-coluna XDB-C18 (4,6 x 12,5 mm, 5 µm)

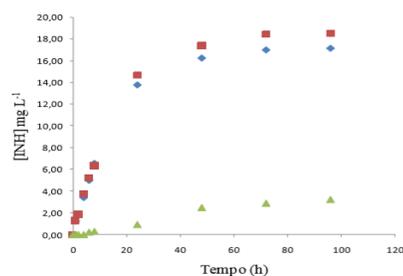
Volume injeção	20 $\mu\text{L}$
Detecção	UV (230 nm – derivados 21A e 21B; 250 nm – INH e derivado 21C)
Temperatura	25°C



**Figura 2:** Esquema do estudo cinético de degradação dos derivados 21A-D

A reação de degradação resultou na liberação das isatinas (GP) e INH, porém o pH não interferiu na sua velocidade. Contudo, a liberação das isatinas não foi avaliada, já que a atividade desses derivados parece estar relacionada com a velocidade de liberação da INH de seu GP [2]. As taxas de degradação dos derivados 21A e 21B foram 99,6% e 100%, respectivamente. Já para o 21C foi de apenas 20%. Considerando que a degradação de 1 mol do derivado forma 1 mol de INH, o 21A degradou  $18 \mu\text{g mL}^{-1}$  ( $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) da concentração inicial de  $50,00 \mu\text{g mL}^{-1}$  ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), equivalente ao rendimento de 90%. Porém, um pico nos cromatogramas foi observado, podendo corresponder a um produto proveniente de outra reação de degradação do derivado 21A, que não resultou na liberação de INH. Já o derivado 21B ( $C_0=50 \mu\text{g mL}^{-1}$ ;  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), após 96h, degradou  $19,6 \mu\text{g mL}^{-1}$  ( $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), o que corresponderia a aproximadamente  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ou

$20 \mu\text{g mL}^{-1}$  de INH liberada. No entanto, o derivado 21C degradou apenas  $3,6 \mu\text{g mL}^{-1}$  de INH (Figura 3). No estudo cinético, os derivados 21A e 21B seguiram o modelo de primeira ordem, ou seja, a velocidade da reação de degradação foi proporcional às concentrações iniciais. Já o derivado 21C seguiu, até 96h, o modelo de ordem zero, ou seja, a velocidade da reação não dependeu das concentrações iniciais estudadas e a degradação foi constante.



**Figura 3:** Formação de INH a partir dos derivados 21A, 21B e 21C ( $C_0 = 50,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) em pH 7,4.

### CONCLUSÕES:

A reação de degradação tem como produtos finais as isatinas (GP) e a INH, porém o motivo pelo qual isso acontece precisa ser elucidado e a liberação das isatinas não foi levada em consideração neste trabalho. O pH do meio não influenciou na velocidade da reação. Os derivados 21A e 21B apresentaram alta taxa de degradação, consequentemente, uma alta liberação *in situ* de INH, o que pode indicar alta atividade antimicrobacteriana desses derivados contra tuberculose. Contudo, a degradação do derivado 21C foi baixa, e o derivado 21B foi o que apresentou a maior taxa de velocidade e liberação de INH comparado aos outros derivados.

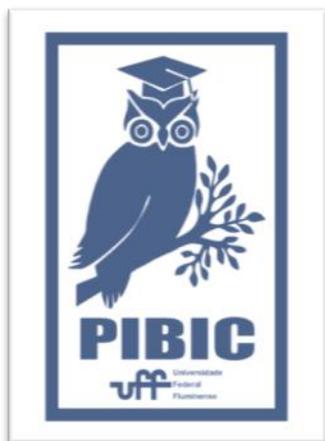
O derivado 21D não foi avaliado neste trabalho

### AGRADECIMENTOS:

PIBIC-CNPq-UFF, FAPERJ (projeto JCNE E-26/202.707/2018) e FIOCRUZ-Lab. Síntese Orgânica 1.

[1] CASTELO-BRANCO, F. et al, **Eur. J. of Med. Chem.**, v. 146, p. 529-540, 2018.

[2] VENTURA, C.; MARTINS, F., *J. of Med. Chem.* v. 51, p.612– 624, 2008.





**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**PERFIL PIGMENTAR DE ZOOXANTELAS DOS CORAIS *MUSSISMILIA BRAZILIENSIS* E *MONTASTREA CAVERNOSA* NO SISTEMA RECIFAL DE ABROLHOS, BA.**

**VANESSA M. M. DE LACERDA, LIA R. MAGALHÃES, PAULO SALOMON, SILVANA V. RODRIGUES.**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA / INSTITUTO DE QUÍMICA / UFF, LABORATÓRIO DE CROMATOGRAFIA (LACRO)**

### **INTRODUÇÃO:**

As zooxantelas são micro-organismos unicelulares autotróficos da classe dos Dinoflagelados, que vivem em simbiose com corais. O fenômeno de branqueamento se dá quando estes organismos, que são pigmentados, são expulsos do coral. Isso acontece em situações críticas de stress, por luz e temperatura e pode levar à morte do coral, pela perda do simbionte.

O conhecimento das espécies de zooxantelas presentes num determinado ambiente recifal é importante para a compreensão das respostas dos corais às variações nas condições ambientais. O perfil pigmentar e sua variação nas zooxantelas são um dos aspectos a serem estudados para auxiliar na compreensão da ecofisiologia dos corais. Neste trabalho foi determinado o perfil pigmentar em dois tipos de amostras: **a.** cepas de cultivo de zooxantelas (família Symbiodiniaceae), dos gêneros *Symbiodinium*, *Breviolum* e *Cladocopium* (Lajeunesse *et al.*, 2018) isoladas do coral *Mussismilia braziliensis*

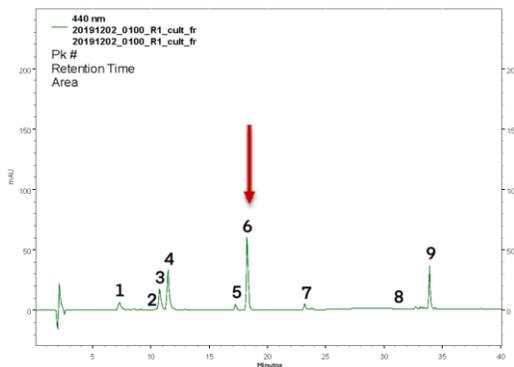
e **b.** clados de zooxantelas com identificação taxonômica ainda desconhecida, extraídas do tecido dos corais *M. braziliensis* e *Montastraea cavernosa*. Os organismos estudados são oriundos do sistema recifal de Abrolhos, BA. A extração dos pigmentos foi feita segundo Rogers & Marcovich (2007), a separação por CLAE/DAD, segundo Zapata *et al.* (2000) e a quantificação, por meio de curvas analíticas previamente obtidas com padrões. Para as amostras de cultivo, a caracterização genética foi feita pelo grupo da UFRJ.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

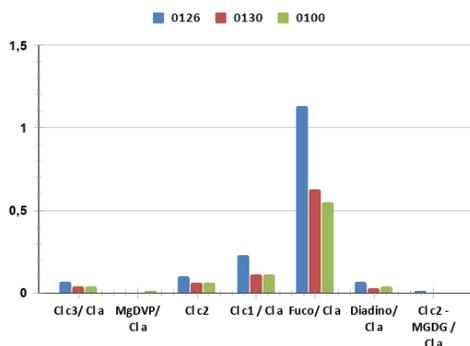
A análise cromatográfica das espécies cultivadas indicou a presença das clorofilas a (Cl a), c3 (Cl c3), c2 (Cl c2) e c1 (Cl c1), e dos carotenoides fucoxantina (Fuco), e diadinoxantina (Diadino) em todos os gêneros analisados. Outros pigmentos, como MgDVP (Mg-3,8-divinil-feoporfirina-a monometil éster), Cl c2-MGDG (Cl c2-monogalactosil diacilglicerídeo ester), e beta caroteno não ocorreram em todos os gêneros analisados. Não

foi detectada a presença de peridinina (Peri) – principal carotenoide de Symbiodiniaceae. O carotenoide majoritário foi Fuco, em todas as amostras (Figura 1). Há grupos pigmentares de dinoflagelados em que Peri é ausente e o carotenoide principal é a Fuco, como “Dino2”, que apresenta Cl a, Cl c1, Cl c2 e Fuco (Jeffrey & Wright, 2006). Segundo Schnepf & Elbrächter (1999), diversas espécies de dinoflagelados do gênero *Gymnodinium* têm Fuco ou derivados, ao invés de Peri como principal carotenoide.

A quantificação por CLAE permitiu a determinação das razões de massa pigmento/Cl a (Figura 2).



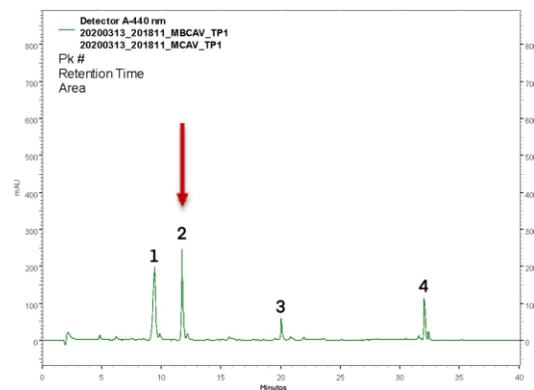
**Figura 1:** Cromatograma obtido por CLAE-DAD do cultivo fresco de zooxantelas, extraído em CH<sub>3</sub>OH + acetato de amônio. Amostra 0100 (*Symbiodinium*). Cl c3 (1), MgDVP (2), Cl c2(3), Cl c1 (4), (5) não identificado, Fuco (6), Diadino (7), Cl c2-MGDG (8), Cl a (9) e β-Car (10).



**Figura 2:** Razão massa pigmento/massa clorofila a. N=3. Cultivos 0126 (*Cladocopium*), 0100 (*Symbiodinium*) e 0130 (*Breviolum*).

Esses dados corroboram os resultados obtidos por nós previamente (não apresentados), com cultivos liofilizados, onde também se observou a presença de Fuco como carotenoide principal, indicando que tanto no material fresco como no preservado, o padrão pigmentar se mantém.

Nas amostras de tecido de ambos os corais os perfis pigmentares foram semelhantes e Peri foi o principal carotenoide encontrado. Cl c2 e Diadino também ocorreram em altas concentrações (Figura 3).

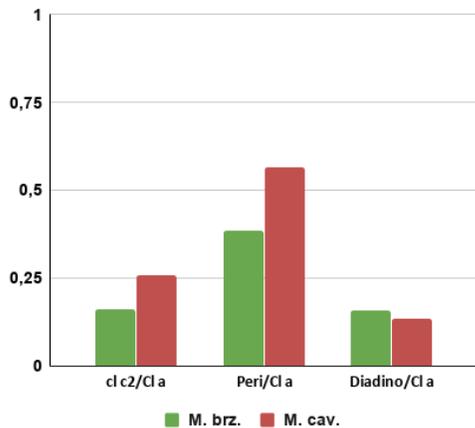


**Figura 3:** Cromatograma obtido por CLAE-DAD do tecido de *Montastraea cavernosa*. Cl c2 (1), Peri (2), Diadino (3), Cl a (4).

A determinação da abundância relativa dos pigmentos nas células foi feita pela razão de massas pigmento/Cl a (Figura 4). Estes dados são preliminares, pois o trabalho teve de ser interrompido, em razão da pandemia do COVID 19, ainda na fase de otimização da metodologia de extração. No entanto, a presença do pigmento Peri nas amostras extraídas de tecido é um resultado muito importante, pois revela

que as zooxantelas nestas amostras pertencem ao grupo pigmentar 1 dos Dinoflagelados.

A ausência da Peri, sendo substituída pela Fuco, dependendo das condições ambientais (amostras de cultivo vs. amostras de campo) nos sugere uma variação fenotípica ou mesmo genética que pode afetar a aptidão do coral. No entanto, a escassez de dados na literatura sobre o perfil pigmentar das espécies estudadas limita as interpretações e sinaliza a importância de pesquisas nessa área.



**Figura 4:** Razão de massas pigmento/Cl a. Em verde: *Mussismilia braziliensis*, Em vermelho: *Montastraea cavernosa*.

## CONCLUSÕES:

A análise cromatográfica de zooxantelas isoladas de *Mussismilia braziliensis* e cultivadas em laboratório detectou a presença de Cl a, Cl c3, Cl c2, e Cl c1 e teve como carotenoide principal a Fuco, nos três gêneros analisados. Não foi detectada a presença de Peri, principal carotenoide em Symbiodiniaceae. Em tecido coletado “in situ” de *M. braziliensis* e *Montastraea cavernosa* Peri foi o principal carotenoide detectado, revelando uma diferença

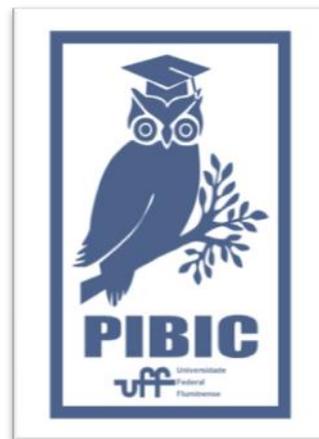
fundamental entre o perfil pigmentar das zooxantelas coletadas no ambiente e aquelas isoladas e cultivadas em laboratório, apesar de todas serem provenientes do mesmo ecossistema recifal de Abrolhos, BA. Variações qualitativas desse tipo, bem como suas implicações ecológicas ainda são desconhecidas.

## AGRADECIMENTOS:

À Ms. Michelle Amario e à Dra. Daniela B. Sudatti pelo auxílio na citometria e cromatografia, respectivamente, ao PIBIC /CNPq e à UFF.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- LaJeunesse, TC *et al.*; 2018; Curr. Bio. 28, 2570-2580.
- Jeffrey, SW & Wright, SW; 2006; In Algal Cultures, Analogues of Blooms and Applications, ed.: D. V. Subba Rao. Enfield, pp. 33–90.
- Rogers, JE & Marcovich, D; 2007. Exp. Mar. Bio. Ecol. 353:191–197.
- Schnepf, E & Elbrächter, M; 1999. Grana, 38:2-3, 81-97.
- Zapata, M *et al.*; 2000. Mar. Ecol. Progr. Ser. 195, 29-45.





**CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**PESQUISAS EM SISTEMAS DE APOIO À DECISÃO PARA**  
**ORIENTAÇÃO DE TRANSFUSÃO PLAQUETÁRIA**  
**VICTOR PROENÇA BATISTA DE CARVALHO**  
**HEMOCENTRO – HOSPITAL UNIVERSITÁRIO ANTONIO PEDRO**  
**(EBSERH/UFF)**

### **INTRODUÇÃO:**

O sangue e os diversos componentes e derivados do tecido sanguíneo humano têm se tornado um elemento imprescindível para a Saúde Pública (SOUZA; SANTORO, 2019, p. 196). Enquanto a Organização Mundial da Saúde tem como meta que cada país tenha cerca de 3% de sua população doadora (VERDÉLIO, 2017), 1,6% da população brasileira doa sangue (VENTURA, 2019). Isso mostra que o Brasil está longe de alcançar a meta de população doadora. Associado ao baixo quantitativo de doadores, a transfusão de sangue é utilizada em excesso, o que pode causar agravos aos pacientes, e o desenvolvimento de ferramentas que ajudem a tomada de decisão médica quanto à necessidade de transfusão tem se mostrado efetivo na redução das transfusões desnecessárias (KASSAKIAN et al., 2016).

A partir das informações dispostas anteriormente e também coletadas no Hemonúcleo do Hospital Universitário Antonio Pedro, concluiu-se que é importante se desenvolver recursos que ajudem na tomada de decisão da prescrição transfusional de plaquetas. Neste resumo, expõe-se o desenvolvimento de um aplicativo que orienta o

profissional responsável no processo decisório da indicação transfusional de plaquetas. A partir da análise das informações clínicas e de exames do paciente, o aplicativo chega a uma sugestão mais precisa sobre a questão transfusional plaquetária.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Baseado nas informações coletadas na pesquisa bibliográfica e no levantamento feito no Hemocentro do Hospital Universitário Antonio Pedro, foi possível desenvolver um sistema de apoio à decisão para ajudar o médico prescritor em relação à questão transfusional de plaquetas.

Foram elaborados diagramas de atividades, de casos de uso, de classes e descrição dos requisitos funcionais e não funcionais. A sequência de ações contidas no diagrama de atividades percorre a seguinte estrutura narrativa: o médico prescritor examina o paciente (exame de imagem, clínico e laboratorial), responde perguntas relacionadas ao estado clínico ou laboratorial do paciente e, após o aconselhamento, decide se vai efetuar a transfusão de sangue. Em relação ao diagrama de casos de uso, foram mapeados os seguintes casos: cadastrar usuário, efetuar login, alterar

dados cadastrais, consultar necessidade de transfusão e responder perguntas sobre a transfusão sanguínea. No diagrama de classes, cada médico prescritor pode responder ao teste desde que o mesmo esteja autenticado no sistema e um teste pode possuir pergunta e respostas, sendo essa pergunta capaz de ter variadas opções de respostas. Os principais requisitos funcionais descritos são o fornecimento de perguntas relacionadas à questão transfusional sanguínea e aconselhamento sobre a necessidade de transfusão e o principal requisito não funcional é

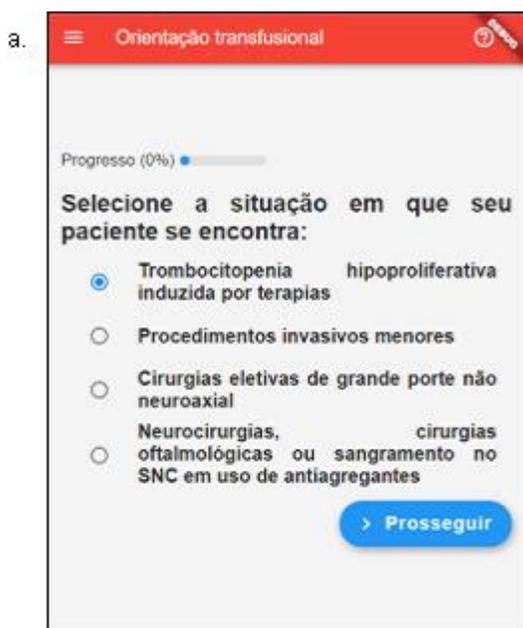
sobre a necessidade do aplicativo ser multiplataforma.

Elaborou-se um protótipo para o aplicativo, o qual foi validado por um médico hematologista. Baseado nele, o aplicativo foi desenvolvido, primeiramente, com funções de fornecimento de perguntas e orientação relacionada à questão transfusional plaquetária com links para as publicações a baseou. Depois, foram desenvolvidas as funções de autenticação, cadastro e edição de dados de usuário.

O teste de usabilidade foi baseado no questionário System Usability Scale (BROOKE, 1996). Decidiu-se por não se alterar significativamente o sistema devido ao ótimo resultado. A avaliação heurística feita detectou pontos que poderiam ser melhorados, como, por exemplo, o usuário não conseguir voltar facilmente à página principal do aplicativo. As telas finais do aplicativo estão expostas na Figura 1. A Figura 1a representa a tela principal e a Figura 1b representa a tela de aconselhamento de realização de transfusão.

**Figura 1** — Telas finais do aplicativo

Fonte: produção do próprio aluno (2020).



## CONCLUSÕES:

Devido ao programa de incentivo Patient Blood Management, que estimula o uso de protocolos restritivos de transfusão e a necessidade de transfundir apenas o quantitativo mínimo necessário de sangue, torna-se importante auxiliar o médico na tomada de decisão sobre a

transfusão. Neste resumo, expôs-se o desenvolvimento de um aplicativo que auxilia na tomada de decisão do médico prescritor, aconselhando sobre a necessidade de uma transfusão plaquetária. Espera-se, com o uso deste aplicativo, um aumento do uso racional de plaquetas, melhora do estoque de hemocomponentes e uma diminuição no número de reações adversas nos casos em que o sistema for usado.

### **AGRADECIMENTOS:**

O aluno agradece à UFF pela oportunidade de estudo e aprendizado, ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo fornecimento de bolsa de Iniciação Científica, ao professor Flávio Luiz Seixas pelas orientações durante o percurso da pesquisa e aos médicos que participaram da mesma.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:**

BROOKE, John. SUS: a 'quick and dirty' usability. In: BROOKE, John et al. **Usability evaluation in industry**. Londres: Taylor & Francis, 1996. cap. 21, p. 189-194.

KASSAKIAN, Steven Z. et al. Clinical decision support reduces overuse of red blood cell transfusions: interrupted time series analysis. **The American journal of medicine**, v. 129, n. 6, p. 636. e13-636. e20, 2016.

SOUZA, Mariluce Karla Bomfim de; SANTORO, Pablo. Desafios e estratégias para doação de sangue e autossuficiência sob perspectivas

regionais da Espanha e do Brasil. **Cadernos Saúde Coletiva**, v. 27, n. 2, p. 196, 2019.

VENTURA, Cristiane. Dezesesseis a cada mil brasileiros doam sangue. **Ministério da Saúde**, [S. l.], 14 jun. 2019. Disponível em: <https://www.saude.gov.br/noticias/agencia-saude/45520-dezesesseis-a-cada-mil-brasileiros-fazem-doacao-de-sangue>. Acesso em: 28 fev. 2020.

VERDÉLIO, Andreia. Doação de sangue: 1,8% da população brasileira doa sangue; meta da OMS é 3%. **Agência Brasil**, Brasília, 14 jun. 2017. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2017-06/doacao-de-sangue-18-da-populacao-brasileira-doa-sangue-meta-da-oms-e-3#:~:text=Doa%C3%A7%C3%A3o%20de%20sangue%3A%201%2C8,OMS%20%C3%A9%203%25%20%7C%20Ag%C3%Aancia%20Brasil>. Acesso em: 29 fev. 2020.



**CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE DUAL HIV/HSV DE DERIVADOS**  
**QUINOLÔNICOS ACILIDRAZONAS VIA MODELAGEM**  
**MOLECULAR**

**YURI INÁCIO M. SILVA, FERNANDA LANDIM LOPES E**  
**JULLIANE YONEDA**

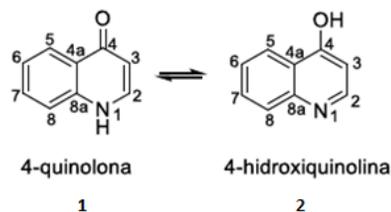
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA / ICEX / LABORATÓRIO DE MODELAGEM MOLECULAR**

### **INTRODUÇÃO:**

O Herpes Simples tipo 1 (HSV-1) é um vírus que se dissemina por vias nervosas e causa infecções principalmente na pele e mucosa orofacial. Os sintomas são pequenas e avermelhadas lesões na mucosa que podem ocasionar úlceras extremamente dolorosas. Alguns medicamentos antivirais são capazes de reduzir o tempo da doença e prevenir as erupções. Esses fármacos diminuem a taxa de replicação do vírus. No entanto, o vírus gera certa resistência ao medicamento, principalmente entre pacientes imunocomprometidos.<sup>1</sup>

O Vírus da Imunodeficiência Humana (HIV-1) ataca o sistema imunológico. O vírus altera o DNA das células, faz cópias de si mesmo e rompe os linfócitos em busca de outros para continuar a infecção. Isso leva à progressiva inoperância do sistema imunológico, favorecendo o desenvolvimento de doenças oportunistas, complicações neurológicas e neoplasias que são, em geral, responsáveis pelo alto índice de óbitos em portadores da doença. Os medicamentos antirretrovirais impedem a multiplicação do vírus e, se possível, restauram a imunidade.<sup>2,3</sup>

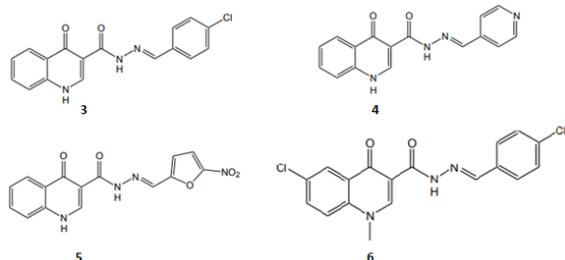
As quinolonas (Figura 1) são estruturas de interesse para o desenvolvimento de novos fármacos, pois estão presentes em várias moléculas bioativas. A relação entre a estrutura química e a atividade biológica de tais moléculas tem motivado a síntese de compostos com diferentes radicais ligados à sua estrutura básica.<sup>4</sup>



**Figura 1:** Estruturas tautoméricas da 4-quinolona.

**Fonte:** De Souza, 2018.

Santos sintetizou os derivados quinolônicos acilidrazonas **3**, **4** e **5** (Figura 2) que se mostraram ativos frente ao HIV-1.<sup>5</sup> Yoneda e colaboradores,<sup>6</sup> verificaram que o composto **3**, o mais potente frente ao HIV-1, também deve ser ativo frente ao HSV-1, e propuseram o composto **6** (Figura 2) como potencial candidato a inibidor dual HSV/HIV.



**Figura 2:** Derivados quinolônicos acilidrazonas **3**, **4** e **5** e composto **6**, proposto como inibidor dual HSV/HIV.

**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Neste trabalho foram realizados estudos de docking dos compostos **3-6** com a Transcriptase Reversa (RT) do HIV-1 a fim de verificar se os mesmos interagem com o domínio polimerase da RT do HIV-1 da mesma forma que o modelo proposto por Liu e colaboradores<sup>7</sup> para a DNA polimerase do HSV-1, o que possibilitaria justificar a atividade dual dos mesmos.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os estudos de docking foram realizados com os programas *AutoDock Vina* e *PatchDock* para os compostos da Figura 2 e a RT do HIV-1 (PDB ID: 3V6D, cadeia A). Para visualizar e gerar complexos enzima/inibidor foi utilizado o *Pymol* e, o *Discovery Studio Visualizer* foi utilizado para identificar e analisar as interações.

Para gerar o sítio ativo nos programas de docking foram selecionados seis resíduos do domínio polimerase da RT (Tabela 1) que são análogos à região III da DNA polimerase do HSV e o resíduo TYR 181, um dos principais contribuintes para a alta afinidade de ligação de novas famílias de inibidores não nucleosídeos da RT.<sup>8</sup>

**Tabela 1:** Resíduos correspondentes entre a RT do HIV-1 e a DNA polimerase do HSV-1

HIV RT	HSV pol
Tyr 271	Tyr 818
Ile 270	Val 817
Trp 266	Phe 820
Asn 265	Cys 814
Lys 259	Lys 811

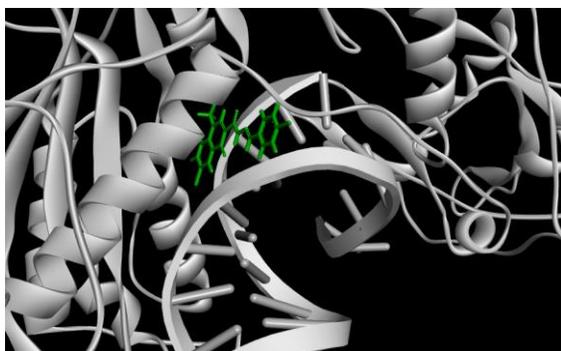
O docking realizado no *Autodock Vina* para os compostos **3** e **5** não apresentaram resultados com interações no domínio polimerase da RT do HIV-1 e o composto **6** apresentou interação apenas com o resíduo CYS 258. Apenas o composto **4** realizou interações com resíduos do domínio polimerase (Tabela 2).

**Tabela 2:** Interações do composto **4** com o domínio polimerase da RT obtidos no *Autodock Vina*.

Composto 4	Interações	Afinidade (kcal/mol)
1ª pose	CYS 258 T 714 P 815 P 816	-9,1
2ª pose	ILE 94 HIS 96 TRY 232 ASN 265 TRP 266 P 820	-9,0
5ª pose	LEU 100 LYS 102 LYS 104 VAL 106 TYR 188 LEU 234	-8,6

As interações dos compostos no programa *PatchDock* estão representados na Tabela 3.

A Figura 3 representa a melhor pose para o composto **6**.



**Figura 3:** Pose 1 do composto **6** com a enzima 3v6d obtida no programa *PatchDock* e visualizado no *Discovery Studio Visualizer*.

**Fonte:** Elaborada pelo autor.

**Tabela 3:** Interações dos compostos **3-6** com o domínio polimerase da RT obtidos no *PatchDock*.

	3	4	5	6
<b>1ª pose</b>	PRO 95 TRP 266 P 819	P 819	HIS 96 SER 268 T 710 T 711	ILE 94 HIS 96 TYR 232 TRP 266 GLN 269 T 709 T 710
<b>Score</b>	4456	4322	4686	5058
<b>2ª pose</b>	THR 240 PRO 243 ILE 244 VAL 245 TYR 271	LEU 92 HIS 96 TYR 232	T 712	PRO 95 TYR 181 TRP 266
<b>Score</b>	4430	4308	4384	4878
<b>3ª pose</b>	ILE 94 TYR 232 T 709	ASN 265 SER 268 T 710	GLY 93 GLN 269 T 709	LEU 92 TRP 266 T 711
<b>Score</b>	4338	4284	4254	4806
<b>4ª pose</b>	HIS 96 P 819	ILE 94	ILE 94	LEU 92 ILE 94 TYR 232 GLN 269 T 709 T 710
<b>Score</b>	4334	4192	4176	4744
<b>5ª pose</b>	GLN 269	ILE 94 T 709	THR 240 LEU 246 TYR 271	TRP 266 T 711
<b>Score</b>	4308	4156	4150	4694

## CONCLUSÕES:

A partir dos estudos de docking, foi possível avaliar as interações dos compostos **3-6** com a RT do HIV-1.

O composto **6** interagiu com o domínio DNA polimerase da RT e com o DNA de acordo com os resultados do programa *PatchDock*. Já os resultados obtidos no programa *Autodock Vina* mostraram que o composto **4** é que apresenta este tipo de interação. Estes resultados vão de encontro à hipótese de que a classe de compostos em estudo interage com o domínio polimerase da RT do HIV-1 da mesma forma que o modelo proposto por Liu e colaboradores<sup>7</sup> para a DNA polimerase do HSV-1, o que possibilitaria justificar a atividade dual dos mesmos.

No entanto, os resultados nos dois programas foram divergentes, e mais estudos de docking, utilizando outros programas seriam necessários para validação dos resultados.

## Referências Bibliográficas:

- [1] Morfin, F., Thouvenot, D. *J. Clin. Virol.*, **26**, **2003**, 29.
- [2] Guimarães, M.C. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Lavras, Lavras, **2014**.
- [3] De Souza, M.V.N., De Almeida, M.V. *Quím. Nova*, **26** (3), **2003**, 366.
- [4] Mella, S.M., et al. *Rev. Chil. Infectol.* **17** (1), **2000**, 53.
- [5] Santos, F.C.; Tese de doutorado - Universidade Federal Fluminense, **2009**.
- [6] Yoneda, J.D., et al. *J. Mol. Struct.*, **1074**, **2014**, 263.

[7] Liu, S., et al. *J. Biol. Chem.*, 281, **2006**,  
18193.

[8] Lindborg, B. *Antivir. Chem. Chemother.*, 3(4),  
**1992**, 223.

#### AGRADECIMENTOS:





**Ciências Exatas e da Terra**

**Verificação formal de modelos de Smart Contracts**

**Allan Patrick De Freitas Santana & Bruno Lopes**

**Instituto de Computação**

## **INTRODUÇÃO:**

Em sistemas críticos, falhas ou mau funcionamento podem acarretar em grandes perdas para empresas, como mortes ou prejuízos financeiros. Verificadores de modelos provêem um método automatizado de checar a corretude dos requisitos dos sistemas, de forma a evitar problemas não previstos. Esta é uma técnica conveniente para ser usada em sistemas que precisam ser confiáveis.

O nuXmv é um verificador de modelos simbólico para análises síncronas de modelos de estados finitos e infinitos. Um programa modelado no nuXmv pode ter seus requisitos avaliados formalmente de forma a se comprovar a corretude do sistema.

Lógica Dinâmica Proposicional (PDL) é um sistema formal feito para se raciocinar sobre programas. Esse sistema possui uma semântica simples, que possibilita a verificação de modelos em tempo aceitável na prática. Esse trabalho apresenta uma implementação de um subconjunto da linguagem de programação C para PDL, e posteriormente a um verificador de modelos. Essa abordagem é, então, aplicada a modelos de Blockchain, detalhada a seguir.

Blockchain é uma base de dados de transações, armazenadas em blocos encadeados e

distribuídos por todos os nós em uma rede peer-to-peer. Este sistema é utilizado para realizar um meio não-rastreável de realizar transferências eletronicamente.

Smart contracts são códigos de computador autoexecutáveis que denotam transações da Blockchain. Neste trabalho estes códigos são descritos através de um subconjunto da linguagem C.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Os resultados oriundos deste projeto foram um programa que gera dois tipos de modelos nuXmv: (i) os programas gerados a partir de códigos de um subconjunto de C e (ii) os programas gerados a partir de um modelo de Blockchain contendo ou transações com valores monetários e/ou com smart contracts.

Foi modificado um compilador da linguagem mini-C para gerar um programa PDL que em seguida será transformado em um modelo nuXmv. Modificou-se, ainda, um programa que gera modelos Blockchain para o nuXmv de forma que ele comporte transações com smart contracts. Os algoritmos de transformação tiveram a sua corretude provada.

A partir dos modelos gerados ao nuXmv, pode-se definir diversas verificações, conforme requerido, de forma automatizada para validar propriedades necessárias dos programas, como, por exemplo, se alguma invariante do sistema é preservada, e/ou se alguma transação na Blockchain que só deve ocorrer após determinado tempo é respeitada.

## **CONCLUSÕES:**

Este trabalho objetivou a construção de um compilador de código para o verificador de modelos nuXmv. Este compilador foi aplicado na geração de modelos de Blockchain com smart contracts, estendendo um trabalho anterior de forma a possibilitar a verificação do comportamento dessas Blockchains diante de diversos cenários em que podem ser aplicados.

Embora muitos avanços tenham sido realizados, ainda há, no entanto, o desejo de continuar aprimorando a eficiência do programa, expandir o subconjunto de C para aproximar cada vez mais a linguagem do C padrão.



**CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE POR**  
**DESPEJO DE MATERIAL DE DRAGAGEM DO PORTO DE**  
**SANTOS/SP**  
**GABRIEL DE SOUZA QUINTES E ESTEFAN MONTEIRO DA**  
**FONSECA**

**DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E GEOFÍSICA**

**INTRODUÇÃO:**

A dragagem é o processo de supressão de material do leito dos corpos de água, para o aprofundamento e alargamento de canais em rios, portos e baías, construção de diques ou fundações para pontes e outras estruturas. Devido à necessidade de navegação de grandes embarcações no Porto do Santos, periodicamente é necessário à realização de dragagens.

Resíduos e rejeitos de dragagem são compostos orgânicos halogenados, plásticos, mercúrio, cádmio, petróleo, óleos, substâncias radioativas e outras substâncias. Na dragagem, deve-se dar atenção também aos resíduos com quantidades consideráveis de arsênio, zinco, cobre, fluoretos e pesticidas (LONDON [DUMPING] CONVENTION, 1972).

Os metais, principalmente os pesados, por não se degradarem facilmente, permanecem durante anos no ambiente causando danos aos seres vivos. Os sedimentos são uns dos principais compartimentos que contêm esses xenobióticos devido a sua alta capacidade de sorção e acumulação associadas, aliado com a pouca solubilidades de alguns metais, possibilitando assim o uso dos mesmos como um bom

indicador de poluição ambiental (COTTA et al., 2006; JESUS et al., 2004). Ressalta-se que esses metais não necessariamente ficam presos no sedimento, podendo ser remobilizados como resultado de alterações químicas no ambiente aquático (LEITE, 2002) ou por ações antrópicas como a dragagem e limpeza do leito dos rios.

Por isso, simultaneamente às análises dos sedimentos é recomendável monitorar a composição da coluna d'água do local dragado, porque a amostragem é relativamente simples, e essa composição refletirá o impacto causado pela perturbação e remoção da coluna sedimentar e consequente liberação da água intersticial, contaminada ou não, dependendo do local.

O presente trabalho teve como objetivo a avaliação da qualidade dos sedimentos a serem descarregados na área de alijamento. Foram executadas campanhas de campo nas quais foram coletadas amostras de sedimento com draga Van Veen inox. As amostras foram acondicionadas em temperatura adequada para conservação e posterior avaliação dos metais pesados As, Cd, Cr, Cu, Ni, Fe, Pb, Mn além de nutrientes como N e P e Carbono Orgânico Total e Granulometria. Paralelamente foram

avaliadas as condições físico químicas da água através de sonda multiparamétrica. Foram avaliados: Temperatura, Potencial Hidrogeniônico (pH), Salinidade, Potencial Redox, etc.

Por fim foi utilizado o teste estatístico de Pearson de forma a entender a dinâmica de deposição do material depositado no canal de Santos.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

A água do canal central se apresentou extremamente estratificada, no que se refere aos valores de salinidade. Esta diferença se deve ao grande fluxo de água fluvial originada em rios como o Perequê ou Cubatão, que ao encontrar as águas de origem oceânica formam a cunha salina. O pH também apresentou forte influência das águas costeiras e sua capacidade característica de tamponamento. O potencial redox se apresentou na grande maioria das vezes negativo, sugerindo o caráter redutor das águas locais.

A textura dos sedimentos encontrados na área de estudos foi predominantemente grossa. Na análise da fração total dos sedimentos, pode-se observar uma relação da concentração dos contaminantes metálicos com a composição granulométrica. Os pontos em que houve predominância de sedimentos finos (silte e argila) foram os que apresentaram a maior carga de contaminantes, enquanto que os pontos em que há predominância de sedimentos grosseiros (areia), a concentração do elemento caiu. Isto indica que os contaminantes são mais abundantes na fração fina.

Por outro lado, os valores de contaminantes, tanto orgânicos como inorgânicos, encontrados se apresentaram abaixo dos limites preconizados pela legislação brasileira.

### **CONCLUSÕES:**

A análise estatística aplicada apresentou forte correlação entre os contaminantes encontrados e a granulometria fina e os teores de matéria orgânica, comprovando a grande afinidade entre estes elementos e as matrizes disponíveis no meio ambiente estudado. As concentrações de metais, por outro lado, não se mostraram expressivas, se mantendo abaixo dos limites preconizados pela legislação vigente.

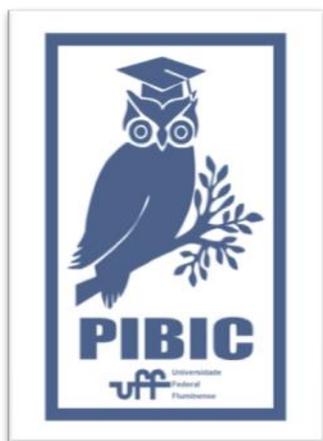
### **REFERÊNCIAS**

- (LONDON [DUMPING] CONVENTION, 1972)
- COTTA, J.A.P. et al. Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 1, 40-45, 2006
- JESUS, H,C de. et al. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória – ES. *Química Nova*, vol. 27, nº. 3, p. 378-386, 2004.
- LEITE, M.A. Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimento do reservatório de Salto Grande, Americana – SP. 2002. Tese (doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo.

### **AGRADECIMENTOS:**

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo suporte através da bolsa de Iniciação científica. Além disso, esta pesquisa foi financiada pela SNP (Secretaria Nacional de Portos). Os autores também agradecem ao Departamento de Geologia / LAGEMAR da UFF (Universidade Federal Fluminense) pela infraestrutura e suporte administrativo.

Imagem 1: Imagem PIBIC





## Ciências Exatas e da Terra

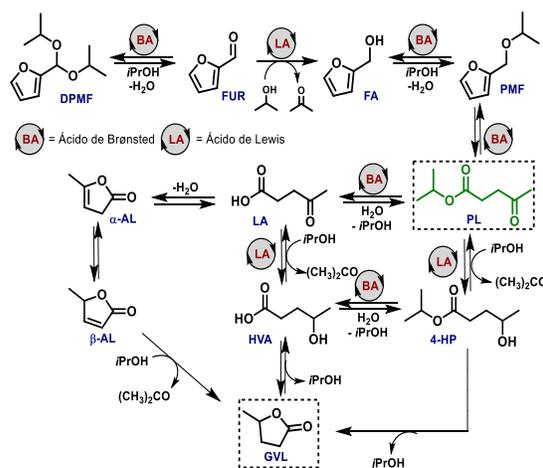
### Obtenção de zeólitas hierárquicas para valorização de compostos derivados da biomassa lignocelulósica via reações dominó Luiz Felipe Couto Pinhel (IC); Thiago Melo Lima (PQ)

#### Departamento de Química Inorgânica- Grupo de Catálise e Valorização da Biomassa

## INTRODUÇÃO

A matriz energética atual é considerada muito dependente do petróleo, visto que, além da sua alta demanda para a fabricação de combustíveis, também é matéria-prima voltada para produção de fármacos, polímeros, cosméticos, entre outros materiais.<sup>[1-10]</sup> Desse modo, é de suma importância desenvolver alternativas sustentáveis para minimizar o uso de combustíveis fósseis, sendo a biomassa lignocelulósica uma opção de matéria-prima, renovável e promissora, para obtenção de produtos similares aos ofertados pelo petróleo. A biomassa lignocelulósica é uma nova fonte de carbono renovável, oriunda de matrizes vegetais diversas, como bagaço da cana-de-açúcar, resíduos agrícolas, urbanos e industriais, sendo composta por celulose, hemicelulose e lignina. Neste contexto, moléculas plataforma como o furfural podem ser obtidas a partir da biomassa e que são passíveis de reações de valorização via catálise heterogênea para produção de biocombustíveis, solventes e blocos construtores para química fina, Esquema 1.<sup>[1-10]</sup> Assim, as zeólitas são uma opção viável para aplicação nessas reações, tendo em vista a presença de sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

Entretanto, as zeólitas tradicionalmente possuem poros de tamanho próximos aos diâmetros das moléculas oriundas da biomassa, tornando necessário a introdução de mesoporosidade para melhorar o acesso aos sítios ativos do material.



Esquema 1: Reação dominó para reações de valorização da biomassa. (FUR=furfural, FA=álcool furfúrico, DPMF=2-(diisopropóximetil)furano, PMF=2-(isopropóximetil)furano, α-AL=a-angelicalactona, β-AL=b-angelicalactona, PL=levulinato de isopropila, 4-HP= isopropil 4-hidróxipentanoato, HVA= ácido γ-hidróxivalérico, GVL= γ- valerolactona).<sup>[4,5]</sup>

Neste contexto, utilizou-se a zeólita beta (BEA) como catalisador para conversão do furfural ao

éster PL e a mesoporosidade foi introduzida pelo método pós síntese, por meio de tratamentos ácido ou básico.<sup>[4,5,11]</sup>

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A zeólita beta comercial (H-BEA) passou pelo método de pós-síntese, envolvendo as etapas de desaluminação em meio ácido (H-BEA-A), desilicalização em meio básico (H-BEA-B), para o desenvolvimento de mesoporos. Por meio da difração de raios X (Figura 1) é possível observar que os tratamentos realizados não causaram danos à estrutura cristalina do material, apresentando apenas uma ligeira redução de intensidade dos picos para o material BEA-B.

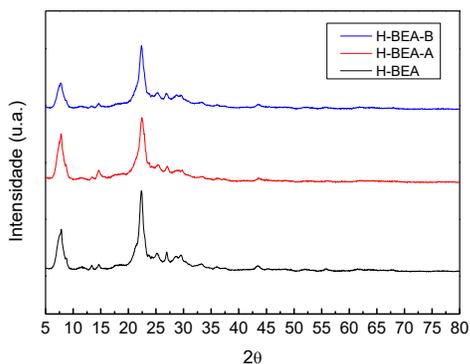


Figura 1: Difração de raios X das zeólitas BEA comercial e após tratamento em meio ácido ou básico.

A fisissorção de nitrogênio (Figura 2), comprovou a formação dos mesoporos em ambos os tratamentos realizados, com mesoporos na faixa de 5 a 10 nm. Além disso, observa-se para o material BEA-B a presença de mesoporos com tamanho médio de 25 nm, o que pode facilitar o processo de difusão das

moléculas oriundas da biomassa durante a reação de conversão do furfural.

A avaliação das propriedades ácidas usando dessorção de amônia revelou que o material H-BEA-B ( $0,154 \text{ mmolNH}_3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) apresentou acidez muito próxima à da zeólita sem tratamento ( $0,169 \text{ mmolNH}_3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), enquanto que o material H-BEA-A apresentou uma redução drástica da acidez total ( $0,80 \text{ mmolNH}_3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ ).

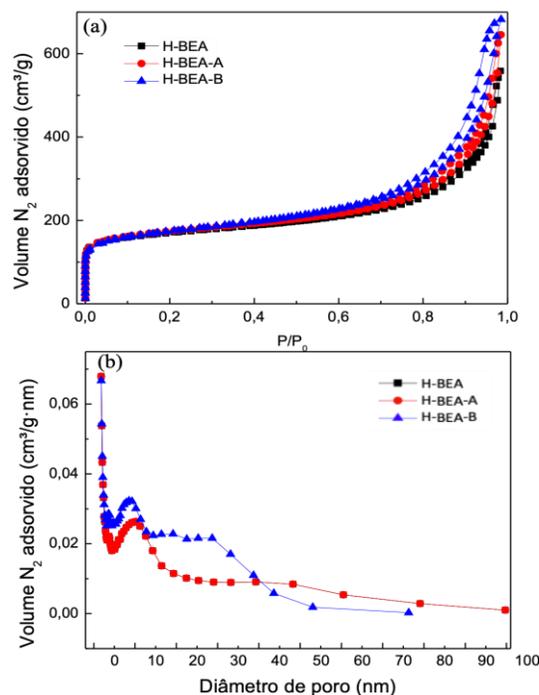


Figura 2. (a) Isothermas de fisissorção de nitrogênio e (b) distribuição de poros das zeólitas beta comercial e após os tratamentos em meio ácido ou básico.

Este resultado sugeriu que o tratamento básico não afetou significativamente a acidez total do material e foi eficiente na geração de mesoporos mais largos que o tratamento ácido. Ademais, na condição otimizada de 50 mg de catalisador, 750  $\mu\text{L}$  de isopropanol, 130  $^\circ\text{C}$  e 28  $\mu\text{L}$  de furfural (0,3 mmol), a zeólita BEA-B apresentou dados mais promissores de conversão de

furfural (96%) em comparação à zeólita BEA-A (62%). Além disso, a zeólita BEA-B apresentou uma seletividade excelente, segundo as análises realizadas pelo GC-MS, para o éster desejado PL (90%), comprovando que geração de mesoporos usando tratamento básico foi vantajosa para o aumento de seletividade.

## CONCLUSÕES

O tratamento seguindo a abordagem pós síntese supracitado demonstrou-se bastante eficiente, visto que possibilitou a formação de mesoporos. Além disso, a zeólita BEA-B demonstrou resultados de conversão e seletividade superiores aos das demais, mostrando-se uma metodologia promissora para aumento de seletividade em reações de valorização de compostos derivados da biomassa lignocelulósica.

## AGRADECIMENTOS

Ao Grupo de Catálise e Valorização da Biomassa, ao programa PIBIC-UFF, ao RECAT-UFF, à FAPERJ, ao CPQMAE-UFSCar, ao Instituto de Química (UFF), ao Departamento de Química Inorgânica (UFF) e ao Departamento de Engenharia Química (UFF).

## REFERÊNCIAS:

- [1] Green Chem., 2013, 15, 584.
- [2] ChemSusChem, 2012, 5, 1657.
- [3] Angew.Chem. Int. Ed., 2013, 52, 8022.
- [4] Green Chem., 2016, 18, 5586.
- [5] Green Chem., 2017, 19, 3856.
- [6] ChemCatChem, 2018, 10, 211.

- [7] Green Chem., 2010,12, 539.
- [8]. Green Chem., 2014, 16, 4816.
- [9] Polym. Chem., 2015, 6, 4497.
- [10] J Chem Technol Biotechnol., 2017, 92, 1125.
- [11] Micropor. Mesopor. Mat., 2018, 259, 33.
- [12] NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., Como Fazer Experimentos: Aplicações na Ciência e na Indústria. 4º Edição. Campinas, São Paulo. Bookman, 1 de janeiro de 2010.



**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**TÍTULO DO PROJETO: ENTENDENDO O TEOREMA CENTRAL DO LIMITE USANDO O R**

**AUTORES: MATEUS GARCIA SANT'ANNA (ALUNO DE IC), MARINA SEQUEIROS DIAS DE FREITAS (ORIENTADORA) E**

**ALAN PRATA DE PAULA (COORIENTADOR)**

**DEPARTAMENTO DE MATEMÁTICA – INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS- CÂMPUS ATERRADO**

## **INTRODUÇÃO:**

A Inferência Estatística é uma área da Estatística que tem por objetivo estudar a população através de informações obtidas de uma amostra. Uma das medidas de interesse mais conhecida e utilizada para resumir a informação contida em um conjunto de dados é a média amostral. A média amostral apresenta muitas propriedades de interesse. Ela é um estimador não viciado e consistente da média populacional.

Considere uma sequência  $X_1, X_2, \dots$ , de variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas com média  $\mu$  e variância  $\sigma^2$  finita. Considere a sequência de médias amostrais parciais, definidas por  $\bar{X}_n = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$ . A Lei dos Grandes Números trata da convergência da média amostral e afirma que, no caso de variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas, a média amostral tende a se concentrar em torno da média populacional. Já o Teorema Central do Limite (TCL) trata da

distribuição da média amostral. O teorema afirma que, sob certas hipóteses gerais, a distribuição da média amostral padronizada tende à Normal, ou seja, as médias parciais normalizadas convergem em distribuição para a distribuição normal padrão. Note que o modelo da variável aleatória não é especificado. Esse resultado é muito importante para inferência e fornece muitas aplicações. Para facilitar a visualização deste resultado e discutir os detalhes envolvidos bem como aplicações, será utilizado o software R. Este software é uma ferramenta muito útil para cálculos estatísticos e construção de gráficos. O objetivo desse estudo é utilizar o R para auxiliar no entendimento do TCL e contribuir para a discussão de questões colocadas pelo teorema além de permitir que sejam realizadas aplicações.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

O TCL afirma que dada uma sequência  $X_1, \dots, X_n$  de variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas com  $EX_i = \mu$  e  $0 <$

$\text{Var}X_i = \sigma^2 < \infty$ , tomando  $\bar{X}_n = (1/n) \sum_{i=1}^n X_i$  temos que

$$\frac{\bar{X} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}} \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{\text{em distribuição}} Z \quad \text{onde } Z \sim N(0,1).$$

Com o objetivo de investigar o efeito do tamanho da amostra sobre a distribuição de  $\bar{X}_n$ , usando o R, tomamos diversos modelos de variáveis aleatórias e vários tamanhos de amostra para verificar que quanto maior o tamanho da amostra, melhor é a aproximação.

Como aplicação definimos a proporção amostral como a fração dos indivíduos com uma dada característica em uma amostra de tamanho  $n$  e notamos que a proporção pode ser descrita como uma média de variáveis aleatórias independentes de Bernoulli. Vimos que a soma de Bernoullis tem distribuição exata dada por uma Binomial e, caso o valor de  $n$  seja muito grande é conveniente utilizar a aproximação Normal, o que é justificado pelo TCL.

Por fim, estudamos intervalos de confiança (IC) para média populacional  $\mu$ , com variância conhecida  $\sigma^2$ . Aplicando oTCL, temos:

$$Z = \frac{\bar{X} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}} \sim N(0, 1)$$

Fixando um valor  $\gamma$  tal que  $0 < \gamma < 1$ , podemos encontrar um valor  $z_{\gamma/2}$  tal que

$$P(|Z| < z_{\gamma/2}) = P(-z_{\gamma/2} < Z < z_{\gamma/2}) = \gamma.$$

O valor  $z_{\gamma/2}$  pode ser obtido da tabela Normal padrão. Temos o seguinte intervalo:

$$-z_{\gamma/2} < \frac{\bar{X} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}} < z_{\gamma/2}$$

Assim, o IC para  $\mu$ , com coeficiente de confiança  $\gamma$ , é dado por:

$$IC(\mu, \gamma) = \left[ \bar{X} - z_{\gamma/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}; \bar{X} + z_{\gamma/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right]$$

Utilizamos o R para interpretar o intervalo de confiança.

Vimos que o uso do TCL permite obter intervalos de confiança para  $\mu$  quando a distribuição das variáveis aleatórias que constituem a amostra não segue um modelo Normal. Além disso, caso a variância seja desconhecida basta considerar um tamanho de amostra suficientemente grande e a aproximação de  $\sigma^2$  por  $S^2$ , assim, aplicando o TCL (e o teorema de Slutsky), podemos considerar  $\bar{X}$  como tendo aproximação Normal.

## CONCLUSÕES:

Em muitas aplicações práticas o interesse reside na média amostral e o TCL nos permite utilizar a distribuição Normal para estudar a média amostral probabilisticamente.

Com o auxílio do software R, foram realizadas simulações onde foram utilizados diversos modelos de variáveis aleatórias e pode-se verificar o teorema, além de perceber o efeito do tamanho da amostra sobre a distribuição da média amostral. Conclui-se que, mesmo utilizando distribuições assimétricas, discretas ou contínuas, conforme o tamanho da amostra aumenta, a distribuição da média amostral se aproxima para a forma de um modelo Normal. A velocidade da convergência depende da distribuição inicial, sendo mais rápida em distribuições simétricas.

Como aplicação do teorema foi estudado a distribuição da proporção amostral e visto que a soma de  $n$  variáveis aleatórias de Bernoulli com parâmetro  $p$  tem distribuição exata dada por uma Binomial com parâmetros  $n$  e  $p$ , caso  $n$

seja muito grande torna-se conveniente utilizar a aproximação Normal.

A aplicação do TCL permite a obtenção de intervalos de confiança para média populacional, quando a distribuição das variáveis aleatórias que constituem a amostra, não segue um modelo Normal.

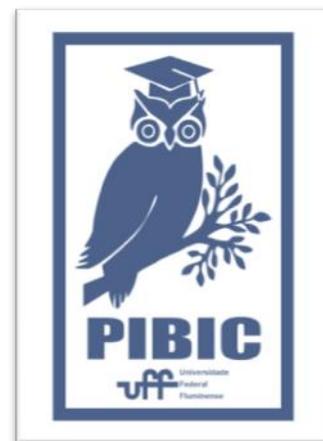
De modo geral, o TCL justifica o uso da distribuição normal em muitas situações práticas.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

CASELLA, G.; BERGER, R. L. **Statistical Inference**. 2nd Editon. Thomson Learning, , 2002.

JAMES, B. R. **Probabilidade: um curso em nível intermediário**. 3 ed. Rio de Janeiro: IMPA, 2004. (Coleção Projeto Euclides)

MAGALHÃES, M. N.; LIMA, A.C.P. **Noções de Probabilidade e Estatística**. 7 ed., São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.





**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**TÍTULO DO PROJETO: APRENDIZADO PAC**

**AUTORES: LUCAS FRANÇA FERREIRA IGNACIO (ALUNO DE IC), MARINA SEQUEIROS DIAS DE FREITAS (ORIENTADORA), ALAN PRATA (ORIENTADOR)**

**DEPARTAMENTO DE MATEMÁTICA – INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS- CAMPUS ATERRADO**

### **INTRODUÇÃO:**

O presente trabalho tem como objetivo fazer uma exposição da teoria de Aprendizagem Provavelmente Aproximadamente Correta (PAC).

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

O problema de aprendizado supervisionado é apresentado da seguinte forma: temos um conjunto de pontos  $\mathcal{X}$ , um conjunto alvo  $\mathcal{Y}$ , e uma amostra de treino  $S = ((x_1, y_1) \dots (x_m, y_m)) \in \mathcal{X} \times \mathcal{Y}$ , gerados através de uma distribuição de probabilidade  $D$  desconhecida.

Assumimos que existe uma função  $f$  que correlaciona corretamente todos os pares  $(x, y) \in \mathcal{X} \times \mathcal{Y}$ .

O algoritmo deve retornar uma função (hipótese)  $h: \mathcal{X} \rightarrow \mathcal{Y}$ , capaz de associar corretamente pares  $(x, y)$  que estejam fora de  $S$ .

Assim, baseado nos dados de treino, o algoritmo deve obter uma boa estimação para  $f$ .

Uma das principais preocupações da teoria de aprendizado é estudar sob quais condições o algoritmo terá bom desempenho.

**Def:** dado um conjunto  $\mathcal{H}$  e algum domínio  $\mathcal{Z}$ , definimos uma função de perda por  $l: \mathcal{H} \times \mathcal{Z} \rightarrow \mathbb{R}^+$ .

O risco empírico, erro sobre uma amostra  $S$ , é definido como

$$L_S(h) := \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m l(h, Z_i).$$

e o risco, ou erro de generalização

$$L_D(h) := \mathbb{E}_{Z \sim D} [l(h, Z)]$$

Como não temos acesso à distribuição de probabilidade, não temos como calcular o risco diretamente. A maneira mais natural de garantir um bom desempenho de um algoritmo de aprendizado é selecionar hipóteses que possuem pouco erro na amostra de treino disponível.

**Def:** (Minimização do Risco Empírico com viés indutivo)

dada uma classe de hipóteses  $\mathcal{H} = \{h : \mathcal{X} \rightarrow \mathcal{Y}\}$  e uma amostra de treino  $S$ ,  $ERM_{\mathcal{H}}(S)$  retorna uma hipótese  $h_S \in \mathcal{H}$  que minimiza  $L_S$ , i.e

$$ERM_{\mathcal{H}}(S) \in \underset{h \in \mathcal{H}}{\operatorname{argmin}} L_S(h) .$$

## APRENDIZADO PAC:

Queremos entender sob quais circunstâncias podemos garantir um desempenho satisfatório.

**Def:** (Hipótese de consistência)

$$\exists h^* \in \mathcal{H} \text{ tal que } L_{(D,f)}(h^*) = 0$$

Neste paradigma, exigimos que a função alvo  $f$  faça parte da classe de hipóteses  $\mathcal{H}$ .

Porém, como garantir um baixo erro de generalização?

Considere uma classe de hipóteses  $\mathcal{H}$  finita.

Primeiramente, definimos a acurácia desejada do algoritmo,  $\epsilon$ .

Queremos obter uma cota superior,  $\delta$ , para

$$\mathbb{P}_{S \sim D} [L_S(h) = 0 \text{ e } L_{(D,f)}(h) > \epsilon] .$$

Sejam  $h_1, \dots, h_k \in \mathcal{H}$  tal que  $L_{(D,f)}(h_i) > \epsilon \forall i \in [k]$ , onde  $[k] = \{1, \dots, k\}$ . Para cada uma destas  $k$  hipóteses

$$\mathbb{P}_{X \sim D} [h(X) = f(X)] \leq 1 - L_{(D,f)}(h) \leq 1 - \epsilon \leq e^{-\epsilon}$$

e como as amostras são obtidas independente e identicamente distribuídas (iid), para

$S$ ,

$$\mathbb{P}_{S \sim D} [\forall i \in [m], h(X_i) = f(X_i)] \leq \prod_{i=1}^m \mathbb{P}_{X \sim D} [h(X) = f(X)] \leq e^{-\epsilon m} .$$

A probabilidade disto ocorrer em pelo menos uma das  $k$  hipóteses é

$$\mathbb{P}_{S \sim D} [L_S(h_1) = 0 \vee \dots \vee L_S(h_k)] \leq \sum_{i=1}^k \mathbb{P}_{S \sim D} [L_S(h_i) = 0] \leq k e^{-\epsilon m} \leq |\mathcal{H}| e^{-\epsilon m}$$

ou seja

$$|\mathcal{H}| e^{-\epsilon m} \leq \delta .$$

Portanto, para  $m \geq \frac{1}{\epsilon} \log(|\mathcal{H}|/\delta)$  dados de treino, o aprendizado está garantido com confiança  $\delta$  e precisão  $\epsilon$ . Isto motiva a seguinte definição:

**Def:** uma classe de hipóteses  $\mathcal{H}$  é dita PAC aprendível se  $\exists m_{\mathcal{H}} : (0,1)^2 \rightarrow \mathbb{N}$  e um algoritmo de aprendizado com a seguinte propriedade: para cada  $\epsilon, \delta \in (0,1)$ , para cada distribuição  $D$  sobre  $\mathcal{X}$  e para cada função alvo

$f : \mathcal{X} \rightarrow \{0,1\}$ , se a hipótese de consistência é válida para  $\mathcal{H}$ ,  $D$  e  $f$  então ao rodar o algoritmo em  $m \geq m_{\mathcal{H}}(\epsilon, \delta)$  exemplos iid gerados por  $D$  e "rotulados por"  $f$ , o algoritmo retorna a hipótese  $h$  tal que, com probabilidade  $1 - \delta$  sobre a escolha de exemplos  $L_{(D,f)}(h) \leq \epsilon$ .

## APRENDIZADO PAC AGNÓSTICO:

A hipótese de consistência é muito forte de modo que gostaríamos de não depender dela.

Ao invés de considerarmos uma função alvo  $f$ , passamos a assumir que  $D$  é uma distribuição conjunta sobre  $Z = X \times Y$ .

**Def:** uma classe de hipóteses  $\mathcal{H}$  é dita PAC agnóstica aprendível se  $\exists m_{\mathcal{H}}(0,1)^2 \rightarrow \mathbb{N}$  e um algoritmo de aprendizado com a seguinte propriedade: para cada  $\epsilon, \delta \in (0,1)$  e para cada distribuição  $D$  sobre  $X \times Y$ , quando o algoritmo é executado em  $m \geq m_{\mathcal{H}}(\epsilon, \delta)$  exemplos iid gerados por  $D$ , o algoritmo retorna uma hipótese  $h$  tal que, com probabilidade  $1-\delta$  sobre a escolha de exemplos,

$$L_D(h) \leq \min_{h' \in \mathcal{H}} L_D(h') + \epsilon.$$

**Def:** um conjunto de treino  $S$  é dito  $\epsilon$ -representativo em relação ao domínio  $Z$ , a classe de hipóteses  $\mathcal{H}$ , a função de perda  $l$  e a distribuição  $D$  se

$$\forall h \in \mathcal{H}, |L_S(h) - L_D(h)| \leq \epsilon$$

**Def:** dizemos que uma classe de hipóteses  $\mathcal{H}$  possui a propriedade de convergência uniforme em relação a um domínio  $Z$  se existe uma função  $m_{\mathcal{H}}^{UC}: (0,1)^2 \rightarrow \mathbb{N}$  tal que para cada  $\epsilon, \delta \in (0,1)$  e para cada distribuição de probabilidade  $D$  sobre  $Z$ , se  $S$  é uma amostra de  $m \geq m_{\mathcal{H}}^{UC}(\epsilon, \delta)$  exemplos obtidos iid de acordo com  $D$  então, com probabilidade de pelo menos  $1-\delta$ ,  $S$  é  $\epsilon$ -representativo.

Assuma que  $S$  é  $\epsilon/2$ -representativo em relação ao domínio, a classe de hipóteses  $\mathcal{H}$  e a função de distribuição  $D$ .

Então, qualquer  $h_S \in \operatorname{argmin}_{h \in \mathcal{H}} L_S(h)$  satisfaz

$$\forall h \in \mathcal{H}, L_D(h_S) \leq L_S(h_S) + \frac{\epsilon}{2} \leq L_S(h) + \frac{\epsilon}{2} \leq L_D(h) + \frac{\epsilon}{2} + \frac{\epsilon}{2} = L_D(h) + \epsilon.$$

Logo, se a classe  $\mathcal{H}$  possui a propriedade de convergência uniforme com função  $m_{\mathcal{H}}^{UC}$ , então a classe é PAC agnóstica aprendível com complexidade de amostra  $m_{\mathcal{H}}(\epsilon, \delta) \leq m_{\mathcal{H}}^{UC}(\epsilon/2, \delta)$ .

Novamente, como podemos garantir o aprendizado?

Queremos obter uma cota superior,  $\delta$ , para

$$\mathbb{P}_{S \sim D} [\exists h \in \mathcal{H} \text{ com } |L_S(h) - L_D(h)| > \epsilon].$$

Seja  $\mathcal{H}$  uma classe de hipóteses finita, aplicando a desigualdade de Hoeffding e a cota da união, temos

$$\sum_{h \in \mathcal{H}} 2e^{-2m\epsilon^2} = 2|\mathcal{H}|e^{-2m\epsilon^2} \leq \delta.$$

Assim, se tivermos

$$m \geq \frac{\log(\frac{2|\mathcal{H}|}{\delta})}{2\epsilon^2}$$

exemplos de treino, o aprendizado PAC Agnóstico é garantido com confiança  $\delta$  e precisão  $\epsilon$ .

## DIMENSÃO VC:

Até agora, os resultados necessitaram que a classe de hipóteses fosse finita.

**Def:** seja  $\mathcal{H}$  uma classe de funções de  $X$  para  $\{0,1\}$  e  $C = \{c_1, \dots, c_m\} \subset X$ . A restrição de  $\mathcal{H}$  para  $C$  é o conjunto das funções de  $C$  para  $\{0,1\}$  que podem ser derivadas de  $\mathcal{H}$ , i.e

$$\mathcal{H}_C = \{(h(c_1), \dots, h(c_m)) : h \in \mathcal{H}\}$$

representamos cada função de  $C$  para  $\{0,1\}$  como um vetor em  $\{0,1\}^{|C|}$ .

**Def:** uma classe de hipóteses  $\mathcal{H}$  fragmenta um conjunto finito  $C \subset \mathcal{X}$  se a restrição de  $\mathcal{H}$  para  $C$  é o conjunto de todas as funções de  $C$  para  $\{0,1\}$ , i.e  $|\mathcal{H}_C| = 2^{|C|}$ .

**Def:** A dimensão VC de uma classe de hipóteses  $\mathcal{H}$ ,  $VCdim(\mathcal{H})$ , é o tamanho máximo de um conjunto  $C \subset \mathcal{X}$  que pode ser fragmentado por  $\mathcal{H}$ .

Se  $\mathcal{H}$  pode fragmentar conjuntos de tamanho arbitrariamente grande, dizemos que  $\mathcal{H}$  possui dimensão VC infinita.

**Teorema:** (Teorema Fundamental do Aprendizado PAC)

Seja  $\mathcal{H}$  uma classe de funções de um domínio  $\mathcal{X}$  para  $\{0,1\}$  e considere a função de perda  $l_{0,1}$ . Então, são equivalentes:

1.  $\mathcal{H}$  possui a propriedade de convergência uniforme.
2. qualquer hipótese ERM é um algoritmo PAC agnóstico bem sucedido para  $\mathcal{H}$ .
3.  $\mathcal{H}$  é PAC agnóstico aprendível.
4.  $\mathcal{H}$  é PAC aprendível.
5. qualquer hipótese ERM é um algoritmo PAC bem sucedido para  $\mathcal{H}$ .
6.  $\mathcal{H}$  tem dimensão VC finita.

## CONCLUSÕES:

No aprendizado PAC, lidamos com um parâmetro de confiança da amostra ( $\delta$ ) e um parâmetro de precisão do algoritmo ( $\epsilon$ ).

Para uma classe de hipóteses finita, se a hipótese de consistência é satisfeita:

- utilizamos o paradigma PAC;
- caso contrário, utilizamos o paradigma PAC agnóstico.

Se a classe de hipóteses é infinita, utilizamos a dimensão VC para caracterizá-la.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

SHALEV-SHWARTZ, S.; BEN-DAVID, S. **Understanding Machine Learning**. New York: Cambridge University Press, 2014.

ABU-MOSTAFA, Y. S.; MAGDON-ISMAIL, M.; LIN, H.T. **Learning From Data**. AMLBook, 2012.

MITCHELL, T. M. **Machine Learning**. McGraw-Hill, 1997.





## CIÊNCIAS EXATAS

### ANÁLISE DE ESTABILIDADE E DINÂMICA DOS MODELOS EPIDEMIOLÓGICOS SIR E SIRS

MATHIAS SILVA CARVALHO DE OLIVEIRA<sup>1</sup> E BEGOÑA ALARCÓN COTILLAS<sup>2</sup>

1 ALUNO DE GRADUAÇÃO, ENGENHARIA ELÉTRICA EE/UFF.

2 DOCENTE, INSTITUTO DE MATEMÁTICA E ESTATÍSTICA IME/UFF.

#### INTRODUÇÃO:

Após meses encarando uma pandemia noticiada em vários dos meios de comunicação, o receio por uma segunda onda sobrevoa a todos. O que se vê apoiando às notícias são curvas de número de casos de infectados locais e regionais. Através destes gráficos, são discutidas medidas de controle ao comportamento das curvas. Mas afinal, qual a origem dos comportamentos expostos e qual a interpretação matemática para os parâmetros desse evento?

Para explicar diversos fenômenos naturais a matemática utiliza modelos que permitem fazer previsões e projeções. Para o caso do surto de Covid19, doença provocada pelo vírus SARS-Cov2, e outras doenças contagiosas o modelo mais básico é o chamado modelo SIR. Trata-se de uma modelagem epidemiológica que divide seus dados em compartimentos. O SIR trabalha com uma população que é dividida entre os indivíduos que estão suscetíveis à doença, os infecciosos e os recuperados que não podem mais se infectar. Para cada compartimento

existe uma equação que explica como é o decréscimo ou crescimento de sua população. Por essa razão, para este sistema considera-se três equações diferenciais não lineares.

A partir do modelo SIR podem ser criados outros sistemas ainda mais complexos com maior número de compartimentos ou dinâmica diferente entre os compartimentos. Um exemplo é o modelo SIRS, onde os recuperados podem ser reinfetados, gerando outras classes de curvas como resultado.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Para construção dos sistemas, compartimenta-se a população em três grupos de indivíduos: Suscetíveis (S), Infecciosos (I) e Recuperados (R). Assume-se que a população total é constante:

$$S + I + R = \tau.$$

A taxa de transmissão da doença é proporcional ao número de encontro entre os Suscetíveis e Infecciosos. Isto é traduzido matematicamente por:

$$S' = -\beta SI$$

Assume-se também que a taxa de indivíduos infectados que se recuperam (que se curam ou morrem) é proporcional ao número dos infecciosos. Desta forma, o modelo SIR é:

$$\begin{aligned} S' &= -\beta SI \\ I' &= \beta SI - \nu I \\ R' &= \nu I \end{aligned}$$

Onde beta e upsilon são parâmetros positivos.

Como estipulado, tem-se  $(S+I+R)'=0$ , logo  $S+R+I$  é constante. Portanto, determinando  $S(t)$  e  $I(t)$  é fácil encontrar  $R(t)$ :  $R = \tau - S - I$ . Em razão disto e por  $R$  não ser variável do sistema, pode-se ser considerado como dois-dimensional:

$$\begin{aligned} S' &= -\beta SI \\ I' &= \beta SI - \nu I \end{aligned}$$

O modelo SIRS é ligeiramente mais complicado, possuindo dinâmica entre compartimentos um pouco diferente. Neste modelo, os indivíduos Recuperados podem perder sua imunidade e retornar ao compartimento dos Suscetíveis e se reinfecar. Isto se dá em proporção à população de Recuperados:

$$\begin{aligned} S' &= -\beta SI + \mu R \\ I' &= \beta SI - \nu I \\ R' &= \nu I - \mu R \end{aligned}$$

Assumindo que a população se mantenha constante, da mesma forma apresentada para o modelo SIR, o modelo SIRS pode assumir a forma:

$$\begin{aligned} S' &= -\beta SI + \mu(\tau - S - I) = P(S, I) \\ I' &= \beta SI - \nu I = Q(S, I) \end{aligned}$$

Com o sistema em mãos pode-se pôr em prática sua análise. Inicia-se com o cálculo dos pontos

de equilíbrio,  $P_1 = (\tau, 0)$  e  $P_2 = \left( \frac{\nu}{\beta}, \frac{\mu(\tau - \frac{\nu}{\beta})}{\nu + \mu} \right)$ .

Para que o ponto  $P_2$  faça sentido em relação ao sistema, onde apenas os pontos do primeiro quadrante do plano cartesiano são levados em

consideração, é necessário que  $\tau > \frac{\nu}{\beta}$ , tornando upsilon e beta parâmetros de bifurcação. Linearizando os pontos de equilíbrio pelo método de Lyapunov, a matriz Jacobiana do ponto  $P_1$  é:

$$\begin{pmatrix} -\mu & -\beta\tau - \mu \\ 0 & \beta\tau - \nu \end{pmatrix}$$

Seus autovalores valem  $-\mu$  e  $\beta\tau - \nu$ . Pela restrição dos parâmetros de bifurcação, os autovalores desta matriz são, respectivamente, negativo e positivo. Logo o ponto  $P_1$  é uma sela e sua variedade estável é o eixo horizontal. Já para o ponto  $P_2$ , calculando o Traço e a Determinante de sua linearização, encontra-se Traço menor que zero e Determinante maior que zero. Com esta informação sabe-se que  $P_2$  é um ponto de equilíbrio assintoticamente estável. Seu diagrama de fase numa região pode ser visto na Figura 1 a seguir:

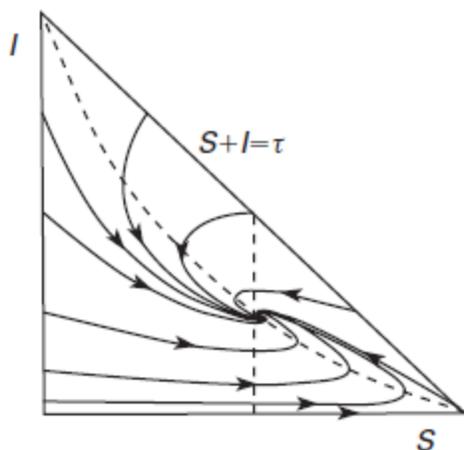


Figura 1: Diagrama de fase do sistema na região invariante.

### CONCLUSÕES:

O sistema SIRS é caracterizado por ter dois pontos de equilíbrio que são uma sela e um foco estável que gira no sentido anti-horário. Uma das variedades instáveis da sela é atraída ao foco e suas variedades estáveis são o eixo horizontal. O sistema não possui ciclos limites. Em torno da sela a órbita cruzaria com os eixos horizontais, infringindo a unicidade das soluções. Em torno do foco existe uma região positivamente invariante e pelo Teorema de Poincaré-Bendixson é possível determinar a inexistência destas órbitas fechadas. Assim, tomando condições iniciais no primeiro quadrante, as soluções espiralam ao foco e tomando condições iniciais no eixo horizontal as soluções se aproximam da sela.

### REFERÊNCIAS:

R.L. Devaney, M.W. Hirsch and S. Smale, *Differential Equations, Dynamical Systems and An Introduction to Chaos*. Elsevier, 2o Ed. (2004).

F. Dumortier, J. Llibre and J.C. Artés, *Qualitative Theory of Planar Differential Systems*. Springer, (2006).

L.H.A. Monteiro. *Sistemas Dinâmicos*. Livraria da Física, 4a Ed. (2019).

### AGRADECIMENTOS:

Agradeço à minha família por ter me dado boas condições para estudar. Agradeço à Fernanda P. Rodrigues (UERJ) que dispôs de muita paciência e intercâmbio de conhecimento. E finalmente agradeço à minha orientadora por acreditar no meu potencial e me tratar como um bom colega de trabalho.



**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**TÍTULO DO PROJETO: ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL SOBRE CATALISADORES BASEADOS EM PLATINA E ESTANHO**

**AUTORES: REBECCA P. R. DOS ANJOS (IC), AILA O. DOS SANTOS (PG), RODOLFO M. ANTONIASSI (PQ), ODIVALDO C. ALVES (PQ), JÚLIO CÉSAR M. SILVA (PQ)**

**DEPARTAMENTO/UNIDADE/LABORATÓRIO: DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA/ UNIDADE NITERÓI, CAMPUS VALONGUINHO / LABORATÓRIO LAMUFF, INSTITUTO DE QUÍMICA.**

### **INTRODUÇÃO:**

De acordo com projeções, a demanda por energia elétrica terá um aumento significativo nas próximas décadas, até 2040. As células a combustível (CaCs) são dispositivos que geram energia de modo eficiente e renovável. As CaCs funcionam convertendo energia química em energia elétrica. O metanol é um combustível viável de ser utilizado, pois apresenta alta densidade energética líquida, é líquido a temperatura ambiente e pode ser utilizado diretamente na célula <sup>[1]</sup>. De acordo com a literatura, a reação de eletro-oxidação do metanol (ROM) em meio básico é favorecida em comparação do meio ácido <sup>[1]</sup>. A platina é um catalisador que pode ser utilizado para favorecer a ROM. Nesse trabalho, foram estudados o efeito da adição de estanho e de orientação preferencial (100) em nanopartículas de platina (PtNPs) utilizadas como catalisadores para ROM em meio alcalino.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Os materiais foram sintetizados utilizando o método de redução por álcool e KBr foi utilizado como agente direcionador de forma a fim de obter as nanopartículas cúbicas com orientação de Pt(100) preferencial <sup>[2]</sup>. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão por varredura no modo campo escuro anular em alto ângulo (HAADF-STEM) mostraram as forma majoritariamente cúbica das nanopartículas sintetizadas na presença de KBr, além de Sn disperso no carbono utilizado como suporte e interagindo com as faces de Pt, o que foi confirmado por mapeamento de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). O tamanho das nanopartículas foram de 4,4 nm, 9,0 nm, 3,7 nm e 9,4 nm para os materiais Pt/C, Pt/C (100), PtSnO<sub>2</sub>/C and PtSnO<sub>2</sub> (100), respectivamente. A análise de difração de raios-x (DRX) mostrou picos que foram atribuídos à platina cúbica de face centrada e ao SnO<sub>2</sub> cassiterita. A atividade catalítica das PtNPs frente a ROM foi investigada através de experimentos de voltametria cíclica (CV) e cronoamperometria

(CA), utilizando uma célula de três eletrodos, com eletrodo de trabalho de carbono vítreo, contraeletrodo de platina e eletrodo de referência de Hg/HgO. No experimento de CV, a densidade de corrente máxima frente a ROM foi obtida para Pt/C (100), que foi cerca de 2,4, 2,1 e 1,1 vezes maior que Pt/C, PtSnO<sub>2</sub>/C e PtSnO<sub>2</sub>/C (100), respectivamente. A mesma tendência foi observada nos experimentos de CA. A melhora na atividade catalítica do Pt/C (100) em comparação ao material policristalino (Pt/C) pode estar relacionada a cobertura de espécies OH<sub>ads</sub>, pois o mesmo adsorve preferencialmente nas facetas de Pt(100) [3]. Também há uma melhora na atividade catalítica do material PtSnO<sub>2</sub>/C em comparação a Pt/C, provavelmente pelo OH<sub>ads</sub> provido pela presença de SnO<sub>2</sub>. Entretanto, o efeito da orientação preferencial Pt(100) na presença de SnO<sub>2</sub> (PtSnO<sub>2</sub> (100)) resultou num decréscimo na atividade catalítica frente a ROM. Esse efeito pode ter ocorrido porque a presença de estanho nas facetas (100) poderia dificultar o acesso do metanol por adsorver nessa face e também por conta do excesso de OH<sub>ads</sub> na superfície de platina promovido pelo mesmo, o que poderia dificultar a adsorção de metanol na superfície catalítica.

## CONCLUSÕES:

Nesse trabalho, a influência da morfologia e composição de catalisadores a base de platina foram estudados. Nanopartículas cúbicas foram sintetizadas utilizando KBr como direcionador de forma, confirmado por HAADF-STEM e EDS. DRX mostrou picos referentes a estrutura cúbica de face centrada para a platina e ao SnO<sub>2</sub>

cassiterita. Nos experimentos de CV com metanol, a maior densidade de corrente obtida foi na ordem Pt/C (100) > PtSO<sub>2</sub>/C (100) > PtSnO<sub>2</sub>/C > Pt/C. Nas análises de CA, a mesma tendência foi observada.

## BIBLIOGRAFIA:

- [1] Antolini, E., Gonzalez, E.R.: Alkaline direct alcohol fuel cells. *Journal of Power Sources* 195, p. 3431-3450, 2010
- [2] Barbosa, J. R.; Leon, M. N.; Fernandes, C. M.; Antoniassi, R. M.; Alves, O. C.; Ponzio, E. A.; Silva, J. C. M. *Applied Catalysis B: Environmental*, 264, p. 118458, 2020.
- [3] Ueno, T.; Tanaka, H.; Sugawara, S.; Shihohara, K.; Ohma, A.; Hoshi, N.; Nakamura, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 800, p. 162-166, 2017

## AGRADECIMENTOS:

CNPQ (Proc. 422614/2018-1), FAPERJ (Proc. E-26/211371/2019), FAPESP (Proc. 2017/15469-5 and 2015/26308-7) CAPES, LNNano-CNPEN e CBPF pelo uso do aparelho de STEM e de DRX.



## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### ELETRO-OXIDAÇÃO DE UREIA SOBRE CATALISADORES BASEADOS EM NÍQUEL E ÓXIDO DE CÉRIO

NÁSSARA B. M. TANABE (IC), JOSEANE R. BARBOSA (PG), NOEMI R. CHECCA (PQ), THENNER S. RODRIGUES (PQ), FELIPE A. SILVA (PG), ODIVALDO C. ALVES (PQ), JÚLIO

CÉSAR M. SILVA (PQ)

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA/ INSTITUTO DE QUÍMICA/ LABORATÓRIO DE MATERIAIS DA UFF (LAMUFF)

#### INTRODUÇÃO:

A água doce é um recurso escasso e seu consumo vem aumentando gradativamente conforme o crescimento populacional. Diariamente são produzidas grandes quantidades de efluentes contendo contaminantes orgânicos, dentre eles destaca-se a ureia. Esse composto é produzido em larga escala em indústrias como aditivo para ração animal e fertilizante agrícola. Além disso, a ureia está presente na urina humana, de forma que corresponde 2 a 2,5 % em peso. Adicionalmente, um ser humano é capaz de produzir em média cerca de 33 g de ureia por dia [1]. Diversos problemas ambientais e danos à saúde humana podem ser originados a partir do descarte inadequado dessas águas residuais, uma vez que a ureia pode decompor-se naturalmente em amônia e ser emitida para atmosfera, sendo então oxidada a nitratos, nitritos e óxidos nítricos. Logo, é necessário o uso de tecnologias de baixo custo para o tratamento desses efluentes. A oxidação eletroquímica seria uma alternativa interessante, pois possui baixo custo, fácil controle e ainda é

capaz de gerar hidrogênio ao mesmo tempo que limpa a água residual. O  $H_2$  pode ser utilizado em células a combustível na produção de energia elétrica de alta eficiência e com baixa emissão de poluentes. Existem alguns catalisadores para o processo de eletro-oxidação da ureia, dentre eles, destaca-se o níquel que é um metal de baixo custo, possui boa atividade catalítica e pode gerar hidrogênio. Diversos fatores são capazes de influenciar a atividade catalítica de um metal, dentre eles tem-se a morfologia, adição de um segundo metal e adição de suportes. A céria ( $CeO_2$ ) possui grande importância, pois sua estrutura cristalina de fluorita e a presença do par  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ , permitem a mobilidade e o armazenamento de oxigênio dentro dos cristais [2]. Além disso, a céria também é capaz de adsorver íons  $OH^-$  que podem ser usados como fontes de oxigênio. Esse trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de nanopartículas de níquel suportadas em carbono Vulcan e em uma mistura de carbono Vulcan 80% e 20% de  $CeO_2$  com diferentes morfologias (esférica de origem comercial e nanofios) para aplicação na reação de eletro-

oxidação da ureia. Para a síntese das nanopartículas de níquel, seguiu-se o método do boro-hidreto de sódio, já para os nanofios de céria foi utilizado o método hidrotermal. Os nanomateriais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de raios-x em energia dispersiva (EDX).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A partir dos padrões de DRX, foi possível a identificação das estruturas cristalinas, onde foram observados os picos de  $\text{Ni(OH)}_2$ , do  $\text{Ni}^0$ , do carbono Vulcan e da céria. As imagens de MET permitiram a confirmação da morfologia dos materiais, a determinação do diâmetro dos nanofios de  $\text{CeO}_2$  e do tamanho das nanopartículas e revelaram a distribuição das mesmas no material. Através do mapeamento por EDX, observou-se como os elementos estão interagindo e como estão dispersos sobre os materiais. Através dos voltamogramas cíclicos, observou-se em todos os materiais a presença de um pico referente a oxidação do  $\text{Ni}^{2+}$  pra  $\text{Ni}^{3+}$  na varredura direta e um pico referente a redução do  $\text{Ni}^{3+}$  para  $\text{Ni}^{2+}$  na varredura reversa. Melhores resultados foram obtidos para os materiais contendo  $\text{CeO}_2$ , fato que está relacionado a capacidade da céria em aumentar a disponibilidade de OH, o que contribui para a formação da fase ativa,  $\text{NiOOH}$ , para o processo de eletro-oxidação da ureia [3]. Além disso, a céria também pode promover a oxidação do intermediário da reação, CO, que diminui a eficiência do processo. É reportado na literatura que nanofios de  $\text{CeO}_2$  possuem

orientação preferencial {100} e {110}, de forma que esses planos possuem maior atividade catalítica frente a oxidação de CO [4]. Os experimentos de cronoamperometria permitiram observar que o material  $\text{Ni/C-CeO}_2$  nanofio de fato apresenta maior estabilidade, comprovando o desempenho superior do material no estudo em questão.

## CONCLUSÕES:

Os eletrocatalisadores de  $\text{Ni/C}$ ,  $\text{Ni/C-CeO}_2$  comercial e nanofio foram sintetizadas com sucesso. A partir dos experimentos de VC, observou-se que ao adicionar céria nanofio a densidade de corrente foi 20% superior em relação a adição de céria comercial e 54% em relação ao catalisador suportado em carbono. Já através dos experimentos de CA, a densidade de corrente para a adição de céria nanofio foi 28% maior que a adição de céria comercial e 120% maior do que o catalisador suportado em carbono. Melhores resultados foram obtidos para os eletrocatalisadores de níquel na presença de céria, fato que provavelmente está relacionado a capacidade da céria em inibir a desativação da fase  $\text{NiOOH}$  pela ação do CO. A partir da sua capacidade de armazenamento de oxigênio, a céria favorece a oxidação do CO a  $\text{CO}_2$ , preservando assim a fase ativa para a eletro-oxidação da ureia. Os resultados foram ainda mais satisfatórios para os nanofios de  $\text{CeO}_2$ , provavelmente devido aos planos {110} e {100} preferencialmente expostos nos nanofios de  $\text{CeO}_2$ , os quais são mais efetivos no processo de oxidação do CO.

### **AGRADECIMENTOS:**

CBPF, LNNano-CNPEM, CAPES, , CNPQ (Processo n. 422614/2018-1), FAPERJ (processo n. E-26/211.371/2019, E-26/200153/2020).

### **BIBLIOGRAFIA:**

- [1] YAN, W.; WANG, D.; BOTTE, G. G. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 127, 221-226. 2012
- [2] ABD EL-LATEEF, H. M.; ALMULHIM, N. F.; MOHAMED, I. M. A. *Journal of Molecular Liquids*.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111737>
- [3] TANA et al. *Catalysis Today*, vol 148, 179-183. 2009.
- [4] PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. *Materials Letters*, vol 196, 61-63. 2017



**CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**UM COMPILADOR DE LINGUAGEM DE ALTO NÍVEL PARA  
CONECTORES REO PARAMETRIZADOS**

**FELIPE VIEIRA FREIRE DA SILVA, BRUNO LOPES**

**INSTITUTO DE COMPUTAÇÃO**

### **INTRODUÇÃO:**

Com o desenvolvimento crescente de computadores mais modernos e descentralizados e também de técnicas sofisticadas de desenvolvimento de *software*, ocorre atualmente um momento de grande difusão de sistemas de distribuição de dados em larga escala. O crescimento desses sistemas trás a tona uma maior preocupação comum em diferentes paradigmas computacionais, como Desenvolvimento baseado em componentes, Orientado a Serviços e Mensagens e os diferentes desafios envolvidos nesses, tanto para a implementação, quanto certificação.

Sistemas críticos estão se tornando cada vez mais comuns, e com isso, a necessidade de formalizar métodos para sua validação. Esses sistemas são aqueles em que falhas podem trazer consequências relevantes, como perda de vidas, alta perda financeira ou destruição significativa, ou seja, eles precisam ser confiáveis. Exemplos podem ser encontrados em varias áreas como biomédica, nuclear e aviônica.

Reo é um formalismo gráfico baseado em canais, conectores e coordenação, já sendo utilizado anteriormente para a modelagem e verificação de sistemas compostos de diversos nós autônomos. Sua representação é feita como um grafo de arestas rotuladas, possibilitando o uso de lógicas modais para formalizar as propriedades de um sistema Reo.

Em projetos PIBIC anteriores, optou-se por utilizar Constraint Automata como forma de se fornecer semântica formal a Reo, tendo em vista que se trata de um formalismo adequado básico para denotar conectores Reo e o comportamento de seus canais. Seu uso pode ser relacionado a lógicas temporais e também consegue simular a composição de conectores Reo através de uma operação de produto. Além disso, foi desenvolvido um compilador de Reo para representar o Constraint Automata em nuXmv.

Entretanto, dois conectores Reo, denominados Transform e Filter, que são parametrizados por uma função arbitrária e uma condição lógica do usuário respectivamente, necessitam que esta função e condição lógica sejam codificados em linguagem do nuXmv. Isto é, para utilizar estes conectores, o usuário necessitaria de conhecimento prévio desta linguagem.

Este projeto propôs a criação e implementação de uma linguagem de programação restrita de alto nível e de um algoritmo correto para traduzir esta linguagem para código nuXmv. Essa implementação será futuramente acoplada ao compilador já existente.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Ao se verificar uma propriedade, existem três possíveis resultados: a propriedade é dada como válida; a propriedade é dada como falsa; ou não foi possível verificar a propriedade, seja por falha na modelagem, ou porque o modelo explodiu, ou seja, se tornou muito grande para ser avaliado. Além disso, uma propriedade pode ser do tipo universal (ela vale para todos os estados do sistema), então em caso de falha o verificador apresentará um contra-exemplo; ou do tipo existencial (em algum estado do sistema ela vale), nesse caso o avaliador apresentará um exemplo no caso em que ela se dá como verdadeira.

A fim de montar uma linguagem de alto nível que permita o usuário escrever funções e condições lógicas, é necessário estabelecer a gramática e construir um compilador que transformará código escrito nesta linguagem de alto nível na linguagem do nuXmv, ou seja, que converterá as funções e condições lógicas do usuário em funções e condições lógicas que são identificadas pelo nuXmv. A linguagem foi implementada em um módulo a ser futuramente acoplado ao compilador geral.

## **CONCLUSÕES:**

O processo de validação formal, importante quando tratamos de sistemas críticos, é tipicamente árduo e complexo. Este projeto objetivou incrementar o compilador desenvolvido no projeto PIBIC 2018-2019 com a capacidade de se formular funções e condições lógicas sem que o usuário precise ter um conhecimento maior sobre o verificador de modelos. O objetivo maior é facilitar, agilizar e tornar mais acessível a tarefa de validar formalmente propriedades a cerca de um sistema.

Através desse compilador, o usuário que precisar utilizar um conector Reo Filter ou Transform poderá especificar um programa em Linguagem de Alto Nível, definida neste projeto, que será convertido automaticamente para o verificador de modelos. Trabalhos futuros

incluem acoplar o módulo desenvolvido ao compilador

**Agradecimentos:**

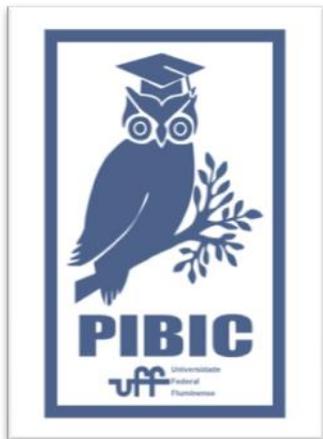


Figure 1: Logo PIBIC



**CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**SIMULADOR PROGRAMÁVEL DE COMPUTAÇÃO QUÂNTICA**  
**ALUNA: GABRIELA PINHEIRO COSTA**  
**ORIENTADOR: LUIS ANTONIO KOWADA**  
**IC – INSTITUTO DE COMPUTAÇÃO**

## **INTRODUÇÃO:**

A Computação Quântica é um modelo de Computação que utiliza princípios de Mecânica Quântica para obter algoritmos mais eficientes do que nos modelos convencionais para alguns problemas computacionais[1].

Um problema em que isto acontece é a busca de um elemento numa lista. Considerando uma lista com  $N$  elementos, saber a posição de um determinado elemento na computação clássica necessita da ordem de  $N$  operações, visto que no pior caso, todos os elementos precisam ser conferidos [2]. No modelo quântico, a quantidade de operações é da ordem de  $\sqrt{N}$  operações. Outro problema que a Computação Quântica resolve de forma mais eficiente do que a computação clássica é a fatoração de inteiros [3].

Por ser uma tecnologia recente, o desenvolvimento físico de computadores quânticos ainda está em um estado inicial.

Utilizando a plataforma online IBM Q Experience, a IBM começou a disponibilizar computadores quânticos para uso público, mas eles são consideravelmente limitados. Para efeitos de testes, ela permite fazer simulações um pouco menos restritas e com resultados

mais precisos em seus próprios servidores. Outra opção é utilizar a biblioteca open-source Qiskit[5], também da IBM, para realizar simulações em computadores pessoais utilizando a linguagem Python[4].

Mesmo sendo menos limitadas, simulações de programas quânticos em computadores convencionais possuem custo exponencial em termos de quantidade de operações e, conseqüentemente, de tempo. Portanto ainda só é possível simular circuitos pequenos.

Os programas dos Computadores Quânticos da IBM são descritos através da linguagem chamada Open QASM[5], o IBM Q Experience e a biblioteca Qiskit também utilizam essa linguagem. Isto significa que os resultados das simulações seriam semelhantes aos dos computadores quânticos da IBM se estes não fossem tão limitados.

A Open QASM, é muito simples, similar a um "assembly quântico". O que resulta uma ineficiência para representar alguns tipos de circuito, principalmente onde ocorrem muitas repetições. Abrindo margem para diversos tipos de otimizações e melhorias para auxiliar o programador.

Neste projeto buscamos desenvolver um simulador, que além de obter todas as

funcionalidades do Open QASM, possui diversas ferramentas para auxiliar e acelerar o processo de programação de computadores quânticos.

## METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO:

Cada operação (exceto uma medição) de um computador quântico pode ser descrita por uma matriz unitária. E o estado do sistema pode ser descrito por uma permutação de  $2^n$  números complexos, onde  $n$  é a quantidade de bits envolvida.

Desenvolvido em Python, nosso simulador lê o código a partir de um arquivo de texto, o interpreta e gera o resultado no console.

Ele possui diversas ferramentas para auxiliar o programador e encurtar o tamanho do código, uma delas sendo a possibilidade de se usar um operador personalizado no programa, podendo ser utilizada com a inserção da matriz ou da permutação correspondente. Ela se torna muito eficaz para a aglutinação de operadores, resumindo o processamento de diversas etapas em somente uma. A principal vantagem do operador personalizado está na possibilidade de se inserir qualquer permutação sem ter a obrigação de se conhecer a sequência de operadores referente a ela, conseguindo facilitar a implementação da maioria das funções clássicas. Ela pode ser vista no exemplo a seguir, onde implementamos o problema da fatoração de inteiros utilizando um operador genérico para representar toda a parte clássica.

```
1 #inicialização do programa
2 Program 6 1024
3
4 #superposição de estados.
5 for i = 2 to 6 {
6   | h(i)
7 }
8
9 #permutação que representa toda a parte clássica.
10 perm( [4, 1, 2, 3, 28, 0, 8, 12, 16, 9, 10, 11, 52,
11       13, 14, 15, 5, 20, 24, 32, 29, 21, 22, 23, 17, 25,
12       26, 27, 53, 36, 40, 44, 6, 33, 34, 35, 30, 37, 38,
13       39, 18, 41, 42, 43, 54, 45, 46, 47, 7, 49, 50, 51,
14       31, 48, 56, 60, 19, 57, 58, 59, 55, 61, 62, 63])
11
12 #QFT: Quantum Fourier Transform.
13
14 h(5)
15 cfs(4,1)
16
17 h(4)
18 swap(4)
19
20 cfs(3,2)
21 swap(4)
22 cfs(3,1)
23
24 h(3)
25 swap(4)
26
27 swap(3)
28 cfs(2,3)
29 swap(3)
30 swap(4)
31 swap(3)
32
33 cfs(2,2)
34 swap(3)
35 cfs(2,1)
36
37 medir([2,3,4,5])
```

**Figura 1:** Implementação do algoritmo de Shor para a fatoração do número 15.

Uma ferramenta muito poderosa que implementamos é a possibilidade de ter como saída a matriz referente ao operador que representa aquele circuito. Uma opção que só é vantajosa em casos específicos, sendo alguns desses a possibilidade de agilizar o processamento de um circuito que precise ser testado diversas vezes e, ao ser combinada com a função de operador personalizado, a

possibilidade de gerar a aglutinação de operadores previamente mencionada.

Também implementamos alguns elementos presentes na maioria das linguagem de programação, a criação e uso de variáveis e laços de repetição. Sendo esses, de grande ajuda tanto para a edição de valores quanto a redução da quantidade de linhas de código usadas.

Usando estas funcionalidades, implementamos vários circuitos como por exemplo, o algoritmo de fatoração de Shor, mostrado na Figura 1.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Na Figura 2, temos uma comparação da quantidade de linhas de código necessárias para representar o algoritmo de busca em lista previamente mencionado.

<pre> 1 Program 5 1000 2 3 #Oráculo 4 h(0,2) 5 x(4) 6 h(3,2) 7 8 ccx(0,1,2) 9 ccx(2,3,4) 10 ccx(0,1,2) 11 12 #Inversão sobre a média 13 h(0,2) 14 h(3) 15 x(0,2) 16 x(3) 17 ccx(0,1,2) 18 x(0,2) 19 ccx(2,3,4) 20 x(0,2) 21 x(3) 22 ccx(0,1,2) 23 x(0,2) 24 h(0,2) 25 h(3) 27 medir([3,1,0]) </pre>	<pre> 1 OPENQASM 2.0; 2 include "qelib1.inc"; 3 4 qreg q[5]; 5 creg c[3]; 6 7 //Oráculo 8 x q[4]; 9 h q[0]; 10 h q[1]; 11 h q[3]; 12 h q[4]; 13 14 ccx q[0],q[1],q[2]; 15 ccx q[2],q[3],q[4]; 16 ccx q[0],q[1],q[2]; 17 18 //Inversão sobre a médi 19 h q[0]; 20 h q[1]; 21 h q[3]; 22 x q[0]; 23 x q[1]; 24 x q[3]; 25 ccx q[0],q[1],q[2]; 26 x q[0]; 27 x q[1]; 28 ccx q[2],q[3],q[4]; 29 x q[0]; 30 x q[1]; 31 x q[3]; 32 ccx q[0],q[1],q[2]; 33 h q[3]; 34 x q[0]; 35 x q[1]; 36 h q[0]; 37 h q[1]; 38 39 measure q[0] -&gt; c[0]; 40 measure q[1] -&gt; c[1]; 41 measure q[3] -&gt; c[2]; </pre>	<pre> 1 from qiskit import QuantumCircuit 2 from qiskit import QuantumRegister 3 from qiskit import ClassicalRegister 4 from qiskit import BasicAer, execute 5 from qiskit.tools.visualization import * 6 7 def circuit_g(): 8     q = QuantumRegister(5, "qubit") 9     c = ClassicalRegister(3, "bit") 10    cir = QuantumCircuit(q, c) 11 12    #Oráculo 13    cir.h(q[0]) 14    cir.h(q[1]) 15    cir.h(q[3]) 16    cir.h(q[4]) 17 18    cir.ccx(q[0], q[1], q[2]) 19    cir.ccx(q[2], q[3], q[4]) 20    cir.ccx(q[0], q[1], q[2]) 21 22    #Inversão sobre a média 23    cir.h(q[0]) 24    cir.h(q[1]) 25    cir.h(q[3]) 26    cir.x(q[0]) 27    cir.x(q[1]) 28    cir.ccx(q[2], q[3], q[4]) 29    cir.x(q[0]) 30    cir.x(q[1]) 31    cir.ccx(q[0], q[1], q[2]) 32 33    cir.measure(q[0], c[0]) 34    cir.measure(q[1], c[1]) 35    cir.measure(q[3], c[2]) 36    return cir 37 38 def run(cir, backend = "qasm_simulator"): 39    qasm = cir.qasm() 40    be = BasicAer.get_backend(backend) 41    job = execute(cir, be, shots=1024) </pre>
---	---	--

Além de oferecer ferramentas que possibilitam uma significativa redução na quantidade de linhas de código, o que deixa o

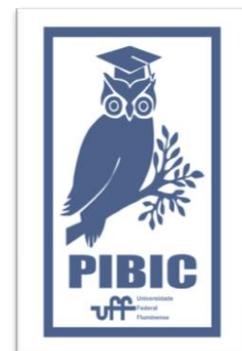
processo de desenvolvimento muito mais rápido e confortável para o programador.

## AGRADECIMENTOS:

Ao CNPq e à UFF pela bolsa PIBIC.

## REFERÊNCIAS:

- [1] NIELSEN, M. A., & CHUANG, I. (2002). Quantum computation and quantum information.
- [2] GROVER, L. (1996). A fast quantum mechanical algorithm for database search. In Proc. of the Twenty-Eighth Annual ACM Symposium on the Theory of Computing, 1996.
- [3] SHOR, P. W. (1999). Polynomial-time algorithms for prime factorization and discrete logarithms on a quantum computer. SIAM review, 41(2), 303-332.
- [4] Site [www.python.org/doc/](http://www.python.org/doc/), consultado em julho de 2020.
- [5] CROSS, A. W., BISHOP, L. S., SMOLIN, J. A., & Gambetta, J. M. (2017). Open quantum assembly language. arXiv preprint arXiv:1707.03429.
- [6] MCKAY, D. C., ALEXANDER, T., BELLO, L., BIERCUK, M. J., BISHOP, L., CHEN, J., ... & GOMEZ, J. (2018). Qiskit backend specifications for OpenQASM and OpenPulse experiments. arXiv preprint arXiv:1809.03452.





**CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**ÓTICA NÃO-LINEAR COM VÓRTICES**  
**FRACIONÁRIOS**  
**ANDRÉ L. S. S. JUNIOR, ANTONIO ZELAQUETT**  
**KHOURY**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA / INSTITUTO DE**  
**FÍSICA / LABORATÓRIO DE ÓPTICA QUÂNTICA**

### **INTRODUÇÃO:**

A óptica paraxial designa a parte da óptica física que descreve a propagação da luz com pequenos ângulos de espalhamento. Diz-se que uma onda é paraxial se as retas normais à frente de onda constituem raios paraxiais, ou seja, raios que formam pequenos ângulos em relação à direção de propagação. São elementos fundamentais da teoria ondulatória em regime paraxial: a equação de onda paraxial e suas soluções na forma dos modos Hermite-Gaussianos, em coordenadas cartesianas, ou Laguerre-Gaussianos, em coordenadas cilíndricas. Nesse contexto a polarização e o momento angular da luz constituem característica fundamentais dos feixes paraxiais.

Uma importante característica da luz é a propriedade que o campo eletromagnético possui de carregar momento angular orbital (MAO). Usualmente, o índice azimutal  $m$ , responsável pela existência de MAO no campo, é dado por valores inteiros. Estudos recentes mostraram que é possível construir um feixe de MAO não

inteiro, ou seja, luz com momento angular fracionário. Dessa forma, sugeriu-se uma nova particularidade que era necessário modelar e estudar; foi onde esse projeto se concentrou. Um grande problema que surge é o fato de obter-se um modo instável, sendo um desafio a ser superado para estudar as complexidades dessa onda e, assim, compreender suas possíveis aplicações.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

As leis de J. C. Maxwell formam um escopo de equações que descrevem os campos elétricos e magnéticos no espaço. Estes campos podem ser frutos de cargas pontuais e correntes elétricas. Soma-se a isso as variações no tempo de um desses campos que podem gerar outro campo e vice-versa. Todas essas informações estão contidas em suas equações e, quando combinadas, fornecem a equação de Helmholtz. Pode-se tomar uma aproximação paraxial a partir da observação de que a estrutura transversal do feixe varia lentamente ao longo do eixo  $z$  quando comparada às outras

coordenadas. Dessa forma, conduz-se a equação de onda paraxial, em meios homogêneos sem carga e corrente livre,

$$\nabla_t^2 \psi(\vec{r}) - 2ik \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0, \quad (1)$$

sendo  $\psi(x,y,x) = \psi(\vec{r})$  estrutura transversa do feixe e  $\nabla_t^2$  operador que atua apenas nas coordenadas transversais

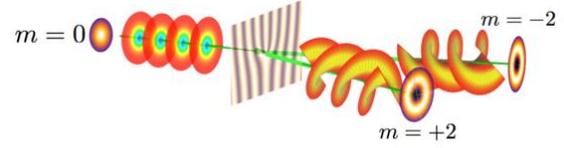
A equação paraxial da onda paraxial (1) admite famílias infinitas de soluções. Para nossos propósitos, estudamos o conjunto de soluções em coordenadas cilíndricas, os modos Laguerre – Gaussianos (2). É importante destacar que esses modos Laguerre-Gaussianos formam um conjunto ortonormal, ou seja, qualquer solução paraxial pode ser escrita como uma combinação linear dos modos LG,

$$\psi_p^m(\rho, \phi, z) = \frac{A_p^m}{w(z)} \left( \frac{\sqrt{2}\rho}{w(z)} \right)^{|m|} L_p^{|m|} \left( \frac{2\rho^2}{w^2(z)} \right) \exp\left( \frac{-\rho^2}{w^2(z)} \right) \exp\left( ik \frac{\rho^2}{2R(z)} + im\phi - i\phi_{pm} \right), \quad (2)$$

os  $L_p^{|m|}$  são os polinômios associados de Laguerre. Sendo  $\phi_{pl} = N \arctan\left(\frac{z}{z_0}\right)$  a fase de Gouy e a ordem do modo é  $N = (2p + |m| + 1)$ ,  $m$  denotando índice azimutal e  $p$  número relacionado à quantidade de anéis do feixe.

Estes modos são importantes devido à existência do termo  $\exp(im\phi)$  que gera uma estrutura helicoidal. Tal fato sugere que esses modos apresentem

momento angular orbital, onde o índice azimutal  $m$  assume valores inteiros.



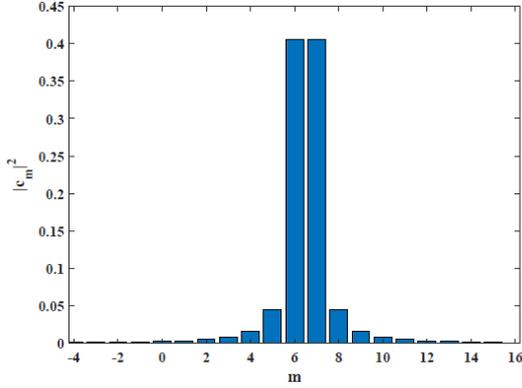
**Figura 1:** Inicialmente um feixe com  $m=0$ , passando por um dispositivo óptico que emergirá com momento angular orbital.

Estudos recentes mostraram que é possível conceber modos com o índice azimutal  $m$  não inteiros, ou seja, modos fracionários. Estes feixes possuem fases estruturais muito mais complexas e com distribuição transversal da intensidade mutável. Por estes motivos, são modos extremamente instáveis na propagação. Uma das possíveis formas de gerar modos fracionários é superpondo modos LG com diferentes valores de  $m$  inteiros [1]. Desta forma, sendo  $M = m + \mu$ , com  $m$  parte inteira e  $\mu$  parte fracionária entre 0 e 1.

$$|M(\alpha)\rangle = \sum_{m'} c_{m'} [M(\alpha)] |m\rangle, \quad (3)$$

onde  $|M(\alpha)\rangle$  representa o modo MAO fracionário e  $\alpha$  parâmetro que orienta a descontinuidade do campo. Ou seja, este estado é uma combinação linear dos estados de MAO inteiro. Esta soma, a princípio, é infinita, mas uma análise dos coeficientes dessa combinação nos permite truncar esse somatório. Isso se justifica

peelo fato da distribuição de  $|c_m|^2$  ser mais significativa ao redor do  $M$  escolhido, veja figura (2). Portanto, é possível designar um número finito de modos para compor o feixe fracionário.



**Figura 2:** Feixe com momento angular orbital fracionário de  $M = 6.5$  e a superposição feita com  $n_{modos} = 20$ .

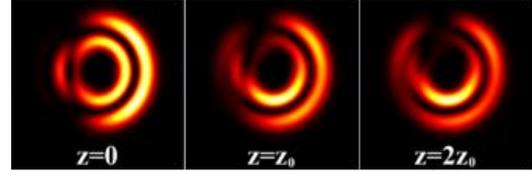
O campo luminoso com MAO fracionário expandido na base dos modos Laguerre – Gaussianos truncada em um número de modos inteiros  $n_{modos}$ ,

$$\Psi_{M(\alpha)} = \sum_{m' = m_{min}}^{m_{max}} c_{m'} [M(\alpha)] u_p^{m'}(\rho, \phi, z), \quad (4)$$

sendo  $m_{min} = Rnd\left[M - \frac{n_{modos}}{2}\right]$  e  $m_{max} = m_{min} + n_{modos}$ . O  $Rnd(q)$  indica arredondamento para o maior número inteiro mais próximo de  $q$ , se  $\mu \geq 1/2$ , e o menor número inteiro mais próximo de  $q$ , quando  $\mu < 1/2$ , sempre  $0 \leq \mu < 1$ . Vale observar que esse campo é instável, pois, para cada modo inteiro, há uma fase de Gouy que evolui de forma diferentes das demais. Entretanto, é possível, usando o grau de liberdade do índice  $p$ , limitar esta fase para apenas dois valores e, com isso,

tornando esse modo menos instável e assim permitir o seu estudo.

Para compreender o comportamento do vórtice fracionário, simulamos a intensidade transversa do feixe ao longo do eixo  $z$ , figura (3).



**Figura 3:** Perfil de intensidade do MAO fracionário ao longo de sua propagação em  $z$ .

Neste caso, usaremos  $n_{modos} = 10$ , escolhemos  $\alpha = 0$  e simulamos o modo fracionário de  $M = 6.5$ .

## CONCLUSÕES:

O objetivo foi construir um modo fracionário menos instável possível para permitir o seu. Neste projeto, vimos que o vórtice fracionário pode ser representado por uma superposição de modos LG, sendo esta soma finita. O truncamento da soma se justificou pelo fato de que a distribuição de contribuintes na formação do modo é mais significativa ao redor do número inteiro mais próximo de  $M$ . Para tornar mais estável, usamos o grau de liberdade do índice  $p$  e, com isso, limitamos a fase de Gouy para dois valores. Por fim, foi possível observar que os perfis de intensidade se alteram drasticamente na propagação ao longo do eixo  $z$ . Entretanto, em campo distante, apresentam pequenas mudanças na redistribuição de intensidade.

## AGRADECIMENTOS:

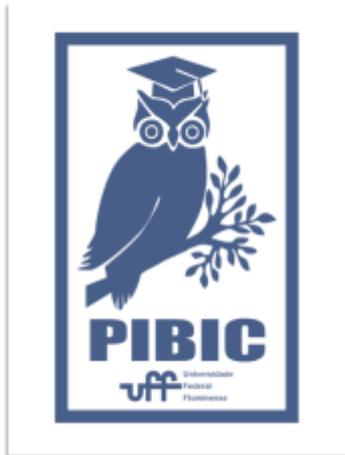
À UFF, ao meu orientador Prof. Antonio Zelaquett Khoury, ao programa de bolsas de iniciação científica (PIBIC) e ao Laboratório de Óptica Quântica – IF - UFF.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] Jorg B. Götte, Kevin O'Holleran, Daryl Preece, Florian Flossmann, Sonja Franke-Arnold, Stephen M. Barnett and Miles J. Padgett, Light beams with fractional orbital angular momentum and their vortex structure, 2008.

[2]

J.



Götte, S. Franke-Arnold, R. Zambrini, and S. M. Barnett, Quantum formulation of fractional orbital angular momentum, 2007.



## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS COM ADIÇÃO DE ESCÓRIA

AUTORES: TAINARA ALVES DE MIRANDA, MUNIQUE EVA PAIVA DE ARAUJO, TAÍS DOS SANTOS ALMEIDA, DENIMARA

DIAS DOS SANTOS, LARISSA RAPOZO VASTI PINHEIRO, ELIVELTON ALVES FERREIRA, MICHELE LEMOS DE SOUZA E LADÁRIO DA SILVA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA/ICEX/LABORATÓRIO MULTIUSUÁRIOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

#### INTRODUÇÃO:

Conforme a humanidade avança, percebe-se que há a síntese, melhoramento e descobrimento de novos materiais. No entanto, o correspondente avanço tecnológico sofre influência e também influencia os aspectos culturais, ambientais, econômicos, políticos e sociais [1]. Sendo assim, com destaque para a questão ambiental, é perceptível que tal avanço causou uma degradação no meio ambiente, podendo ser observado em casos como o efeito estufa, que traz uma grande discussão em volta do aquecimento global, poluição em rios, lagos e mares, danificação do solo e desmatamento de áreas verdes.

Portanto, a utilização de um material considerado como um rejeito, como por exemplo a escória, descartado ao livre em Volta Redonda, pode ajudar a minimizar algumas consequências citadas anteriormente. A utilização da escória para produzir vidros vem da idéia de promover o reuso, assim como o desejo de estudar as propriedades ópticas, dielétricas, mecânica e químicas deste material.

Neste trabalho ficaremos restrito à análise das propriedades ópticas

A definição mais recente do estado vidro é a de 2017 discutida em um artigo seminal de Zanotto e Mauro [2]. Neste artigo os autores apresentam a definição do estado vítreo. Este estado é “*um estado de não equilíbrio, não cristalino da matéria condensada que exhibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é similar à estrutura dos seus parentes, os líquidos super resfriados, e eles espontaneamente relaxam até o estado de líquidos super resfriados. O destino dos vidros, em um tempo infinito, é cristalizar*” [2].

Neste trabalho foram utilizados para formar a rede vítrea o Bórax como o formador do vidro, Nióbio e a escória de alto-forno disponibilizada pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN).

Após sintetizar os vidros, foi feita uma análise superficial e óptica do material. Utilizou-se o microscópio confocal para a análise de topografia, e utilizando a norma DIN4768 [3], obteve-se a rugosidade média da superfície do material. Já as medidas ópticas foram feitas através do elipsômetro, onde pode-se retirar informações sobre o coeficiente de extinção ( $k$ ) e o índice de refração ( $n$ ), além da transmitância do material nas componentes  $p$  e  $s$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Na figura 1 é possível ver o vidro sintetizado com o acréscimo de escória de alto forno (12% em massa).



Figura 1: Vidro sinterizado com adição de escória.

Depois de preparar a amostra, a mesma foi lixada e polida. Fez-se, então, a análise da topografia e rugosidade do material. A figura 2 exibe a topografia da superfície do vidro.

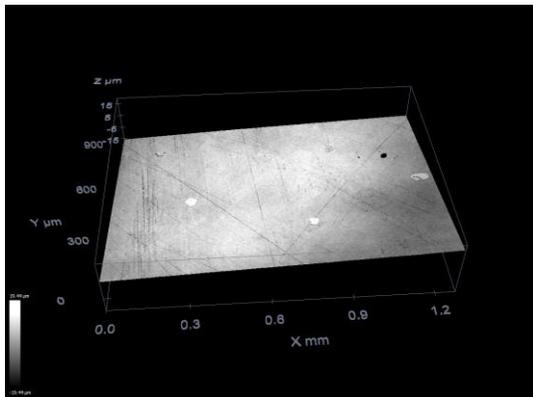


Figura 2: Topografia do vidro.

Pode se analisar que a preparação da amostra fora bem sucedida, pois a inclinação no eixo z é bem pequena e não há defeitos na superfície. A rugosidade média obtida foi  $(0,150 \pm 0,007) \mu\text{m}$ , o que confirma o bom trabalho na preparação. Com isso, foram feitas as medidas de parâmetros elipsométricos [4] no elipsômetro, a

partir dos quais, com o uso do modelo de bulk [4], foi possível obter o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k), os quais podem ser observados na figura 3 e figura 4, respectivamente.

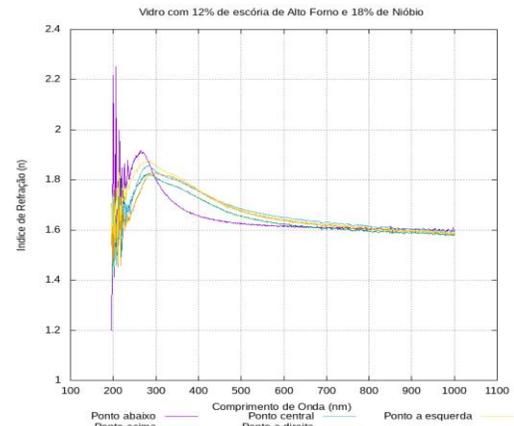


Figura 3: Índice de refração (n) em função do comprimento de onda. Foram medidos 5 pontos na superfície, indicados por cores distintas.

O comportamento dos pontos medidos é similar. Há picos na faixa do ultravioleta, e eles se acumulam próximo a 1,6 próximo a faixa do infravermelho.

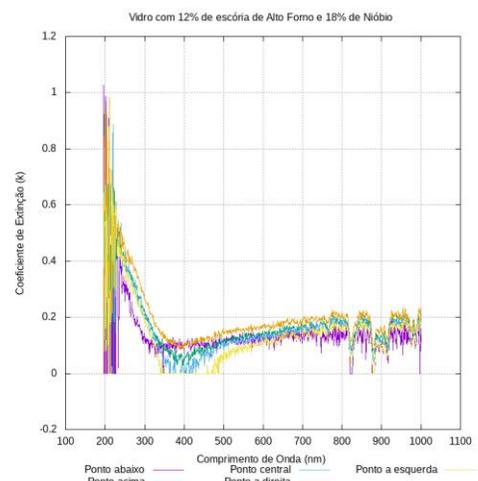


Figura 4: Coeficiente de extinção ( $k$ ) em função do comprimento de onda. Foram medidos 5 pontos na superfície, indicados por cores distintas.

Aqui pode-se perceber que na faixa do visível, os valores de  $k$  estão próximos a zero. A transmitância do material foi analisada. Pode-se perceber que o vidro praticamente não transmite luz na faixa do ultravioleta (Figura 5), aumentando consideravelmente sua transmitância na faixa do visível e infravermelho próximo.

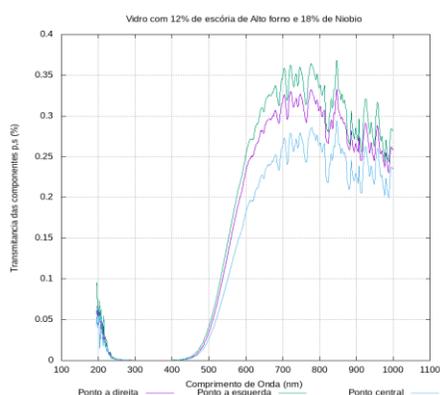


Figura 5: Transmitância nas componentes p e s. Foram medidos 3 pontos na superfície, indicados por cores distintas.

## CONCLUSÕES:

Neste trabalho foi sintetizado um vidro com 12% em massa de escória de alto forno, e obtido seu índice de refração, coeficiente de extinção e sua transmitância. Pretende-se sintetizar vidros com maior porcentagem em massa de escória, e acessar várias outras propriedades do vidro, como as mecânicas e químicas.

## AGRADECIMENTOS:

Ao CNPq e à UFF pela bolsa PIBIC, e à FINEP pela aquisição Elipsômetro SEMILAB e do Microscópio Confocal LEICA.

## REFERÊNCIAS:

- [1] HAYNE, Luiz Augusto; WYSE, Angela Terezinha de Souza. *Análise da Contribuição da Tecnologia: Uma contribuição para o ensino da ciência e tecnologia*. Revista Brasileira de Ensino de Ciência e Tecnologia. v.11, n.3, p.37-64, 2018.
- [2] ZANOTTO, Edgar Dutra; MAURO, John C. *The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol.475, no. March, pp.490-495, 2017.
- [3] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN 4768: *Determination of Surface Roughness Ra, Rz*. Alemanha, 1990.
- [4] FUJIWARA, Hiroyuki. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, 2007.





**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**TÍTULO DO PROJETO: USO DE FASE SÓLIDA ALTERNATIVA PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE POR ANÁLISE DE IMAGEM DIGITAL.**

**AUTORES: THAYNÁ RODRIGUES CHAGAS, WAGNER FELIPPE PACHECO**

**DEPARTAMENTO/UNIDADE/LABORATÓRIO:  
GQA/IQ/LABORATÓRIO PETER  
SORENSEN**

## **INTRODUÇÃO:**

O cobre é um metal utilizado para produção de materiais condutores de eletricidade e em ligas metálicas como latão e bronze, é considerado um metal pesado por possuir a característica de bioacumulação. Fazendo com que os compostos de cobre devam ser tratados como se fossem tóxicos. Mas ao mesmo tempo também é um elemento essencial agindo nas funções vitais no organismo humano, participando ativamente do transporte de gases pela circulação, sendo parte integrante da fixação do ferro na hemoglobina do sangue, além de constituir sistemas enzimáticos fundamentais. A carência de cobre pode levar a mielopatia, neutropenia, anemia, neuropatia, entre outros. Por esse motivo, sua nutrição adequada é de suma importância, visto que, em excesso, torna-se tóxico podendo levar a vômitos, intoxicação aguda e até morte, já que uma quantidade de 30g de sulfato de cobre pode ser letal.

Nos últimos anos, com as profundas mudanças no padrão alimentar da população mundial, com o aumento significativo do consumo de alimentos ultraprocessados, essencialmente pobres em nutrientes em detrimento de insumos naturais e com alto valor nutritivo, os suplementos alimentares ganham espaço como uma forma prática de satisfazer as necessidades diárias de vitaminas e minerais para milhões de pessoas. E como essa suplementação é bem delicada visto que excesso pode levar a bioacumulação e se tornar letal, justifica-se um controle eficiente das quantidades presentes nos produtos oferecidos por diferentes marcas no mercado, levando em conta ainda os possíveis riscos.

E, devido à falta de acesso de parte da população a água tratada torna-se necessário e útil quantificar alguns nutrientes nesses tipos de amostras. Uma outra aplicação seria, quantificar esse elemento em amostras de ligas metálicas já que devido a sua capacidade de acumulação e letalidade todos os compostos de cobre deveriam ser tratados como se fossem tóxicos.

O trabalho realizado propõe um método alternativo para quantificar o cobre presente em suplementos minerais, amostras de ligas metálicas e água. Para isso, é feita a sorção de cobre é solubilizado em tampão acetato a pH 3,00, que então é adsorvido em poliacrilato. Imagens digitais do poliacrilato, agora colorido, são geradas por meio de um microscópio de mesa e, com auxílio do *software* gratuito *ImageJ*, são analisadas, de forma que a decomposição da coloração da imagem em componentes de vermelho, verde e azul, permita a utilização da cor complementar à visualizada para gerar um sinal de absorvância e relacioná-lo com a concentração do analito retido, possibilitando sua quantificação. Além da determinação da concentração de cobre nas amostras através da intensidade de coloração do poliacrilato, outro objetivo do trabalho é avaliar se a metodologia proposta poderia ser empregada, já que seria uma forma de baixo custo e fácil implementação. A comparação de resultados é feita entre o método proposto e o método com espectrofotômetro de UV visível.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foram estudados e otimizados os seguintes fatores: tempo de sorção, massa de poliacrilato, pH e força iônica. Com os parâmetros otimizados, projetou-se uma curva analítica sob condições ótimas para o cálculo das concentrações a partir do método proposto. E também se obteve curva analítica otimizada para a quantificação pela técnica de UV vis para posterior comparação.

A precisão do método ainda necessita ser avaliada em termos de repetitividade e reprodutibilidade, fatores que podem ser otimizados com a síntese do polímero de poliacrilato em forma de filme, minimizando as variáveis causadas pelo formato esférico. E ainda a análise nas possíveis amostras.

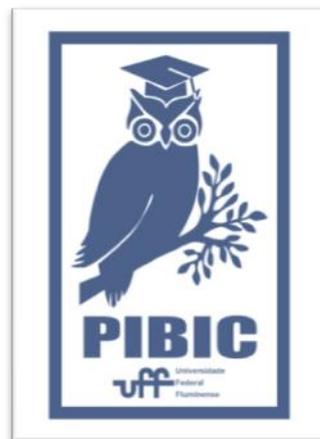
## CONCLUSÕES:

A partir da análise dos resultados obtidos o método proposto tem se mostrado viável e eficiente, podendo ser uma alternativa para quantificação do cobre em amostras.

Vale ressaltar que o método proposto emprega aparatos de baixo custo (um *microscópio de mesa* 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.





**GRANDE ÁREA DO CONHECIMENTO: CIÊNCIAS EXATAS DE DA TERRA**

**TÍTULO DO PROJETO: MÉTODOS POR CROMATOGRAFIA DE BIOAFINIDADE PARA A TRIAGEM DE INIBIDORES DA ENZIMA NUCLEOSÍDEO HIDROLASE DE *LEISHMANIA DONOVANI* (LDNH).**

**AUTORES: MILLENA S. CEROULLO (IC), ISABELA A. T. XIMENES (PG), RODRIGO C. DA SILVA (PG), MARIA CECÍLIA B. V. DE SOUZA (PQ), FERNANDA C. S. BOECHAT (PQ), LUZINEIDE W. TINOCO (PQ), MARCELA C. MORAES (PQ)**

**DEPARTAMENTO/UNIDADE/LABORATÓRIO: DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA, NITERÓI, LABORATÓRIO DE SÍNTESE ORGÂNICA, CROMATOGRAFIA E MEIO AMBIENTE – SINCROMA.**

## **INTRODUÇÃO:**

A leishmaniose é uma doença negligenciada que afeta principalmente as populações economicamente vulneráveis, sendo transmitida por diferentes espécies de protozoários pertencentes ao gênero *Leishmania*. A leishmaniose visceral (LV) é uma zoonose causada pelo protozoário da espécie *Leishmania infantum* ou *Leishmania donovani* de evolução crônica, com acometimento sistêmico e, se não tratada, pode levar a óbito até 90% dos casos.<sup>1</sup> O atual tratamento apresenta diversas desvantagens como resistência à fármacos, elevado custo e toxicidade.

A partir deste cenário, faz-se necessário o desenvolvimento de novos fármacos eficientes e seguros para o tratamento da doença, por meio de uma metodologia confiável.

O *Leishmania donovani* é dependente da via de salvação de purinas para obtenção de nucleosídeos em busca de sobrevivência, o que

torna as enzimas desta via alvos atrativos para a busca por novos tratamentos. Assim, a enzima Nucleosídeo Hidrolase (LdNH), que catalisa a hidrólise irreversível de N-glicosídeos na via de salvação de purinas, foi utilizada como alvo de interesse neste estudo.<sup>2</sup>

Sendo assim o objetivo do trabalho é o desenvolvimento de métodos baseados em cromatografia de bioafinidade que viabilizem a identificação de novos inibidores da Nucleosídeo Hidrolase de *Leishmania donovani* como potenciais agentes anti-leishmaniose.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

A enzima LdNH catalisa a hidrólise da ligação glicosídica C-N de ribonucleosídeos, como a inosina, levando a formação da ribose livre e das bases nitrogenadas correspondentes, como a hipoxantina (Esquema 1).



O ensaio desenvolvido permitiu o monitoramento direto da reação enzimática catalizada pela LdNH através da quantificação do produto formado, representando um método mais confiável do que o ensaio enzimático acoplamento frequentemente relatado na literatura. Adicionalmente, a metodologia permite o uso da mesma quantidade de enzima em vários ensaios por uma simples extração magnética. A aplicação do método resultou na identificação de 12 novos inibidores específicos (11 inéditos).

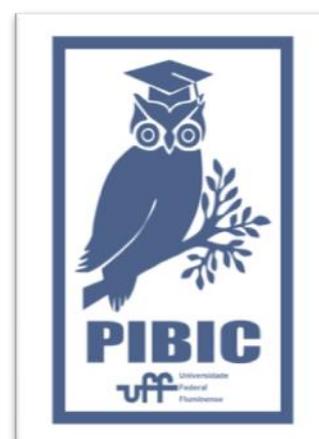
## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:**

[1]<<https://www.saude.gov.br/images/pdf/2020/June/27/Boletim-epidemiologico-SVS-26.pdf>>. Acessado em agosto de 2020.

[2]Figuroa-Villar, J.S.; Sales, E.D. The importance of nucleoside hydrolase enzyme (NH) in studies to treatment of Leishmania: a review. Chemical Biological Interactions 263, 18-27, 2017. 2.

## **AGRADECIMENTOS:**

FAPERJ, CNPq e CAPES.





## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS 1,2,3-TRIAZÓIS PIRIMIDINÔNICOS COM POTENCIAL ATIVIDADE ANTIBACTERIANA FRENTE A BACTÉRIAS RESISTENTES

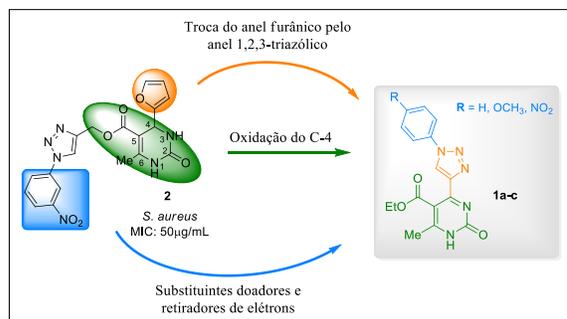
IAGO IMMEDIATO MARTINS, FABRÍCIO DE OLIVEIRA SOARES,  
VINÍCIUS RANGEL CAMPOS

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:

O processo de resistência de várias bactérias Gram-positivas e Gram-negativas aos antibióticos clinicamente disponíveis vem sendo considerada uma grave ameaça à saúde pública mundial. Constantemente a Organização Mundial da Saúde alerta a comunidade científica sobre a necessidade de se combater a crescente resistência antimicrobiana e de promover a Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) de novos agentes antibacterianos mais eficazes e de amplo espectro de ação com o objetivo de frear esse problema de saúde pública.<sup>1,2</sup> É neste contexto que o presente projeto demonstra a sua relevância por almejar a síntese de uma inédita família de pirimidinonas 1,2,3-triazólica do tipo **1a-c** via reação multicomponente, planejadas com base em compostos-protótipos com significativa atividade antibacteriana frente a bactérias Gram-negativas e Gram-positivas.<sup>3</sup> A principal modificação estrutural planejada nesse projeto envolve a inserção de sistema aza-heterocíclico 1,2,3-triazol na posição C-4 do núcleo pirimidinônico além da oxidação também

desse carbono (Esquema 1). Tais procedimentos sintéticos são pouco explorados na literatura, o que permite abrir caminho para o planejamento e síntese de inéditas classes de compostos orgânicos com potencial terapêutico diversificado. A síntese dessa nova família tem por objetivo contribuir para os estudos na área de desenvolvimento de novos fármacos mais potentes e que sejam capazes de superar o processo de resistência bacteriana.

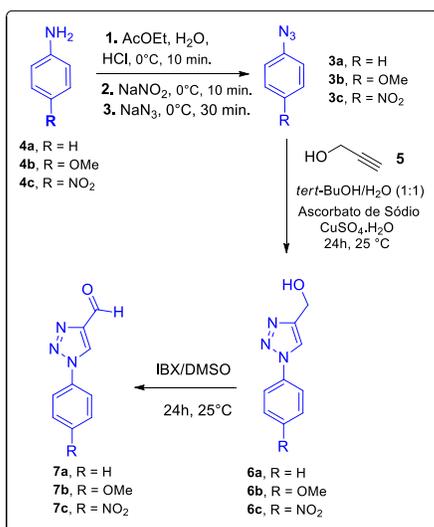


**Esquema 1:** Planejamento sintético da nova família de pirimidinonas 1,2,3-triazólicas **1a-c**

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Esse projeto teve início com a preparação dos azidos compostos **3a-c** através de uma reação de Substituição Nucleofílica Aromática utilizando as anilinas comerciais devidamente substituídas

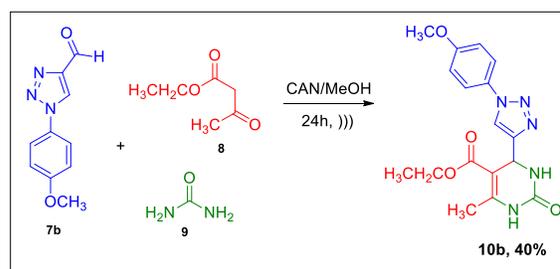
**4a-c** como materiais de partida (Esquema 2). Os azidos **3a-c** foram usados na etapa posterior sem prévia purificação. Em seguida eles foram submetidos a reação de ciclização 1,3-dipolar com o álcool propargílico (**5**) na presença do ascorbato de sódio e sulfato de cobre (II) para a obtenção dos álcoois triazólicos **6a-c** (Esquema 2). Após sintetizados, os álcoois triazólicos foram devidamente caracterizados e submetidos à reação de oxidação com ácido 2-iodoxibenzóico (IBX) a fim de obter os aldeídos triazólicos desejados **7a-c**, conforme mostrado a seguir no esquema 2.



**Esquema 2:** Rota sintética para a obtenção dos aldeídos triazólicos **7a-c**.

Para a síntese da inédita família de pirimidinonas triazólicas **1a-c** escolheu-se uma metodologia na qual utilizasse condições reacionais mais brandas e menos agressivas ao meio ambiente (Esquema 3). As matérias-primas desta reação foram o aldeído 1,2,3-triazólico previamente sintetizado **7b** e os reagentes comerciais acetoacetato de etila **8** e ureia **9**, que foram reagidos na presença do catalisador nitrato amoniacal de cério

[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (CAN) em meio de metanol. A inédita diidropirimidin-2(1*H*)-ona **10b** sintetizada teve sua estrutura caracterizada empregando-se técnicas espectroscópicas de infravermelho (IV) e de RMN de <sup>1</sup>H, RMN de <sup>13</sup>C-APT [1D e 2D, incluindo as técnicas de COSY (<sup>1</sup>H x <sup>1</sup>H), HSQC (<sup>1</sup>H x <sup>13</sup>C - <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>) e HMBC (<sup>1</sup>H x <sup>13</sup>C - <sup>n</sup>J<sub>CH</sub> / n = 2 e 3)].



**Esquema 3:** Rota sintética para a obtenção da nova pirimidinona triazólica metoxilada **10b**.

## CONCLUSÕES:

Na primeira fase do projeto foi possível realizar a síntese dos azidos compostos **3a-c**, possibilitando que os mesmos fossem utilizados como reagentes para a etapa posterior. A síntese dos álcoois 1,2,3-triazólicos **6a-c** se mostrou eficiente, permitindo que os mesmos fosse oxidados para a obtenção dos desejados aldeídos triazólicos **7a-c**. A síntese desses intermediários foi realizada com sucesso e os produtos obtidos foram devidamente caracterizados e tiveram suas estruturas confirmadas. Por fim, foi possível, até o momento, iniciar a síntese da inédita família de pirimidinona triazólica do tipo **10a-c**, para isso utilizou-se inicialmente o aldeído triazólico *p*-metoxilado como material de partida. O inédito derivado planejado **10b** foi devidamente obtido e caracterizado por métodos espectroscópicos. Os outros membros dessa série (**10a** e **10c**) assim

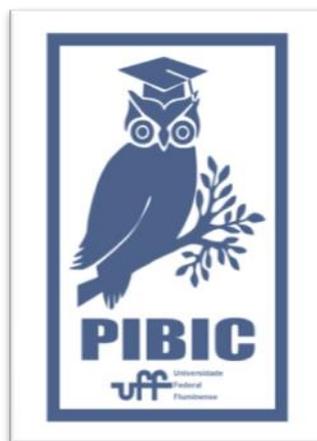
como os desejados produtos oxidados **1a-c** serão sintetizados e avaliados biologicamente.

### **AGRADECIMENTOS:**

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

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:**

1. [http://www.who.int/medicines/publications/WHO-PPL-Short\\_Summary\\_25Feb-ET\\_NM\\_WHO.pdf](http://www.who.int/medicines/publications/WHO-PPL-Short_Summary_25Feb-ET_NM_WHO.pdf) Acessado em 18 de março de 2020.
2. Vila, J., Moreno-Morales, J., Ballesté-Delpierre, C. *Clin. Microbiol. Infec.* **2020**, 26(5), 596-603.
3. Chitra, S., Devanathan, D., Pandiarajan, K., *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 367–371.





CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
SÍNTESE E AVALIAÇÃO BIOLÓGICA DE NOVAS  
TIONAFTOQUINONAS OBTIDAS VIA REAÇÃO  
MULTICOMPONENTE

FELIPE F. T. R. MARTINS, CAROLINE DOS S. MOREIRA, RUAN  
C. B. RIBEIRO, VITOR F. FERREIRA, DAVID R. DA ROCHA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA/INSTITUTO DE QUÍMICA/LABORATÓRIO 413

### INTRODUÇÃO:

As naftoquinonas são um grupo de moléculas que apresentam em sua estrutura: dois anéis de seis carbonos fundidos, sendo um benzênico e outro com duas ligações duplas e duas carbonilas conjugadas. Durante a História Humana foi constatado uma ampla aplicabilidade, principalmente em tinturas e moléculas com atividade biológica. Nesse último ressalta-se o fármaco lapachol **1**, já comercializado no Brasil como antineoplásico e atavaquona **2** utilizada no tratamento da malária (Fig 1).

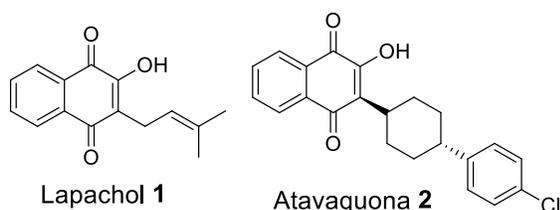
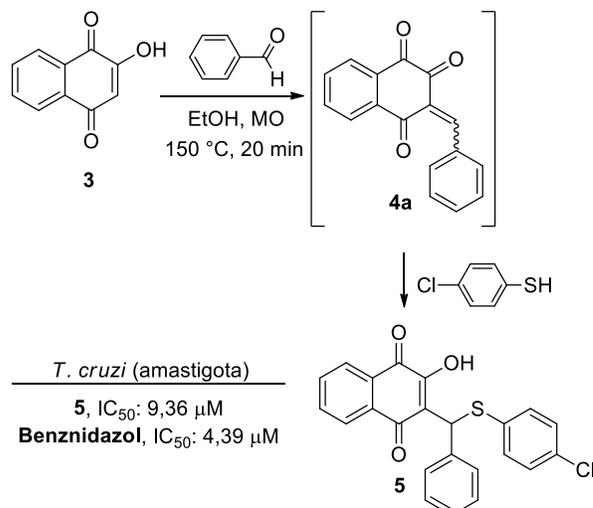


Fig 1. Naftoquinonas com atividade biológica

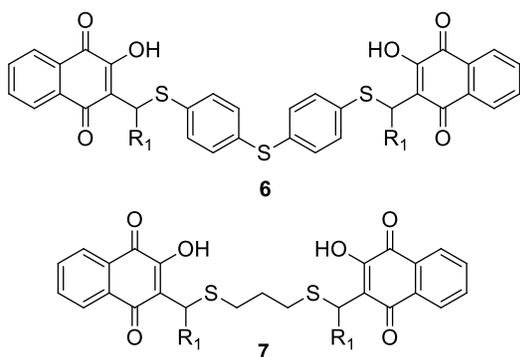
O principal mecanismo de ação das naftoquinonas se dá através da formação de espécies reativas de oxigênio no meio intracelular, o que gera estresse oxidativo e consequente morte celular. Nesse contexto, o nosso grupo de pesquisa sintetizou uma série de moléculas ativas frente ao agente etiológico da Doença de Chagas, o *Trypanosoma cruzi*.

Vale destacar, que esta é uma doença negligenciada, ou seja, não há tantas pesquisas em curso, seu tratamento é escasso e com diversos efeitos colaterais. Neste trabalho, a tionaftoquinona **5**, que apresentou um resultado bastante promissor, foi obtida em uma reação multicomponente, que se iniciou por uma condensação de Knoevenagel entre a lausona **3** e o benzaldeído, gerando *in situ* o intermediário *o*-quinona metídio (*o*-QM) **4a**. Posteriormente ocorreu uma adição nucleofílica do *p*-Cl tiofenol a este intermediário originando a tionaftoquinona **3** (Esq 1).



Esq 1. Obtenção da tionaftoquinona **5**

Com base neste trabalho, o objetivo do projeto consiste em utilizar uma metodologia semelhante para gerar moléculas que possuam mais uma porção de naftoquinona em suas estruturas, as bisnaftoquinonas **6** e **7** (Fig 2). Com essa modificação, almeja-se aumentar a formação de espécies reativas de oxigênio, analisando a influência dessas alterações estruturais nos resultados biológicos que serão obtidos.

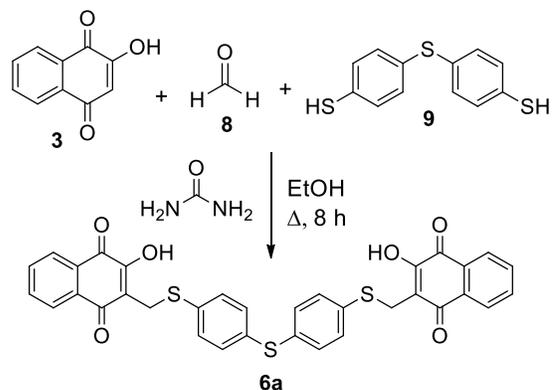


$R_1 = \text{H}, 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4, 4\text{-OMe-C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$

**Fig 2.** Estrutura geral das bisnaftoquinonas

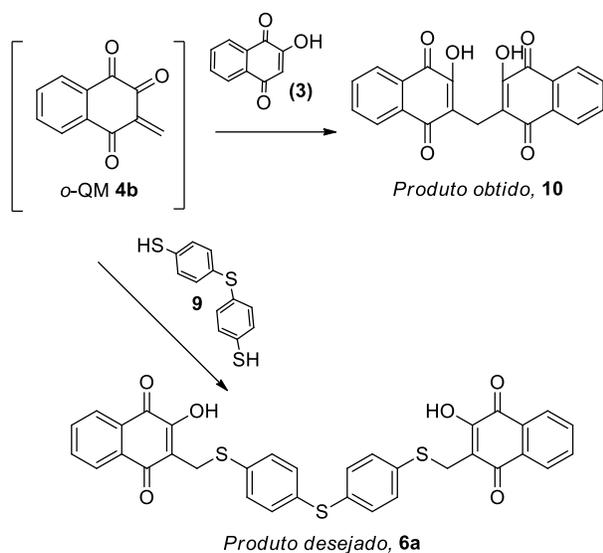
## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A partir da metodologia proposta no Esquema 1, reações foram feitas para obter as bisnaftoquinonas **6** e **7**. A primeira reação foi realizada entre **3**, formaldeído **8**, 4,4-tiobisbenzenoditiol **9** e ureia em meio de etanol puro em refluxo por 8 horas (Esq 2).

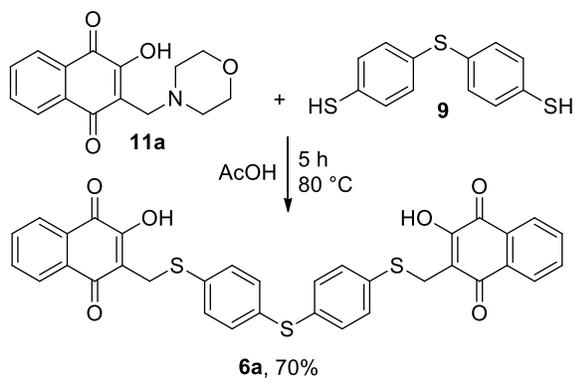


**Esq 2.** Síntese em refluxo de etanol

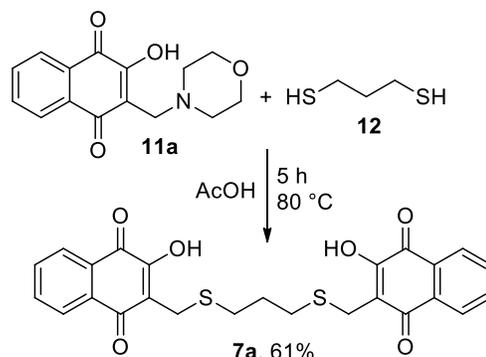
Após esse período, havia no meio reacional um precipitado, que foi vertido em gelo e posteriormente filtrado, não indicando ser o produto **6**; por sua análise de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  (RMN  $^1\text{H}$ ) não apresentar sinais referentes à porção do ditiol **9**. Acredita-se que o precipitado **10** seja resultante da inserção de uma segunda molécula **3** à  $\alpha$ -QM **4b**, como já observado em outras ocasiões pelo nosso grupo de pesquisa (Esq 3). Apesar de alterar a forma de transferir energia para o sistema, ao realizar a reação sob irradiação de micro-ondas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 minutos, a adição nucleofílica de **3** à  $\alpha$ -QM se mostrou mais favorável do que do ditiol.



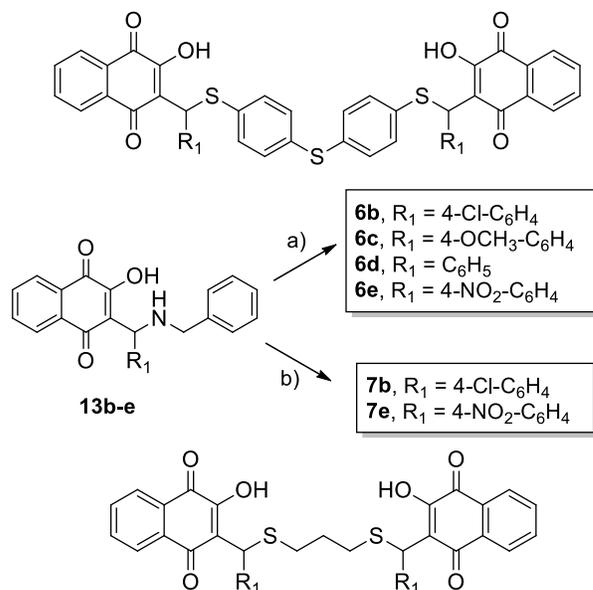
Para evitar a formação do produto **10**, decidiu-se alterar a metodologia para formar *in situ* a *o*-QM sem a presença de **3** no meio reacional. A reação foi realizada em parceria com o laboratório LabSOA, que nos cedeu os Derivados de Manich **11**. Sendo assim, foi possível realizar a reação entre o Derivado de Manich **11a** e o ditiol **9** em meio de ácido acético glacial a 80 °C por 5 horas (Esq 4). Em seguida, o meio reacional foi vertido em gelo e o precipitado foi filtrado, obtendo-se 70% de rendimento.



Após confirmar o produto por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , seguiu-se a metodologia para sintetizar **7a**, reagindo **11a** com o 1,3-propanoditiol **12** em meio de ácido acético a 80 °C por 5 horas. A bisnaftoquinona **7a** também foi obtida após precipitação em gelo em 61% de rendimento e caracterizada pelos métodos físicos clássicos de análise.



Posteriormente, utilizaram-se diferentes Derivados de Manich **13b-e** em reações com ditióis **9** e **12** para produzir as bisnaftoquinonas **6b-e** e **7b, 7e** (Esq 6).



a) **9**, AcOH, 80 °C, 5 h; b) **12**, AcOH, 80 °C, 5 h

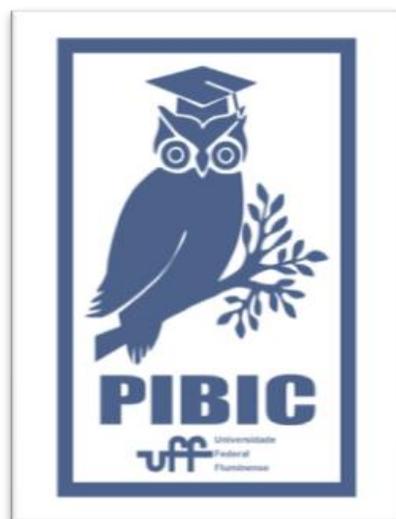
As purificações destes derivados se mostraram bem mais complexas, sendo necessário realizar sucessivas cromatografias em coluna. De início, pensou ser apenas impurezas no meio reacional. Contudo, análises de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  indicaram que poderia se tratar de misturas de diastereoisômeros, uma vez que estas moléculas possuem dois centros quirais. Esse fato justifica os baixos rendimentos após processos de purificação (em torno de 20%).

### CONCLUSÕES:

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para a obtenção de bisnaftoquinonas. Até o presente momento, foram sintetizadas 2 bisnaftoquinonas com bons rendimentos. Diante das dificuldades e devido a possibilidade de formação de diastereoisômeros, não continuaremos investindo esforços para obtenção das bisnaftoquinonas **6b-e** e **7b-e**. Portanto, para evitar a formação de substâncias com centro quiral, as sínteses de novas bisnaftoquinonas serão realizadas utilizando os ditióis 4,4-tiobisbenzenoditiol **9**, 1,3-propanoditiol **12** e outros dois que serão adquiridos, e novos Derivados de Manich com modificações na porção aromática da naftoquinona.

### AGRADECIMENTOS:

FAPERJ, CAPES, CNPQ, Fiocruz.





## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### AVALIAÇÃO DO REGISTRO HISTÓRICO DA EUTROFIZAÇÃO COSTEIRA UTILIZANDO TESTEMUNHOS SEDIMENTARES DE MANGUEZAIS

GABRIELA BRAVIM DE OLIVEIRA<sup>1</sup>, GRAZIELLE NASCIMENTO SILVA<sup>1</sup>, GLENDA CAMILA BARROSO<sup>1</sup>, HUMBERTO MAROTTA

RIBEIRO<sup>2</sup>, WILSON MACHADO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA/INSTITUTO DE QUÍMICA

<sup>2</sup>DEPARTAMENTO DE GEOGRAFIA/INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

#### INTRODUÇÃO:

Os manguezais desempenham importante papel nas zonas costeiras, oferecendo serviços ecossistêmicos como a proteção da linha costeira, ação depuradora e área de reprodução e abrigo de inúmeras espécies. São ecossistemas de transição entre sistemas marinhos e terrestres cuja natureza complexa dificulta a determinação dos agentes sobre os processos biogeoquímicos e a compreensão do impacto antropogênico sobre estes ambientes. Entretanto, existem indícios de que as zonas costeiras sofrem crescente eutrofização causada pelo aumento da concentração de nutrientes relacionada ao crescimento urbano nestas áreas.

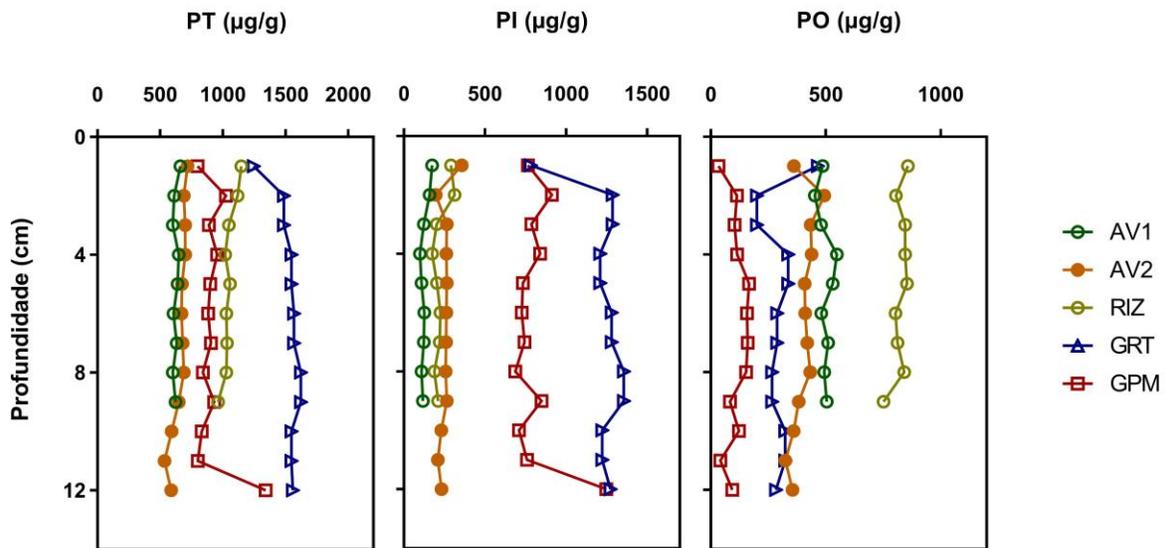
Os sedimentos constituem um compartimento que registra o histórico associado à deposição de materiais que permite a avaliação dos processos aos quais o ambiente foi submetido.

O objetivo do presente trabalho foi caracterizar os aportes de nutrientes em diferentes áreas de manguezal ao longo da zona costeira do Rio de

Janeiro para avaliar a influência antropogênica sobre a qualidade da matéria orgânica (MO) acumulada nos sedimentos. Isto foi realizado através da análise de fósforo em cinco testemunhos sedimentares: três no manguezal do Saco de Mamanguá, sendo dois testemunhos em áreas cuja espécie dominante era *Avicennia* s. e um em área com *Rhizophora* m. como espécie dominante (AV1, AV2 e RIZ); um testemunho no manguezal de Guaratiba (GRT) e, por fim, um testemunho no manguezal de Guapimirim (GPM).

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

As concentrações de fósforo total (PT) variaram de 1246,5µg/g a 1621,8µg/g no testemunho GRT, e entre 798,4 µg/g e 1341,0 µg/g no testemunho GPM. Em Mamanguá, o sedimento na área com predominância da espécie *Rhizophora* (RIZ) apresentou valores de PT consideravelmente superiores às áreas com



predominância de *Avicennia* (AV1 e AV2) (Figura 1).

Observou-se predominância da fração inorgânica nos testemunhos GRT e GPM (80,2% e 87,7% de fósforo inorgânico em média, respectivamente). Já nos testemunhos de Mamanguá predominou-se a fração orgânica, possivelmente associada a retenção de fósforo orgânico (PO) pela vegetação do manguezal mais conservado, enquanto os manguezais de Guaratiba e Guapimirim estão à margem de baías com maior aporte de efluentes urbanos, fonte de fósforo inorgânico (PI).

mais frequentemente inundada apresentar menor oxigenação e conseqüentemente maior tendência de liberar fósforo inorgânico ao meio. Os sedimentos dos testemunhos RIZ, AV1 e AV2 revelaram-se, nesta ordem, mais ricos em matéria orgânica (em média 46,7, 33,4 e 31,1%, respectivamente) que os sedimentos de áreas que sofrem maior impacto antropogênico, dados pelos testemunhos GPM (20,8%) e GRT (12,3%), em uma tendência similar à da concentração de PO (Figura 1).

Foi identificada ainda uma correlação negativa entre a percentagem de MO e a concentração de PI nas amostras coletadas (Figura 2). As amostras de Guaratiba apresentaram menor

Figura 1 - Distribuição de fósforo no perfil sedimentar dos testemunhos de Mamanguá (AV1, AV2 E RIZ), Guaratiba (GRT) e Guapimirim (GPM)

Entre os testemunhos de Mamanguá em áreas de mesma vegetação, o testemunho AV1, coletado na franja do manguezal, apresentou maior concentração de fósforo inorgânico que o testemunho AV2, coletado na bacia, muito provavelmente pelo fato do sedimento da área

teor de MO e elevadas concentrações de PI, indicando maior grau de eutrofização, enquanto as amostras sedimentares de Mamanguá aparentam ter menor grau de eutrofização por apresentar elevados teores de MO e baixas concentrações de PI.

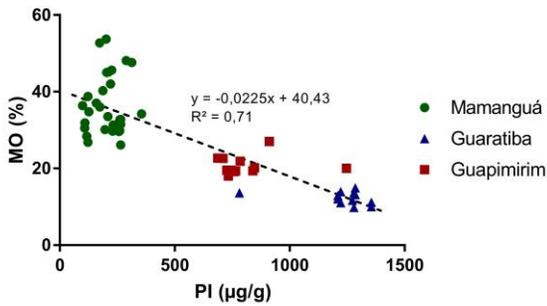


Figura 2 - Relação entre teor de matéria orgânica (MO) e conteúdo de fósforo inorgânico (PI) nos sedimentos.

O baixo teor de matéria orgânica condiz com o baixo percentual de fósforo orgânico nas áreas degradadas de Guapimirim e Guaratiba. Já Mamanguá, que possui também maior percentual de matéria orgânica, apresenta maior conteúdo de fósforo orgânico possivelmente devido a retenção do fósforo inorgânico pela vegetação e conversão em fósforo orgânico pelas mesmas. Os testemunhos em área onde predomina a espécie *Avicennia* apresentam teores de fósforo inferiores ao testemunho do local onde *Rhizophora* prevalece, corroborando o pressuposto de que esta última espécie requer ambiente mais enriquecido em nutrientes.

## CONCLUSÕES:

As concentrações de fósforo em manguezais diferentes foram condizentes com o esperado de acordo com o grau de urbanização das regiões em que se encontram. Os elevados teores de fósforo total e inorgânico em sedimentos próximos a áreas urbanizadas (Guapimirim e Guaratiba), quando comparados aos valores encontrados nos sedimentos do

manguezal de Mamanguá (numa área de menor urbanização e com maior conservação), evidenciam como os fatores antropogênicos podem influenciar o aporte e a capacidade de retenção de nutrientes no sedimento.

## **AGRADECIMENTOS:**

Agradeço ao professor Wilson Machado pela orientação e apoio durante a realização deste trabalho; às doutorandas Grazielle Nascimento e Glenda Barroso pela colaboração e contribuição neste projeto; aos demais colegas da Geoquímica da UFF pela cooperação durante a rotina de laboratório. A autora agradece também à CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica e apoio ao projeto.



## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

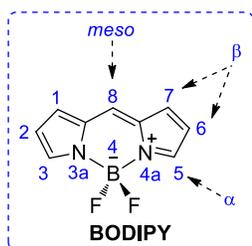
### ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE SULFETOS A SULFÓXIDOS E SULFONAS EM BODIPYS NO USO COMO SENSORES PARA ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO

LORRANY DOS S. TEIXEIRA (IC), LUANA A. MACHADO (PG), LEANDRO F. PEDROSA (PQ).

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA / ICEX - PUVR / LABORATÓRIO ATHERTON

#### INTRODUÇÃO:

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. <sup>1</sup>



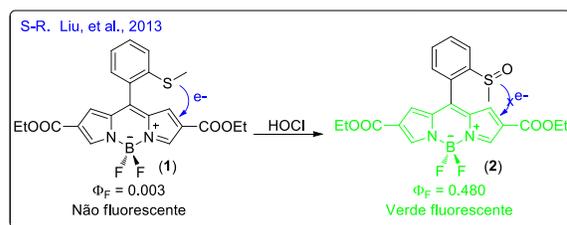
**Figura 1.** Esqueleto BODIPY com seu sistema de numeração IUPAC.

Algumas estratégias de detecção de HClO se baseiam na alta reatividade de alguns calcogênios (S e Se) frente à oxidação e as intensidades de fluorescência moduladas a partir do processo de PET.

Sensores BODIPYs contendo as porções tioéter e seleneto com essas características foram

descritas.<sup>2</sup> No mecanismo de ação dessas sondas (**Figura 2**), enquanto se encontram

na forma não oxidada, as moléculas apresentam rendimentos quânticos próximos de zero e após entrarem em contato com o HClO, os calcogênios geram seus respectivos óxidos e a fluorescência restaurada.<sup>3</sup>



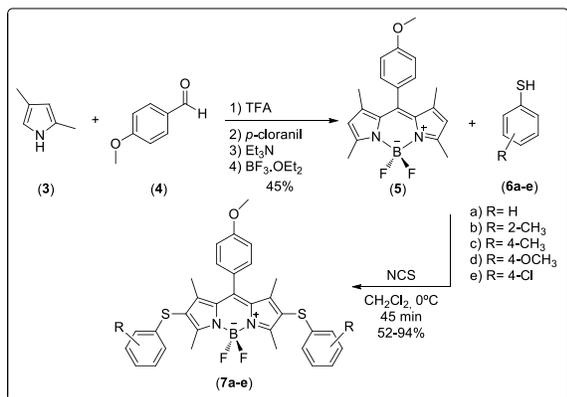
**Figura 2.** Restauração da fluorescência da sonda BODIPY após oxidação com HClO.

Este trabalho propõe a síntese e caracterização de derivados Tioaril-BODIPYs e estudos metodológicos de oxidação seletiva de sulfetos a sulfóxidos e sulfonas a fim de se prever o comportamento dos BODIPYs frente a espécies reativas de oxigênio.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Para início do trabalho foi necessário à obtenção do intermediário BODIPY (5) que foi sintetizado através da condensação do 2,4-dimetil-pirrol (3) com 4-metóxi-benzaldeído (4)

catalisada por ácido trifluoracético (TFA), seguindo da oxidação com *p*-cloranil e complexação com BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> (**Figura 3**), sendo obtidos rendimentos similares ou até superiores aos da literatura.<sup>4</sup>

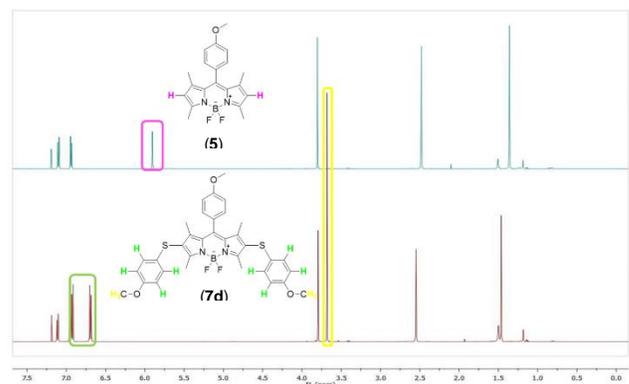


**Figura 3.** Síntese dos novos sensores Tioaril-BODIPYs (**5a-e**)

A síntese dos novos sensores Tioaril-BODIPYs (**7a-e**) foi realizada através da reação entre os cloretos de fenilsulfenila, formados *in situ* na primeira etapa da síntese através da reação entre tiofenóis (**6a-e**) e *N*-cloro-succinamida (NCS), e o BODIPY (**5**).<sup>5</sup> Todas as substâncias sintetizadas foram devidamente purificadas por cromatografia em coluna e tiveram suas estruturas confirmadas por espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>19</sup>F.

A **Figura 4** mostra a comparação entre os espectros de RMN de <sup>1</sup>H das substâncias **5** e **7d** a fim de demonstrar com mais clareza as mudanças estruturais provenientes da inserção do tiofenol **6d** no BODIPY **5**. Enquanto no espectro RMN de <sup>1</sup>H do BODIPY **5** observa-se o sinal correspondente aos hidrogênios β pirrólicos em 5,97 ppm, este encontra-se ausente no espectro de RMN de <sup>1</sup>H do derivado **7d**, indicando que esses hidrogênios foram de

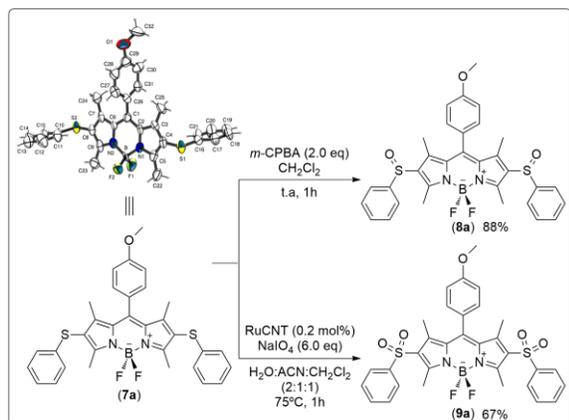
fato substituídos. Além disso, a presença dos sinais referentes as metilas dos grupos 4-metóxitiofenol, em 3,68 ppm, e dos hidrogênios aromáticos em 6,76-7,01 ppm, confirmam a presença desses substituintes no novo derivado BODIPY. No espectro de RMN de <sup>19</sup>F, foi observado para todos os compostos sintetizados um quarteto próximo a -143 ppm (*J* = 31.7 Hz) referentes aos 2 átomos de flúor ligados ao boro.



**Figura 4.** Comparação entre os espectros de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz) dos BODIPYs **5** e **7d**, em CDCl<sub>3</sub>.

A fim de se prever o comportamento dos Tioaril-BODIPYs (**7a-e**) frente a espécies reativas de oxigênio estudou-se a oxidação seletiva de sulfetos a sulfóxidos e sulfonas. Para isso, utilizou-se como agente oxidantes o ácido meta-cloroperbenzóico (*m*-CPBA) e nanotubos de carbono decorados com nanopartículas de rutênio (RuCNT) combinado com periodato de sódio. A metodologia usando *m*-CPBA levou a obtenção unicamente do BODIPY-sulfóxido (**8a**) com 88% de rendimento. Já o uso do catalisador híbrido RuCNT / NaIO<sub>4</sub> levou a obtenção seletiva do BODIPY-sulfona (**9a**) com 67% de rendimento.<sup>6</sup> Visto que seus espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C apresentaram-se muito similares, a distinção do derivado sulfóxido **8a**

(C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) e sulfona **9a** (C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>) foi facilmente realizada por espectrometria de massas (ESI<sup>+</sup>), onde apresentaram [M+H]<sup>+</sup> = 603.4864 e [M+H]<sup>+</sup> = 635.1657 respectivamente.



**Figura 5.** Oxidação seletiva do Tioaril-BODIPYs (**7a**) a sulfóxido (**8a**) e sulfona (**9a**).

## CONCLUSÕES:

O presente trabalho levou à obtenção de 8 compostos sendo 7 deles inéditos na literatura. Foram sintetizados 1 composto com o esqueleto estrutural BODIPY (**5**) através de condições condizente com a química verde, 5 Tioaril-BODIPY (**7a-e**) e o 2 produtos de oxidação seletiva. Os novos Tioaril-BODIPY (**7a-e**) foram obtidos por meio de reações de substituição eletrofílica dos hidrogênios β-pirrólicos do BODIPY **5** por cinco diferentes tipos cloretos de fenilsulfenila formados *in situ* pela reação de tiois com NCS, numa metodologia simples e eficiente que levou à síntese desses compostos com rendimentos altamente satisfatórios (52-94%). A oxidação do Tioaril-BODIPY (**7a**) com *m*-CPBA levou a obtenção apenas do sulfóxido como produto e o uso de nanotubos de carbono decorados com nanopartículas de rutênio

(RuCNT) combinado com NaIO<sub>4</sub> levou a obtenção do derivado sulfona com bom rendimento.

Estudos de fluorimetria e avaliação como sensores para espécies reativas de oxigênio serão iniciados em breve. Inúmeras possibilidades de expansão para novos campos de pesquisa aplicada, como por ex. sensores químicos e células solares.

## Agradecimentos:

CNPq, FAPERJ, FAPEMIG, UFF, UFMG e Université Paris-Saclay.

<sup>1</sup> Magagnano, G.; Gualandi, A.; Marchini, M.; Mengozzi, L.; Ceroni, P.; Cozzi, P. G.; *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 1591.

<sup>2</sup> Mulay, S. V.; Choi, M.; Jang, Y. J.; Kim, Y.; Jon, S.; Churchill, D. G.; *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 9642.

<sup>3</sup> Liu, S-R.; Vedamalai, M.; Wu, S-P.; *Anal. Chim. Acta* **2013**, 800, 71-76.

<sup>4</sup> Jameson, L. P., Dzyuba, S. V., *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 786.

<sup>5</sup> Ahrens, J., Boker, B., Brandhorst, K., Funk, M., Broring, M., *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 11382.

<sup>6</sup> Almeida, R. G.; de Carvalho, R. L.; Nunes, M. P.; Gomes, R. S.; Pedrosa, L. F.; de Simone, C. A.; Gopi, E.; Geertsen, V.; Gravel, E.; Doris, E.; da Silva Júnior, E. N., *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, 2742.



CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

GRUPOS E GRAFOS

LUANA AQUINO DOS SANTOS DA SILVA

DEPARTAMENTO DE ANÁLISE/ INSTITUTO DE MATEMÁTICA E  
ESTATÍSTICA

## INTRODUÇÃO:

A Teoria de Grupos (Matemática Pura) e a Teoria de Grafos (Matemática Aplicada) são duas áreas com um amplo campo de estudo e aplicações. São duas áreas muito diferentes dentro da Matemática, cada uma tem sua própria linguagem, suas próprias estruturas e estão focadas em responder perguntas que a princípio têm pouca relação entre eles.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Seja  $H$  um grupo (no nosso caso  $H$  será sempre um grupo finito) e  $S$  um subconjunto de  $H$ . O Grafo de Cayley de  $H$  com respeito a  $S$ , denotado por  $\Gamma(H, S)$ , tem como vértices os elementos do grupo  $H$  e dois vértices  $u$  e  $v$  serão adjacentes se existe um elemento  $s \in S$  tal que  $u * s = v$ . Note que para que o grafo  $\Gamma(H, S)$  seja simples, precisamos que o subconjunto  $S$  satisfaça duas condições

- 1)  $1 \notin S$  onde  $1$  denota o elemento neutro do grupo  $H$
- 2)  $S = S^{-1}$ , ou seja,  $s \in S \Leftrightarrow -s \in S$   
precisamos desta condição para que o grafo não tenha orientação.

Os Grafos de Cayley construídos a partir de um grupo cíclico tem a propriedade de ser Grafos Circulantes, ou seja, um grafo cuja Matriz de Adjacência é uma matriz circulante. Uma matriz quadrada é dita circulante cada linha  $i-1$  é formada por um deslocamento cíclico de  $i-1$  posições de uma mesma lista de elementos.

O Espectro, que é o conjunto formado pelos autovalores da Matriz de Adjacência, de um grafo circulante foi caracterizado e envolve somas de certas potências de raízes da unidade [B].

Uma pergunta natural que surge é quando o espectro é formado exclusivamente por números inteiros, ou seja, quando um grafo circulante é integral? [S] mostrou que para isto acontecer, o conjunto  $S$  deve ser uma união de conjuntos  $G_n(d)$  onde  $n$  é o número de vértice do grafo,  $d$  é um divisor de  $n$  e  $G_n(d) = \{k: 1 \leq k \leq n-1 \text{ mdc}(k, n) = d\}$ .

[KS] mostram que para que o grafo  $\Gamma(H, S)$  seja integral, onde  $H$  é um grupo abeliano, o subconjunto  $S$  deve pertencer à álgebra de Boole gerada pelos subgrupos de  $H$ . Também mostram que a recíproca é verdadeira

no caso em que  $H$  seja um grupo cíclico. Voltamos novamente nossa atenção para os grafos circulantes, desta vez com o intuito de estudarmos a transmissão motivados por aplicações na área de telecomunicações. Grafos com conectividade máxima têm um papel fundamental no desenho de redes confiáveis. A classe formada pelos grafos circulantes contém exemplos de grafos que atingem essa conectividade máxima, mas não todos os grafos circulantes atingem esse máximo.

Dado um grafo  $G$ , a transmissão de um vértice  $v$  de  $G$  é a soma das distâncias de  $v$  a todos os outros vértices do grafo. Note que a transmissão de um vértice é igual à soma das entradas da linha correspondente a  $v$  na matriz distância.

Surgiu uma pergunta natural: será que a matriz distância de um grafo circulante é também uma matriz circulante? Conseguimos responder afirmativamente essa questão.

Resultado: Seja  $G = \Gamma(\mathbb{Z}_n, S)$  um grafo circulante, lembrando que  $S = -S \subset \mathbb{Z}_n$  e  $\bar{0} \notin S$ .

Então a Matriz Distância  $D$  do grafo é circulante

Esboço da prova: Para  $0 \leq i, j \leq n - 1$  devemos mostrar que  $d(v_i, v_j) = d(v_0, v_{j-i})$  onde estamos identificando os vértices do grafo da seguinte maneira  $v_k = \bar{k}$ .

Suponhamos que  $d(v_0, v_{j-i}) = k$ , ou seja, existem  $a_1, a_2, \dots, a_k \in S$  tais que  $a_1 + a_2 + \dots + a_k = \overline{j-i}$  e não é possível

achar um conjunto com um número menor de elementos de  $S$  cuja soma seja exatamente  $\overline{j-i}$ .



Figure 1: Caminho ligando 0 a um vértice

Observe que o caminho abaixo é obtido pelo anterior

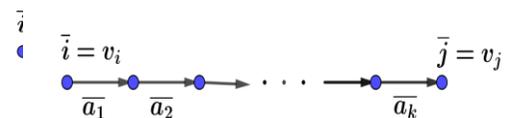


Figure 2: Caminho ligando dois vértices

Logo temos que  $d(v_i, v_j) \leq k$ . Mas se existisse um caminho ligando  $v_i, v_j$  com comprimento menor do que  $k$ , esse caminho nos daria um caminho ligando  $v_0, v_{j-i}$  o que contradiz a hipótese de que a distância entre esses dois vértices é exatamente  $k$ .

Uma vez mostrado que a matriz distância de um grafo circulante é também circulante, temos como conclusão óbvia que todos os vértices têm a mesma transmissão.

Estudamos a classe de grafos circulantes onde  $H = \mathbb{Z}_n$  e  $S = \{k, -k\}$  com  $n$  e  $k$  primos entre si. A seguir temos um exemplo destes grafos: Aqui  $H = \mathbb{Z}_8$   $S = \{\bar{3}, -\bar{3}\}$

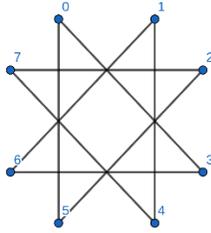


Figure 3: Exemplo de grafo de Cayley

Resultado: o Diâmetro de um grafo com parâmetros  $N$  e  $K$  está dado por

$$D = \left\lceil \frac{n}{2} \right\rceil, \text{ onde } \lfloor x \rfloor \text{ denota a parte inteira de } x.$$

Resultado: A transmissão de um grafo com parâmetros  $N$  e  $K$  está dada por

$$T = \begin{cases} \frac{n^2 - 1}{4} & \text{para } n \text{ ímpar} \\ \frac{n^2}{4} & \text{para } n \text{ par} \end{cases}$$

A ideia da prova dos dois últimos resultados é renomear os vértices como se segue:

$$v_j = \overline{jk} \text{ para todo } 0 \leq j \leq n - 1.$$

Desta forma nosso grafo pode ser pensado como o ciclo  $C_n$ .

## CONCLUSÕES:

Foi possível estabelecer uma ponte entre diversos assuntos já estudados que fazem parte do currículo do curso, como grupos (da disciplina de Álgebra 2) e autovalores de matrizes (Álgebra Linear 2).

O segundo objetivo era o de vivenciar o dia a dia da pesquisa em Matemática o que foi realizado na construção de exemplos, formulação de conjecturas e na prova posterior destas mesmas conjecturas.

## REFERÊNCIAS

- [B] N. Biggs, Algebraic Graph Theory, Cambridge University Press, 1993.  
 [KS] W. Klotz; T. Sander, "Integral Cayley graphs over abelian groups", The Electronic Journal of Combinatorics 17, 2010.  
 [S] So, Wasin, "Integral circulant graphs", Discrete Mathematics (306), 153–158, 2005.

## AGRADECIMENTOS:

Agradeço à UFF, ao Programa de Iniciação Científica do PIBIC, ao financiamento recebido e à Prof. Miriam Abdon por toda a orientação e incentivo durante o último ano.



## PALEOCEANOLOGIA QUÍMICA

### VARIAÇÃO DA RESSURGÊNCIA NA MARGEM SUDESTE BRASILEIRA DURANTE O ÚLTIMO MÁXIMO GLACIAL (25 - 21 KA)

BEATRIZ VIEIRA; DOUGLAS LESSA; ANA LUIZA ALBUQUERQUE

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA | INSTITUTO DE QUÍMICA | LABORATÓRIO DE OCEANOLOGIA

#### OBSERVACIONAL E PALEOCEANOLOGIA

## INTRODUÇÃO

A ressurgência é um processo de ascensão de águas profundas mais frias (abaixo de 20° C) e ricas em nutrientes para a superfície do oceano condicionado por fatores físicos como ventos e a orientação da costa. Os nutrientes carregados pelas águas profundas promovem o desenvolvimento do plâncton que constitui a base da cadeia alimentar no oceano, fornecendo alimento a peixes e outros organismos marinhos e contribuindo para o aumento das populações, favorecendo a pesca (Silva, G. L.; Dourado, M. S. & Candella, R. N. 2006).

No tempo pretérito, estudos de reconstrução paleoceanográfica na margem Sudeste do Brasil revelaram que a região foi muito mais produtiva que atualmente, em especial na última época interglacial entre 130.000 e 90.000 anos atrás (Portilho-Ramos et al, 2015; Lessa et al, 2017; Lessa et al., 2019). Tais evidências foram associadas à expansão para offshore dos sistemas de ressurgência costeira, baseando-se na ocorrência de uma

espécie de foraminífero planctônico indicador de tais condições: a espécie *Globigerina bulloides* d'Orbigny (1986) (Anderson and Prell, 1993; Peeters et al., 2002; Kucera, 2007; Tedesco and Thunnell, 2003). O Objetivo do presente trabalho visou identificar evidências de expansão da ressurgência dentro do intervalo do último máximo glacial (25-21 Ka) através de espécies chave (*G. bulloides* e *G. ruber*).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

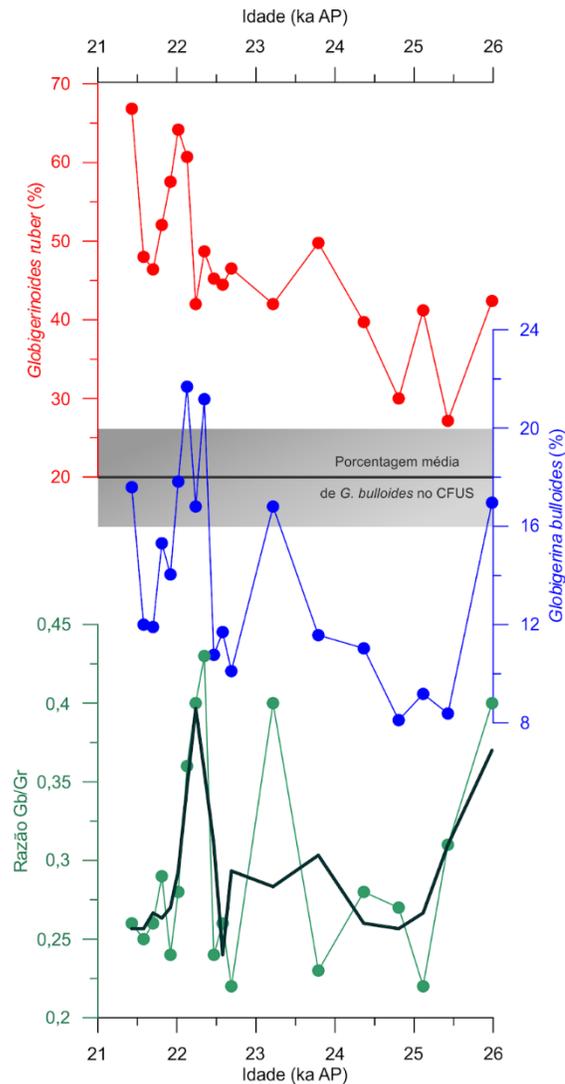
As profundidades analisadas do testemunho GL-1109, 450-640 cm, compreendem o período entre 25 e 21 ka, e as taxas de sedimentação variaram entre aproximadamente 90 e 32 cm/ka entre as profundidades 500 e 640 cm, apresentando-se bastante alta. A abundância relativa de *G. ruber* teve variação de 66,8 % a 27,2%, enquanto a espécie indicadora de ressurgência, *G. bulloides*, registrou uma abundância entre 21,68 % e 8,11 %. A razão entre os foraminíferos planctônicos *G. bulloides* e *G. ruber* foi baixa durante todo o

intervalo analisado, com alguns picos mais relevantes em determinados períodos.

A abundância relativa de *G. bulloides* tem sido usada como um indicador de ressurgência em diversos estudos (Little et al., 1997a; Marchant et al., 1999; Anderson e Prell, 1993; Lessa et al., 2014). No sistema de ressurgência de Cabo Frio (CFUS) e áreas adjacentes, Lessa et al. (2014) descreveram a distribuição de *G. bulloides* entre as bacias de Campos e Santos e mostraram que altas abundâncias desta espécie ocorrem apenas no CFUS (até 15%). Esse estudo indicou que valores relativos de abundância  $\geq 15\%$  podem ser vinculados à expansão das condições de ressurgência na margem sudeste brasileira. Portanto, este patamar de abundância de *G. bulloides* foi vinculado no presente trabalho, para identificar e avaliar períodos de expansão da ressurgência costeira. Altas proporções Gb/Gr sugerem intrusões de água fria na camada superficial, enquanto valores baixos sugerem uma predominância de águas superficiais quentes e oligotróficas da Corrente do Brasil (Conan et al., 2002; Toledo et al., 2008; Lessa et al., 2014; Lessa et al., 2016).

No presente estudo, foi observado um aumento gradativo na razão Gb/Gr entre o intervalo 24 e 23 ka, com um pico de abundância de *G. bulloides* no período de 23 a 22 ka, atingindo aproximadamente 20 % de abundância relativa. A partir dessa análise, podemos inferir uma ocorrência de expansão/intensidade no sistema de ressurgência na Bacia de Santos, durante o período 23 ka. No período que antecede 23 ka, a razão Gb/Gr é baixa, e a abundância relativa de *G. bulloides* está abaixo do patamar do CFUS. Em contrapartida, a

abundância relativa de *G. ruber* é alta nesse período, indicando a ressurgência retraída e



presença da água tropical, proveniente da Corrente do Brasil. Figura 1.

Figura 1 . Razão Gb/Gr analisada durante o período 25 e 21 ka. Abundância relativa de *G. bulloides* e *G. ruber* no testemunho GL-1109.

## CONCLUSÕES

Usando abundância relativa de espécies-chave de foraminíferos planctônicos no testemunho GL-1109, observamos a dinâmica de retração e expansão da ressurgência na margem sudeste brasileira. A retração do sistema de ressurgência ocorre predominantemente entre 25 e 23,5 ka. A diminuição na intensidade do sistema de ressurgência é marcada pela concentração de águas quentes e oligotróficas, presentes em grande parte da Margem Sudeste Brasileira. Entre o intervalo de 23,5 ka e 22 ka, ocorre um aumento gradativo na razão Gb/Gr, atingindo um pico de abundância de *G. bulloides* em 22 ka, caracterizando o aumento na intensidade da ressurgência na Bacia de Santos.

## AGRADECIMENTOS

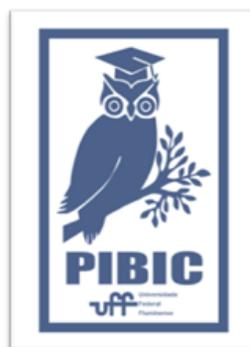
Agradeço ao CNPq/UFF, por permitir que o projeto fosse realizado. Também gostaria de agradecer a todos os integrantes do Laboratório de Oceanografia Observacional e Paleoceanografia, que estavam sempre disponíveis para sanar minhas dúvidas.

## REFERÊNCIAS

Silva, G.L., Dourado, M.S. and Candella, R.N. (2006) Estudo preliminar da climatologia da ressurgência na região de Arraial do Cabo, RJ. 14th Congresso Brasileiro de Meteorologia, Florianópolis, 27 No-vember-1 December 2006, 1-11.

Portilho-Ramos, R. da C., Ferreira, F., Calado, L., Frontalini, F., & de Toledo, M. B. (2015). Variability of the upwelling system in the southeastern Brazilian margin for the last

110,000years. Lessa, D. V. O., Santos, T. P., Venancio, I. M., & Albuquerque, A. L. S. (2017). Offshore expansion of the Brazilian coastal upwelling zones during Marine Isotope Stage 5. *Global and Planetary Change*, 158, 13–20. doi:10.1016/j.gloplacha.2017.09.006





**Grande área do conhecimento: Ciência Exatas e da Terra**  
**Título do Projeto: AMINOSELENAÇÃO REGIOSSELETIVA DE**  
**ALCENOS EM CONDIÇÕES AMBIENTALMENTE ADEQUADAS E**  
**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL BIOLÓGICO**

**Autores: Beatrice F. A. B. Brasil, Pamela da Silva Cordeiro,**  
**Ingrid Cavalcanti Chipoline, Vanessa Nascimento**

**Departamento/Unidade/Laboratório:** Instituto de Química – Departamento de Química Orgânica – UFF- laboratório SupraSelen.

### INTRODUÇÃO:

Organocalcogênicos, vem sendo amplamente estudados devido ao grande número de aplicações sintéticas e biológicas. A pronunciada atividade antioxidante dessas moléculas, por exemplo, torna-os promissores no combate a patologias associadas ao estresse oxidativo<sup>1</sup>. Por outro lado, o núcleo benzotriazólico constitui uma variedade de compostos que também apresentam propriedades biológicas relevantes (Figura 1)<sup>2</sup>.



**Figura 1**

Com o recente crescimento pelo interesse no impacto ambiental das pesquisas desenvolvidas, a química verde e seus 12 princípios se tornaram guias para a produção química sustentável.

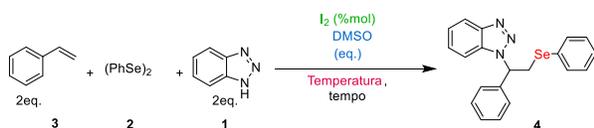
Nesse contexto, a selenofuncionalização de benzotriazóis oferece uma perspectiva promissora, pois seus derivados são potencialmente ativos e, ainda, pouco estudados. Sendo assim, nesse trabalho,

reportamos a aminoselenação regioseletiva de alcenos, utilizando benzotriazol como fonte de nitrogênio, através de uma metodologia ambientalmente adequada. O meio reacional é livre de solventes e metais. Além disso, empregou-se I<sub>2</sub>/DMSO como sistema catalítico, sob irradiação de micro-ondas em curto tempo reacional.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

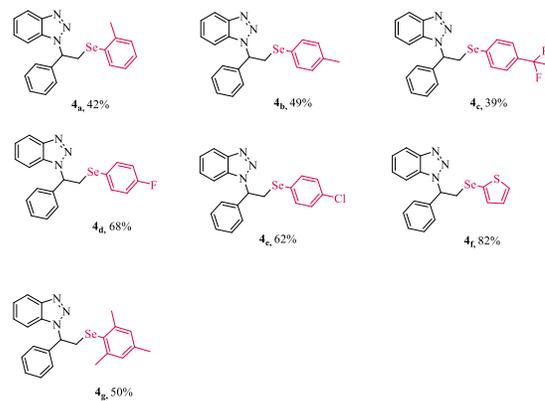
Inicialmente, foram realizados testes utilizando 0,5 mmol de benzotriazol **1**, 0,25 mmol de disseleneto de difenila **2** e 0,5 mmol de estireno **3**, sob diferentes concentrações de I<sub>2</sub>, DMSO e temperatura (Tabela 1). A melhor condição encontrada foi 20 mol% de I<sub>2</sub>, 2 eq. de DMSO a 65 °C e 100 W, onde obteve-se o produto **4** em 89% de rendimento.

**Tabela 1: Reações de aminosselenação utilizando diferentes disselenetos**



	DMSO (eq)	I <sub>2</sub> (mol%)	T (°C)	Tempo (min)	Rendimento <sup>a</sup> (%)
1	1	20	50	20	24
2	1	20	80	10	60
3	1	20	65	20	73
4	3	20	65	20	84
5	2	20	65	20	89
6	2	10	65	20	82
7	2	15	65	20	76
8	2	25	65	20	46

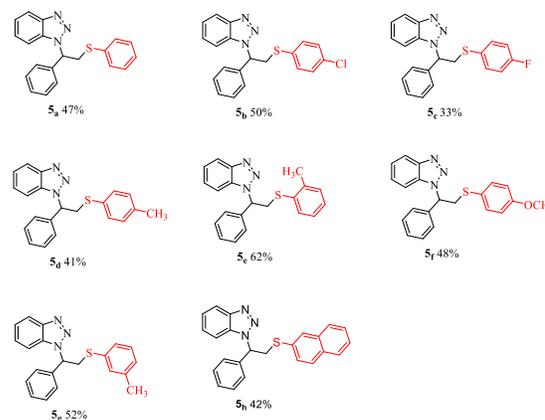
De posse das condições reacionais otimizadas, verificou-se a viabilidade da metodologia iniciando-se as variações estruturais. Neste sentido, aplicou-se diferentes tipos de disselenetos mantendo-se os parâmetros ótimos de reação. Os resultados obtidos estão expressos na Figura 2.



**Figura 2**

Nesta condição, foram obtidos 7 produtos com rendimentos entre 39 e 82%.

Os resultados positivos obtidos até então impulsionaram a busca pelo desenvolvimento do restante do trabalho com a renovação da bolsa. Seguiu-se então para a ampliação do escopo reacional, aplicando a metodologia desenvolvida para diferentes dissulfetos. Na Figura 3 estão demonstrados os resultados obtidos.



**Figura 3**

Foram sintetizadas 8 moléculas contendo enxofre, com rendimentos que variaram entre 33 e 62%. Novamente, observou-se o melhor

resultado, **9e**, com substituinte doador de densidade eletrônica ligado ao calcogênio.

Ademais, a metodologia também foi aplicada para diteluretos substituídos e os rendimentos obtidos foram moderados a baixos, como demonstrados na Figura 4.

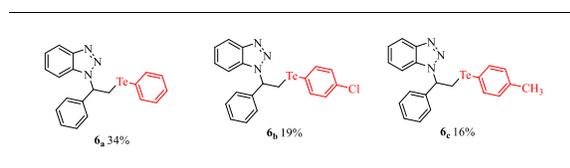


Figura 4

Na Figura 5 estão demonstrados os resultados obtidos na validação de metodologia para diferentes alcenos. Contudo, por conta da situação adversa frente a pandemia, não foi possível calcular todos os rendimentos. Estes, até então, ficaram entre 40 e 74%. Dentre eles, vale destacar o produto **13a** que possui um grupamento p-metoxila, que forneceu um resultado de 74% para o composto desejado.

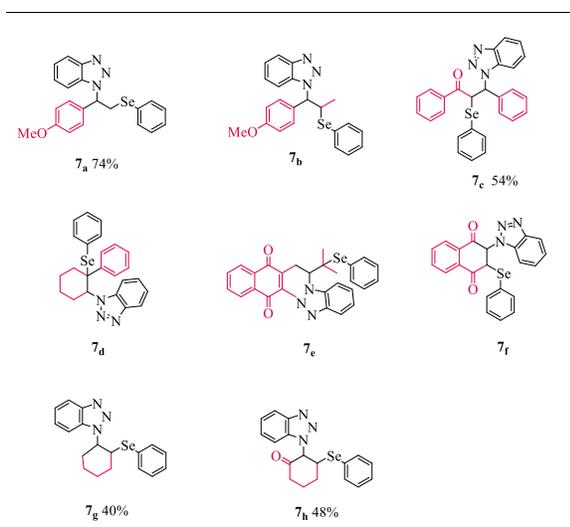


Figura 5

Como última etapa da variação estrutural da metodologia, iniciou-se a aplicação das diferentes fontes de nitrogênio. Optou-se, inicialmente, pelo uso do 1,2,3-(1H)-triazol, imidazol e o indol. Os produtos, possivelmente, obtidos estão demonstrados na Figura 6. Devido a paralisação das atividades não foi possível calcular os rendimentos destas reações. Contudo, na época, as reações foram realizadas e acompanhadas por placa de cromatografia de camada fina, onde observou-se a formação dos possíveis produtos. Os mesmos foram purificados, mas os rendimentos juntamente com a caracterização desses compostos serão feitos no retorno das atividades.

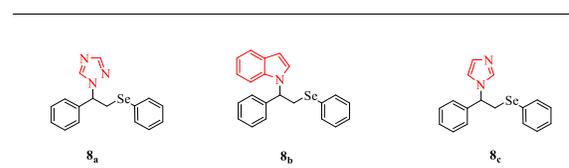


Figura 6

## CONCLUSÕES:

A partir dos resultados obtidos durante o desenvolvimento do projeto, foi possível afirmar que a metodologia desenvolvida para realizar as reações de aminoselenação de alcenos foi realizada satisfatoriamente, uma vez que a rota sintética adotada possibilitou a otimização destas reações.

A não utilização de solventes e metais, assim como a utilização do MO, permitem que esta metodologia seja considerada ambientalmente adequada. Ademais, as reações rápidas e produtos com rendimentos, em sua maioria, bons, além da versatilidade perante a variedade

do escopo reacional aqui testados, permitem afirmar que a metodologia desenvolvida é de grande valia e inovadora. As moléculas, obtidas em apenas uma etapa reacional, possuem um perfil promissor devido a presença do benzotriazol e dos calcogenios, já descritos na literatura com potenciais biológicos.

Por fim, após a finalização da caracterização de todos os produtos obtidos, pretende-se estudar o potencial farmacológico destes produtos de calcogenofuncionalização.

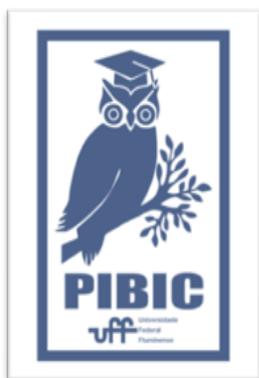
#### **REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS:**

[1]Di Leo, I. et al., *Sciforum Elec. Conf. Ser.* **2016**, *20*.

[2]Briguglio, I. et al., *Eur. Jour. Med. Chem.* **2015**, *97*, 612-648.

#### **AGRADECIMENTOS:**

CNPq, CAPES, FAPERJ, UFF





**Ciências Exatas e da Terra**

**Can Deep Learning Algorithms Revolutionize DNA Sequence Analysis?**

**Rafael Fernandes Farias**

**Orientador: Fabio Ribeiro Cerqueira**

**Universidade Federal Fluminense – Campus Petrópolis.**

## **INTRODUÇÃO:**

O projeto em questão é desenvolvido no campo da bioinformática. Trata-se do uso de algoritmos de aprendizado de máquina (um ramo da inteligência artificial), mais especificamente, algoritmos de aprendizado profundo (AP), ou como é largamente conhecido pelo mundo: *Deep Learning*. A problemática em questão se dá pelas análises de genomas de bactérias, em particular, a detecção automática de genes de RNAs curtos (sRNAs), que não codificam proteínas e têm tamanho geralmente de 50-500 nucleotídeos. Os sRNAs agem normalmente como reguladores de RNAs codificantes, controlando o nível de produção de diversas proteínas na célula. Neste trabalho, utilizam-se técnicas de inteligência artificial (IA) para analisar a sequência de nucleotídeos de regiões selecionadas do genoma para identificar automaticamente se a região corresponde a um gene de sRNA ou não. Isto é de grande auxílio aos biólogos na chamada anotação de genomas.

O problema foi trabalhado junto à óptica da programação de computadores, utilizando a

linguagem Python, o qual possui bibliotecas adequadas para aprendizado de máquina e aprendizagem profunda.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

Foram obtidas, a partir de um trabalho de mestrado de um ex-aluno do orientador deste projeto, 1152 sequências de nucleotídeos, sendo 576 de sRNAs, ou seja, os exemplos positivos para treinamento, e 576 de outros tipos, portanto, os exemplos negativos para treinamento. Como o uso de AP está bastante consolidado para análise de imagens, o primeiro desafio foi como adaptar essa técnica ao caso em que a entrada de exemplos de treinamento está na forma de cadeias de caracteres (as sequências de nucleotídeos) e não na forma de imagem. Para poder ganhar tempo, decidiu-se transformar as sequências em imagens que, neste caso, tratou-se de gerar a imagem da estrutura secundária de cada sequência. Portanto, a partir da estrutura primária (sequência), utilizou-se o software The ViennaRNA Package para prever a estrutura secundária de cada sequência, o que é dado

pelo software na forma de uma imagem com dimensões 700x700.

De posse das imagens das estruturas secundárias dos positivos e dos negativos, foi possível a tentativa de treinamento da forma já consolidada de uso de uma rede de AP. O intuito então do trabalho prático foi utilizar as imagens para treinar uma rede neural profunda e utilizá-la para classificar sequências candidatas como sendo gene de sRNA ou não-sRNA. Assim, seria possível analisar até mesmo um genoma completo, fatiando-se a sequência inteira em trechos do tamanho típico de um gene sRNA e submetendo-se cada sequência obtida ao classificador. Aquelas que fossem dadas como positivas poderiam ser posteriormente validadas em laboratório por um biólogo. Isto faz com que o número de sequências candidatas a serem validadas caia drasticamente, o que significa diminuição significativa de custo e tempo em experimentos de bancada.

Foram concluídos com êxito a produção de um programa Python para treinamento e outro programa na mesma linguagem para formatação das imagens, gerando a entrada no formato adequado para uma rede neural profunda. Em ambos os programas Python foram utilizadas, principalmente, as bibliotecas TensorFlow e Numpy.

As primeiras tentativas de construção do modelo foram realizadas no super computador Santos Dumont, pertencentes ao LNCC (Laboratório Nacional de Computação Científica), instituição com a qual este trabalho é realizado em parceria. O trabalho está

atualmente realizando uma série de experimentos para o treinamento da rede. Ainda há alguma dificuldade devido ao grande uso de memória que imagens de dimensão 700x700 na quantidade reportada fazem. Mesmo num supercomputador como o Santos Dumont, este uso de memória elevado inviabilizou as primeiras tentativas. Neste momento, outras tentativas estão sendo realizadas. Há também a intenção, caso realmente o alto uso de memória inviabilize os experimentos, de se formatar a entradas para as redes a partir das sequências, diretamente, isto é, a partir da estrutura primária, evitando o uso de imagem, o que faria com que demanda de memória diminuísse. A continuidade dos testes e novas tentativas são o objeto do segundo ano de trabalho nesse projeto de pesquisa.

Na última parte do projeto, a entrada foi alterada. Ao invés de fornecer à rede a imagem da estrutura secundária, construiu-se uma matriz representando a sequência de DNA, que nada mais é que uma string (estrutura primária), onde cada letra A, C, T e G tem sua própria representação de 0's e 1's. O foco, então, foi a otimização em termos de memória, a partir dessa modificação da entrada, com vistas a agilizar o processo de treinamento.

## **CONCLUSÕES:**

A primeira tentativa de criação do modelo de classificação foi realizada de forma esperada, uma vez que toda a coleta de dados e o respectivo processamento, bem como a programação dos scripts de treinamento foram realizados. Diversos trabalhos importantes para

se chegar até o ponto de treinamento foram concluídos com êxito, incluindo a aquisição de vários conhecimentos em computação, aprendizado de máquina e realização de um trabalho científico pelo aluno bolsista, o que é de alta importância na formação do mesmo.

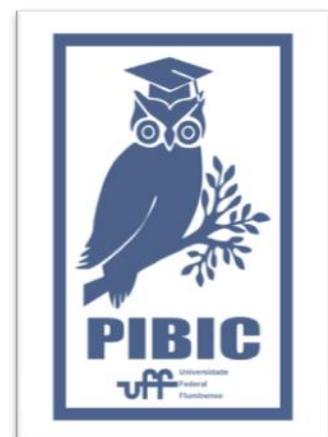
Na continuidade do trabalho, a otimização e aprimoramento da fase de treinamento serão fundamentais para a conclusão de um modelo preditivo acurado e genérico.

### **AGRADECIMENTOS:**

É importante agradecer aos dirigentes do campus Petrópolis e ao orientador responsável por conduzir o projeto, Fábio R. Cerqueira.

Deve-se agradecer também ao LNCC pela cessão do espaço físico e da infraestrutura computacional.

Agradecimentos também à Coordenação de Pesquisa da PROPPI/UFF e ao CNPq pelo financiamento da bolsa de iniciação científica.





**CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**MAPEAMENTO DA LINHA DE COSTA ENTRE A FOZ DO RIO**  
**SÃO JOÃO E A FOZ DO RIO UNA**  
**LEONARDO QUITANILHA DE CASTRO, KARINA COSTA DE**  
**ALMEIDA E THAÍS BAPTISTA DA ROCHA**  
**GEOGRAFIA/ NITERÓI/ LAGEF-UFF**

### **INTRODUÇÃO:**

Praias arenosas são ambientes dinâmicos que, devido a agentes oceanográficos, além de fatores antrópicos, podem alterar o balanço sedimentar no sistema praias, condicionando processos costeiros de erosão e acreção (Cowell & Thorn, 1994).

Assim, a linha de costa torna-se uma feição sensível a esses processos, sendo comumente definida pela linha de interseção entre o mar e o continente, sofrendo diariamente a influência de agentes oceanográficos (Boak & Turner, 2005). De forma similar, a orla marítima é definida como a unidade geográfica inclusa na zona costeira, delimitada pela faixa de interface entre o mar e a terra, caracterizada pelo equilíbrio morfodinâmico do ambiente, no qual fenômenos terrestres e marinhos interagem (MMA, 2006).

O presente trabalho tem como objetivo principal a análise do posicionamento da linha de costa da orla marítima de Unamar em uma série temporal de 48 anos através de fotografias aéreas e imagens de satélites (anos de 1970, 2005 e 2018) e a vetorização da linha de costa, assim como, avaliar a vulnerabilidade e a susceptibilidade física da orla marítima à erosão costeira através de geoindicadores baseados em Bush et al. (1999); Souza et al. (2005); Rocha et

al. (2013), e adaptados de Magalhães (2018), sendo eles: grau de exposição da praia (1); vegetação (2); altura das dunas frontais (3); largura da berma (4); escarpas (5); exumação de arenito ou beach rock (6); e estruturas danificadas ou de proteção (7).

A área de estudo localiza-se no município de Cabo Frio - RJ, entre a foz do rio São João e a foz do rio Una, havendo dois pontos de análise enumerados de 1 a 2, de norte a sul, ao longo do arco praias. Nestes pontos serão analisados o posicionamento da linha de costa e suas respectivas vulnerabilidades e susceptibilidades à erosão costeira. O mapeamento do uso do solo possibilitou análise da urbanização.

### **RESULTADOS:**

O mapa da Figura 1 foi realizado para classificar a vulnerabilidade e susceptibilidade e o avanço da linha de costa. Através dos geoindicadores é possível classificar a área do ponto 1 como de alta vulnerabilidade e susceptibilidade à erosão costeira. É notório um adensamento das construções no arco praias e sua proximidade ao perfil dinâmico no ponto 1, assim como a presença rarefeita da vegetação de restinga, sendo uma área na qual a faixa de areia se

mostra estreita e exposta ao ataque de ondas de alta energia (figura 1).

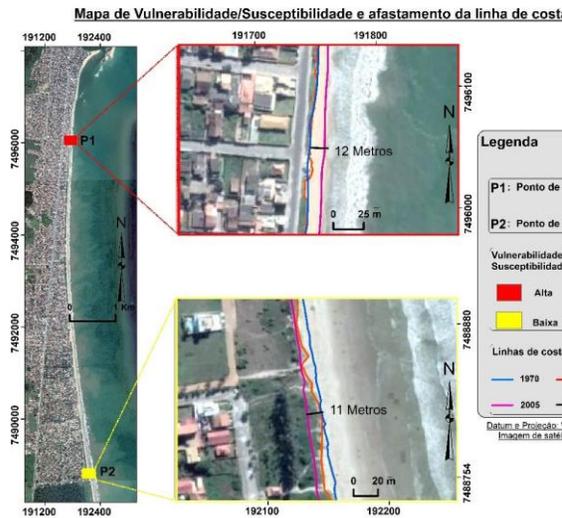


Figura 1: Mapa de Vulnerabilidade e Susceptibilidade, e afastamento em metros para os anos de 1970, 2005 e 2018 nos pontos 1 e 2.

No ponto 2, as construções se mostram distantes do perfil dinâmico praiar, com faixa de areia mais extensa, presença de uma vegetação de restinga desenvolvida e formação de duna frontal em determinado ponto, obtendo uma classificação de baixa vulnerabilidade e susceptibilidade. No ponto 1, vemos que a linha de costa, entre os anos de 1970 e 2005, avança 12m em direção ao mar, entretanto, ao analisarmos o período entre 2005 e 2018 a mesma recua em direção ao continente para uma posição muito similar a original de 1970 (figura 1). Com isso, no período de 1970 a 2018 a linha de costa mostra-se, a grosso modo, em uma posição inalterada, sugerindo uma estabilidade para este período. No ponto 2, a linha de costa entre os anos de 1970 e 2005 recua cerca de 11 m, mas a mesma entre 2005 e 2018 avança parcialmente até a sua posição inicial. No período de 1970 a 2018 este ponto não obteve

uma recuperação tão similar da sua posição de linha de costa inicial quando comparado com o ponto 1 (figura 1).

Na figura 2 pode ser visto o mapa gerado com o buffer de 300 m feito para a classificação do uso do solo para a orla marítima da área de estudo. No ano de 1970 não há muitos indícios de ocupação na orla marítima, a não ser pequenos pontos isolados no extremo norte e na parte central do arco praiar, com a presença de áreas antropizadas entre eles.

Nota-se também um nítido aumento das ocupações e sua intensificação na orla marítima nos primeiros 35 anos (1970/2005) da série temporal trabalhada. No ano de 2005, vemos que há um adensamento na orla marítima do extremo norte do arco praiar até sua parte central, ligando as duas áreas de seu arco praiar onde em 1970 já havia sinais de estruturas urbanas. E a existência de ocupações no setor centro-sul sem adensamento, junto com a ocorrência de preservação da vegetação, tanto florestal quanto de restinga, no setor sul do arco praiar. Em 2018 vemos que o processo de adensamento das ocupações atinge a orla marítima por completo, exceto no setor sul, onde ainda se mantem preservada as vegetações naturais.

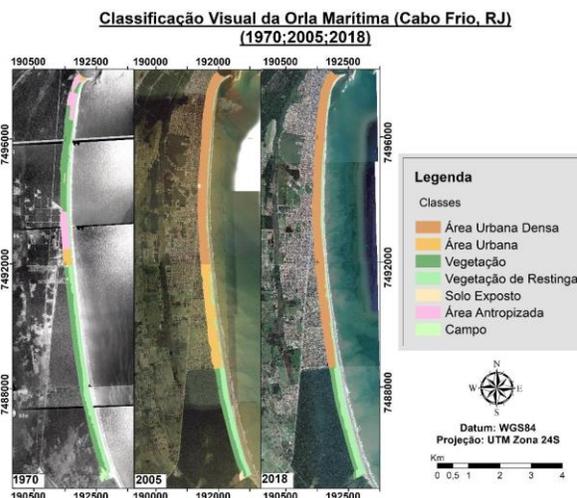


Figura 2: Classificação visual do uso do solo para os anos de 1970, 2005 e 2018 na orla marítima.

## CONCLUSÕES:

A alta vulnerabilidade e susceptibilidade à erosão costeira encontrada no ponto 1 pode ser corroborada também pela exposição a ondas de sudeste com alturas significativas de até 3 metros, como demonstram os resultados de Azevedo (2008) e Lins-de-Barros (2010), e ondas de sul-sudeste como mostra Muehe *et al.* (2011), identificando *hotspots* através do modelo de propagação de ondas do software SisBaHiA. O recuo da linha de costa entre 2005 e 2018 neste ponto possivelmente está associado a intensificação do processo de ocupação da orla marítima próxima ao perfil dinâmico praiar.

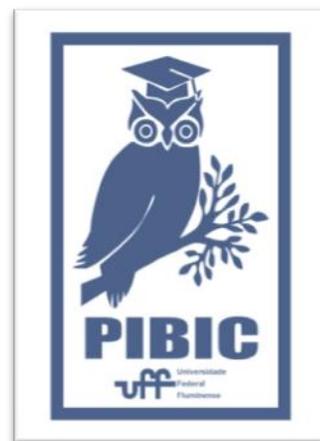
O ponto 2 se mostra com uma baixa vulnerabilidade e susceptibilidade, visto que possui um grau de exposição inferior à ação das ondas de sudeste, em uma região de sombra gerada pelo cabo Búzios (Azevedo, 2008; Lins-de-Barros, 2010; Muehe *et al.*, 2011). Além disso, temos uma ocupação mais distante do perfil dinâmico praiar, com o desenvolvimento de uma

vegetação pioneira de restinga e uma incipiente formação de duna frontal.

Para ambos os pontos, a amplitude de variação no posicionamento da linha de costa ao longo de 48 anos se mostrou até a ordem de dezenas de metros, assim como os dados de Luijendijk *et al.* (2018) apontam para um período de 33 anos, o que indica uma considerável variabilidade morfodinâmica provavelmente devido a pulsos erosivos com ondas de alta energia. Desta forma, os dados não mostram claramente que o recuo da linha de costa é uma consequência de um processo de erosão costeira constante ao longo do tempo.

## AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro, através da bolsa PIBIC-UFF, para o desenvolvimento da pesquisa.





## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

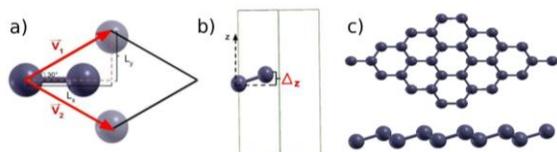
### INVESTIGAÇÃO QUÂNTICA DO GERMANENO (2D) E SUAS POTENCIAIS APLICAÇÕES

TADEU LUIZ GOMES CABRAL E RODRIGO GARCIA AMORIM

DEPARTAMENTO DE FÍSICA / INSTITUTO DE CIÊNCIA EXATAS  
LABORATÓRIO UFFNANOSIM

#### INTRODUÇÃO:

Os materiais bidimensionais demonstram várias potenciais aplicações na indústria, tais como, na produção de transistores, sequenciamento de DNA, sensores de gás e dispositivos de armazenamento de dados <sup>[1,2]</sup>. Um desses materiais em destaque é o germaneno, pois possui algumas particularidades em sua estrutura e pode ter diversas novas aplicações.



**Figura 1:** **A)** Célula composta por dois átomos (átomos escuros); **B)** Visão lateral (átomos A e B em planos diferentes); **C)** Supercélula com 32 átomos.

O germaneno, representado na Figura 1, possui uma estrutura do tipo “favo de mel”, porém não é uma estrutura plana, é um material chamado de “*buckled*”. O estudo deste material pode manifestar a reatividade química, as propriedades eletrônicas, vibracionais, o transporte eletrônico e suas propriedades mecânicas <sup>[3]</sup>.

Nesta perspectiva, o presente trabalho tem o objetivo de realizar simulações computacionais,

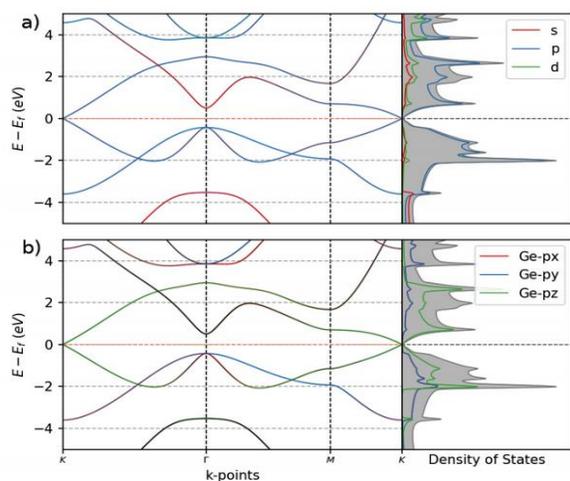
utilizando-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como implementadas no código SIESTA <sup>[5]</sup>, sendo analisado diversas propriedades do germaneno bidimensional e suas possíveis aplicações na indústria.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Inicialmente, foi realizada a convergência do parâmetro de rede, obtendo-se o valor de 4,07 Ang, e do *buckling*, tendo o valor de 0,7 Ang. Esses resultados, quando comparados a estudos anteriores<sup>[4]</sup>, se mostraram muito consistentes uma vez que os erros foram de 0,2% do parâmetro de rede e 4,2% para o  $\Delta z$ . Após a convergência dos parâmetros estruturais foi realizada a relaxação da nanoestrutura a fim de obter as demais propriedades.

As propriedades eletrônicas do germaneno estão expressas na estrutura de bandas e na densidades de estados (DOS). A figura 2-A representa essas duas propriedades. Como observado a estrutura possui suas bandas de valência e condução se tocando no ponto de simetria K e não apresenta um bandgap, portanto, pode-se inferir que este material é um semicondutor de gap zero.

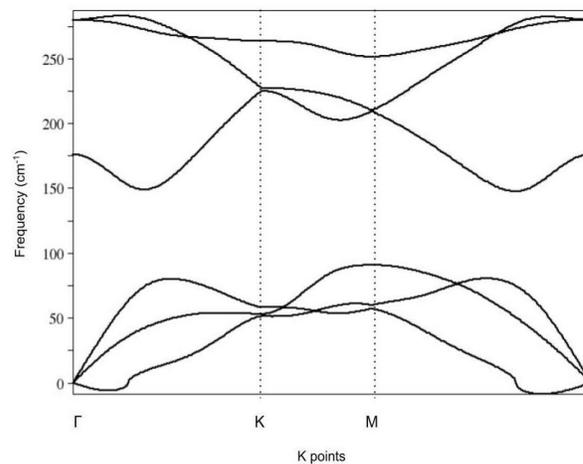
Nota-se que há uma forte contribuição dos orbitais p na densidade de estados, em particular no nível de Fermi, tendo este orbital como o principal responsável pela condução no germaneno. Sendo assim, para avaliar qual é a contribuição de cada orbital p separadamente, foi projetado a estrutura de banda e a DOS em seus respectivos orbitais, px, py e pz. Portanto, demonstra-se, na figura 2-B, que o orbital pz é a componente principal para a DOS, bandas e a condução eletrônica no material.



**Figura 2: A)** Estrutura de bandas expressa pela energia total menos a energia de Fermi em função dos pontos de alta simetria do sistema e a densidade de estado projetadas nos orbitais s, p, e d. **B)** Idem A, entretanto a projeção foi realizada nos orbitais px, py e pz.

A fim de confirmar a estabilidade da estrutura otimizada foi estudado as propriedades vibracionais do material. Realizou-se um cálculo de fônons para compreender as frequências da rede cristalina no espaço recíproco e, assim, prever sua estabilidade. Quando as frequências estudadas não são valores

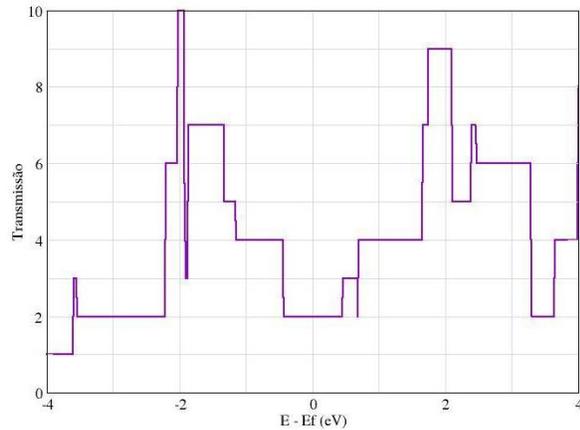
imaginários, nem suficientemente negativos, pode-se inferir que há um sistema estável [7].



**Figura 4:** Gráfico das bandas de Fônons pela frequência, em  $\text{cm}^{-1}$ , pelos pontos de alta simetria.

A figura-4 mostra as frequências calculadas. Nesta é possível perceber que há valores de frequência ligeiramente negativos e isso pode ser explicado analisando a presença do buckling que produz uma hibridização dos orbitais do germaneno. Entretanto, como esta frequência não é negativa o suficiente, pode-se afirmar que o material estudado é estável.

Por fim, realizou-se um estudo sobre o transporte eletrônico. A intenção deste cálculo é descobrir a probabilidade de um elétron sair de um eletrodo eletrodo, passar por uma região de espalhamento e chegar a outro eletrodo. A figura-5 mostra o gráfico da transmissão.



**Figura 5:** Gráfico da transmissão pela diferença entre energia e energia de Fermi.

Percebe-se que na região de interesse, 0 eV, há 2 canais de transmissão com aproximadamente 100% de probabilidade do elétron passar por estes.

### CONCLUSÕES:

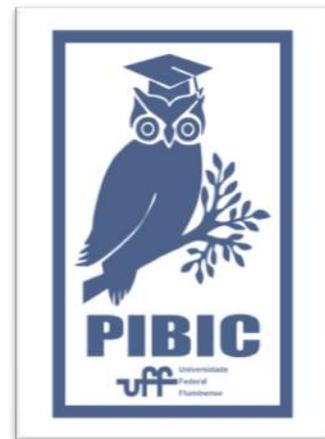
Foram realizados cálculos de primeiros princípios utilizando a teoria do funcional da densidades. O germaneno é um semicondutor de gap nulo, onde os orbitais  $p_z$  são responsáveis pela condução eletrônica e suas frequências inferem que este pode ser encontrado na natureza de maneira estável, a nanoestrutura sofre um processo de auto dopagem que não é observado em alguns materiais planares e o estudo do transporte eletrônico que o material é um bom condutor de eletricidade Sendo assim, este material possui condições para ser aplicado na indústria de transistores, dispositivos de armazenamento, chips, sensores de gás, entre outras aplicações.

### AGRADECIMENTOS:

Ao CNPq pelo auxílio financeiro, a UFF e aos integrantes do UFFNanoSim.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] A. K. Geim, et al, *Nat. Materials*, 6, 3, 2007.
- [2] S. Haldar, et al., *Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations*, 1432, 2014.
- [3] A. Acun, et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, 27, 44, 2015
- [4] S. Jomehpour, et al. *Superlattices and Microstructures*, 91, 2016.
- [5] M. Soler, et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 11, 2002.
- [6] Wang, Y. et al., *Solid State Communications*, 6, 11, 2012.
- [7] Togo, A. et al., *Scr. Mater.*1,5, 2015.





## CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

### O AQUECIMENTO EXPERIMENTAL NA VARIAÇÃO INTRALAGUNAR DAS TAXAS DE DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM LAGOAS COSTEIRAS EM PROCESSO DE EUTROFIZAÇÃO – LAGOA DE MARICÁ E LAGOA DA TIJUCA, RJ

LUIZA PEREIRA MACHADO<sup>2</sup>, ROBERTA BITTENCOURT PEIXOTO <sup>1</sup>, HUMBERTO MAROTTA RIBEIRO<sup>2</sup>

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA/INSTITUTO DE QUÍMICA <sup>1</sup>

DEPARTAMENTO DE GEOGRAFIA/ INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS<sup>2</sup>

## INTRODUÇÃO

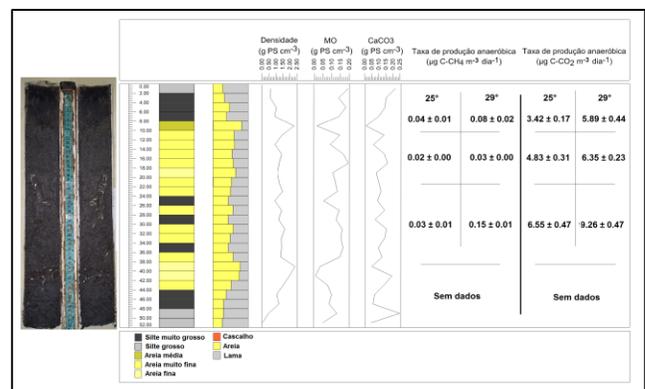
O atual quadro ambiental revela dilemas, como as projeções de aquecimento global e põe em pauta discussões com o modelo social e o padrão socioeconômico. O potencial aumento da temperatura (T) no globo é amplamente debatido na literatura quanto a capacidade dos gases de carbono (C) de absorver calor da atmosfera e contribuir para o aquecimento da biosfera.<sup>1 2</sup>

Os ecossistemas aquáticos são destinos para aportes alóctones de C orgânico<sup>3</sup> e inorgânico<sup>4</sup> advindo da bacia de drenagem. Os compostos orgânicos terrestres sustentam parcialmente as redes tróficas aquáticas<sup>5</sup> e o balanço metabólico<sup>6</sup>, contribuindo para as emissões globais de metano (CH<sub>4</sub>)<sup>7</sup> dos ecossistemas lênticos.

Lagoas costeiras estão em áreas urbanizadas de forma desordenada nas últimas décadas, o que as impacta através da poluição e eutrofização.

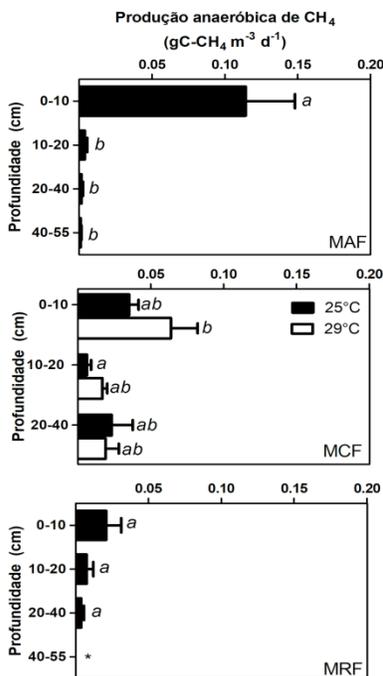
Nesse trabalho, objetiva-se avaliar como o aumento de T experimental altera a variabilidade nas taxas de produção anaeróbica (PA) de CH<sub>4</sub> em lagoas com diferentes graus de urbanização na bacia de drenagem. Foram feitas incubações de sedimento (~60cm de profundidade) em diferentes regiões das lagoas de Maricá e Tijuca, RJ, em T de 25 e 29°C, que visam avaliar uma provável mudança nas próximas décadas segundo relatórios do IPCC.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

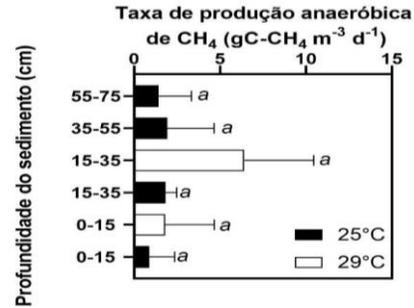


**Figura 1: Relação da taxa PA associado à profundidade, T e G com densidade e MO no testemunho da Lagoa de Maricá.**

Para as temperaturas experimentais nota-se um aumento da PA de CH<sub>4</sub> na camada superficial (0-10cm) e menor produção na camada intermediária (10-20cm), mesmo em relação à camada mais baixa (Fig. 1). 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 MO do que a lama formada pelo silte e tem menos recursos para PA de CH<sub>4</sub> ocorrer mais intensamente. As taxas PA de CH<sub>4</sub> não foram diferentes quanto as T (25 e 29°C) nas lagoas de Maricá e Tijuca (Fig. 2 e 3).



**Figura 2: Produção de CH<sub>4</sub> (gC-CH<sub>4</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>) na Lagoa de Maricá. Letras diferentes representam diferença significativa entre amostras (Tukey, p<0.05) e as barras representam a média ± EP.**



**Figura 3: Produção de CH<sub>4</sub> (gC-CH<sub>4</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>) na região central da lagoa da Tijuca. Letras e barras como na figura 3.**

A taxa de produção de gases de C integrada para cada testemunho analisado por m<sup>2</sup> mostra que em 25°C, as menores produções de CH<sub>4</sub> ocorreram na região mais preservada próxima a restinga (MRF) e maiores produções ocorreram no sedimento da região mais eutrofizada próxima ao aeroporto (MAF). Vale ressaltar que o sedimento da região MCF em 29°C mostrou uma produção de CH<sub>4</sub> 1,3 maior que a região mais eutrofizada, que teve maior produção desses gases em 25°C, já o sedimento da lagoa da Tijuca a 29°C teve quase o dobro de produção de CH<sub>4</sub> do que a de 25°C (Tab.1).

**Tabela 1: Taxa integrada de PA de CH<sub>4</sub> (mgC m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) no sedimento da lagoa de Maricá (MAF, MCF e MRF) e Tijuca (LT) em 25 e 29°C.**

Ponto	T	CH <sub>4</sub>
MAF	25	7,80
MCF	25	6,46
	29	9,93
MRF	25	3,26
LT	29	2,05
	25	1,12

Ao comparar os resultados da literatura (Tab. 2), nota-se que em relação a outros ambientes tropicais, como o Nordeste da Baía de Guanabara com condições parecidas, as taxas são menores. Isso pode ocorrer pela maior renovação das águas na BG e maior preservação do ecossistema na área.

**Tabela 2: Taxas PA de CH<sub>4</sub> 0-10 cm (g C-CH<sub>4</sub>m<sup>-3</sup> dia<sup>-1</sup>) em sedimentos de estuários na literatura.**

Área de estudo	PA CH <sub>4</sub>	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 Livia Cosme
Maricá 25°C	0.02 ± 0.010	Este trabalho
Maricá 29°C	0.01 ± 0.020	Este Trabalho
Tijuca 25°C	0.86 ± 1.50	Este Trabalho
Tijuca 29°C	1.78 ± 2.88	Este Trabalho

## CONCLUSÕES

Encontrou-se confirmações de que as mudanças climáticas podem mudar a dinâmica dos estoques de C no sedimento das Lagoas de Maricá, Tijuca e possivelmente em outros ecossistemas lacustres tropicais. O resultado demonstra que com o aumento de 4°C (25-29°C), o sedimento de áreas não eutrofizadas pode apresentar uma produção de gases de C que supere a produção atual das áreas eutrofizadas. Destaca-se a importância de estudos para entender o papel dos sedimentos lacustres frente

as mudanças causadas pelo aquecimento global. Além disso, ajuda na previsibilidade das mudanças nas taxas de produção de gases de C em sedimentos de sistemas aquáticos que podem ser emitidos para atmosfera intensificando o fenômeno.

## AGRADECIMENTOS

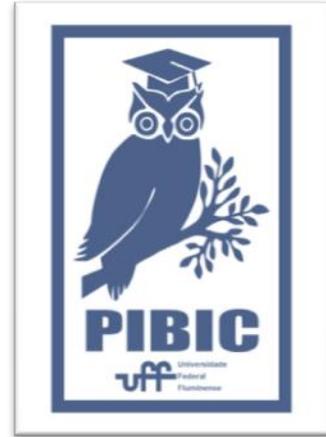
CNPq, CAPES, LEMG, GasUFF.

## REFERÊNCIAS

1. Kump Lee, R. Reducing uncertainty about carbon dioxide as a climate driver. *Nature* **419**, 188–190 (2002).
2. Shakun, J. D. *et al.* Global warming preceded by increasing carbon dioxide concentrations during the last deglaciation. *Nature* **484**, 49–54 (2012).
3. Cole, J. J. *et al.* Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes. *Science* (80-. ). **265**, 1568–1570 (1994).
4. Marotta, H. *et al.* Long-term CO<sub>2</sub> variability in two shallow tropical lakes experiencing episodic eutrophication and acidification events. *Ecosystems* **13**, 382–392 (2010).
5. Pace, M. L. *et al.* Whole-lake carbon-13 additions reveal terrestrial support of aquatic food webs. *Nature* **427**, 240–243 (2004).
6. Cole, J. J. *et al.* Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget.

*Ecosystems* **10**, 171–184 (2007).

7. Bastviken, D. *et al.* Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochem. Cycles* **18**, 1–12 (2004).





**CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE DUAL HIV/HSV DE DERIVADOS**  
**QUINOLÔNICOS ACILIDRAZONAS VIA MODELAGEM**  
**MOLECULAR**  
**YURI INÁCIO M. SILVA, FERNANDA LANDIM LOPES E**  
**JULLIANE YONEDA**

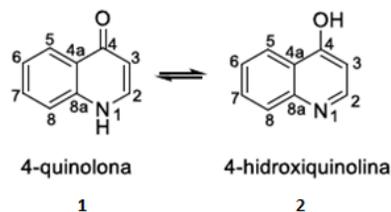
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA / ICEX / LABORATÓRIO DE MODELAGEM MOLECULAR**

### **INTRODUÇÃO:**

O Herpes Simples tipo 1 (HSV-1) é um vírus que se dissemina por vias nervosas e causa infecções principalmente na pele e mucosa orofacial. Os sintomas são pequenas e avermelhadas lesões na mucosa que podem ocasionar úlceras extremamente dolorosas. Alguns medicamentos antivirais são capazes de reduzir o tempo da doença e prevenir as erupções. Esses fármacos diminuem a taxa de replicação do vírus. No entanto, o vírus gera certa resistência ao medicamento, principalmente entre pacientes imunocomprometidos.<sup>1</sup>

O Vírus da Imunodeficiência Humana (HIV-1) ataca o sistema imunológico. O vírus altera o DNA das células, faz cópias de si mesmo e rompe os linfócitos em busca de outros para continuar a infecção. Isso leva à progressiva inoperância do sistema imunológico, favorecendo o desenvolvimento de doenças oportunistas, complicações neurológicas e neoplasias que são, em geral, responsáveis pelo alto índice de óbitos em portadores da doença. Os medicamentos antirretrovirais impedem a multiplicação do vírus e, se possível, restauram a imunidade.<sup>2,3</sup>

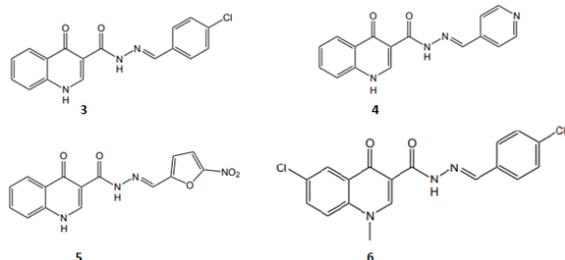
As quinolonas (Figura 1) são estruturas de interesse para o desenvolvimento de novos fármacos, pois estão presentes em várias moléculas bioativas. A relação entre a estrutura química e a atividade biológica de tais moléculas tem motivado a síntese de compostos com diferentes radicais ligados à sua estrutura básica.<sup>4</sup>



**Figura 1:** Estruturas tautoméricas da 4-quinolona.

**Fonte:** De Souza, 2018.

Santos sintetizou os derivados quinolônicos acilidrazonas **3**, **4** e **5** (Figura 2) que se mostraram ativos frente ao HIV-1.<sup>5</sup> Yoneda e colaboradores,<sup>6</sup> verificaram que o composto **3**, o mais potente frente ao HIV-1, também deve ser ativo frente ao HSV-1, e propuseram o composto **6** (Figura 2) como potencial candidato a inibidor dual HSV/HIV.



**Figura 2:** Derivados quinolônicos acilidrazonas **3**, **4** e **5** e composto **6**, proposto como inibidor dual HSV/HIV.

**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Neste trabalho foram realizados estudos de docking dos compostos **3-6** com a Transcriptase Reversa (RT) do HIV-1 a fim de verificar se os mesmos interagem com o domínio polimerase da RT do HIV-1 da mesma forma que o modelo proposto por Liu e colaboradores<sup>7</sup> para a DNA polimerase do HSV-1, o que possibilitaria justificar a atividade dual dos mesmos.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os estudos de docking foram realizados com os programas *AutoDock Vina* e *PatchDock* para os compostos da Figura 2 e a RT do HIV-1 (PDB ID: 3V6D, cadeia A). Para visualizar e gerar complexos enzima/inibidor foi utilizado o *Pymol* e, o *Discovery Studio Visualizer* foi utilizado para identificar e analisar as interações.

Para gerar o sítio ativo nos programas de docking foram selecionados seis resíduos do domínio polimerase da RT (Tabela 1) que são análogos à região III da DNA polimerase do HSV e o resíduo TYR 181, um dos principais contribuintes para a alta afinidade de ligação de novas famílias de inibidores não nucleosídeos da RT.<sup>8</sup>

**Tabela 1:** Resíduos correspondentes entre a RT do HIV-1 e a DNA polimerase do HSV-1

HIV RT	HSV pol
Tyr 271	Tyr 818
Ile 270	Val 817
Trp 266	Phe 820
Asn 265	Cys 814
Lys 259	Lys 811

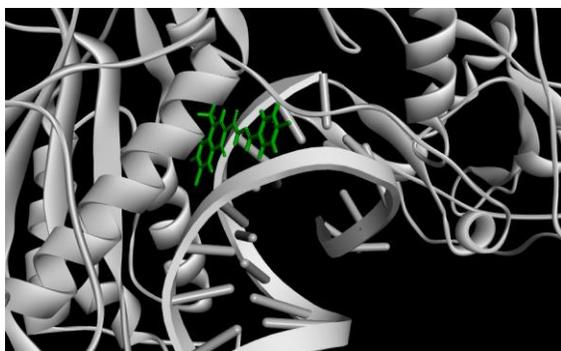
O docking realizado no *Autodock Vina* para os compostos **3** e **5** não apresentaram resultados com interações no domínio polimerase da RT do HIV-1 e o composto **6** apresentou interação apenas com o resíduo CYS 258. Apenas o composto **4** realizou interações com resíduos do domínio polimerase (Tabela 2).

**Tabela 2:** Interações do composto **4** com o domínio polimerase da RT obtidos no *Autodock Vina*.

Composto 4	Interações	Afinidade (kcal/mol)
1ª pose	CYS 258 T 714 P 815 P 816	-9,1
2ª pose	ILE 94 HIS 96 TRY 232 ASN 265 TRP 266 P 820	-9,0
5ª pose	LEU 100 LYS 102 LYS 104 VAL 106 TYR 188 LEU 234	-8,6

As interações dos compostos no programa *PatchDock* estão representados na Tabela 3.

A Figura 3 representa a melhor pose para o composto **6**.



**Figura 3:** Pose 1 do composto **6** com a enzima 3v6d obtida no programa *PatchDock* e visualizado no *Discovery Studio Visualizer*.

**Fonte:** Elaborada pelo autor.

**Tabela 3:** Interações dos compostos **3-6** com o domínio polimerase da RT obtidos no *PatchDock*.

	3	4	5	6
<b>1ª pose</b>	PRO 95 TRP 266 P 819	P 819	HIS 96 SER 268 T 710 T 711	ILE 94 HIS 96 TYR 232 TRP 266 GLN 269 T 709 T 710
<b>Score</b>	4456	4322	4686	5058
<b>2ª pose</b>	THR 240 PRO 243 ILE 244 VAL 245 TYR 271	LEU 92 HIS 96 TYR 232	T 712	PRO 95 TYR 181 TRP 266
<b>Score</b>	4430	4308	4384	4878
<b>3ª pose</b>	ILE 94 TYR 232 T 709	ASN 265 SER 268 T 710	GLY 93 GLN 269 T 709	LEU 92 TRP 266 T 711
<b>Score</b>	4338	4284	4254	4806
<b>4ª pose</b>	HIS 96 P 819	ILE 94	ILE 94	LEU 92 ILE 94 TYR 232 GLN 269 T 709 T 710
<b>Score</b>	4334	4192	4176	4744
<b>5ª pose</b>	GLN 269	ILE 94 T 709	THR 240 LEU 246 TYR 271	TRP 266 T 711
<b>Score</b>	4308	4156	4150	4694

## CONCLUSÕES:

A partir dos estudos de docking, foi possível avaliar as interações dos compostos **3-6** com a RT do HIV-1.

O composto **6** interagiu com o domínio DNA polimerase da RT e com o DNA de acordo com os resultados do programa *PatchDock*. Já os resultados obtidos no programa *Autodock Vina* mostraram que o composto **4** é que apresenta este tipo de interação. Estes resultados vão de encontro à hipótese de que a classe de compostos em estudo interage com o domínio polimerase da RT do HIV-1 da mesma forma que o modelo proposto por Liu e colaboradores<sup>7</sup> para a DNA polimerase do HSV-1, o que possibilitaria justificar a atividade dual dos mesmos.

No entanto, os resultados nos dois programas foram divergentes, e mais estudos de docking, utilizando outros programas seriam necessários para validação dos resultados.

## Referências Bibliográficas:

- [1] Morfin, F., Thouvenot, D. *J. Clin. Virol.*, **26**, **2003**, 29.
- [2] Guimarães, M.C. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Lavras, Lavras, **2014**.
- [3] De Souza, M.V.N., De Almeida, M.V. *Quím. Nova*, **26** (3), **2003**, 366.
- [4] Mella, S.M., et al. *Rev. Chil. Infectol.* **17** (1), **2000**, 53.
- [5] Santos, F.C.; Tese de doutorado - Universidade Federal Fluminense, **2009**.
- [6] Yoneda, J.D., et al. *J. Mol. Struct.*, **1074**, **2014**, 263.

[7] Liu, S., et al. *J. Biol. Chem.*, 281, **2006**,  
18193.

[8] Lindborg, B. *Antivir. Chem. Chemother.*, 3(4),  
**1992**, 223.

#### AGRADECIMENTOS:

